

## Thermische Fysica 2b (TF2b)

### 29 maart 2005

#### Opgave 1: Thermodynamica

De Helmholtz vrije energie van een thermodynamisch systeem met een vast aantal deeltjes  $N$ , een vast volume  $V$  en temperatuur  $T$  wordt gegeven door de fundamentele relatie

$$F(N, V, T) = -\frac{2\sqrt{3}}{9} A^{\frac{3}{2}} V^{-\frac{1}{2}} N^{-\frac{1}{2}} T^{\frac{3}{2}} \quad (1)$$

met  $A$  een positieve constante.

- a) Bereken de entropie  $S$ , de druk  $p$ , en de chemische potentiaal  $\mu$ , als functie van  $T$ ,  $V$  en  $N$ .
- b) Leidt de volgende Maxwell relaties af:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} \quad (3)$$

Leidt ook de derde Maxwell relatie af voor het  $(N, V, T)$  systeem.

- c) In een microkanoniek ensemble is de entropie van het systeem constant. Geef door middel van een geschikte Legendre transformatie de fundamentele relatie voor de energie van het systeem als functie van de entropie  $S$ , het volume  $V$  en het aantal deeltjes  $N$ .
- d) Geef tevens de fundamentele relatie voor de entropie  $S$  als functie van de energie  $E$ , het volume  $V$  en het aantal deeltjes  $N$ .
- e) Beargumenteer waarom de volgende variabelen intensief of extensief zijn: de energie  $E$ , de temperatuur  $T$ , de druk  $p$ , de chemische potentiaal  $\mu$ , de entropie  $S$  en de Helmholtz vrije energie  $F$ .

#### Opgave 2: Ideaal gas

De Hamiltoniaan voor een ideaal gas in drie dimensies is gegeven door:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \quad (4)$$

- a) Bereken de kanonieke partitie som  $Z(N, V, T)$  en de Helmholtz vrije energie  $F(N, V, T)$ . Gebruik hierbij Stirling:  $\log N! \simeq N \log N - N$ .
- b) Geef uitdrukkingen in de vorm van afgeleiden van de kanonieke partitie som  $Z(N, V, T)$  voor de druk  $p$ , de gemiddelde energie  $\langle E \rangle_c$ . Bereken  $p, \langle E \rangle_c, \langle E^2 \rangle_c$  en de fluctuaties in de energie  $\langle (E - \langle E \rangle_c)^2 \rangle_c$ . Gebruik dat  $\langle E^2 \rangle_c = \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$ . Laat zien dat de relatieve fluctuaties in de energie klein zijn voor grote  $N$ .
- c) Bereken de groot kanonieke partitie som  $\Xi(\mu, V, T)$ .

- d) Het aantal deeltjes fluctueert in het groot kanoniek ensemble. Geef uitdrukkingen in de vorm van afgeleiden van de groot kanonieke partitie som  $\Xi(\mu, V, T)$  voor het gemiddeld aantal deeltjes  $\langle N \rangle_{gc}$ .
- e) Bereken de fluctuaties in de deeltjes aantallen  $\langle (N - \langle N \rangle_{gc})^2 \rangle_{gc}$ . en laat zien dat de relatieve fluctuaties in de deeltjes aantallen klein zijn voor grote  $\langle N \rangle_{gc}$ . Gebruik dat  $\langle N^2 \rangle_{gc} = \frac{1}{\Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \beta \mu^2}$ .

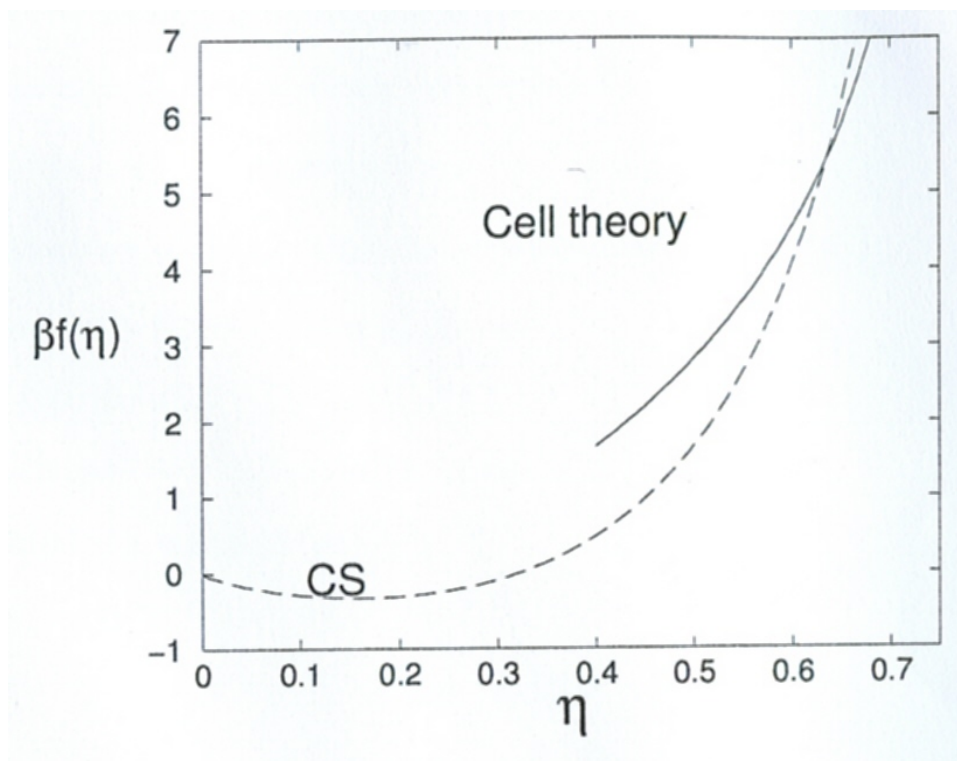
### Opgave 3: Een klassieke vloeistof

De toestandsvergelijking voor een klassieke vloeistof met temperatuur  $T$  en dichtheid  $\rho = \frac{N}{V}$ ,  $N$  het aantal deeltjes en  $V$  het volume, is gegeven door:

$$p(\rho, T) = \frac{\rho k T}{1 - b\rho} - a\rho^2 \quad (5)$$

met  $a$  en  $b$  positieve constanten.

- a) Controleer of de  $\rho \rightarrow 0$  limiet van  $p$  overeenstemt met de ideale-gas wet en bereken de tweede en derde viriaal coëfficiënt  $B_2(T)$  en  $B_3(T)$  in termen van  $a$  en  $b$ .
- b) Bereken  $\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T$  en  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2}\right)_T$  en hieruit de kritische dichtheid  $\rho_c$ , de kritische temperatuur  $T_c$  en de kritische druk  $p_c$ . Laat zien dat  $\frac{p_c}{\rho_c k T_c}$  onafhankelijk is van  $a$  en  $b$ .
- c) Schets in een enkel plaatje de twee isothermen  $p(\rho, T_1)$  en  $p(\rho, T_2)$  als functie van  $\rho \in (0, \frac{1}{b})$ , 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  $T_2$ .
- d) Een systeem van harde bollen met een diameter van  $\sigma$  zal kristalliseren bij voldoende hoge pakking fractie  $\eta = \frac{\pi \sigma^3 N}{6V}$ , waarbij  $N$  het aantal harde bollen is in een volume  $V$ . In figuur 1 is de Helmholtz vrije energie van de vloeistof fase en de kristal fase uitgezet als functie van de pakking fractie. De vloeistof fase en de kristal fase kunnen mekaar 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?



Figuur 1: De Helmholtz vrije energie  $\beta f = \frac{F\pi\sigma^3}{6VkT}$  voor de vloeistof fase - - - (Carnahan-Starling) en de vaste fase — (cel theorie) als functie van de pakking fractie  $\eta$