

## Thermische Fysica 2 (NS-355b)

### 24 maart 2006

Dit tentamen bestaat uit drie vragen en met vraag 1, 2 en 3 kan 30, 35 en 35 punten verdiend worden. Er is een formuleblad.

#### Opgave 1 Thermodynamica

(30 punten)

Een thermodynamisch systeem met een vast aantal deeltjes  $N$ , een vaste druk  $p$  en temperatuur  $T$  wordt beschreven door de fundamentele relatie

$$G(N, p, T) = -\frac{4}{27} \frac{BNT^3}{p}$$

met  $B$  een positieve constante.

- Bereken de chemische potentiaal  $\mu$ , de entropie  $S$  en het volume  $V$  als functie van  $N$ ,  $p$  en  $T$ .
- De druk  $p$  en de temperatuur  $T$  zijn intensieve grootheden. Beargumenteer waarom de volgende variabelen intensief of extensief zijn: de Gibbs potentiaal  $G(N, p, T)$ , de chemische potentiaal  $\mu$ , de entropie  $S$  en het volume  $V$ .

Het volume  $V$  van het systeem wordt nu vastgehouden.

- Laat door middel van een geschikte Legendretransformatie zien dat de fundamentele relatie nu gegeven wordt door de Helmholtz vrije energie

$$F(T, V, N) = -\frac{4}{3} T \sqrt{\frac{BNVT}{3}}$$

- Bereken uitgaande van onderdeel c) de entropie en de chemische potentiaal als functie van  $N$ ,  $V$  en  $T$ . Zijn deze uitdrukkingen voor de entropie en de chemische potentiaal consistent met de entropie en de chemische potentiaal zoals verkregen in onderdeel a)?

Beschouw het systeem nu bij vaste  $S$ ,  $V$  en  $N$ . De bijbehorende fundamentele relatie is de (interne) energie  $E(S, V, N)$ .

- Bereken  $E(S, V, N)$  door middel van een Legendretransformatie.

#### Opgave 2 Ideaal gas

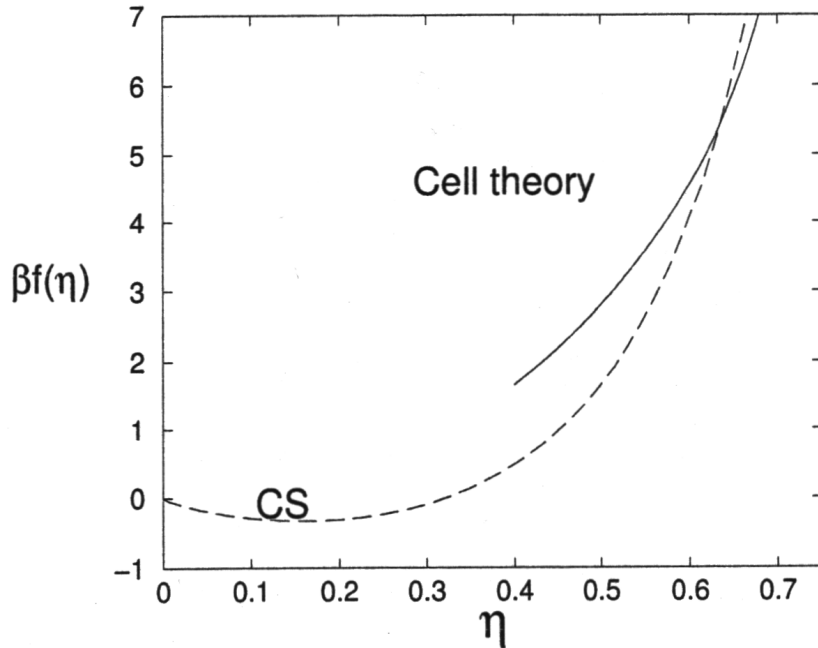
(35 punten)

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

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

- Bereken de kanonieke partitiesom  $Z(N, V, T)$  en de Helmholtz vrije energie  $F(N, V, T)$ . Gebruik hierbij Stirling:  $\log N! \simeq N \log N - N$ .
- Geef uitdrukkingen in de vorm van afgeleiden van de kanonieke partitiesom  $Z(N, V, T)$  voor de druk  $p$  en 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  $\langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$  met  $\beta = 1/k_B T$ . Laat zien dat de relatieve fluctuaties in de energie klein zijn voor grote  $N$ .

- c) Bereken de groot canonieke partitiesom  $\Xi(\mu, V, T)$ .
- d) Het aantal deeltjes fluctueert in het groot canonieke ensemble. Geef uitdrukkingen in de vorm van afgeleiden van de groot canonieke partitiesom  $\Xi(\mu, V, T)$  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  $\langle N^2 \rangle_{gc} = \frac{1}{\Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \beta \mu^2}$ .



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

### Opgave 3 Kristallisatie van harde bollen

(35 punten)

Een systeem van harde bollen met een diameter van  $\sigma$  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:

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

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

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

waarbij  $v_{free} = (a - \sigma)^3/\sqrt{2}$  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  $\rho_{cp} = \sqrt{2}/\sigma^3$ . Het volume van een dodecahedrische cel is gegeven door  $L^3/\sqrt{2}$ , waarbij  $L$  de breedte is van de cel.

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

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

- c) In figuur 1 is de Helmholtz vrije energie van de vloeistoffase en de kristalfase uitgezet als functie van de pakkingfractie. 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 fig. 1 de pakkingfracties bepaald worden waarbij coëxistentie plaatsvindt? Verklaar en laat zien dat dit inderdaad overeenkomt met de condities van thermodynamisch evenwicht? Waarom is de temperatuur irrelevant?
- d) Toevoeging van ideale polymeerketens leidt tot effectieve interacties tussen de harde bollen met een diameter  $\sigma_c$ . Is deze effectieve interactie attractief of repulsief? Verklaar? De ideale polymeren kunnen opgevat worden als bolvormige opgekrulde ketens met een diameter  $\sigma_p$ , waarbij het zwaartepunt van de polymeerketens niet dichterbij het zwaartepunt van de harde bollen kan komen dan  $(\sigma_c + \sigma_p)/2$ . Schets de effectieve interactie voor dit eenvoudige model als functie van de afstand  $r$  tussen twee harde bollen. Hoe hangt de reikwijdte van de interactie af van de diameter van de polymeerketen? Hebben deze effectieve interacties invloed op het fasegedrag van harde bollen?

## 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  $v_Q = \left(\frac{\hbar}{\sqrt{2\pi m \tau}}\right)^3$ , 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:  $n_{FD, BE} = \frac{1}{\exp((\epsilon - \mu)/\tau) \pm 1}$