Departement Natuur- en Sterrenkunde, Faculteit Bètawetenschappen, UU.
In elektronische vorm beschikbaar gemaakt door de $\mathcal{TBC}$ van A−Eskwadraat.
Het college NS-355b werd in 2005/2006 gegeven door dr. ir. A.F.M. Arts.

Thermische Fysica 2 (NS-355b)
3 februari 2006

N.B. Elke opgave telt even zwaar.

Opgave 1. Thermodynamica

De energie van een thermodynamisch systeem met een vast aantal deeltjes N, een vast volume V en entropie S wordt gegeven door de fundamentele relatie

$$E(S, V, N) = \frac{S^3}{A^3 V N}$$

met A een positieve constante.

a) Bereken de druk p, de chemische potentiaal μ en de temperatuur als functie van S, V en N.

b) Geef de entropie S.

c) Leid de volgende Maxwell relatie af:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N} .$$

Leid ook de twee andere Maxwell relaties af voor het (S, V, N) systeem.

d) In een kanoniek ensemble is de temperatuur van het systeem constant. Geef d.m.v. een geschikte Legendre transformatie de fundamentele relatie voor de Helmholtz vrije energie van het systeem als functie van de temperatuur T, het volume V en het aantal deeltjes N.

e) Beargumenteer en laat expliciet zien dat de volgende variabelen intensief of extensief zijn: de energie E, de temperatuur T, de druk p, de chemische potentiaal μ, de entropie S en de Helmholtz vrije energie F.

f) In een groot kanoniek ensemble is de chemische potentiaal μ, het volume V en de temperatuur T vast. Welke thermodynamische variabelen fluctueren in dit ensemble? Geef uitdrukkingen voor deze variabelen in de vorm van partiële afgeleiden van de thermodynamische potentiaal dat bij het groot kanoniek ensemble hoort.

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 $z = H$.

a) Bereken de kanonieke toestandssom $Z(N, V, T)$. Wat is de Helmholtz vrije energie? Gebruik hierbij Stirling.

b) Wat is de druk op de zuiger bij $z = H$?

c) Bereken de deeltjesdichtheid op hoogte z. Hint: bereken $\rho(z) = \langle \sum_{i=1}^{N} \delta(z - z_i) \rangle$.

d) Voldoet het resultaat uit b. aan de ideale gaswet?

e) Geef de conditie voor hydrostatisch evenwicht en laat zien dat de barometrische hoogteverdeling hieruit volgt. Bereken het verval van de dichtheidsverdeling en de voorfactor. Is het antwoord consistent met c?

f) We koppelen het systeem (met zwaartekrachtsveld) aan een groot deeltjesreservoir. Deeltjes kunnen nu het systeem in- en uitstromen. Bereken de groot kanonieke partitiesom $\Xi(\mu, V, T)$.

g) Het aantal deeltjes fluctueert in het groot kanoniek ensemble. Geef een uitdrukking in de vorm van een afgeleide van de groot kanonieke partitiesom $\Xi(\mu, V, T)$ voor het gemiddeld aantal deeltjes $\langle N \rangle_{gc}$. Bereken $\langle N \rangle_{gc}$.

Opgave 3. Een klassieke vloeistof

De Van der Waals toestandsvergelijking voor een klassieke vloeistof met temperatuur T en dichtheid $\rho = N/V$, N het aantal deeltjes en V het volume, is gegeven door

$$p(\rho, T) = \frac{\rho k T}{1 - b\rho} - a\rho^2,$$

met a en b positieve constanten.

a) De druk kan ook uitgedrukt worden als een viriaal expansie in de dichtheid met temperatuurafhankelijke viriaalcoëfficiënten. Bereken de tweede viriaalcoëfficiënt van een systeem van harde bollen (HS) met diameter σ, en van een square-well (SW) systeem, waar de interacties van de deeltjes gegeven worden door:

$$\phi_{\mathrm{SW}}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\varepsilon & \sigma < r < \lambda\sigma \\ 0 & r > \lambda\sigma \end{cases} , \tag{1}$$

waar σ de diameter is, en $\lambda > 1$ is een maat voor de reikwijdte van de attractie, Controleer de limiet $\varepsilon \to 0$ en $\lambda \to 1$.

b) Geef de kanonieke partitiesom $Z(N, V, T)$ voor een systeem van harde bollen en integreer over de impulsen van de bollen. De overblijvende term is de configuratie integraal:

$$Q(N, V, T) = \int_V d\mathbf{r}_1 \cdots \int_V d\mathbf{r}_N \exp[-\beta\Phi(\mathbf{r}^N)].$$

c) Om een uitdrukking te vinden voor de Helmholtz vrije energie moeten we Q berekenen. Beargumenteer waarom de volgende benaderingen redelijk zijn:

(i) $Q(N, V, T) \simeq V(V - 8v_0)(V - 2 \cdot 8v_0) \cdots (V - (N-1) \cdot 8v_0)$;

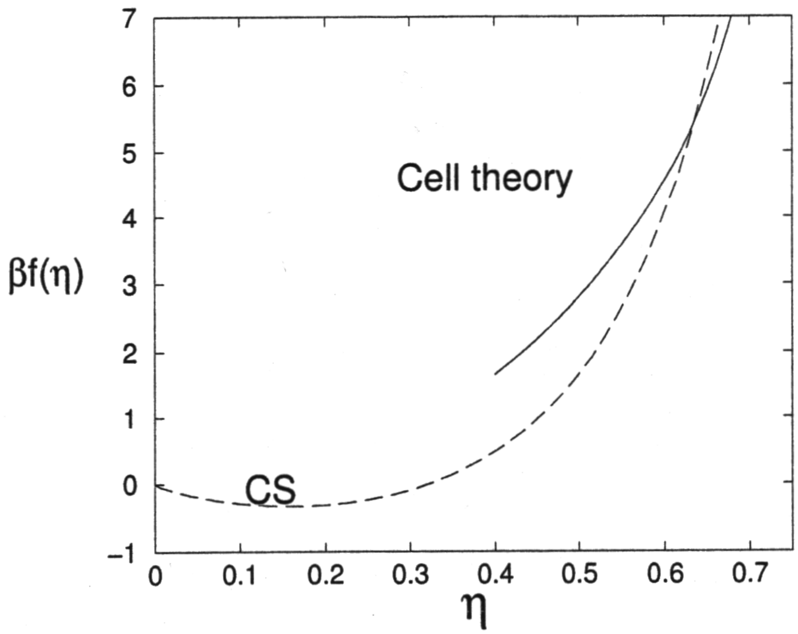
(ii) $Q(N, V, T) \simeq (V - 4Nv_0)^N$.

waarbij v_0 het volume is van een harde bol.

d) Gebruik benadering (ii) om de druk p te berekenen, en vergelijk dit met de Van der Waals' toestandsvergelijking.

e) Bereken voor de Van der Waals toestandsvergelijking $(\partial p/\partial \rho)_T$ en $\left(\partial^2 p/\partial \rho^2\right)_T$, en hieruit de kritische dichtheid ρ_c, de kritische temperatuur T_c en de kritische druk p_c. Laat zien dat $p_c/(\rho_c k T_c)$ onafhankelijk is van a en b.

f) Schets in een enkel plaatje de twee isothermen $p(\rho, T_1)$ en $p(\rho, T_2)$ als functie van $\rho \in (0, 1/b)$, met $T_1 > T_c$ en $T_2 < T_c$. Beschrijf vervolgens (in woorden) voor $\rho = \rho_c$ de evenwichtstoestand van het systeem bij de twee temperaturen T_1 en T_2.



Figuur 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.

g) 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. 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 twee 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?

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: $< x > = \sum_s x(s)p(s)$

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

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

Ideaal gas: $\mu = -\tau \ln\left(\frac{Z_{\text{int}}}{n v_Q}\right)$; 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 $Z_g r = \sum_s \exp[(\mu N_s - E_s)/\tau]$, 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: $< N >= \tau \frac{\partial \ln Z_{gr}}{\partial \mu}$

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