

Thermische Fysica 2 (NS-355b)

1 februari 2005

Graag op het tentamen vermelden of een essay wordt geschreven!

Opgave 1. Thermodynamica

Een geïsoleerd thermodynamisch systeem wordt beschreven door de volgende fundamentele relatie in de entropie-representatie:

$$S(E, V, N) = \frac{5Nk_B}{2} + Nk_B \ln \left[\left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{E}{E_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{N}{N_0} \right)^{-\frac{5}{2}} \right]$$

met E de (interne) energie, S de entropie, V het volume, N het aantal deeltjes, k_B de constante van Boltzmann en E_0 , V_0 en N_0 constanten.

- Geef de drie toestandsvergelijkingen, die met dit systeem corresponderen.
- Identificeer het systeem.
- Geef de fundamentele relatie in de energie-representatie.
- Geef de Helmholtz vrije energie F en de Gibbs vrije energie G . Let op: gebruik de onafhankelijke variabelen behorend bij de thermodynamische potentialen.
- Geef aan of E , S , de druk p , de chemische potentiaal μ en de temperatuur T , F en G , extensief of intensief zijn. Leg uit waarom.

Opgave 2. Ideaal gas in een zwaartekrachtsveld

We beschouwen een ideaal gas van N deeltjes met massa m in een uniform zwaartekrachtsveld met potentiaal $V(z) = mgz$. Het gas heeft een temperatuur T en bevindt zich in een vierkante zuil met de lange as evenwijdig aan de z -as. Het grondoppervlak, met grootte $L \times L = A$, ligt op $z = 0$ en het gas is afgesloten met behulp van een zuiger bij $z = H$.

- Bereken de kanonieke toestandssom $Z(N, V, T)$. Wat is de Helmholtz vrije energie? Gebruik hierbij Stirling.
- Wat is de druk op de zuiger bij $z = H$?
- Bereken de deeltjesdichtheid op hoogte z . Hint: bereken $\rho(z) = \langle \sum_{i=1}^N \delta(z - z_i) \rangle$.
- Voldoet het resultaat uit b. aan de ideale gaswet?

Opgave 3. Kristallisatie van harde bollen

Een systeem van harde bollen met een diameter van σ zal kristalliseren bij voldoende hoge pakking fractie $\eta = \pi\sigma^3 N / (6V)$, waarbij N het aantal harde bollen is in een volume V . De Helmholtz vrije energie van de vloeistoffase wordt goed beschreven door de Carnahan-Starling uitdrukking:

$$f_{CS}(\eta) = \frac{F_{CS}\pi\sigma^3}{6V} = kT \left[\eta \log\left(\frac{6\eta\Lambda^3}{\pi\sigma^3}\right) - \eta + \frac{4\eta^2 - 3\eta^3}{(1-\eta)^2} \right] \quad (1)$$

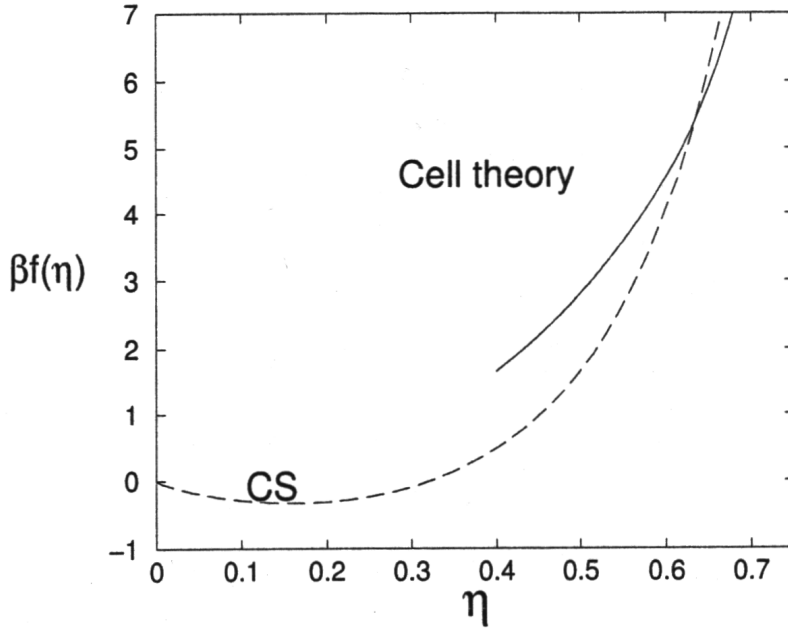


Figure 1: De Helmholtz vrije energie $\beta f = F\pi\sigma^3/6VkT$ voor de vloeistoffase — (Carnahan-Starling) en de vaste fase — (cel theorie) als functie van de pakking fractie η .

- a) De vaste fase van harde bollen kan worden beschreven met een eenvoudige celtheorie. Verklaar waarom de kanonieke toestandssom benaderd kan worden door

$$Z_{\text{cell}} \simeq \left(\frac{v_{\text{free}}}{\Lambda^3} \right)^N \quad (2)$$

waarbij $v_{\text{free}} = (a - \sigma)^3/\sqrt{2}$ het volume is waarin de harde bol vrij kan bewegen en a de roosterconstante met $a^3/\sqrt{2} = V/N$. De dichtste pakking van het kristal wordt gegeven door een rooster constante $a = \sigma$ wat overeenkomt met een dichtheid $\rho_{cp} = \sqrt{2}/\sigma^3$.

- b) Laat zien dat in de celtheorie de Helmholtz vrije energie voor de kristalfase van harde bollen gegeven wordt door

$$\frac{F_{\text{cell}}\pi\sigma^3}{6V} = f_{\text{cell}} = \eta kT \log \left[\frac{6\eta\Lambda^3}{\pi\sigma^3} \left(1 - \left(\frac{\eta}{\eta_{cp}} \right)^{\frac{1}{3}} \right)^{-3} \right] \quad (3)$$

- c) In figuur 1 is de Helmholtz vrije energie van de vloeistoffase en de kristalfase uitgezet als functie van de pakking fractie. De vloeistoffase en de kristalfase kunnen met elkaar coëxisteren als de 2 fasen in thermodynamisch evenwicht zijn. Wat zijn de condities voor thermodynamisch evenwicht? Hoe kan met behulp van figuur 1 de pakking fracties bepaald worden waarbij coëxistentie plaatsvindt? Verklaar en laat zien dat dit inderdaad overeenkomt met de condities van thermodynamisch evenwicht. Waarom is de temperatuur irrelevant?

Opgave 4. Nematisch vloeibaar kristal

Beschouw een twee-dimensionaal systeem van rigide, infinitesimaal dunne, staafvormige deeltjes, met een lengte ℓ . De oriëntatie van de deeltjes kan horizontaal of verticaal zijn. De horizontaal en verticaal geörienteerde deeltjes worden beschouwd als deeltjes van verschillende soort, bijvoorbeeld x - en y -deeltjes. De potentiële energie $U(\vec{r}_x^{N_x}, \vec{r}_y^{N_y})$, hangt af van de plaatscoördinaten van de N_x

x -deeltjes en N_y y -deeltjes, en is zodanig dat de deeltjes niet mogen overlappen. Omdat de deeltjes zo infinitesimaal dun zijn, is de waarschijnlijkheid dat twee x -deeltjes of twee y -deeltjes overlappen gelijk aan nul.

- a) Wat is het oppervlak dat een x -deeltje op een zekere positie uitsluit voor een y -deeltje? Geef de kanonieke partitiesom $Z(N_x, N_y, A, T)$ voor N_x x - en N_y y -deeltjes in een systeem met oppervlakte A .
- b) Verifieer dat voor grote N_x en N_y , de chemische potentiaal geschreven kan worden als

$$\begin{aligned}\mu_x &= -k_B T \log \frac{Z(N_x + 1, N_y, A, T)}{Z(N_x, N_y, A, T)} \\ \mu_y &= -k_B T \log \frac{Z(N_x, N_y + 1, A, T)}{Z(N_x, N_y, A, T)}\end{aligned}$$

- c) We leiden nu een uitdrukking af voor μ_x . De potentiële energie van een systeem van $N_x + 1$ en N_y deeltjes kan gesplitst worden in de potentiële energie van N_x en N_y deeltjes $U(\vec{r}_x^{N_x}, \vec{r}_y^{N_y})$ plus de interactie energie van het $(N_x + 1)$ de deeltje met N_x en N_y deeltjes: $\Delta U = U(\vec{r}_x^{N_x+1}, \vec{r}_y^{N_y}) - U(\vec{r}_x^{N_x}, \vec{r}_y^{N_y})$. Gebruik deze splitsing om de chemische potentiaal als volgt te schrijven:

$$\mu_x = -k_B T \log \frac{1}{(N_x + 1)\Lambda^2} \int d\vec{r}_{N_x+1} \langle \exp(-\beta \Delta U) \rangle_{N_x, N_y} \quad (4)$$

Deze uitdrukking is gerelateerd aan de testdeeltjes insertie methode (particle insertion method) van Widom, die veelvuldig in simulaties gebruikt wordt om de chemische potentiaal te bepalen. Geef de betekenis van de integraal in deze uitdrukking en geef een reden waarom dit de testdeeltjes insertie methode wordt genoemd.

- d) Deze integraal geeft voor harde deeltjes de beschikbare ruimte aan voor een testdeeltje, welke uitgedrukt kan worden als de waarschijnlijkheid p om een deeltje toe te voegen vermenigvuldigt met het oppervlak A . Bereken de kans p voor een x -deeltje wanneer het systeem een y -deeltje bevat. Als we aannemen dat de y -deeltjes willekeurig gedistribueerd zijn, dan zijn de y -deeltjes statisch ongecorrleerd. Wat is de waarschijnlijkheid om een x -deeltje toe te voegen aan een systeem van N_y y -deeltjes en N_x x -deeltjes? Geef een uitdrukking voor μ_x en μ_y . Gebruik de definitie van de exponent $\exp(x) \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} (1 + x/N)^N$.
- e) De verandering van x -deeltjes in y -deeltjes en vice versa kan opgevat worden als een chemische reactie $x \rightleftharpoons y$. Wat is de evenwichtsconditie voor een chemische reactie?
- f) De totale dichtheid $n = N/A$ is constant. Herschrijf $n_x = N_x/A = n(1 - \gamma)/2$ en bereken de evenwichtsverdeling van x - en y -deeltjes voor grote N_x en N_y . Gebruik de identiteit $\log(1 + x) - \log(1 - x) = 2 \tanh^{-1} x$. Laat zien dat $\gamma = 0$ een oplossing is. Met welke fase correspondeert deze oplossing?
- g) Dit systeem van staven komt overeen met een ander fysisch model. Welk model? Voor $\ell^2 n/2 > 1$ zijn er twee niet-triviale oplossingen. Met welke fasen corresponderen deze oplossingen? Schets een fase-diagram als functie van de fractie n_x/n en het totale aantal deeltjes n .
- h) Beschrijf wat er bij het kritisch punt gebeurt. Schets een typische configuratie bij lage dichtheden, dichtbij het kritisch punt, en bij hoge dichtheden.

Formuleblad Thermische Fysica

Ideaal gas: $PV = NkT$, Energie $U = \frac{f}{2}NkT$, f aantal vrijheidsgraden.

$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K, $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$, $\hbar = 1.05 \cdot 10^{-34}$ Js, $c = 2.99 \cdot 10^8$ m/s

Fundamentele temperatuur $\tau = k_B T$; Fundamentele entropie $\sigma = S/k_B$

Eerste hoofdwet thermodynamica: $\Delta U = Q + W$

Adiabatische processen: $PV^\gamma = \text{constant}$, $\gamma = \frac{5}{3}$

Soortelijke warmte: $C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

Thermodynamische identiteit: $dU = \tau d\sigma - PdV + \mu dN$

Entropie: $\sigma = \ln \Omega(U, N, V)$

Stirling benadering: $\ln N! = N \ln N - N$

Thermische evenwicht: definitie temperatuur: $\frac{1}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_{V, N}$

Mechanisch evenwicht: definitie druk: $P = \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{U, N}$

Chemisch evenwicht: definitie chemische potentiaal: $\mu = -\tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N}\right)_{U, V}$

Gemiddelde waarde: $\langle x \rangle = \sum_s x(s)p(s)$

Toestandssom: $Z = \sum_s \exp\left(\frac{-E_s}{\tau}\right)$

Boltzmann bezettingskans: $p(s) = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{-E_s}{\tau}\right)$

Gemiddelde energie: $U = \tau^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \tau}$

Vrije energie: $F = U - \tau\sigma = -\tau \ln Z$

$\sigma = -\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{V, N}$, $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N}$, $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V, T}$

Ideaal gas: $\mu = -\tau \ln\left(\frac{Z_{\text{int}}}{nv_Q}\right)$; kwantumvolume $v_Q = \left(\frac{h}{\sqrt{2\pi m\tau}}\right)^3$, dichtheid n .

Stefan-Boltzmann: $\frac{U}{V} = \frac{\pi^2}{15\hbar^3 c^3} \tau^4$

Planck stralingswet: $u_\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/\tau) - 1}$.

Gibbs som $Z_{gr} = \sum_s \exp[(\mu N_s - E_s)/\tau]$, som over alle toestanden, inclusief alle waarden voor N_s .

Gibbs bezettingskans: $p(s) = \exp[(\mu N_s - E_s)/\tau]/Z_{gr}$

Gemiddeld aantal deeltjes in een toestand: $\langle N \rangle = \tau \frac{\partial \ln Z_{gr}}{\partial \mu}$

Distributiefuncties: $n_{FD, BE} = \frac{1}{\exp((\epsilon - \mu)/\tau) \pm 1}$