

STATISTISCHE FYSICA

WERKCOLLEGE OPGAVEN
&
AANVULLENDE NOTITIES

René van Roij en Marjolein Dijkstra



Augustus 2015

De foto op de voorpagina toont de grafsteen van **Ludwig Boltzmann** (1844-1906), zoals die te zien is op het Zentralfriedhof te Wenen (Oostenrijk). Op de steen staat zijn beroemde formule $S = k \log W$, die de entropie S relateert aan het aantal mogelijke microtoestanden W . De conversie factor k is de constante van Boltzmann, en heeft de waarde $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$. In deze college serie gebruiken we de notatie Ω voor het aantal toestanden, en we gebruiken (meestal) het symbool k_B voor de constante van Boltzmann.

Voorwoord

Dit is een bundel behorende bij het theorie stuk van de cursus *Statistische Fysica: Theorie en Experiment*. Het bevat een kleine aanvulling op het boek *Concepts in Thermal Physics* van Blundell & Blundell, in de vorm van werkcollege-opgaven (hoofdstuk 1) en een stukje text over thermodynamica (hoofdstuk 2), en diffusie (hoofdstuk 3). Hoofdstuk 2 behandelt zowel enige basisbegrippen uit de statistische fysica als een korte samenvatting van de thermodynamica. Hoofdstuk 3 behandelt diffusie en de brownse beweging in wat meer detail dan het boek omdat diffusie een wat fysischer beeld kan geven van de chemische potentiaal, een kernbegrip in de statistische fysica. Waarom de opgaven? Het boek van Blundell & Blundell bevat immers een groot aantal vraagstukken van verschillende zwaarte en diepgang die uitstekend gebruikt kunnen worden bij de bestudering van de stof. De ervaring leert echter dat er behoefte is aan (meer uitgebreide) vraagstukken die een groter gedeelte van de stof dekken en opgaven die een indruk geven wat op het tentamen van de student verwacht wordt. Hoofdstuk 1 van deze bundel bestaat daarom uit een aantal geselecteerde, soms gecombineerde vraagstukken uit *Concepts in Thermal Physics* aangevuld met (onderdelen van) tentamen vraagstukken uit het verleden.

Deze bundel bevat tevens een (incomplete) lijst van boeken over statistische fysica. Het wordt sterk aanbevolen om deze boeken eens te bekijken, want het is niet gezegd dat de opzet van het boek van Blundell & Blundell voor elke student optimaal is. Statistische fysica is immers een erg breed vakgebied, dat op verschillende manieren opgezet kan worden, en dat vele toepassingen kent. Er is vast een boek waarin een concept of berekening uiteengezet staat op een manier die u veel meer aanspreekt dan de behandeling in het college of in het boek van Blundell & Blundell. Doe hier uw voordeel mee!

Suggesties voor verbeteringen van deze bundel worden zeer op prijs gesteld.

René van Roij en Marjolein Dijkstra

Augustus 2015

Docent

Prof. dr. R. van Roij
Instituut voor Theoretische Fysica
Minnaertgebouw 314
tel: 253(7579)
email: r.vanroij@uu.nl
webpage: <http://www.staff.science.uu.nl/~roij0101/>

Docent

Prof. dr. ir. M. Dijkstra
Debye Institute for NanoMaterials Science
Ornsteinlab 064
tel: 253(3270)
email: m.dijkstra@uu.nl
webpage: <http://www.colloid.nl/dijkstra/>

Boekenlijst (in min of meer willekeurige volgorde)

1. C. Kittel and H. Kroemer, *Thermal Physics*
2. D. Schroeder, *Thermal Physics*
3. H.B. Callen, *Thermodynamics and an introduction to thermostatics*
4. D.A. McQuarrie, *Statistical mechanics*
5. D. Chandler, *Introduction to modern statistical mechanics*
6. F. Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics*
7. K. Huang, *Statistical mechanics*
8. L. Landau and E. Lifshitz, *Statistical physics*
9. T.L. Hill, *An introduction to statistical thermodynamics*
10. C.J. Adkins, *Equilibrium thermodynamics*
11. R. Feynman, *Lectures on Physics*
12. C. Garrod, *Statistical mechanics and Thermodynamics*
13. M. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*
14. F. Reif, *Statistical Physics* (Berkeley Physics Course 5)
15. M. Glazer and J. Wark, *Statistical Mechanics, a survival guide*
16. P. Landsberg, *Problems in thermodynamics and statistical physics*
17. F. Zernike, *Entropy, the devil on the pillion*
18. R. Bowley and M. Sanchez, *Introductory Statistical mechanics*

Deel 1

31-08 De begrippen mol, thermodynamische limiet, ideaal gas, binomiaal expansie, warmte, warmte capaciteit, multipliciteit, fundamentele aanname voor een gesloten systeem, Stirling benadering, berekenen van de multipliciteit voor een 2-niveau systeem, definitie van temperatuur.

Werkcollege en huiswerk:

Boek: lezen Hoofdstuk 1 en 2 en bundel hoofdstuk 2.1, 2.2, en 2.3

Opgaven boek: 1.3, 1.4, 2.1, 2.5

Opgaven bundel: 1, 3 en 5; optioneel: 2 en 4

07-09 Waarschijnlijkheidsverdeling, lineaire transformatie, gemiddelde en standaard deviatie, onafhankelijke variabelen, Gaussische integraal, het begrip ensemble, thermisch evenwicht, de begrippen macrotoestand en microtoestand.

Werkcollege en huiswerk:

Boek: lezen Hoofdstuk 3 en 4 (tot en met 4.5), en bundel hoofdstuk 2.4.

Opgaven boek: 3.1, 3.6

Opgaven bundel: 5. bis, 6, 6. bis, 7, 7. bis

09-09 Kanoniek ensemble, Boltzmann factor en Boltzmann verdeling, barometrische hoogteverdeling, gemiddelde energie van twee-niveau systeem, fluctuaties.

Werkcollege en huiswerk:

Boek: lezen Hoofdstuk 4

Opgaven boek: 4.2, 4.3, 4.4., 4.5, 4.7, 4.8

Opgaven bundel: 10, 11, 11. bis

11-09 Maxwell-Boltzmann snelheidsverdeling, kinetisch model van de druk, ideaal gas, gemiddelde vrije weglengte, gemiddelde botsingstijd, moleculaire effusie.

Werkcollege en huiswerk:

Boek: lezen Hoofdstuk 5, 6, 7, en 8

Opgaven boek: 5.1, 5.3, 8.1

Opgaven bundel: 14, 15, en 60

TUSSENTOETS 1: 13.30-14.30 in je werkcollegezaal, daarna tot 17.00 werkcollege

14-09 Voorbereiding practicum

16-09 Practicum

18-09 Practicum en verslag

Deel 2

23-09 Toestandsfuncties, eerste Hoofdwet van de thermodynamica, warmtecapaciteit, reversibele en irreversibele processen, isothermische en adiabatische expansie, tweede hoofdwet van de thermodynamica.

Werkcollege en huiswerk:

Boek: lezen Hoofdstuk 11, 12, 13.1, en bundel hoofdstuk 2.5

Opgaven boek: Controleer de afleiding van (12.21) uit (12.16)

Opgaven bundel: 16, 17, 18, en 19

25-09 tweede hoofdwet van de thermodynamica, Carnot kringloop, entropie.

Werkcollege en huiswerk:

Boek: lezen Hoofdstuk 13.1-13.7, 14.1-14.6

Opgaven boek: 13.3, 13.5, 13.6, 13.7, 13.8

Opgaven bundel: 20, 21, 22, en 23

30-09 thermodynamische potentialen, enthalpie, Helmholtz vrije energie, Gibbs vrij energie.

Werkcollege en huiswerk:

Boek: lezen Hoofdstuk 16.1-16.5

Opgaven boek: 14.5, 16.2

Opgaven bundel: 24, 25, 26, en 27

02-10 Maxwell relaties, Gibbs-Duhem vergelijking, rubber band

Werkcollege en huiswerk:

Boek: lezen Hoofdstuk 16.6, 17.1

Opgaven boek: 14.8 en 14.9

Opgaven bundel: 28, 29, en 30

TUSSENTOETS 2: 13.30-14.30 in je werkcollegezaal, daarna tot 17.00 werkcollege

05-10 Practicumvoorbereiding

07-10 Practicum

09-10 Practicum en verslag

Deel 3

14-10 Equipartitie theorema, energie en warmtecapaciteit van een diatomisch gas en van een kristal, partitie functie, toestandsfuncties, 2-niveau systeem, harmonische oscillator.

Werkcollege en huiswerk:

Boek: lezen Hoofdstuk 19 en 20

Opgaven boek: 19.1, 19.2, 20.5, 20.6, 20.7

Opgaven bundel: 31, 32.^{bis}, 39, 67

16-10 Klassieke kanonieke partitie som van identieke deeltjes, ononderscheidbaarheid, ideaal gas, zwaartekrachtsveld, hydrostatisch evenwicht, mengsels, Gibbs paradox, defect concentratie in een kristal.

Werkcollege en huiswerk:

Boek: lezen Hoofdstuk 21.3-21.5

Opgaven bundel: 33, 35, 36, 49, 51

21-10 Definitie van chemische potentiaal, isotherme atmosfeer, adsorptie, Gibbs' distributie, groot kanonieke partitiesom, grand potential, fluctuaties van aantal deeltjes.

Werkcollege en huiswerk:

Boek: lezen Hoofdstuk 22.1-22.6

Opgaven boek: 22.2, 22.4

Opgaven bundel: 40, 42, 43, 44, 45

23-10 Interacties tussen deeltjes, Van der Waals theorie voor gas-vloeistof coexistentie, Maxwell constructie, Ising model.

Werkcollege en huiswerk:

Boek: lezen Hoofdstuk 22.8, 26 (intro+26.1) en bundel hoofdstuk 3

Opgaven boek: 22.3

Opgaven bundel: 46, 48, 50

TUSSENTOETS 3: 13.30-14.30 in je werkcollegezaal, daarna tot 17.00 werkcollege

26-10 Practicumvoorbereiding

28-10 Practicum

30-10 Practicum en verslag

Chapter 1

Exercises

1. De Stirling benadering voor $N!$

$N! = N(N-1)(N-2)\cdots 3 \times 2 \times 1$, waarin N een (positief) natuurlijk getal, is een vaak voorkomende grootte in de thermische en statistische fysica. In deze opgave leiden we een (zeer goede) benadering af voor $N!$ voor het geval dat N groot is.

- (a) Laat eerst zien dat $\ln(N!) = \sum_{n=1}^N \ln(n)$, benader vervolgens de som door een integraal, en bereken tot slot dat

$$\ln(N!) \simeq N \ln N - N. \quad (1.1)$$

Deze benadering wordt de *Stirling* benadering genoemd.

- (b) Laat zien dat $N! \simeq N^N \exp(-N)$ binnen de Stirling benadering.
- (c) Bereken (m.b.v. een calculator of Mathematica) $N!$ eerst exact en vervolgens binnen de Stirling benadering voor $N = 10, 100, 1000$. Vergelijk de absolute en de relatieve verschillen. Lukt het ook voor $N = 10^4$?
- (d) Een correctie op de Stirling benadering wordt gegeven door $\ln N! \simeq N \ln N - N + \sqrt{2\pi N}$, zoals de liefhebbers hieronder kunnen afleiden. Bereken de correctieterm voor $N = 10, 100, 1000$ en vergelijk uw antwoorden met de verschillen zoals gevonden bij (c).
- (e) Bereken de relatieve correctie, $\sqrt{2\pi N}/(N \ln N - N)$, voor $N = 10^{12}$ en 10^{24} . Conclusie?

Optioneel: De verbeterde benadering van $N!$ voor grote N volgt uit de identiteit $N! = \int_0^\infty x^N \exp(-x) dx$.

- (f) Bewijs deze identiteit met inductie.
- (g) Door te schrijven $x^N \exp(-x) \equiv \exp(f(x))$ volgt dat $f(x) = N \ln x - x$. Laat nu zien (i) dat $f(x)$ een maximum heeft voor $x = N$, (ii) dat rondom dit maximum de Taylor benadering $f(x) = N \ln N - N - (x - N)^2/(2N) + \dots$ geldt, en (iii) dat evaluatie van de integraal m.b.v. de genoemde afgekapte Taylor expansie leidt tot

$$\ln(N!) \simeq N \ln N - N + \ln \sqrt{2\pi N}. \quad (1.2)$$

Zie eventueel appendix C.3 van het boek van Blundell.

- (h) Bereken, of schat, de relatieve nauwkeurigheid van de Stirling benadering voor $N = 2, 69, \text{ en } 10^{20}$. Plot $\ln N!$ en zijn (gecorrigeerde) Stirling benadering, of hun verhouding, ook eens in Mathematica, voor $1 < N < 10^3$.

2. Vingeroefeningen kansrekening

- (a) U gooit met twee dobbelstenen, wat is de kans op een totaal aantal ogen van (i) zes, (ii) zeven, en (iii) ofwel zes dan wel zeven?
(i) $5/36$, (ii) $6/36$, (iii) $11/36$
- (b) De kans om met darten de roos te raken is 10%. Indien tien maal wordt gegoooid, wat is de kans dat de roos minstens eenmaal wordt geraakt?
0.651
- (c) Op hoeveel manieren kunnen uit een totaal van 12 objecten drie subgroepen samengesteld worden bestaande uit 3, 4, en 5 objecten?
 $12!/5!4!3!$
- (d) Wat is de kans dat vijf mensen allen op een verschillende dag jarig zijn [neem aan dat een jaar 365 dagen heeft]?
 $364 * 363 * 362 * 361/365^4$
- (e) De fabricage van een chip bestaat uit 100 onafhankelijke stappen. Als de kans dat een stap perfect uitgevoerd wordt 99% is, wat is dan de kans dat de chip perfect gefabriceerd wordt?
 $0.99^{100} = 0.366$
- (f) Een fabrikant weet dat zijn geproduceerde weerstanden gaussisch verdeeld zijn met een gemiddelde van 100 Ohm en een standaard deviatie van 5 Ohm. Welk percentage van de weerstanden heeft een weerstand tussen 95 en 105 Ohm? En wat is de kans dat een weerstand kleiner is dan 80 Ohm?
0.683, 0.00003
- (g) Een grootheid x kan de waarden -20, -10 en 30 aannemen, met waarschijnlijkheden $3/10$, $1/5$, and $1/2$, respectievelijk. Bereken het gemiddelde en de standaard deviatie van x .
7, 23.26
- (h) Maurice de Hond ondervraagt 800 Nederlanders en vindt 410 ja-stemmers en 390 nee-stemmers. Kan hij (met goed fatsoen) concluderen dat de meerderheid van de Nederlanders ja stemt? En wat als het 80000 ondervraagden betreft, met 41000 ja-stemmers en 39000 nee-stemmers?
Nee, want het verschil $410-390$ is (van de orde van) de standaard deviatie $\sim \sqrt{400} = 20$, dus niet significant; ja want het verschil $41000 - 39000 = 2000$ is vele malen de standaard deviatie $\sim \sqrt{40000} = 200$.

3. Gasmoleculen in een kamer.

De druk P van een klassiek ideaal gas van N moleculen (of atomen) in een volume V bij absolute temperatuur T voldoet aan $PV = Nk_B T$, met $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ de constante van Boltzmann.

- (a) Herschrijf de ideale gaswet als $PV = nRT$ met n het aantal mol gas. Bereken de zgn. gas constante R .
- (b) Bereken het volume van 1 mol lucht (N_2 moleculen) bij kamertemperatuur ($T \approx 300 \text{ K}$) en 1 atmosfeer druk ($P \approx 10^5 \text{ N/m}^2$). Neem hierbij aan dat N_2 zich onder deze condities gedraagt als een klassiek ideaal gas van puntdeeltjes.
- (c) Beredeneer dat $a \equiv (V/N)^{1/3}$ een redelijke afschatting geeft van de typische afstand tussen twee naburige N_2 moleculen, en bereken a onder de condities genoemd onder (b).

- (d) In werkelijkheid hebben N_2 moleculen weldegelijk een afmeting (het zijn geen puntdeeltjes). Wanneer we ze beschouwen als bollen, dan is de straal ongeveer $b = 0.2\text{nm}$. Bereken de verhouding a/b en schets op basis hiervan een tweedimensionaal "snapshot" van zeg 10 lucht moleculen. Welke fractie van het volume V wordt ingenomen door de moleculen met straal b ?
- (e) Wanneer stikstof voldoende wordt afgekoeld wordt het vloeibaar. Schets eenzelfde "snapshot" als in (d) voor 10 stikstof moleculen in de vloeistof. Denkt u dat dit nog steeds beschreven kan worden als een ideaal gas? Waarom (niet)?

4. Hoeveel energie is een kJ of kWh eigenlijk, en wat kost het?

Lees hoofdstuk 2 van Blundell even door.

- (a) Een liter water wordt 1 graad verwarmd. Hoeveel kJ aan energie is hiervoor nodig? Bereken vervolgens de (maximale) hoogte h tot welke het massamiddelpunt van deze liter water had kunnen worden opgetild (op aarde) door dezelfde hoeveelheid energie te gebruiken om een (lange!) hijskraan aan te drijven.
- (b) De kWh prijs van electriciteit ligt momenteel rond 22 eurocent. Bereken of schat de prijs van (i) het laten branden van een 60W gloeilamp gedurende 24 uur, (ii) het ophijzen van 100kg bakstenen tot een hoogte van 10 meter, (iii) een half uur douchen met 6 liter per minuut water (waterbesparende douche!) van 38 graden en (iv) het aan de kook brengen van een liter kraanwater— dit laatste is niet hetzelfde als het droogkoken van water.
- (c) Inspireert de electriciteitsprijs u tot een energiezuiniger levenswijze?
- (d) Uit het mengen van een liter zoet rivier water (0.026 M NaCl) met een oneindig grote zee aan zout water (0.6 M NaCl) kan *maximaal* ongeveer 2 kJ aan "blauwe" energie geheel duurzaam opgewekt worden. Hoe hoog is de waterval of de stuwdam waaruit evenveel energie per liter water gewonnen kan worden?
- (e) Per seconde stroomt er ongeveer 2 miljoen liter Rijnwater de Noordzee in. Vergelijk het maximale potentiële vermogen aan blauwe energie uit de Rijn met het vermogen van 1.5 GW van de Amercentrale (die draait op verbranding van fossiele brandstoffen).

5. De Gaussische integraal en de Gaussische verdeling.

De veel-voorkomende zogenaamde Gaussische integraal $I(\alpha) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx$ voor parameter $\alpha > 0$ kan als volgt worden berekend.

- (a) Laat eerst zien dat

$$I^2(\alpha) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp[-\alpha(x^2 + y^2)], \quad (1.3)$$

ga vervolgens over op poolcoördinaten en bereken dan dat $\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp[-\alpha x^2] = \sqrt{\pi/\alpha}$. **Vergeet dit resultaat in uw verdere leven s.v.p. niet -of zorg er voor dat u deze afleiding snel kunt reproduceren.**

- (b) Bereken $dI(\alpha)/d\alpha$ op twee manieren en laat hieruit zien dat $\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp(-\alpha x^2) dx = \frac{1}{2} \sqrt{\pi/\alpha^3}$.
- (c) Beredeneer dat uit hogere afgeleiden naar α alle integralen van het type $\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} \exp(-\alpha x^2) dx$ expliciet te berekenen zijn voor gehele n — dat hoeft u hier niet expliciet te doen.
- (d) Bereken nu ook $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2 + bx + c) dx$ voor $\alpha > 0$ en willkeurige b en c .

De Gaussische verdeling $P(x)$ met gemiddelde x_0 en standaard deviatie σ (variantie σ^2) is gedefinieerd als

$$P(x) = \frac{\exp[-(x - x_0)^2/(2\sigma^2)]}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}. \quad (1.4)$$

- (d) Schets $P(x)$ in 1 plaatje voor $x_0 = 0$ en (i) $\sigma = 1$, (ii) $\sigma = 2$, en (iii) $\sigma = 3$. Let hierbij op de waarde van het maximum en de breedte van de verdeling. Schets in een ander plaatje $P(x)$ voor $\sigma = 1$ en (i) $x_0 = 0$, (ii) $x_0 = 4$, en (iii) $x_0 = -3$.
- (e) Gebruik uw kennis van Gaussische integralen om te laten zien dat de normering, het gemiddelde, en de variantie van $P(x)$ voldoen aan

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dx P(x) &= 1; \\ \langle x \rangle &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} x P(x) dx = x_0; \\ \langle (x - x_0)^2 \rangle &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} (x - x_0)^2 P(x) dx = \sigma^2. \end{aligned}$$

Wat geeft de standaard deviatie eigenlijk aan?

- (f) Laat zien dat $\sigma^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$. Kan σ^2 negatief zijn?
- (g) Zij gegeven (of check zelf met bijv. de NIntegrate functie van Mathematica) dat

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-1}^1 dx \exp(-x^2/2) &= 0.683; \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-2}^2 dx \exp(-x^2/2) &= 0.954; \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-3}^3 dx \exp(-x^2/2) &= 0.9973; \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-4}^4 dx \exp(-x^2/2) &= 0.99994. \end{aligned}$$

Bereken hieruit de waarschijnlijkheden dat een Gaussisch verdeelde observabele een waarde aanneemt die meer dan 1, 2, 3, of 4 standaard deviaties afwijkt van het gemiddelde.

- (h) We zullen later tegenkomen dat de snelheidscomponenten v_j (met $j = x, y, z$) van een atoom of molecuul van massa m in een 3D gas op temperatuur T Gaussisch verdeeld zijn zodanig dat $\langle v_j \rangle = 0$ (geen drift) en $\langle v_j^2 \rangle = k_B T/m$ met k_B de constante van Boltzmann. Geef de kansverdeling van v_j en bereken de gemiddelde kinetische energie $\langle \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \rangle$ van dit deeltje.

5. bis Poisson verdeling

Laat $n = 0, 1, 2, \dots$ een discrete variabele zijn, bijvoorbeeld het aantal clicks van een Geiger teller per minuut of het aantal botsingen van gas deeltjes op een stukje wand, en laat de kansverdeling van n gegeven zijn door de zogenaamde Poisson verdeling $P(n) = \exp(-m) m^n / n!$ voor een of ander nader te bepalen/identificeren parameter m .

- (a) Laat zien dat $\sum_{n=0}^{\infty} P(n) = 1$, ongeacht m , en interpreteer dit resultaat.
- (b) Bereken de gemiddelde waarde $\langle n \rangle$ van n , en identificeer de betekenis van de parameter m .

- (c) Bereken $\langle n(n-1) \rangle$ en hieruit de standaard deviatie van n . Laat hieruit zien dat het redelijk is om de verwachtingswaarde van een enkele meting van n te kenschetsen als $m \pm \sqrt{m}$.
- (d) Laat zien dat n Gaussisch verdeeld is voor $m \gg 1$, en geef de bijbehorende Gaussische verdeling. Check dat $\langle n \rangle$ en de de standaard deviatie van deze Gaussische verdeling compatibel zijn met uw antwoorden onder (b) en (c).

6. Multipliciteit

We beschouwen een systeem van 5 spin- $\frac{1}{2}$ deeltjes in een magnetisch veld B , d.w.z. de deeltjes kunnen ofwel parallel (spin-up, +) ofwel antiparallel (spin-down, -) staan aan het magneetveld. De deeltjes hebben geen onderlinge wisselwerking, en de energie van een spin is gelijk aan $\mp mB$ afhankelijk van de orientatie. Hier is m de grootte van het magnetisch moment van een spin. De deeltjes zelf staan stil.

- (a) Hoeveel microtoestanden heeft dit systeem? Representeer ze allemaal.

Gegeven is nu dat de totale energie van het systeem gelijk is aan $U = -mB$. Het bijbehorende aantal toestanden is de multipliciteit die we hier Ω noemen.

- (b) Bereken Ω , en representeer de bijbehorende toestanden.

Voor het uitrekenen van macroscopische fysische grootheden moeten we middelen over alle (toegestane) microtoestanden. De verzameling van microtoestanden waarover we middelen noemen we een *ensemble*. Een ensemble bestaat uit een verzameling van identieke systemen (hier 5 spin- $\frac{1}{2}$ deeltjes) in een van de microtoestanden die voldoen aan de macroscopische condities (hier $U = -mB$ en $N = 5$).

- (c) Uit hoeveel systemen bestaat hier het ensemble? Wat is de waarschijnlijkheid om het “echte” systeem in een van de microtoestanden te vinden?

De veronderstelling die U hier ongetwijfeld gemaakt heeft wordt de fundamentele statistische aanname genoemd: *in een afgesloten systeem is elke microscopische toestand met de “correcte” energie (en met het correct aantal deeltjes etc.) even waarschijnlijk.*

- (d) Door nu gebruik te maken van de fundamentele statistische aanname kunnen we gemiddelden uitrekenen. Bereken de gemiddelde magnetisatie van de eerste spin. Verifieer dat

$$\langle s_1 \rangle = \sum_{i=1}^{\Omega} s_{1,i} P_i \quad (1.5)$$

met $s_{1,i}$ de waarde van de eerste spin in microtoestand i , en P_i de kans op microtoestand i . Druk P_i uit in Ω . Hoewel er voor dit simpele voorbeeld snellere methoden zijn om het gevraagde gemiddelde uit te rekenen (hoe?) is het van belang de algemene methode via bovenstaande vergelijking te onthouden.

6. bis Random getallen

De Mathematica opdracht `x = RandomReal[]` geeft de variabele x een willekeurig waarde die uniform verdeeld is tussen 0 en 1. Dit betekent dat de kansverdeling $p(x)$ voor x gegeven wordt door $p(x) = 1$ voor $0 < x < 1$ en $p(x) = 0$ voor $x \leq 0$ en $x \geq 1$.

- (a) Controleer dat $p(x)$ goed genormeerd is en bereken vervolgens het gemiddelde en de standaard deviatie van x .
- (b) Schrijf eens een Mathematica code en controleer of `RandomReal` inderdaad voldoet aan uw antwoord bij (a).

Lees paragraaf 3.5 van Blundell & Blundell (nog) eens door en beschouw dan de random variabele $y = x_1 + x_2$ met x_1 en x_2 onafhankelijk van elkaar en elk verdeeld volgens $p(x)$ als hierboven (dus in Mathematica zou je kunnen schrijven $y = \text{RandomReal}[] + \text{RandomReal}[]$).

- (c) Bereken het gemiddelde en de standaard deviatie van y .
- (d) Optioneel: Bereken de kansverdeling $w(y)$ van y . Hint: Beschouw het vlak met punten (x_1, x_2) met de lijn $y = x_1 + x_2$ en/of bedenk dat $w(y) = \int dx_1 \int dx_2 p(x_1)p(x_2)\delta(x_1 + x_2 - y)$ in termen van de Dirac- δ .

Beschouw nu de random variabele $z = \sum_{i=1}^N x_i$, met x_i random en uniform verdeeld volgens $p(x_i)$ en integer N .

- (d) Bereken het gemiddelde en de standaard deviatie van z .

7. Dichtheids fluctuaties in een gas

Beschouw een homogeen ideaal gas van N identieke deeltjes in een volume V , en een subvolume hiervan ter grootte v . De kans p dat een gegeven gas molecuul zich in het subvolume bevindt is dus $p = v/V$.

- (a) Geef de kans $P(n)$ dat het subvolume n deeltjes bevat. [Hint: beschouw eerst op hoeveel manieren N deeltjes gepartitioneerd kunnen worden in twee "groepen" van $N - n$ en n deeltjes.]
- (b) Gebruik het *binomiaal theorema*

$$(p + q)^N = \sum_{n=0}^N p^n q^{N-n} \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (1.6)$$

voor willekeurige p en q om (i) de normering van $P(n)$ te controleren, (ii) het gemiddelde aantal deeltjes $\langle n \rangle$ in het subvolume uit te rekenen, en (iii) $\langle n^2 \rangle$ en de variantie $\sigma^2 = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2$ te bepalen.

- (c) De typische grootte van de fluctuaties in n wordt gekarakteriseerd door de standaard deviatie σ . Laat zien dat de typische relatieve afwijking van het gemiddelde gegeven wordt door $\sigma/\langle n \rangle = \sqrt{(1-p)/p}/\sqrt{N}$, en geef aan wat de consequentie hiervan is voor het geval dat $V \gg v$.
- (d) Naar welke limiet waarde gaat σ indien $v \rightarrow V$? Had u dit kunnen verwachten?
- (e) Wat is de kans dat *alle* N deeltjes tegelijk in de onderste helft van het vat zitten voor $N = 1, 2, 3, 10, 100, 10^{23}$.

7. bis Hoe ver is het tot de dichtstbijzijnde buur?

We beschouwen een klassiek ideaal gas van $N \gg 1$ deeltjes in een volume V ; de dichtheid is $\rho = N/V$. In opgave 3 hebben we reeds gezien dat $a \equiv (V/N)^{1/3}$ een afchatting is voor de typische afstand tussen twee naburige gas deeltjes. Hier berekenen we de (veel meer informatie bevattende) kansdichtheid $W(r)$ dat het *meest nabije* deeltje op een afstand r zit. We kiezen hiertoe de positie van 1 willekeurig deeltje als oorsprong. Dan is $W(r)dr$ de kans dat er een enkel ander deeltje zit in de schil ter (infinitessimale) dikte dr op afstand r van het centrale deeltje, terwijl *alle* andere $N - 2$ deeltjes op een afstand groter dan r zitten.

- (a) Beargumenteer dat de kans dat er 1 deeltje in de schil op afstand r zit gelijk is aan $4\pi\rho r^2 dr$.

- (b) Beargumenteer dat de kans dat $N - 2$ deeltjes allemaal verder weg zitten dan een afstand r gelijk is aan $[1 - (4\pi/3)r^3/V]^{N-2}$.
- (c) Bewijs nu eerst dat $\lim_{n \rightarrow \infty} (1 + \alpha/n)^n = \exp(\alpha)$ voor willekeurige α , en gebruik deze identiteit samen met uw antwoorden onder (a) en (b) om $W(r)$ te berekenen.
- (d) Bereken de normering $\int_0^\infty W(r)dr$ en de meest-waarschijnlijke onderlinge afstand r^* . Vergelijk r^* met a .
- (e) Schets $W(r)$ in 1 plaatje voor twee dichtheden ρ_1 en $\rho_2 = 8\rho_1$.

8. Veel data geeft nauwkeurig gemiddelde.

We beschouwen een variabele x die een waarde x_i aanneemt tijdens de i -de observatie. Uit vele waarnemingen blijkt dat x voldoet aan $\langle x_i \rangle = 0$ en $\langle x_i x_j \rangle = \delta_{ij}$, waar de haakjes het gemiddelde aangeven. Hier is δ_{ij} de Kronecker-delta, en de tweede relatie geeft aan dat verschillende observaties van x niet gecorreleerd zijn.

- (a) Wat is de standaard deviatie van x ?
- (b) We definiëren de variabele $y = (1/N) \sum_{i=1}^N x_i$. Geef het gemiddelde en de standaard deviatie van y .

9. Kanoniek ensemble: een afleiding.

We beschouwen een systeem "2" van N_2 deeltjes in een volume V_2 in thermisch contact met een warmtebad "1" op temperatuur T . De microtoestanden van "2" dragen een label s , en de energie van het systeem in microtoestand s noemen we ϵ_s —de energie van "2" is dan dus $U_2 = \epsilon_s$. Het warmtebad noemen we "1". Het systeem plus het warmtebad, "1+2", is afgesloten, en heeft dus een vaste totale energie die we U noemen.

- (a) Beredeneer dat het totaal aantal microtoestanden van "1+2" gelijk is aan $\Omega = \sum_s \Omega_1(U - \epsilon_s)$, waarin $\Omega_1(U_1)$ het aantal microtoestanden van het bad aangeeft bij bad-energie U_1 .
- (b) Is de uitdrukking onder a. compatibel met de eerder gebruikte uitdrukking $\Omega = \sum_{U_2} \Omega_1(U - U_2)\Omega_2(U_2)$?
- (c) Laat zien dat de kans P_s om systeem "2" in microtoestand s aan te treffen gegeven wordt door $P_s = \Omega_1(U - \epsilon_s)/\Omega$, mits we aannemen dat elke microtoestand van "1+2" even waarschijnlijk is [dit is de fundamentele aanname].
- (d) We nemen nu aan dat "1" veel groter is dan "2". Laat nu zien m.b.v. een Taylor expansie waarin ϵ_s klein is t.o.v. U , dat

$$P_s = \frac{\exp(-\epsilon_s/k_B T)}{\sum_s \exp(-\epsilon_s/k_B T)}. \quad (1.7)$$

Hoe is T gerelateerd aan Ω_1 en U ? Hangt T af van de eigenschappen of parameters van systeem "2".

10. Fluctuaties in de totale energie.

We beschouwen een afgesloten systeem dat bestaat uit twee deelsystemen met vaste volumina V_1 en V_2 , vaste deeltjes aantallen N_1 en N_2 , en vaste totale energie $E = E_1 + E_2$. De afzonderlijke energieën E_1 en E_2 van de twee deelsystemen zijn niet vast door de onderlinge thermische koppeling, zodat er energie kan stromen (in de vorm van warmte) van het ene naar het andere deelsysteem. We veronderstellen de multipliciteit van de deelsystemen, $\Omega_1(E_1, V_1, N_1)$ en $\Omega_2(E_2, V_2, N_2)$, als bekend en willen nu de kansverdeling $W(E_1)$ bestuderen dat subsysteem 1 een energie E_1 heeft. Vergelijking (2.12) geeft een

expliciete uitdrukking voor $W(E_1)$ in termen van de meest waarschijnlijke energie E_1^* van deelsysteem 1, de evenwichtstemperatuur T en de warmtecapaciteiten C_1 en C_2 van de twee deelsystemen. Bekijk de afleiding van (2.12).

- Laat expliciet zien dat uitdrukking (2.10) inderdaad de conditie is waaruit E_1^* volgt, en vervolgens dat (2.12) inderdaad volgt uit de voorgaande vergelijkingen.
- Beredeneer op basis van de piekbreedte van $W(E_1)$ dat typische fluctuaties van E_1 rondom E_1^* van de orde zijn van $k_B T \sqrt{C/k_B} \equiv \sigma_{E_1}$.
- Indien de deelsystemen beide een mono-atomair klassiek ideaal gas zijn, dan geldt $E_1^* = 3N_1 k_B T/2$ en $E_2^* = 3N_2 k_B T/2$. Bereken hieruit eerst C en vervolgens de grootte van de typische relative fluctuaties $\sigma_{E_1}/E_1^* \equiv \delta$.
- Laat, voor het geval dat $N_1 = N_2 \equiv N$, zien dat $\delta = 1/\sqrt{3N}$. Concludeer dat voor $N = 10^{24}$ de fluctuaties in de energie E_1 pas "zichtbaar" zijn indien de energie in ongeveer 12 significante cijfers bekend is.

11. Thermisch evenwicht in een twee-niveau systeem

In deze opgave bekijken we de consequenties van de fundamentele statistische aanname. Om de begrippen entropie en temperatuur te definiëren beschouwen we een systeem van N deeltjes zonder onderlinge wisselwerking. De deeltjes zijn onderscheidbaar, ze zijn bijv. gebonden aan vaste posities zoals atomen in een metaal. De deeltjes afzonderlijk kunnen zich in twee toestanden bevinden, in de laagste toestand is de energie gelijk aan nul en in de hoogste toestand gelijk aan ϵ . Hoewel dit een behoorlijke versimpeling is van de werkelijkheid blijken in de natuur toch veel systemen (magneten, glasachtige materialen, legeringen, vloeistoffen) op deze manier beschreven te kunnen worden.

- Als we uitgaan van een klein systeem van 6 deeltjes met een totale energie van $U = 3\epsilon$, hoeveel 'microtoestanden' zijn er dan bij deze energie toegestaan?
- Hoeveel microtoestanden zijn er voor N deeltjes en een totale energie $U = n\epsilon$?

Het aantal realiseerbare microtoestanden bij gegeven U en N noemen we de multipliciteit Ω . Nu we weten hoe we Ω voor dit eenvoudige systeem kunnen bepalen, beschouwen we twee van zulke systemen, A en B , met deeltjes aantallen N_A en N_B , en met energieën $U_A = n_A \epsilon$ en $U_B = n_B \epsilon$, respectievelijk. Deze twee systemen kunnen thermisch met elkaar in contact gebracht worden, d.w.z. dat ze onderling energie kunnen uitwisselen. Hierbij nemen we aan dat er geen deeltjes worden uitgewisseld. Het totale systeem $A+B$ is verder van de buitenwereld geïsoleerd, dus de totale energie $U_A + U_B \equiv U$ blijft constant.

Stel dat systeem A vier deeltjes heeft met een totale energie $U_A = \epsilon$, en systeem B heeft acht deeltjes en een totale energie $U_B = 5\epsilon$. Nadat beide systemen in thermisch contact gebracht zijn zal de totale energie $U_A + U_B = 6\epsilon$ zich gaan herverdelen over beide deelsystemen.

- Hoeveel toegestane microtoestanden Ω waren er voor de gecombineerde systemen A en B voordat beide systemen met elkaar in thermisch contact gebracht waren?
- Nadat de systemen met elkaar in contact gebracht zijn moeten we een totale energie $U = 6\epsilon$ verdelen over 12 deeltjes. Ga na dat de multipliciteit van het gecombineerde systeem $A+B$ nu geschreven kan worden als het gesommeerde product van de multipliciteiten van de individuele systemen:

$$\Omega_{\text{totaal}} = \sum_{U_A} \Omega_A(U_A) \Omega_B(U - U_A). \quad (1.8)$$

- (e) We definiëren n_A en n_B als $U_A = n_A\epsilon$ en $U_B = n_B\epsilon$. Vul nu voor het hierboven beschreven geval van $U = U_A + U_B = 6\epsilon$ de volgende tabel in,

n_A	Ω_A	n_B	Ω_B	$\Omega_A\Omega_B$

en bereken Ω_{totaal} .

- (f) Door gebruik te maken van de fundamentele statistische aanname dat elke toegestane microtoestand een even grote waarschijnlijkheid heeft kunnen we nu de kans $P(U_A)$ berekenen dat het deelsysteem A een energie $U_A = n_A\epsilon$ heeft. Beredeneer dat $P(U_A) = \Omega_A(U_A)\Omega_B(U - U_A)/\Omega_{\text{totaal}}$. Schets, op basis van de bovenstaande tabel, $P(U_A)$ als functie van U_A . Hoe groot is de gemiddelde energie van deelsysteem A? Hoe groot is de kans dat de energie van deelsysteem A na in contact gebracht te zijn met B toeneemt, afneemt en gelijk blijft?

Het is zeer instructief om te bestuderen hoe bovenstaande antwoorden veranderen als we het aantal deeltjes en de energie laten toenemen. Dit kan door het schrijven van een simpel computerprogramma, bijv. in Mathematica, waarin de uitdrukking

$$\Omega_A\Omega_B = \frac{N_A!}{(N_A - n_A)!n_A!} \frac{N_B!}{(N_B - n_B)!n_B!} \quad (1.9)$$

met $n_B = n - n_A$ voor vaste N_A , N_B , en n geplot kan worden als functie van n_A . Schrijf zo'n programma eens zelf, en plot $\Omega_A\Omega_B$ als functie $n_A \in [0, n]$ voor bijv. $N_A = 75$, $N_B = 50$, en $n = 25$. Het resultaat is dan zoals in Fig. 1.1 linksboven. Het plaatje

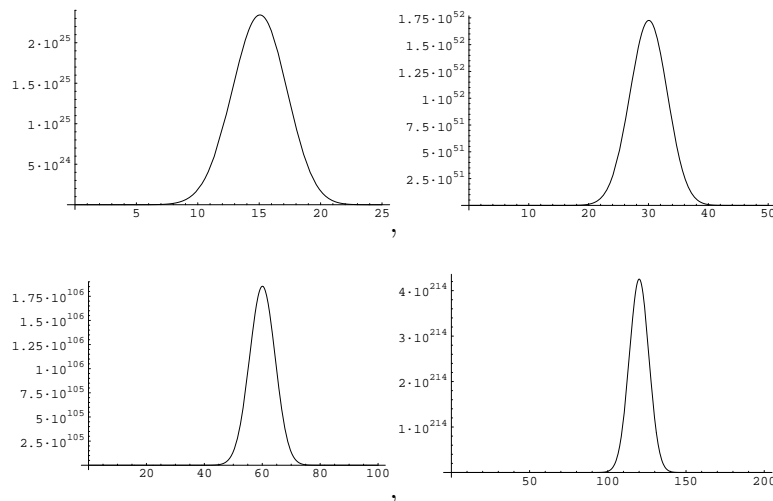


Figure 1.1: Aantal toestanden $\Omega_A\Omega_B$ van twee thermisch gekoppelde deelsystemen A en B als functie van de energie van deelsysteem A, voor vaste totale energie per deeltje, en met een toenemend aantal deeltjes van linksboven tot rechtsonder.

daarnaast is identiek, maar dan voor dubbele waarden voor N_A , N_B , en n (zodat de energie per deeltje, $\epsilon n/(N_A + N_B)$, identiek blijft). De plaatjes daaronder gelden voor nog twee verdubbelingen van de systeem grootte, zodat het laatste plaatje geldt voor $N_A = 600$, $N_B = 400$, en $n = 200$.

- (g) Bespreek kwalitatief de trend voor toenemende systeem grootte, let vooral op de positie en de waarde van het maximum, en de (relatieve) breedte van de piek. Hoe verwacht U dat de curve eruit ziet voor 10^{20} deeltjes in beide systemen. Wat betekent dit fysisch?
- (h) Voor grote waarden van N_A en N_B is het maximum van $\Omega_A \Omega_B$ als functie van n_A (en dus van U_A) een goede benadering voor Ω_{totaal} , en is de locatie van het maximum bij $U_A = U_A^*$ niet alleen de gemiddelde energie van systeem A maar zelfs dé energie. Laat zien dat een maximum in $\Omega_A \Omega_B$ impliceert dat

$$\left. \frac{\partial \ln \Omega_A(N_A, U_A)}{\partial U_A} \right|_{U_A^*} = \left. \frac{\partial \ln \Omega_B(N_B, U_B)}{\partial U_B} \right|_{U_B^*}. \quad (1.10)$$

Concludeer nu dat er blijkbaar een grootheid is die dezelfde waarde aanneemt in twee deelsystemen in thermisch evenwicht.

11.^{bis} Spontane magnetisatie met twee spins

We beschouwen twee spins $s_1 = \pm 1$ en $s_2 = \pm 1$ die beiden dan wel up (+1) of down (-1) kunnen staan. De temperatuur is T , de totale magnetisatie is $M = s_1 + s_2$, en de energie wordt gegeven door $E = -mB(s_1 + s_2)$ —dit is het geval als de spins (met magneetmoment ter grootte m) in een extern B-veld staan maar *niet* met elkaar wisselwerken.

- (a) Geef de waarschijnlijkheid en de magnetisatie van alle microtoestanden, en bepaal hieruit de kansverdeling $W(M)$ voor de magnetisatie. Schets het histogram $W(M)$ als functie van M voor $k_B T / mB \ll 1$, $\simeq 1$, en $\gg 1$.
- (b) Bereken $\langle M \rangle$ als functie van $k_B T / mB$.

We veronderstellen nu dat er *geen* extern magneetveld is maar dat de twee spins *wel* met elkaar wisselwerken, en wel zodanig dat de energie gegeven wordt door een ferromagnetische koppeling $-J s_1 s_2$ met $J > 0$ de koppelings parameter. Er geldt nog steeds dat $M = s_1 + s_2$.

- (c) Geef wederom de waarschijnlijkheid en de magnetisatie van alle microtoestanden, en bepaal hieruit de kansverdeling $P(M)$ voor de magnetisatie. Schets het histogram als functie van M voor $k_B T / J \ll 1$, $\simeq 1$, en $\gg 1$.
- (d) Bereken de temperatuur waarvoor $P(+2) = P(0) = P(-2)$.
- (e) Bereken $\langle M \rangle$ als functie van $k_B T / J$. Is dit verrassend in het licht van onderdeel (d) en $P(M)$ in (c) bij lage temperatuur?

De spontane magnetisatie (zonder extern B-veld) bij lage temperatuur is een voorbeeld van spontane symmetrie breking: de kans op up of down is gelijk (dus gemiddeld nul) maar een gegeven systeem zal 'kiezen' voor een van de twee mogelijkheden.

12. De Maxwell-Boltzmann verdeling

De kans $P(\mathbf{p})d\mathbf{p}$ dat een gegeven molecuul (met massa m) van een klassiek ideaal gas (van temperatuur T) een impuls heeft in een (klein) "impuls-gebiedje" $d\mathbf{p}$ rond de waarde \mathbf{p} wordt gegeven door

$$P(\mathbf{p})d\mathbf{p} = \frac{\exp[-\mathbf{p}^2 / (2mk_B T)]}{(2\pi mk_B T)^{3/2}} d\mathbf{p}.$$

- (a) Hoe is $P(\mathbf{p})$ genormeerd?
- (b) De kans dat een gegeven molecuul een snelheid heeft tussen v_x en $v_x + dv_x$, \dots , v_z en $v_z + dv_z$ is gegeven door $f(\mathbf{v})d\mathbf{v}$, met $d\mathbf{v} = dv_x dv_y dv_z$. Bepaal $f(\mathbf{v})$.

- (c) De kans dat een deeltje een snelheid heeft tussen v en $v + dv$, met $v \equiv |\mathbf{v}|$, is gegeven door $g(v)dv$. Bepaal $g(v)$.
- (d) De kans dat een deeltje een kinetische energie heeft tussen E en $E + dE$ is gegeven door $W(E)dE$. Bereken $W(E)$.
- (e) Bereken de gemiddelde snelheid $\langle v \rangle$ (dus niet $\langle \mathbf{v} \rangle$), en de gemiddelde kinetische energie $\langle E \rangle$ per deeltje. Laat zien dat $\langle E \rangle > \frac{m}{2} \langle v \rangle^2$.
- (f) Bepaal de meest waarschijnlijke waarde van v en E , en noem deze, respectievelijk, v^* en E^* . Laat zien dat $E^* < \frac{m}{2} (v^*)^2$.
- (g) Bereken de kans dat een deeltje een snelheid heeft zodanig dat $(v_x^2 + v_y^2) > \langle v_x^2 + v_y^2 \rangle$.
- (h) Bereken of schat v^* voor H_2 en O_2 bij kamertemperatuur. Gebruik eventueel dat $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$, en dat de molecuul massa's gegeven zijn door $m_{\text{H}_2} \simeq 2u$ en $m_{\text{O}_2} \simeq 32u$, met de atomaire massa eenheid $u = 1.66 \cdot 10^{-27} \text{kg}$.

13. De Boltzmann verdeling

Indien een macrotoestand gespecificeerd wordt door de temperatuur T , het volume V , en het aantal deeltjes N , dan is de waarschijnlijkheid P_s om het systeem in een microtoestand s met energie ϵ_s te vinden gegeven door de Boltzmann verdeling

$$P_s = \frac{\exp[-\epsilon_s/k_B T]}{Z}, \quad (1.11)$$

met $Z = \sum_s \exp[-\epsilon_s/k_B T]$ de toestandssom waarbij gesommeerd wordt over *alle* microtoestanden die mogelijk zijn bij gegeven N en V , m.a.w. $Z = Z(N, V, T)$.

- (a) Hoe is de verdeling P_s genormeerd?
- (b) Het ensemble gemiddelde (of het thermische gemiddelde) van een grootte X , die in toestand s de waarde X_s aanneemt, wordt gegeven door

$$\langle X \rangle = \sum_s X_s P_s. \quad (1.12)$$

Laat zien dat de gemiddelde energie $U = \langle \epsilon_s \rangle$ gegeven wordt door

$$U = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z(N, V, T)}{\partial T}. \quad (1.13)$$

Let wel, hier is U de energie van het systeem, en *niet* de som van de energie van het systeem en die van het warmtebad.

- (c) De warmtecapaciteit bij constant volume is gedefinieerd als $C_V = (\partial U / \partial T)$. Laat zien dat

$$C_V = \frac{\langle \epsilon_s^2 \rangle - \langle \epsilon_s \rangle^2}{k_B T^2}. \quad (1.14)$$

Beargumenteer dat $C_V \geq 0$.

- (d) Bereken Z en vervolgens U en C_V voor een enkel deeltje ($N = 1$) dat ofwel in de grondtoestand kan zitten (met energie nul), ofwel in een aangeslagen toestand (met energie ϵ). Het deeltje zit vast (dus het volume V speelt hier geen rol), en is in evenwicht met een bad op temperatuur T .
- (e) Stel dat we de grondtoestand een energie ϵ_0 hadden toegekend, en de aangeslagen toestand een energie $\epsilon_0 + \epsilon$, hoe zouden Z , U , en C_V dan veranderen?

14. Barometrische hoogteformule

Beschouw een (infinitesimaal dunne) horizontale schijf lucht met dikte dz ter hoogte z in de aardse atmosfeer. In hydrostatisch evenwicht moet het gewicht van de schijf gecompenseerd worden door een netto omhoog gerichte kracht. Dit betekent dat de luchtdruk onder de schijf groter moet zijn dan erboven.

- Bereken uit deze voorwaarde de drukgradiënt dP/dz in termen van de deeltjesdichtheid $\rho(z)$ van de lucht ter hoogte z , de massa m van een luchtmolecuul, en de valversnelling g .
- Laat zien dat met behulp van de ideale gaswet deze vergelijking omgezet kan worden in de differentiaalvergelijking

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{mg}{k_B T(z)} P, \quad (1.15)$$

met $T(z)$ de temperatuur ter hoogte z en k_B de constante van Boltzmann.

- Bereken de druk $P(z)$ als functie van de hoogte z in het geval de atmosfeer overal dezelfde temperatuur T heeft. Neem de druk op hoogte $z = 0$ gelijk aan P_0 . Geef nu ook een uitdrukking voor de zgn. barometrische hoogteverdeling $\rho(z)$ die volgt uit $P(z)$.
- De werkelijke temperatuurverandering met de hoogte in de atmosfeer wordt redelijk weergegeven door de lineaire relatie $T(z) = T_0 - \alpha z$ met T_0 de grondtemperatuur en $\alpha \approx 0.006$ K/m. Laat zien dat de druk als functie van de hoogte nu gegeven wordt door

$$\ln(P/P_0) = \frac{mg}{k_B \alpha} \ln\left(\frac{T_0 - \alpha z}{T_0}\right). \quad (1.16)$$

Is de limiet $\alpha \rightarrow 0$ in overeenstemming met uw antwoord bij c?

- Bereken voor beide temperatuurverdelingen de druk op de top van de Mount Everest (8840 m). Neem $T_0 = 300$ K, $P_0 = 10^5$ N/m².

15. Kinetisch model van een ideaal gas.

Beschouw een afgesloten kubisch volume $V = L^3$ met daarin N niet-wisselwerkende lineair bewegende puntdeeltjes (massa m) die elastisch botsen met de wanden van het volume. De deeltjes zijn homogeen verdeeld over het volume. De kansverdeling dat een deeltje een snelheidscomponent v_x in de x -richting heeft noemen we $f(v_x)$, dus de normering is $\int_{-\infty}^{\infty} dv_x f(v_x) = 1$. We beschouwen nu de naar buiten gerichte kracht F_x die het gas uitoefent op een wand (met oppervlakte $A = L^2$), hieruit volgt aan het eind van deze opgave de druk van het gas $p = F_x/A$.

- Beredeneer dat de x -impulsoverdracht gedurende 1 botsing van een deeltje met een x -snelheid v_x met de wand gegeven wordt door $\Delta p_x^{(1)} = 2mv_x$.
- Beschouw een klein tijdsinterval Δt , kort genoeg zodat geen enkel deeltje op en neer kan reizen om twee maal met dezelfde wand te kunnen botsen gedurende Δt . Laat zien dat het aantal botsingen van deeltjes met een snelheid tussen v_x en $v_x + dv_x$, gedurende Δt , dan gegeven wordt door $\mathcal{N}(v_x)dv_x \equiv N f(v_x)dv_x \times (Av_x \Delta t)/V$, voor $v_x > 0$.
- De totale x -impulsoverdracht op de wand gedurende Δt is dus de som van alle mogelijke waarden van v_x , dus $\Delta P_x = \int_0^{\infty} dv_x \mathcal{N}(v_x) \Delta p_x^{(1)}$. Laat hieruit zien dat $\Delta P_x = (\Delta t) N A m \langle v_x^2 \rangle / V$, met $\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dv_x f(v_x) v_x^2$ de gemiddelde kwadratische x -snelheid van de deeltjes.

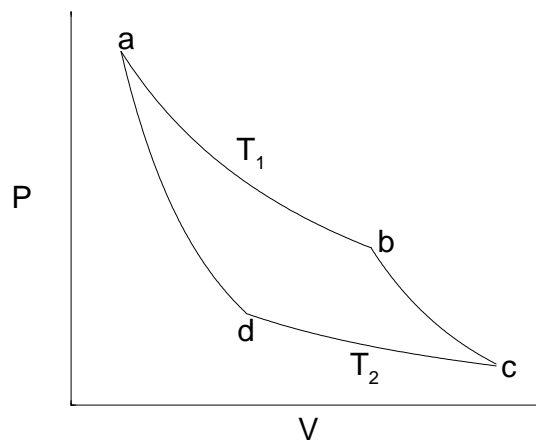
- (d) Gebruik een symmetrie argument om te laten zien dat $\langle v_x^2 \rangle = (1/3)\langle \mathbf{v}^2 \rangle$, met $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ de snelheidsvector.
- (e) Uit de bewegingsvergelijkingen van Newton volgt dat $F_x = \Delta P_x / \Delta t$. Bereken hieruit dat de druk van het gas gegeven wordt door $p = (1/3)(N/V)m\langle \mathbf{v}^2 \rangle$.
- (f) Uit experimenten die teruggaan tot Boyle en Gay-Lussac blijkt empirisch dat $pV = Nk_B T$, met $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$ de constante van Boltzmann, en T de absolute temperatuur (dus gemeten in Kelvin). Laat nu zien dat T gerelateerd is aan de gemiddelde kinetische energie van een gas-deeltje door

$$\frac{3}{2}k_B T = \langle E_{kin} \rangle, \quad (1.17)$$

en dat de energie van het gas dus kan worden geschreven als $U = 3Nk_B T/2$, onafhankelijk van het volume.

16. De Carnot cyclus

We beschouwen een mono-atomair ideaal gas met N deeltjes dat we de zgn. Carnot cyclus $a - b - c - d - a$ laten doorlopen, zoals schematisch aangegeven in het onderstaande PV -diagram.



De processen $a - b$ and $c - d$ zijn isotherm, en $b - c$ en $d - a$ adiabatisch, en de hele cyclus is reversibel. Het volume in toestand a etc. wordt aangegeven met V_a , etc.

- (a) Bereken eerst de hoeveelheid warmte Q_1 die aan het reservoir op temperatuur T_1 onttrokken wordt tijdens de expansie $a - b$, en vervolgens de hoeveelheid warmte Q_2 die in het reservoir op temperatuur T_2 gedumpt wordt tijdens de compressie $c - d$.
- (b) Laat eerst zien dat $T_1 V_b^{2/3} = T_2 V_c^{2/3}$ en $T_1 V_a^{2/3} = T_2 V_d^{2/3}$, en vervolgens dat $V_b/V_a = V_c/V_d$.
- (c) Combineer uw resultaten en laat zien dat $Q_1/T_1 = Q_2/T_2$.

17. Drie maal een gas expansie.

Beschouw een mono-atomair klassiek ideaal gas van N atomen in een initiële volume V_0 bij een initiële temperatuur T_0 . Het gas wordt vervolgens langzaam geëxpandeerd naar een eind volume $V_1 = 7V_0$. Bereken de temperatuur T_1 , de druk P_1 , de arbeid w verricht door het gas, en de hoeveelheid toegevoerde warmte q , voor het geval dat de expansie

- (a) plaatsvindt bij constante temperatuur,

- (b) plaatsvindt bij constante druk,
- (c) adiabatisch plaatsvindt.

Vergelijk en bediscussieer de drie resultaten.

18. Warmtecapaciteit bij constante druk en constant volume.

De warmtecapaciteit bij constant volume en constante druk zijn gedefinieerd in Eq. (2.6) en (2.7) van het boek Blundell & Blundell.

- (a) Laat zien dat

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1.18)$$

en dat

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1.19)$$

- (b) Bereken $C_p - C_v$ voor een ideaal gas.

19. Exacte en imperfecte differentiaal

Beschouw een differentiaal van het type $F_1(x, y)dx + F_2(x, y)dy$. Het is van belang om te weten of de integraal

$$I \equiv \int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} (F_1(x, y)dx + F_2(x, y)dy) \quad (1.20)$$

alleen afhangt van het begin- en eindpunt (x_1, y_1) en (x_2, y_2) van het integratiepad, of van het hele integratiepad. In het eerste geval spreken van een exacte differentiaal, anders van een niet-exacte of imperfecte differentiaal.

- (a) Laat zien dat de differentiaal exact is voor het geval dat $F_1(x, y) = \partial f(x, y)/\partial x$ en $F_2(x, y) = \partial f(x, y)/\partial y$, met $f(x, y)$ een differentieerbare functie. [Hint: schrijf $(F_1, F_2) \equiv \mathbf{F} = \nabla f$ als vector, met $\nabla = (\partial/\partial x, \partial/\partial y)$ de gradient operator.]
- (b) Beredeneer dat voor een exacte differentiaal geldt dat de kring-integraal $\oint (F_1(x, y)dx + F_2(x, y)dy) = 0$, en hieruit dat $\partial F_1/\partial y = \partial F_2/\partial x$. [Hint: gebruik de stelling van Stokes.]
- (c) Overtuig uzelf dat de exacte differentiaal dus van de vorm is

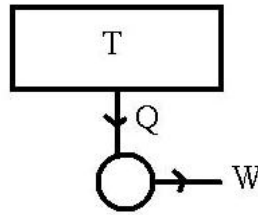
$$df = (\partial f/\partial x) dx + (\partial f/\partial y) dy \quad (1.21)$$

met $\partial^2 f/dx dy = \partial^2 f/dy dx$. Deze vorm is van groot belang in de thermische fysica, aangezien vele "toestandsfuncties" exacte differentiaal hebben, bijv. de druk als functie van dichtheid en temperatuur, of de multipliciteit als functie van de energie en het aantal deeltjes. Zie ook appendix C.7 van het boek van Blundell. Echter, niet alle differentiaal in de thermische fysica zijn exact, bijv. de hoeveel toegevoerde warmte of de hoeveelheid geleverde arbeid hangen *wel* af van het gevolgde pad, dus bijv. eerst verwarmen en dan comprimeren vereist een andere hoeveelheid arbeid en warmte dan eerst comprimeren en dan verwarmen.

20. De Tweede Hoofdwet

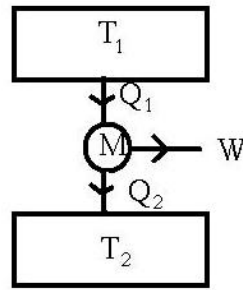
Stelling: "Het is onmogelijk om een machine te bouwen die een hoeveelheid warmte uit een warmtebad bij een bepaalde temperatuur omzet in arbeid, zonder enige overige verandering in de machine of zijn de omgeving". In deze opgave laten we zien dat deze stelling impliceert dat er een toestandsfunctie S moet zijn (die we entropie noemen), zonder gebruik te hoeven maken van enige microscopische informatie (bijv. dat materie uit veel atomen bestaat en dus in vele microstoestanden kan zitten).

- (a) De onderstaande figuur representeert een warmtebad op temperatuur T , waaruit een (volgens de stelling onmogelijke) machine een hoeveelheid warmte Q haalt, daarmee een hoeveelheid arbeid W verricht, waarna machine en omgeving weer terugkeren in hun "beginstand" (zodat het proces zich zou kunnen herhalen).



Beargumenteer dat de entropie van de machine en zijn omgeving niet verandert tijdens dit proces, en dat de entropie van het warmtebad afneemt. Met hoeveel? Is de stelling een versie van de Tweede Hoofdwet?

- (b) Hoewel het dus niet mogelijk is om alle warmte uit een bad om te zetten in arbeid, is het wel mogelijk om een gedeelte om te zetten.

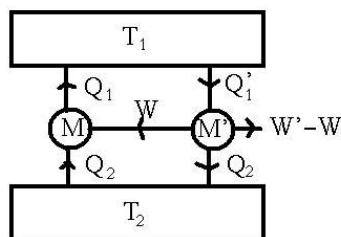


Beschouw hiertoe de bovenstaande machine M , die een hoeveelheid warmte Q_1 opneemt uit een heet warmtebad (een "boiler") op temperatuur T_1 , en hiermee enerzijds een hoeveelheid arbeid W verricht en anderzijds een hoeveelheid warmte Q_2 deponert in een koud warmtebad (een "condenser") op temperatuur T_2 .

Aan welke relatie voldoen Q_1 , Q_2 en W volgens de Eerste Hoofdwet?

We nemen nu aan dat machine M *reversibel* is, d.w.z. dat de machine kan "terugdraaien" (de machine levert dan uiteraard geen arbeid maar vereist een hoeveelheid arbeid W uit de omgeving als input, en de machine neemt een hoeveelheid warmte Q_2 op uit het koude bad en dumpst Q_1 in het warme bad) [Denk aan een koelkast]. We beschouwen nu een andere machine, M' , niet noodzakelijk reversibel, die ook opereert tussen de warmtebaden met temperaturen T_1 en T_2 . Deze machine neemt een hoeveelheid warmte Q'_1 op uit het warme bad, levert daarmee een hoeveelheid arbeid W' , en is zo geconstrueerd (of geschaald) dat precies de hoeveelheid warmte Q_2 (dus niet Q'_2) gedumpt wordt in het koude bad. Zoals aangegeven in de onderstaande schets, wordt de arbeid W' gedeeltelijk gebruikt om machine M terug te draaien, en de rest $W' - W$ zou voor andere doelen gebruikt kunnen worden.

- (c) Laat nu zien dat de stelling, toegepast op de gecombineerde machine $M + M'$, verbiedt dat $W' - W > 0$; hieruit volgt dus dat $W' \leq W$. Ga na dat dit impliceert dat geen enkele machine efficiënter kan zijn dan een reversibele machine!!! [Definieer efficiëntie als geleverde arbeid per hoeveelheid ingenomen warmte uit de boiler.]



- (d) Stel nu dat M' ook een reversibele machine is. Laat zien dat dan $W = W'$. De briljante conclusie van Carnot is nu dat elke reversibele machine, ongeacht het ontwerp, dezelfde hoeveelheid arbeid levert per ingenomen hoeveelheid warmte, bij vaste T_1 en T_2 . De functie $W(Q_1, T_1, T_2)$ is derhalve een eigenschap van de natuur, en *niet* van de machine!
- (e) Aangezien elke reversibele machine dezelfde hoeveelheid arbeid $W(Q_1, T_1, T_2)$ oplevert, kan deze berekend worden door een hele eenvoudige machine te beschouwen, bijv. de Carnot cyclus van een klassiek mono-atomair ideaal gas zoals bestudeerd in opgave 16. U hebt daar onder (c) zelf uitgerekend dat $Q_1/T_1 = Q_2/T_2$. Combineer dit met uw antwoord bij onderdeel (b) en bereken de universele maximale hoeveelheid arbeid $W(Q_1, T_1, T_2)$.
- (f) Beschouw nu een infinitesimale reversibele verandering in de toestand van een hoeveelheid materie, door toedoen van een hoeveelheid verrichte arbeid dW en/of een opgenomen hoeveelheid warmte dQ . We weten al dat $dE = dQ - dW$ *niet* afhangt van de gekozen weg van begin naar eind toestand, maar dQ en dW *wel*. Waarom was dit ook weer zo? Beschouw nu de grootheid

$$\int_b^e \frac{dQ}{T} \quad (1.22)$$

over een reversibel pad van een of andere begintoestand b tot een of andere eindtoestand e . De vraag is nu of deze integraal afhangt van het gekozen pad. Het antwoord hierop is *nee*. Beredeneer dit op grond van het feit dat elk reversibele cyclus opgebouwd kan worden uit een groot aantal kleine Carnot cycli, zodat voor elk reversibel kring proces volgt dat $\oint dQ/T = 0$. Er volgt nu dat $dS = dQ/T$ een totale differentiaal is, en dus dat S een toestandfunctie is (die dus onafhankelijk is van hoe die toestand tot stand gekomen is). De *betekenis* van S vereist een microscopische theorie (zoals statistische mechanica), maar het *bestaan* van een toestandfunctie S volgt uit puur macroscopische (thermodynamische) beschouwingen zoals u in deze opgave hebt gevonden.

21. Een realistische machine?

In een stationair kringproces wordt 500 kW warmte onttrokken aan een warmtereservoir van 1000 °C. De restwarmte van het proces wordt afgegeven aan een reservoir van 100 °C, en de geleverde arbeid is 180 kW. Bepaal of dit proces reversibel, irreversibel, dan wel onmogelijk is.

22. Een afkoelende boiler

Beschouw een warmte machine die opereert tussen een groot blok heet metaal als boiler en de oceaan als condenser. De begin temperatuur van de boiler is T_i , de warmte capaciteit van het blok metaal is C , onafhankelijk van de temperatuur. De oceaan blijft

op temperatuur $T_0 < T_i$. Bereken de maximale hoeveelheid arbeid die deze machine kan leveren.

23. Een Carnot en Stirling cyclus van een op- en ontladende condensator

Tot nu toe hebben we steeds ‘19e eeuwse aandoende’ warmtemachines bekeken die via een cyclisch proces warmte uit een warm bad omzetten in mechanische arbeid $\oint pdV$. Hier bekijken we een veel modernere variant (zie bijv. *Energy and Environmental Science*, 2015, DOI: 10.1039/C5EE01192B): een condensator waarmee restwarmte (van bijv. koelwater van een Google centrale) kan worden omgezet in elektrische energie door deze op te laden bij kamertemperatuur T_1 en weer te ontladen tijdens onderdompeling in warm water bij temperatuur $T_2 > T_1$. Hiertoe roepen we in herinnering dat een condensator bestaat uit twee elektroden met lading $\pm Q$ en een potentiaalverschil Ψ , en dat de capaciteit gegeven wordt door $C = Q/\Psi$. Hoewel C dus niet van de lading $Q > 0$ en de potentiaal $\Psi > 0$ afhangt, kan deze wel van de temperatuur T afhangen; in het eenvoudige geval dat we hier bekijken nemen we aan dat $C = 1/(bT)$ met $b > 0$ een constante, dus $\Psi = bQT$. Tevens nemen we aan dat de warmtecapaciteit C_v van de condensator constant is (dus onafhankelijk van Q en T), zodat de interne energie voldoet aan $U = C_v T$. Ook geldt (natuurlijk) de Eerste Hoofdwet $dU = \Psi dQ + T dS$ met de elektrische energie verandering ΨdQ en de toegevoerde warmte $T dS$. Het volume van de condensator is constant, er vindt dus geen mechanische arbeid plaats. We beschouwen eerst een Carnot-achtig cyclisch proces ABCDA met twee isotherme stappen (AB en CD) en twee adiabatistische stappen (BC en DA).

- Laat zien dat de isotherme oplading AB bij temperatuur T_1 van een beginlading Q_A naar een eindlading $Q_B > Q_A$ gepaard gaat met een entropieverandering $\Delta S = (-b/2)(Q_B^2 - Q_A^2)$. Bereken de toegevoerde warmte q_{AB} . Stroomt er dus warmte naar of uit de condensator?
- Laat zien dat de adiabatistische oplading BC vanaf beginlading Q_B en begintemperatuur T_1 naar eindlading $Q_C > Q_B$ een eindtemperatuur $T_2 = T_1 \exp[b(Q_C^2 - Q_B^2)/2C_v]$ geeft. Bereken de toegevoerde warmte q_{BC} .
- Laat zien dat een isotherme ontlading CD bij temperatuur T_2 van beginlading Q_C naar eindlading $Q_D < Q_C$ gepaard gaat met een entropieverandering $\Delta S = (-b/2)(Q_D^2 - Q_C^2)$. Bereken de toegevoerde warmte q_{CD} .
- Laat zien dat een adiabatistische ontlading DA vanaf beginlading Q_D en begintemperatuur T_2 naar eindlading Q_A een eindtemperatuur $T_1 = T_2 \exp[b(Q_A^2 - Q_D^2)/2C_v]$ geeft. Bereken de toegevoerde warmte q_{DA} .
- Laat zien dat $Q_B^2 - Q_A^2 = Q_C^2 - Q_D^2$, schets de cyclus in zowel het (Q, Ψ) als het (S, T) vlak, en bereken dat de netto toegevoerde warmte tijdens deze cyclus gelijk is aan $q = (b/2)(Q_B^2 - Q_A^2)(T_2 - T_1)$.
- Beargumenteer op basis van $\oint dU = 0$ en $\oint T dS = q$ dat de door de condensator geleverde arbeid $w \equiv -\oint \Psi dQ$ per cyclus gelijk is aan $w = q$, en dat het rendement w/q_{CD} gelijk is aan de Carnot efficiëntie $1 - T_1/T_2$.
- In (b) hebt u uitgerekend dat de adiabatistische oplading BC een temperatuurstijging veroorzaakt: $T_2 > T_1$. Nu leidt een hogere temperatuur tot meer “bewegingsenergie” (molekulen bewegen sneller in toestand C dan in B) en kunnen in C dus ogenschijnlijk meer “kinetische” microtoestanden bezetten. Toch blijft de entropie gedurende een adiabatistisch proces per definitie constant. Geef een kwalitatieve fysische/moleculaire reden waardoor de totale entropie van een hooggeladen warme condensator toch gelijk kan zijn aan die van een laaggeladen koude condensator. Bedenk hierbij dat het materiaal tussen de twee elektroden polariseerbaar of zelfs geleidend is.

Hoewel bovenstaande Carnot-achtige cyclus de meest efficiënte omzetting van warmte tot electriciteit realiseert, is de adiabatistische stap niet erg praktisch -met name omdat C_v vaak groot is waardoor voor bijv. $T_1 = 15^\circ\text{C}$ en $T_2 = 50^\circ\text{C}$ de lading Q_C (en daarmee de potentiaal Ψ_C) onpraktisch groot worden (denk aan dielectrische doorslag en chemische reacties aan de elektroden). Als alternatief wordt daarom ook wel een Stirling-achtige cyclus ABC'D'A gebruikt, met AB op temperatuur T_1 zoals hierboven, en C'D' een isotherme ontlading op T_2 van $Q_{C'} \equiv Q_B$ naar $Q_{D'} \equiv Q_A$. De temperatuursverandering stappen BC' en D'A vinden dus plaats bij vaste lading Q_B en Q_A , respectievelijk.

- (h) Schets de cyclus ABC'D'A in het (Q, Ψ) vlak.
- (i) Laat zien dat de toegevoerde warmte $q_{BC'} = C_v(T_2 - T_1)$ en $q_{D'A} = -q_{BC'}$.
- (j) Gebruik reeds behaalde resultaten om te laten zien dat de geleverde arbeid per Stirling cyclus gelijk is aan die van de Carnot cyclus. Waarom is de efficiëntie toch kleiner?
- (k) Facultatief: Laat zien dat de Helmholtz vrije energie $U - TS \equiv F(Q, T)$ met differentiaal $dF = \Psi dQ - SdT$ geschreven kan worden als $F(Q, T) = (b/2)TQ^2 - C_v T \ln(T/T^*)$ met T^* een onbepaalde (integratie) constante, en controleer dat deze compacte uitdrukking de set van relaties $\Psi(Q, T) = bQT$, $U(Q, T) = C_v T$, en $S(Q, T) = -(b/2)Q^2 + C_v[-1 + \ln(T/T^*)]$ genereert.

24. Legendre transformaties

De fundamentele relatie $E(S, V, N)$ voor de energie van een systeem van N deeltjes in een volume V met entropie S , bevat dan wel alle thermodynamische informatie over dit systeem, maar de onafhankelijke variabelen S , V , en N zijn niet altijd handig of experimenteel te regelen. In het geval dat T (de temperatuur), V en N gewenst zijn, maar niet S , dan kan de fundamentele relatie getransformeerd worden naar deze variabelen, *zonder verlies van informatie*, m.b.v de Legendre transformatie naar de Helmholtz vrije energie $F = E - ST$.

- (a) Gebruik de Eerste Hoofdwet om te laten zien dat $dF = -SdT - pdV + \mu dN$.
- (b) Het is goed om je te realiseren dat we met de uitdrukking $F = E - ST$ eigenlijk bedoelen dat $F(N, V, T) = E(S(T, V, N), V, N) - TS(T, V, N)$, met $S(T, V, N)$ de inverse van $T = T(S, V, N) = (\partial E / \partial S)_{N, V}$. Ga na dat u dit ook (impliciet) bedoeld heeft in (a).
- (c) Laat zien dat

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

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, V} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}.$$

- (d) We wensen het systeem nu te beschrijven met T , p , en N als onafhankelijke variabelen. Geef de bijbehorende Legendre transformatie van $F(N, V, T)$, en noem het resultaat $G(N, p, T)$, de zgn. Gibbs vrije energie.
- (e) Geef de totale differentiaal dG van G . Hoe zijn μ , V , en S gerelateerd aan G ?
- (f) De Gibbs vrije energie is een extensieve grootte, en kan dus geschreven worden als $G(N, p, T) = Ng(p, T)$. Geef de relatie tussen g en μ .
- (g) Laat zien $dG = Nd\mu + \mu dN$, en combineer dit met uw resultaat voor dG in onderdeel (e) om de zgn. Gibbs-Duhem vergelijking

$$Nd\mu = -SdT + Vdp \tag{1.23}$$

af te leiden.

- (h) Gebruik de Gibbs-Duhem vergelijking om te laten zien dat $\rho = (\partial p / \partial \mu)_T$, met $\rho = N/V$ de dichtheid.

25. Maxwell relaties

De fundamentele relatie voor een systeem van N identieke deeltjes in een volume V met entropie S , $E = E(S, V, N)$ kan gecombineerd worden met de Eerste Hoofdwet, $dE = TdS - pdV + \mu dN$, om een aantal zgn. Maxwell relaties af te leiden.

- (a) Laat zien dat $T = (\partial E / \partial S)_{V, N}$, $p = -(\partial E / \partial V)_{S, N}$, en $\mu = (\partial E / \partial N)_{S, V}$.
 (b) Neem aan dat $E(S, V, N)$ voldoende glad is, en laat zien dat

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{N, S} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{N, V} \quad (1.24)$$

Dit is een voorbeeld van een Maxwell relatie.

- (c) Construeer nog twee Maxwell relaties uit $E(S, V, N)$.
 (d) Construeer drie Maxwell relaties uit $F(N, V, T)$.

26. Extensiviteit en de Euler en Gibbs-Duhem vergelijking

Temperatuur, druk en chemische potentiaal zijn *intensieve* grootheden (d.w.z. ze veranderen niet bij een opschaling van een systeem), daarentegen zijn de energie, entropie, volume, en aantal deeltjes *extensieve* grootheden (d.w.z. ze schalen linear met de systeem grootte). Mathematisch kan de extensiviteit als volgt worden uitgedrukt: de fundamentele vergelijking moet voldoen aan $E(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda E(S, V, N)$ voor elke schaal factor $\lambda > 0$.

- (a) Aan een bad met 100 liter water van 40 °C wordt 10 liter water toegevoegd van 40 °C (de druk blijft 1 atmosfeer). Met welke factor verandert de temperatuur van het water? En de chemische potentiaal? En de entropie en de energie en het aantal deeltjes van/in het waterbad?
 (b) Differentieer de bovenstaande relatie naar λ , en gebruik de Eerste Hoofdwet $dE = TdS - pdV + \mu dN$ en de intensiviteit van T , p en μ om te laten zien dat

$$E(S, V, N) = TS - pV + \mu N. \quad (1.25)$$

Dit is een Euler vorm van de fundamentele relatie.

- (c) Geef de Euler vorm van de Helmholtz vrije energie $F(N, V, T)$, de Gibbs vrije energie $G(N, p, T)$, en de "grand potential" $\Phi_G(\mu, V, T)$.
 (d) Waarom zijn (μ, p, T) zinloos en onmogelijk als onafhankelijke set thermodynamische variabelen?
 (e) Bereken dE met behulp van onderdeel (b), en laat zien dat $d\mu = -sdT + vdp$, met $s = S/N$ de entropie per deeltje en $v = V/N$ het volume per deeltje. Dit is de Gibbs-Duhem vergelijking (die dus laat zien dat μ , p , en T niet onafhankelijk zijn, zie (d)).

27. Entropie van een legering

Beschouw een kristal bestaande uit N_A atomen van element A en N_B atomen van element B (bijv. een koper-nikkel legering). De deeltjes zijn willekeurig verdeeld over de roosterposities, en de temperatuur is zo laag dat de trillingen van de deeltjes om hun roosterposities verwaarloosd kunnen worden. Het kristal bevat geen lege plekken (geen vacatures) noch andere defecten.

- (a) Bereken de multipliciteit $\Omega(N_A, N_B)$ van dit kristal.
- (b) Hoe is de entropie S gerelateerd aan Ω ?
- (c) Gebruik de Stirling benadering, en laat zien dat S geschreven kan worden in de vorm

$$S(N, x) = -Nk_B(x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)),$$

met $N = N_A + N_B$ het totaal aantal deeltjes en $x = N_A/N$ de compositie van de legering. Welke waarden van x zijn mogelijk?

- (d) Geef aan welke van de variabelen (N_A, N_B, N, x) intensief dan wel extensief zijn. Is S extensief, d.w.z. schaalt S met de systeem-grootte?
- (e) Schets S/N als functie van x . Waar zit het maximum, en hoe groot is het maximum? En voor welke compositie(s) geldt dat $S = 0$?

28. Defecten in een kristal

In een kristal zitten de atomen op een regelmatig rooster maar kunnen ook van hun plaats komen en migreren naar het oppervlak. Elke keer dat dit gebeurt ontstaat er een lege plaats die ook wel defect of vacature genoemd wordt. De toestand waarbij een atoom zich verplaatst heeft en een vacature gevormd heeft, heeft een hogere energie dan de toestand zonder vacature. Het energieverval tussen deze twee toestanden noemen we ϵ .

Het doel van de opgave is te berekenen hoeveel van deze defecten er zijn als functie van de temperatuur. De trillingen van de atomen laten we buiten beschouwing.



Veronderstel dat er n van deze defecten of vacatures aanwezig zijn zodat de totale energie U gelijk is aan $U = n\epsilon$. Een toestand van het systeem kunnen we weergeven door de posities van de vacatures in het kristal te nummeren, b.v. $(3,15,47,135,\dots)$ zou een toestand kunnen zijn. Om de entropie van het systeem te kunnen uitrekenen moeten we weten hoeveel van deze toestanden bij de gegeven energie U mogelijk zijn. Er zijn N atomen in het rooster en n vacatures die we moeten verdelen over $N + n$ posities.

- (a) Bereken voor de gegeven energie U het aantal toegestane toestanden (de multipliciteit).
- (b) Bereken de entropie en leid hieruit een verband af tussen de temperatuur en de energie (of het aantal vacatures). Maak gebruik van de Stirling benadering.
- (c) Bereken de soortelijke warmte bij constant volume als functie van de temperatuur. Schets deze temperatuurafhankelijkheid. Geef aan hoe het temperatuurgedrag is bij zeer hoge en bij zeer lage temperaturen.

29. Volume en oppervlak.

We beschouwen een kubisch kristal van $N \equiv n \times n \times n$ deeltjes op vaste roosterpunten, zonder gaten of defecten.

- De roosterafstand tussen twee atomen is vaak van de orde van 0.2 nm. Bereken n voor een kubisch kristalletje met een ribbe van 2 cm.
- Bereken voor $N \gg 1$ de verhouding van het aantal deeltjes aan het oppervlak en het totaal aantal deeltjes in het kristal.
- De energie van een kristal kan (soms) worden geschreven als $U = uV + \gamma A$ met V het volume en A het oppervlak, u de energiedichtheid en γ de oppervlaktespanning. Welke term is dominant voor $N \gg 1$?
- We weten dat de energie van een kristal op temperatuur T niet constant is maar fluctueert rondom een gemiddelde waarde (door energie uitwisseling met het warmtebad). Zijn deze energie fluctuaties groter of kleiner dan de oppervlakte bijdrage γA aan de totale energie U van het kristal?

30. Entropie, temperatuur, en warmtecapaciteit

Stel dat de multiplicititeit van een systeem van N deeltjes en energie U gegeven is door $\Omega(U, N) = CU^{3N/2}$ met C een constante. Laat hieruit zien dat (i) $U = 3Nk_B T/2$ met T de temperatuur, en (ii) $(\partial^2 S/\partial U^2)_N < 0$. Bereken ook de warmtecapaciteit. [De uitdrukking voor Ω in deze opgave geldt voor een klassiek ideaal gas zoals we later zullen zien].

31. Thermisch evenwicht: een afleiding

We beschouwen een afgesloten systeem "1+2" dat bestaat uit twee deelsystemen "1" en "2" in onderling thermisch contact, dus zodanig dat deelsysteem 1 bestaat uit N_1 deeltjes in een volume V_1 met energie U_1 , en deelsysteem 2 uit N_2 deeltjes in een volume V_2 met energie U_2 . De volumina en deeltjes aantallen zijn vast en kunnen niet onderling worden uitgewisseld, maar de energie kan *wel* worden uitgewisseld, maar natuurlijk alleen zodanig dat de totale energie $U = U_1 + U_2$ behouden blijft ["1+2" samen is immers een afgesloten systeem]. Het aantal microtoestanden voor gegeven U_1 en U_2 van de twee deelsystemen noemen we $\Omega_1(U_1, N_1, V_1)$ en $\Omega_2(U_2, N_2, V_2)$, respectievelijk.

- Geef een fysisch voorbeeld van dit systeem.
- Laat zien dat het totaal aantal microtoestanden van "1+2" geschreven kan worden als $\Omega(U) = \sum_{U_2} \Omega_1(U - U_2)\Omega_2(U_2)$, waar de sommatie alle mogelijk waarden van U_2 betreft. Merk op dat we de variabelen (N_1, V_1, N_2, V_2) weggelaten hebben, ze zijn immers toch constant.
- Indien we aannemen dat elke microtoestand van "1+2" even waarschijnlijk is [dit is de *fundamentele aanname* van de statistische fysica], wat is dan de kans om een bepaalde microtoestand van "1+2" aan te treffen?
- En wat is dan de waarschijnlijkheid $W(U_2)$ om deelsysteem 2 in de macrotoestand met energie U_2 aan te treffen?
- De meest waarschijnlijke energie van deelsysteem 2 noemen we U_2^* . Laat zien dat U_2^* moet voldoen aan

$$T_1(U_1^*) = T_2(U_2^*), \quad (1.26)$$

waar $U_1^* \equiv U - U_2^*$ de meest waarschijnlijke energie is van "1", en waar $1/T_i(U_i) = \partial S_i(U_i)/\partial U_i$ voor $i = 1, 2$, met $S_i = k_B \ln \Omega_i$. Merk op dat deze afgeleide genomen wordt bij constante N_i en V_i .

- (f) Laat m.b.v. een Taylor expansie rondom U_2^* zien dat

$$S_1(U_1) + S_2(U_2) \simeq S_1(U_1^*) + S_2(U_2^*) - \frac{(U_2 - U_2^*)^2(C_1 + C_2)}{2T^2C_1C_2} + \dots \quad (1.27)$$

met $T \equiv T_1(U_1^*) = T_2(U_2^*)$ de gezamenlijke temperatuur van de twee deelsystemen, en met $C_i = \partial U_i / \partial T|_*$ de warmtecapaciteit van deelsysteem $i = 1, 2$ bij de meest waarschijnlijke energie.

- (g) Beredeneer nu dat $W(U_2)$ gaussisch verdeeld is rondom U_2^* indien we de Taylor expansie hierboven na de kwadratische term afkappen. Bereken (of liever nog: lees af met uw kennis van de Gaussische verdeling) de standaard deviatie, δ , van U_2 .
- (h) Laat zien dat δ/U_2^* "klein" is voor een "macroscopisch" groot systeem. Schat af hoe klein als $N_1 = N_2 = 10^{24}$. Is dit een rechtvaardiging voor het afkappen van de Taylor expansie?

32. Helmholtz vrije energie.

In de vorige opgave hebben we gezien dat de entropie van een thermodynamisch groot afgesloten systeem "1+2" van twee deelsystemen "1" en "2" in thermisch contact geschreven kan worden als $S_{1+2} = S_1(U_1^*) + S_2(U_2^*)$, waarbij U de totale vaste energie van "1+2" is en U_i^* de meest waarschijnlijke energie van deelsysteem $i = 1, 2$, d.w.z. zodanig dat S_{1+2} maximaal is, en zodanig dat de deelsystemen op een gezamenlijke temperatuur T zitten. We beschouwen nu de limiet waarbij "1" veel groter is dan "2", dus "1" speelt de rol van het warmtebad en U_2^* is klein t.o.v. U_1^* en U .

- (a) Maak een Taylor expansie van S_1 tot op lineaire orde in U_2^* .
- (b) Gebruik de expansie om te laten zien dat $S_{1+2} = S_1(U) - F_2/T$ met $F_2 = U_2^* - TS_2(U_2^*)$ de zgn. Helmholtz vrije energie van deelsysteem "2" op temperatuur T .
- (c) Overtuig uzelf dat F_2 behoudens de door de omgeving opgelegde temperatuur alleen afhangt van intrinsieke eigenschappen van "2".
- (d) Laat zien dat de fundamentele aanname impliceert dat U_2^* zodanig is dat F_2 wordt geminimaliseerd bij de opgelegde $T(U)$.
- (e) Concludeer dat de Tweede Hoofdwet [een afgesloten systeem neigt naar die macrotoestand waarbij de entropie van dat systeem maximaal is] geherformuleerd kan worden als "een systeem met een opgelegde temperatuur T is in die macrotoestand waarin de Helmholtz vrije energie van dat systeem minimaal is". Er is dan dus een gecombineerde neiging om de energie te minimaliseren en de entropie te maximaliseren.

32. bis Thermische eigenschappen van een twee-niveau systeem.

We beschouwen een systeem bestaande uit N onafhankelijke deeltjes. Elk deeltje kan zich slechts in één van de twee mogelijke toestanden bevinden. De twee toestanden hebben een energie $+\epsilon$ of $-\epsilon$. We beschouwen een macrotoestand waarin n deeltjes in de toestand zitten met een energie $+\epsilon$.

- (a) Druk de energie U uit in de grootheden n, N en ϵ . Bepaal het aantal toegestane microtoestanden $\Omega(N, U)$.
- (b) Bepaal de entropie. Gebruik hierbij de Stirling benadering.
- (c) Bereken de energie U als functie van de temperatuur T .
- (d) Bepaal het aantal deeltje in toestand $+\epsilon$ en $-\epsilon$ bij een opgelegde temperatuur T .

33. Een systeem van kernspins.

De N kernen van N atomen in een kristal van een vaste stof hebben spin $S = 1$. Hierdoor kan elke kern zich in één van de drie kwantumtoestanden bevinden aangeduid met het kwantum getal m : $m = 1, 0$, of -1 . Dit getal geeft de projectie van de kernspin langs de z -as weer. Door de electrostatische interactie van de kern met de ladingen van de omringende atomen is de energie van een kern afhankelijk van de spinoriëntatie t.o.v. het elektrische veld ter plaatse van de kern. Neem aan dat de kern een energie ϵ heeft in de toestanden $m = +1$ en $m = -1$, en een energie 0 in de toestand $m = 0$.

- Bereken voor een gegeven temperatuur T de toestandssom Z van de N kernspins.
- Bereken nu de kernbijdrage aan de energie U van het kristal.
- Bereken via de vrije energie F de bijdrage aan de entropie.
- Controleer het gevonden resultaat voor de entropie door bij zeer lage temperatuur de entropie uit de multipliciteit te bepalen. Doe hetzelfde voor zeer hoge temperatuur. Wat is het criterium voor een zeer lage of een zeer hoge temperatuur?
- Geef in een schets weer hoe de temperatuurafhankelijkheid van de kernbijdrage aan de soortelijke warmte er uit ziet. Bereken deze bijdrage expliciet. Hoe ziet de bijdrage voor hoge temperatuur er als functie van T uit?

34. Multipliciteit voor een klassiek systeem

Tot nu toe hebben we systemen bekeken waarvan we het aantal toestanden op een redelijk eenvoudige manier konden tellen. In deze opgave zijn de variabelen echter continu.

Beschouw een enkel klassiek puntdeeltje met massa m in een 1-dimensionale "doos" met lengte L . Een microtoestand van het systeem wordt gespecificeerd door de positie x en de impuls p_x van het deeltje. Zo'n microtoestand (x, p_x) wordt ook wel een punt in de faseruimte genoemd, dit is de ruimte waarbij langs de assen de grootheden x en p_x uitgezet staan. Voor het geval van 1 deeltje dat beweegt in 1 dimensie is de faseruimte dus 2-dimensionaal. Als we nu willen weten hoeveel microtoestanden er zijn met een energie kleiner of gelijk aan U , dan doet zich het probleem voor dat x en p_x continue variabelen zijn, m.a.w. er zijn oneindig veel toestanden. Om toch te kunnen tellen verdelen we de faseruimte in "hokjes" ter grootte $\Delta x \Delta p_x$, en tellen vervolgens het aantal hokjes.

- Laat nu zien, met behulp van klassieke mechanica, dat $\Gamma(U)$, het aantal toestanden met energie kleiner of gelijk aan U , gegeven wordt door

$$\Gamma(U) = \frac{2L\sqrt{2mU}}{\Delta x \Delta p_x}. \quad (1.28)$$

- Hoe groot is het aantal toestanden $\Omega(U)$ met een energie in het (kleine) interval tussen U en $U + dU$? Waarom is het niet zo zinvol om het aantal toestanden uit te rekenen met exact energie U ?
- Het tellen van toestanden kan eenvoudiger als we de berekening herhalen voor een quantummechanisch deeltje. Zij nu gegeven dat in dat geval de mogelijke energieën van het deeltje gegeven worden door

$$U_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2} \quad (1.29)$$

waarin h de constante van Planck, en $n = 1, 2, 3, \dots$, zie bijv. formule (21.15) van Blundell & Blundell waarin $\hbar = h/(2\pi)$. Bereken hieruit $\Gamma(U)$.

- (d) Vergelijk nu het klassieke en het quantummechanische resultaat, en bereken hoe groot $\Delta x \Delta p_x$ gekozen moet worden zodat beide resultaten in overeenstemming zijn.
- (e) Generaliseer uw klassieke resultaat naar 1 deeltje in een 3-dimensionale kubus met volume L^3 .
- (f) Een beroemd quantummechanisch resultaat is de zgn. Heisenberg onzekerheidsrelatie, die stelt dat de onzekerheid Δx in de plaatsbepaling en de onzekerheid Δp_x in de impulsbepaling van een quantum-deeltje altijd zodanig zijn dat $\Delta p_x \Delta x \geq h$, d.w.z. het is onmogelijk om plaats en impuls tegelijk met oneindige precisie te bepalen. Is de voorgestelde opdeling van de faseruimte in "hokjes" consistent met de onzekerheidsrelatie?

35. Partitiesom en thermodynamica van een klassiek ideaal gas

We beschouwen een gas van N identieke deeltjes in een volume V bij temperatuur T . De deeltjes hebben geen onderlinge wisselwerking, en er is geen extern veld, d.w.z. de energie van een microtoestand $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ wordt gegeven door $E = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 / (2m)$, met m de massa van een deeltje, en $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ de positie en impuls van deeltje $i = 1, \dots, N$. De partitiesom van dit systeem wordt gegeven door

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_V d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N \exp[-E/k_B T] \quad (1.30)$$

- (a) Kunt u de voorfactor $1/N!$ verklaren? Bedenk hierbij dat de deeltjes identiek en ononderscheidbaar zijn, zodat microtoestanden die slechts van elkaar verschillen door een permutatie van deeltjes in feite identiek zijn.
- (b) Bereken de partitiesom Z_1 voor één deeltje. Druk de partitiesom Z voor N deeltjes uit in termen van Z_1 .
- (c) De Helmholtz vrije energie is gedefinieerd als $F(N, V, T) = -k_B T \ln Z(N, V, T)$. Bereken F met behulp van de Stirling formule, en laat zien dat F een extensieve grootheid is. Zou F ook extensief geweest zijn zonder de voorfactor $1/N!$ in Z ?
- (d) De druk is gedefinieerd als $p = -(\partial F / \partial V)$ bij vaste N en T . Bereken p . Controleer dat uw resultaat overeenkomt met de ideale gaswet.
- (e) De (gemiddelde) energie van het gas wordt gegeven door $U = k_B T^2 (\partial \ln Z / \partial T)$, zie bijv. opgave 13. Bereken U .

36. Ideaal gas in een zwaartekrachtsveld.

We beschouwen een ideaal gas van N deeltjes met massa m in een uniform zwaartekrachtsveld met valversnelling g . De totale kinetische (K) en potentiële energie (V) van het gas is

$$K + V = \sum_{i=1}^N ((p_{i,x}^2 + p_{i,y}^2 + p_{i,z}^2) / 2m + mgz_i), \quad (1.31)$$

waarin z_i de z -component van de positie van deeltje i is. 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 A , ligt op $z = 0$ en het bovenoppervlak bij $z = h$.

- (a) We definiëren nu de inverse gravitationele lengte $\alpha \equiv mg/k_B T$. Wat voor dimensie heeft α ? Geef een schatting voor de gravitationele lengte α^{-1} van een atoom, van een baksteen van 1 kg, en van een colloïdaal silica deeltje met een diameter van $1 \mu\text{m}$ opgelost in water (waarbij gegeven is dat de soortelijke massa van silica en water 2.2 g/cm^3 en 1 g/cm^3 zijn, respectievelijk; gebruik "Archimedes").

- (b) Bepaal de toestandssom Z_1 voor één deeltje. Bedenk dat de impuls en de plaats continue variabelen zijn.
- (c) Laat zien dat het massamiddelpunt van deeltje i in evenwicht gemiddeld een hoogte heeft van

$$\langle z_i \rangle = -\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \alpha} \quad (1.32)$$

Bereken $\langle z_i \rangle$ en de standaard deviatie $\langle z_i^2 \rangle - \langle z_i \rangle^2$.

- (d) Hoe groot is de kans dat een gegeven gasatoom zich op een hoogte z bevindt? Bereken het aantal deeltjes in een (dun) laagje ter dikte dz op hoogte z . Reken met behulp van de ideale gaswet de druk $P(z)$ en de deeltjesdichtheid $\rho(z)$ als functie van z uit.
- (e) Bepaal nu de toestandssom voor N deeltjes.
- (f) Bereken voor lage en hoge temperatuur T de energie U en de soortelijke warmte C_V . Wat gebeurt er in de limieten $T \rightarrow 0$ en $T \rightarrow \infty$.
- (g) De hoogte van het massamiddelpunt van het hele systeem van N deeltjes wordt gegeven door $\bar{z} = (1/N) \sum_{i=1}^N z_i$. Bereken het thermische gemiddelde $\langle \bar{z} \rangle$. Bereken ook de standaard deviatie van \bar{z} .

37. Boltzmann verdeling voor een klassiek deeltje

We hebben gezien dat de toestandssom voor een systeem met microtoestanden s met energie E_s op temperatuur T gegeven wordt door $Z = \sum_s \exp[-E_s/k_B T]$. Voor een klassiek deeltje met massa m in een volume V worden de mogelijke toestanden gegeven door een punt in de faseruimte (\mathbf{r}, \mathbf{p}) , met de positie $\mathbf{r} = (x, y, z)$ en de impuls $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$. De energie van het deeltje is $E(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \mathbf{p}^2/(2m) + \phi(\mathbf{r})$, met $\phi(\mathbf{r})$ de potentiële energie (door bijv. de zwaartekracht of een elektrisch veld o.i.d.). We kunnen het aantal toestanden voor de continue variabelen (\mathbf{r}, \mathbf{p}) tellen door de faseruimte in "hokjes" ter grootte $\Delta x \Delta p_x \Delta y \Delta p_y \Delta z \Delta p_z$ te verdelen.

- (a) Bekijk opgave 34 nog eens, en beargumenteer dat we voor dit klassieke deeltje moeten schrijven

$$Z = \frac{1}{h^3} \int_V dx dy dz \int_{-\infty}^{\infty} dp_x dp_y dp_z \exp[-E(\mathbf{r}, \mathbf{p})/k_B T], \quad (1.33)$$

met h de constante van Planck.

- (b) Bereken Z voor dit deeltje voor het geval dat $\phi(\mathbf{r}) \equiv 0$.
- (c) Herschrijf Z als V/λ_{th}^3 en als $V n_Q$, en geef de uitdrukking voor de zgn. thermische de Broglie golflengte λ_{th} , en de zgn. quantum concentratie n_Q . Vergelijk met vgl.(21.18) in Blundell & Blundell.
- (d) Bereken de kansverdeling $P(\mathbf{p})$ voor de impuls van het deeltje. Normeer zodanig dat $\int d\mathbf{p} P(\mathbf{p}) = 1$. Deze verdeling staat bekend als de Maxwell verdeling. Hangt deze verdeling af van h ?
- (e) Bereken de kansverdeling dat het deeltje zich op een hoogte z bevindt in het aardse gravitatieveld (dus $\phi(\mathbf{r}) = mgz$). Hangt deze verdeling af van h ?

38. De partitiesom van een ideaal gas

We (dienen te) weten dat de kanonieke partitiesom van een klassiek ideaal gas van N deeltjes in een volume V bij temperatuur T geschreven wordt als

$$Z_{id}(N, V, T) = \frac{V^N}{N! \lambda_{th}^{3N}}, \quad (1.34)$$

met $\lambda_{th}(T)$ de Broglie (thermische) golflengte. De dichtheid van het gas is $\rho = N/V$.

- (a) Bereken uit Z_{id} de Helmholtz vrije energie $F_{id}(N, V, T)$ van het ideale gas (gebruik de Stirling benadering).
- (b) Bereken de druk $p_{id}(\rho, T)$. Komt dit resultaat overeen met vgl. (21.33) van Blundell & Blundell?
- (c) Bereken de chemische potentiaal $\mu_{id}(\rho, T)$ van het ideale gas.
- (d) Bereken de gemiddelde energie $\langle E \rangle$ en de entropie $\langle S \rangle$ van het ideale gas.

39. Equipartitie van energie

Beschouw een puntdeeltje met positie x op de lijn $-\infty < x < \infty$. Dit deeltje is in contact met een warmtebad op temperatuur T , en zit gevangen in een 1-dimensionale harmonische potentiaal (gecentreerd rond $x = 0$). De energie van dit deeltje is dus

$$E(x, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{Cx^2}{2}, \quad (1.35)$$

met p de impuls (in de x -richting), m de massa, en C de veerconstante van de harmonische potentiaal.

- (a) Geef een voorbeeld van een fysische systeem dat beschreven wordt door de "Hamiltoniaan" $E(x, p)$ (Hamiltoniaan is standaard vocabulair voor de energie als functie van de coördinaten en impulsen van de deeltjes).
- (b) Bereken de thermisch gemiddelde kinetische energie $\langle p^2/(2m) \rangle$, en de thermisch gemiddelde potentiële energie $\langle Cx^2/2 \rangle$. Hangen deze gemiddelden af van m en C ? En van het teken van C ?
- (c) Beschouw nu een Hamiltoniaan van N -deeltjes (niet noodzakelijk in 1 dimensie) van de vorm $E = E_0 + ax_i^2$, waarbij E_0 van alle coördinaten en impulsen van alle deeltjes af kan hangen, maar *niet* van de x -coördinaat x_i van deeltje i . Hier is a een positieve constante. Laat zien dat $\langle ax_i^2 \rangle = k_B T/2$.
- (d) Overtuig uzelf uit het voorgaande dat *elke* "vrijheidsgraad" die enkel en alleen in kwadratische vorm voorkomt in de Hamiltoniaan een bijdrage $kT/2$ geeft aan de gemiddelde energie (mits de middeling plaatsvindt over een klassiek kanoniek ensemble). Dit wordt *equipartitie van energie* genoemd.
- (e) Een colloïdaal bolletje met massa M en een straal van 1 micron, middelpunt \mathbf{R} , en impuls \mathbf{P} beweegt in een oplosmiddel van $N = 10^{23}$ moleculen met coördinaten en impulsen \mathbf{r}_i en \mathbf{p}_i , respectievelijk, met $i = 1, \dots, N$, op temperatuur T . De energie wordt gegeven door $E = \mathbf{P}^2/2M + E_0(\mathbf{R}, \{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{p}_i\})$ met E_0 een willekeurig ingewikkelde interactie energie tussen de moleculen onderling en die met colloïdaal deeltje. Bereken de gemiddelde kwadratische impuls $\langle \mathbf{P}^2 \rangle$.

40. Chemische potentiaal.

In chemisch evenwicht speelt de chemische potentiaal dezelfde rol als de temperatuur in thermisch evenwicht. Als er geen netto energietransport is tussen twee systemen dan is de temperatuur gelijk. Is er geen netto deeltjestransport dan is de chemische potentiaal van beide systemen gelijk. Omdat de chemische potentiaal zo'n belangrijke rol speelt willen we proberen dit begrip te verduidelijken. Daartoe gaan we terug naar de multipliciteit van een systeem.

Beschouw daartoe twee systemen R (een reservoir) en S (het systeem waarin we geïnteresseerd zijn) die energie en deeltjes kunnen uitwisselen. Systeem S is veel kleiner dan systeem R . Het gecombineerde systeem $R + S$ is gesloten, dus de totale energie van $R + S$

is gelijk aan U en het totaal aantal deeltjes is gelijk aan N . We willen nu weten wat de kans P_s is om het systeem S in een *microtoestand* s te vinden met energie E_s en aantal deeltjes N_s . De fysisch belangrijke stap is nu in te zien dat deze kans evenredig is met het aantal toegestane microtoestanden $\Omega(E - E_s, N - N_s)$ van het reservoir R . Het fundament hiervoor is weer de fundamentele statistische aanname dat elke toestand die voldoet aan de randvoorwaarden een gelijke kans van bezetting heeft *in een afgesloten system*. We vinden dus

$$P_s = c \Omega(E - E_s, N - N_s). \quad (1.36)$$

(a) Bepaal de evenredigheidsconstante c .

We nemen nu aan dat E_s en N_s veel kleiner zijn dan E en N zodat we een Taylor ontwikkeling van Ω kunnen maken. Omdat R een zeer groot systeem is zal de multipliciteit een extreem snel stijgende functie zijn van E en N . Het is daarom nauwkeuriger om eerst de logaritme te nemen en dan te ontwikkelen.

(b) Verifieer dat

$$\ln P_s = \ln c(E, N) + \ln \Omega(E, N) - E_s \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} - N_s \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N}. \quad (1.37)$$

Waarom mogen hogere orde termen in de expansie verwaarloosd worden?

We wisten al dat de temperatuur gedefinieerd was als

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{k_B \partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{N,V} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V}, \quad (1.38)$$

waarbij N en het volume V constant gehouden worden, en waar S de entropie is (van het reservoir). Geheel analoog definiëren we nu

$$\frac{\mu}{T} = - \left(\frac{k_B \partial \ln \Omega}{\partial N} \right)_{E,V} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V}, \quad (1.39)$$

bij constante V en constante energie E . Merk op dat T en μ gedefinieerd zijn door louter en alleen de eigenschappen van het reservoir R .

(c) Leid nu met behulp van deze definities de Gibbs verdeling voor de kans op bezetting, P_s , af. Noem de normeringsconstante $\mathcal{Z}(\mu, T)$, dit is de groot-kanonieke partitiesom of de Gibbs som.

De definitie van μ hierboven behelst een N -afgeleide bij constante E . Het blijkt echter vaak handiger om N -afgeleiden te nemen bij constante T . Een handzamer definitie voor μ vinden we door de vergelijking voor μ om te schrijven naar de vrij energie $F(T, N) = E(T, N) - TS(E(T, N), N)$. Hierbij beschouwen we de entropie als een functie van de variabelen E en N (het volume houden we constant). Er geldt dus

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N dE + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_E dN. \quad (1.40)$$

(d) Beschouw nu E als een functie van N en T , en laat zien dat

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_T. \quad (1.41)$$

De chemische potentiaal is dus gelijk aan de toename van de vrije energie als we een deeltje aan een systeem willen toevoegen zonder dat de temperatuur verandert. Soms is de term TS veel kleiner dan E , μ is dan simpel de energie die nodig is om een deeltje aan het systeem te kunnen toevoegen. Algemeen echter geeft de chemische potentiaal de drang tot deeltjestransport aan. Als twee systemen een verschillende chemische potentiaal hebben dan zal er (in geval van diffusief contact) spontaan een transport van deeltjes plaatsvinden van de hoge naar de lage chemische potentiaal (vergelijk dit met het verband tussen temperatuur en warmte). Hierdoor wordt de hogere chemische potentiaal lager (omdat de deeltjes dichtheid afneemt) en de lagere chemische potentiaal hoger (omdat de deeltjesdichtheid toeneemt).

- (e) Kunt u nu begrijpen dat in chemisch evenwicht van twee systemen de beide chemische potentialen aan elkaar gelijk moeten zijn?

Hoe kunnen we de chemische potentiaal van een systeem berekenen? In principe zijn er twee manieren.

A) We kunnen van een systeem de vrije energie F uitrekenen, bijv. via een berekening van de entropie en de energie of via de toestandssom. Een goed voorbeeld hiervan is het ideale gas. Het belangrijkste resultaat is dat voor een ideaal gas:

$$\mu = k_B T \ln\left(\frac{N\lambda_{th}^3}{V}\right) \quad (1.42)$$

- (f) Uit bovenstaande vergelijking volgt dat voor een ideaal gas de chemische potentiaal toeneemt met toenemende dichtheid. Kunt U dit in het licht van de definitie van chemisch evenwicht begrijpen? (Hint: beschouw twee volumina met verschillende concentraties gas die in contact gebracht worden, wat gaat er gebeuren?)

B) De tweede manier om de chemische potentiaal te bepalen gaat via de Gibb's distributie

$$P_s = \frac{\exp(\beta(\mu N_s - E_s))}{\mathcal{Z}}, \quad (1.43)$$

omdat dit de kans aangeeft dat een toestand bezet is kunnen we het gemiddelde aantal deeltjes $\langle N \rangle$ berekenen uit

$$\langle N \rangle = \sum_{E_s} \sum_{N_s} P_s N_s, \quad (1.44)$$

- (g) Laat zien dat hieruit volgt

$$\langle N \rangle = k_B T \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu} \right)_T. \quad (1.45)$$

Dit betekent dat als we μ kennen, we het (gemiddeld) aantal deeltjes kunnen bepalen. Deze vergelijking kan echter ook omgekeerd worden gebruikt: als we weten hoeveel deeltjes er (gemiddeld) in ons systeem zitten dan hebben we een conditie voor μ die we (in principe) kunnen oplossen. Het is dus onmogelijk om μ en N onafhankelijk van elkaar te bepalen, de een legt de ander vast. We zeggen dat μ en N geconjugeerde variabelen zijn (evenals T en S , en ook p en V).

41. Spontaan potentiaal verschil tussen weerszijden van een olie-water grensvlak.

Beschouw een ontmengd olie-water systeem met een grensvlak $z = 0$, zodanig dat de halfruimte $z < 0$ gevuld is met water en de halfruimte $z > 0$ met olie. De temperatuur is T . We nemen nu eerst aan dat er één andere stof, bijvoorbeeld argon gas, is opgelost. Doordat de argon-olie aantrekking veel zwakker is dan de argon-water aantrekking, "betaalt" elk argon atoom een energie $u > 0$ wanneer het door het grensvlak diffundeert van water naar olie. Hierdoor is de argon concentratie in water, ρ_w , groter dan die in olie, ρ_o . Als we aannemen dat het argon zo verdund is dat het zich als een ideaal gas gedraagt, dan geldt voor de argon chemische potentiaal in respectievelijk water en olie dat $\mu_w = k_B T \ln \rho_w \Lambda^3$ en $\mu_o = k_B T \ln \rho_o \Lambda^3 + u$, met Λ de thermische golflengte van argon.

- (a) Is de thermische golflengte van argon identiek in olie en water?
- (b) Bereken ρ_o , in het geval van thermisch en diffusief evenwicht, voor gegeven ρ_w , T , en u .

We nemen nu aan dat er i.p.v. argon keukenzout is opgelost, zodanig dat er Na^+ en Cl^- ionen met een lading $\pm e$ door het systeem diffunderen (we nemen aan dat er geen NaCl paren zijn, in water is dat realistisch, in olie waarschijnlijk wat minder realistisch). Ook nu is er een energie verschil u_{\pm} voor een \pm -ion opgelost in olie vergeleken met water, maar in het algemeen zal natuurlijk gelden dat $u_+ \neq u_-$. We noemen de ionen concentraties in water ρ_{w+} en ρ_{w-} , en die in olie ρ_{o+} en ρ_{o-} .

- (c) Beargumenteer dat $\rho_{w+} = \rho_{w-} \equiv \rho_w$ en $\rho_{o+} = \rho_{o-} \equiv \rho_o$, dus dat de concentraties van positieve en negatieve ionen aan elkaar gelijk zijn in elk van beide oplosmiddelen.
- (d) Laat zien dat een klakkeloze generalisatie van de hierboven gegeven chemische potentiaal uitdrukkingen van argon zodanig is dat voor de \pm -ionen zou gelden $\mu_{w\pm} \neq \mu_{o\pm}$. Waarom is dit onacceptabel?

Het probleem in (d) is het gevolg van de onterechte aanname dat de elektrische potentiaal in beide oplosmiddelen gelijk is. Calibreren we water op potentiaal 0 en noemen we de potentiaal in olie ψ , dan heeft een \pm -ion in olie een extra energie bijdrage $\pm e\psi$.

- (e) Neem deze bijdrage aan de energie van een ion mee in de uitdrukking voor de chemische potentialen, en bereken dan zowel ρ_o als ψ als functie van ρ_w , u_{\pm} , en T .
- (f) Typische experimentele waarden voor kraanwater bij kamertemperatuur $T = 300\text{K}$ blijken te zijn $\rho_w = 1\text{mM}$ (=1 millimol per liter), en voor een olie als cyclohexylbromide hebben we $u_+ = 15k_B T$ en $u_- = 17k_B T$. Bereken hiervoor ρ_o en ψ ; denk aan het teken van ψ .

Het fysische mechanisme dat het potentiaalverschil ψ tussen olie en water genereert is een verschuiving van netto lading in een dun laagje nabij het vlak $z = 0$, zodanig dat er een netto plus lading ontstaat aan de olie zijde en een even grote netto min lading aan de water zijde. Dus dicht bij $z = 0$ geldt lokale ladingsneutraliteit niet langer, zie bijv. het Nederlands Tijdschrift Voor Natuurkunde **74**, 260 (2008) voor meer details. Het potentiaalverschil tussen olie en water met ionen is in essentie van dezelfde oorsprong als dat tussen verschillende metalen of tussen een pn-junctie van halfgeleiders.

42. Adsorptie aan een oppervlak.

We beschouwen een klassiek ideaal gas in de halfruimte $z > 0$ in contact met een vlakke wand op $z = 0$. De wand, met oppervlakte A , is ondoordringbaar voor het gas, maar de atomen in de wand trekken de gas-atomen wel aan via van der Waals krachten zodanig dat de potentiële energie van een gas-deeltje gelijk is aan $-\epsilon$ indien het dichterbij de wand

zit dan een afstand δ (voor argon tegen een koolstofwand geldt bijvoorbeeld $\epsilon \simeq 50\text{meV}$ en $\delta \simeq 3 \times 10^{-10}\text{m}$). Op afstanden groter dan δ is de gas-wand wisselwerking zo zwak dat de potentiële energie op nul gezet kan worden. Door de aantrekking zal er gas gaan adsorberen aan de wand, en er zal zich een adsorptie-desorptie evenwicht instellen met een gemiddeld aantal geadsorbeerde deeltjes N_a in het laagje ter dikte δ tegen de wand. Voor bijvoorbeeld katalyse is het van belang om te weten hoeveel materiaal er aan de wand adsorbeert, en hier rekenen we de adsorptie per eenheid oppervlak, $N_a/A \equiv \Gamma$, uit als functie van de gasdruk p en de temperatuur T .

- Geef de chemische potentiaal $\mu_b(p, T)$ van het bulk gas (dat is het gas ver weg van de wand).
- Beschouw het geadsorbeerde laagje als een ideaal gas in een volume $A\delta$, en geef hiervan de chemische potentiaal $\mu_a(N_a, A, \delta, \epsilon, T)$.
- Bereken nu Γ .
- Wat is (fysisch gezien) de maximale waarde van Γ als je aanneemt dat de gas-atomen knikkers zijn met een diameter d die vergelijkbaar is met δ ?
- Is de ideale-gas aanname in het adsorptielaagje realistisch voor argon bij kamertemperatuur en atmosferische druk in contact met een koolstofwand?

43. CO vergiftiging-Gibbs' verdeling

Bij koolstofmonoxide vergiftiging vervangt na inademing het molecuul CO het O₂ dat geadsorbeerd is op het hemoglobine (Hb) molecuul in het bloed. Om het percentage CO dat geadsorbeerd raakt te kunnen uitrekenen beschouwen we een enkele Hb positie in evenwicht met een damp van CO en O₂ moleculen. De damp is hier het reservoir en legt dus de temperatuur en de chemische potentiaal van het Hb systeem vast. Een Hb-positie kan a) onbezet zijn, de energie stellen we dan gelijk aan nul, b) bezet zijn met energie E_b door een CO molecuul, c) bezet zijn met energie E_a door een O₂ molecuul. Voor de chemische potentialen van de gassen O₂ en CO mag u aannemen dat $\exp(\beta\mu_a) \equiv \lambda_a = 10^{-5}$ en $\exp(\beta\mu_b) \equiv \lambda_b = 10^{-7}$, respectievelijk, met $\beta = 1/(k_B T)$ en $T = 300\text{K}$.

- We gaan eerst uit van de situatie dat er alleen contact is met O₂ (dus dan is $\lambda_b \equiv 0$). Bereken de Gibbs-som voor een enkele Hb-plaats.
- Wat is de kans dat op deze plaats een zuurstofmolecuul geadsorbeerd zit?
- Als gevonden wordt dat 90% van de Hb plaatsen bezet wordt door zuurstof, hoe groot is dan de waarde van E_a ?
- We brengen nu ook het CO gas in contact met Hb. Bereken opnieuw de Gibbs som voor één Hb positie.
- We vinden nu dat slechts 10% van de plaatsen bezet is door zuurstof. Bereken E_b .

44. Donoren in halfgeleider

We beschouwen een halfgeleider, b.v. silicium. Geleiding in de van nature slecht geleidende zuivere materialen wordt verhoogd door het toevoegen van onzuiverheden met een afwijkende valentie van de gewone atomen. Zo heeft Fosfor een extra electron in vergelijking met silicium en dit electron kan ioniseren waarbij een positief geladen ion achterblijft. Het electron komt in de geleidingsband terecht waarin het vrij kan bewegen. De geïoniseerde electronen kunnen dan ook in goede benadering beschreven worden als een ideaal (electronen)gas. Er is evenwicht tussen de electronen in dit gas en de gebonden electronen op het Fosfor. De ionisatie-energie van het Fosforatoom is I .

- (a) Neem aan dat de energie van een geïoniseerd Fosforatoom gelijk aan nul is. Wat is dan de energie van een Fosforatoom met een gebonden electron? Geef de vergelijking voor de waarschijnlijkheid dat een Fosforatoom geïoniseerd raakt. Bedenk hierbij dat een electron een spin $1/2$ deeltje is. In de vergelijking behoren de temperatuur T , de ionisatie-energie I en de chemische potentiaal μ van het electronengas voor te komen.
- (b) Als we aannemen dat de geleidingselectronen beschreven kunnen worden als een ideaal gas hoe groot is dan de chemische potentiaal.
- (c) Als we aannemen dat elk geleidingselectron afkomstig is van een donor en het aantal electronen dus gelijk is aan het aantal geïoniseerde donoren, bereken dan het aantal geïoniseerde donoren.
- (d) Voor Fosfor (P) in silicium is de ionisatie-energie gelijk aan 0.044 eV. Een normale concentratie P donoren is 10^{17} cm^{-3} . Bereken en schets de fractie geïoniseerde donoren als functie van de temperatuur (gebruik $1 \text{ eV} \simeq 40 k_B T$ bij kamertemperatuur (check!))

45. Van der Waals' theorie voor het gas-vloeistof kritisch punt

Beschouw een systeem van N atomen in een volume V bij temperatuur T . Door van der Waals wisselwerkingen trekken deeltjes elkaar enigszins aan over afstanden van de orde van enkele atomaire diameters, zodat de (gemiddelde) potentiële energie per deeltje gelijk is aan $-aN/V$, met $a > 0$ een maat voor de sterkte van de aantrekking tussen twee atomen. Op kleinere afstanden stoten de atomen elkaar af (door het Fermi uitsluitingsprincipe van de electronen in de schil), zodat elk atoom een volume ter grootte $b > 0$ uitsluit voor alle andere atomen. Een eenvoudige zgn. Van der Waals of mean-field benadering voor de Helmholtz vrije energie $F(N, V, T)$ wordt gegeven door

$$F(N, V, T) = Nk_B T \left(\ln \frac{N\Lambda^3}{V - Nb} - 1 \right) - aN^2/V,$$

met Λ de thermische golflengte.

- (a) Is F extensief? Waartoe reduceert F indien $a = 0$ en $b = 0$?
- (b) Geef de dimensie en de fysische betekenis van a . Wat is de orde van grootte van b ?
- (c) Bereken de druk $p(\rho, T)$ en de chemische potentiaal $\mu(\rho, T)$ die volgen uit F , met $\rho = N/V$ de dichtheid. Wat is de maximale dichtheid?
- (d) Schets $p(\rho, T)$ voor $k_B T \gg a/b$ en voor $k_B T \ll a/b$ als een functie van $b\rho$, in het interval $0 \leq b\rho \leq 1$.
- (e) Thermodynamische stabiliteit vereist dat $(\partial p/\partial \rho)_T > 0$. Is dit fysisch redelijk? Is het systeem bij lage T stabiel voor alle dichtheden? En bij hoge T ?
- (f) De temperatuur waar $(\partial p/\partial \rho)_T$ voor het eerst een nulpunt heeft als functie van ρ wordt de kritische temperatuur T_c genoemd, de dichtheid op dit nulpunt heet de kritische dichtheid ρ_c . Schets eerst $p(\rho, T_c)$ in de schets van onderdeel (d), en bereken dan T_c en ρ_c als functie van a en b .
- (g) Bereken de kritische druk p_c , en laat zien dat $p_c/(\rho_c k_B T_c) = 3/8$ onafhankelijk van a, b . Vergelijk dit met experimenteel gevonden waarden [afkomstig uit Hirschfelder, Curtis and Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids"]:

substance	$p_c/\rho_c k_B T_c$	substance	$p_c/\rho_c k_B T_c$
He	0.300	Xe	0.293
H ₂	0.304	N ₂	0.292
Ne	0.296	O ₂	0.292
Ar	0.291	CH ₄	0.290

- (h) Beschrijf in woorden hoe het systeem reageert op de gevonden instabiliteit voor $T < T_c$.

46. Van der Waals attracties

Twee elektrische puntladingen $\pm q$ op een kleine vaste afstand a vormen een elektrische dipool met dipoolmoment $\mathbf{m} = qa\hat{\mu}$ (met de eenheidsvector $\hat{\mu}$ wijzend in de richting van de negatieve naar de positieve lading). De interactie energie van twee dipolen \mathbf{m}_1 en \mathbf{m}_2 met centrum-tot-centrum vector $\mathbf{r} = r\hat{r}$ wordt voor $r = |\mathbf{r}| \gg a$ gegeven door

$$E = -\frac{q^2 a^2 f}{r^3}, \quad (1.46)$$

met $\hat{r} = \mathbf{r}/r$ een eenheidsvector van het ene deeltje naar het andere en f een hoekafhankelijke maar r -onafhankelijke functie gegeven door $f = -\hat{\mu}_1 \cdot \hat{\mu}_2 + 3(\hat{\mu}_1 \cdot \hat{r})(\hat{\mu}_2 \cdot \hat{r})$. We nemen aan dat elke dipool kan roteren, dit is realistisch in een gas of vloeistof.

- (a) Geef een voorbeeld van een molecuul met een dipoolmoment.
- (b) Schets de configuraties voor de gevallen dat
- (i) $\mathbf{m}_1 = \mathbf{m}_2 \parallel \hat{r}$,
 - (ii) $\mathbf{m}_1 = \mathbf{m}_2 \perp \hat{r}$,
 - (iii) $\mathbf{m}_1 = -\mathbf{m}_2 \parallel \hat{r}$,
 - (iv) $\mathbf{m}_1 = -\mathbf{m}_2 \perp \hat{r}$,
- en bereken de bijbehorende energie.
- (c) Laat zien dat voor elke configuratie (dus niet alleen voor de genoemde vier) een andere te construeren is zodanig dat de energie van teken wisselt, en gebruik dit symmetrie argument om te laten zien dat $\int d\hat{\mu}_1 \int d\hat{\mu}_2 f = 0$. Betekent dit dat de interactie energie van twee dipolen op afstand $r \gg a$, na middeling over de orientaties, altijd identiek nul is?
- (d) Laat voor twee dipolen bij temperatuur T zien dat de orientatie-gemiddelde dipool-dipool wisselwerking gegeven wordt door

$$\langle E \rangle(r) = \frac{\int d\hat{\mu}_1 \int d\hat{\mu}_2 E \exp(-E/k_B T)}{\int d\hat{\mu}_1 \int d\hat{\mu}_2 \exp(-E/k_B T)}, \quad (1.47)$$

en leidt hieruit af dat $\langle E \rangle(r) = -C/r^6$ voor $r \gg a$ en een constante C [Hint: gebruik een Taylor expansie.] Geef de formele uitdrukking voor C , en geef het teken van C (dit kan zonder C expliciet uit te rekenen).

- (e) Beredeneer dat de $-C/r^6$ wisselwerking tussen atomen of neutrale moleculen op afstanden veel groter dan hun eigen afmetingen altijd attractief is. Deze zgn. Van der Waals attractie levert (een groot gedeelte van) de cohesie energie van veel materialen.

47. Tweede viriaal coëfficiënt van simpele modelsystemen.

De wisselwerking tussen atomen of moleculen wordt vaak beschreven met een simpele paar potentiaal. Een zeer eenvoudige paar potentiaal, die op een ruwe manier de korte-drachts repulsie van atomen meeneemt, is de harde-bollen potentiaal. De harde-bollen potentiaal is oneindig als de afstand r tussen de middelpunten van de twee bollen kleiner is dan σ , de diameter van de bollen, en nul als $r > \sigma$. De harde-bollen potentiaal wordt dus gegeven door

$$\phi_{HS}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases}, \quad (1.48)$$

Om de attractie van atomen mee te nemen, kan men de square-well potentiaal gebruiken:

$$\phi_{SW}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\epsilon & \sigma < r < \lambda\sigma \\ 0 & r > \lambda\sigma \end{cases}, \quad (1.49)$$

waarbij $\lambda > 1$ de dracht van de attractie aangeeft en ϵ de diepte van de attractieve put.

- Bereken de tweede viriaal coëfficiënt van een harde-bollen systeem (diameter σ) en van een square-well systeem (diameter σ , diepte put $-\epsilon < 0$, and breedte put $\lambda\sigma$ met $\lambda > 1$). Bepaal de limiet $\epsilon \rightarrow 0$ en $\lambda \rightarrow 1$.
- Bereken de Boyle temperatuur voor $\lambda = 1$ en $\lambda = 2$.
- Geef een uitdrukking voor $B_2(T)$ voor $\phi(r) = \alpha/r^n$ (met $n > 3$) in termen van de Euler Γ functie, zie vgl. (C.2) van Blundell & Blundell.

48. De Clausius-Clapeyron vergelijking

Coexistentie van twee fasen van een materiaal vindt voor een gegeven temperatuur T plaats bij een zekere druk $p_{coex}(T)$, bijvoorbeeld voor water is $p_{coex}(T = 100^\circ\text{C}) = 1$ atm een punt van de verzadigde dampdruk, en $p_{coex}(T = 0^\circ\text{C}) = 1$ atm van de smeltlijn van ijs tot water (of van de vrieslijn van water tot ijs natuurlijk). De Clausius-Clapeyron vergelijking

$$\frac{dp_{coex}(T)}{dT} = \frac{L_{12}}{T(v_2 - v_1)} \quad (1.50)$$

relateert de (afgeleide van de) coexistentie curve $p_{coex}(T)$ aan de latente warmte L_{12} die per deeltje opgenomen wordt bij de overgang van fase 1 naar fase 2, en v_i is het volume per deeltje in fase $i = 1, 2$. Hier leiden we deze beroemde en nuttige relatie af.

- Twee met elkaar coexisterende fasen moeten voldoen aan de condities van thermisch, mechanisch, en chemisch (diffusief) evenwicht. Hoe luiden deze condities?
- Hoe is L_{12} gerelateerd aan de entropie verandering die optreedt bij een overgang van fase 1 naar fase 2?
- Beschouw nu een toestand (p, T) op een coexistentie curve, d.w.z. dat $p = p_{coex}(T)$. Gebruik eerst onderdeel (a) om te beargumenteren dat $\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$, met $\mu_i(p, T)$ de chemische potentiaal in fase $i = 1, 2$. [Merk op dat we al eerder gezien hebben dat (μ, p, T) niet alle drie onafhankelijk zijn, en dus dat μ een functie is van p en T .] Beschouw vervolgens de conditie voor fase coexistentie bij een druk $p + dp$ en $T + dT$, en leidt hieruit de Clausius-Clapeyron vergelijking af.
- Kookt water boven op Mount Everest bij een hogere of lagere temperatuur dan op zee niveau?
- Smelt ijs onder 10 atm druk bij een hogere of lagere temperatuur dan bij 1 atm? En zilver?

49. Een paramagnetische vaste stof

We beschouwen een paramagnetisch kristal van N niet-wisselwerkende spin- $\frac{1}{2}$ deeltjes bij temperatuur T in een homogeen magneetveld $B\hat{z}$ (d.w.z. dat de \hat{z} -component van het magnetisch moment (=spin) van elk deeltje gelijk is aan of $+m$ of $-m$, met m het magnetisch moment). We verwaarlozen de rooster trillingen in het kristal, dus de deeltjes zitten "ingevroren" op hun roosterposities. De microscopische toestand van het systeem is dus volledig gekarakteriseerd door de set $\{s_1, s_2, \dots, s_N\}$, met $s_i = \pm 1$ al naar gelang spin i parallel of antiparallel staat aan \hat{z} .

- (a) Bereken de partitiesom $Z(N, T)$. Waarom hangt deze niet af van het volume van het systeem? Herschrijf Z ook in termen van de dimensieloze combinatie $x \equiv mB/k_B T$.
- (b) Bereken de gemiddelde totale magnetisatie $M = m \langle \sum_{i=1}^N s_i \rangle$, de isotherme susceptibiliteit $\chi = (\partial M / \partial B)_T$, en de entropie S van het systeem.
- (c) Controleer dat uw uitdrukkingen fysisch redelijke limieten hebben in de hoge- T en lage- T limiet. Geef een uitdrukking voor de (orde van grootte van) de temperatuur T^* die deze twee regimes scheidt.
- (d) Karakteriseer (in een paar woorden) een typische hoge- en lage- T microtoestand, en schets $M/(Nm)$, $\chi B/(Nm)$, en $S/(Nk_B)$ als functie van x .

50. Spontane magnetisatie

Metalen zoals ijzer en nikkel zijn magnetisch bij voldoende lage temperaturen, zelfs buiten een extern magneetveld: de magnetisatie is spontaan. Bij voldoende hoge temperatuur verdwijnt de magnetisatie. Een eenvoudig model voor deze magnetische fasenovergang is het zgn. Ising model, dat bestaat uit N spins s_i , $i = 1, \dots, N$ die elk de waarde $s_i = \pm 1$ kunnen aannemen. Elke spin zit vast op een roosterpunt van een d -dimensionaal rooster, bijv. een kubisch rooster in 3 dimensies, maar de precieze structuur van het rooster is in deze opgave irrelevant. Wel van belang is dat elke spin z naaste burens heeft (bijv. $z = 6$ voor een kubisch rooster in 3 dimensies), en dat elke spin slechts wisselwerkt met zijn z naaste burens. De Ising Hamiltoniaan (d.w.z. de energie van een spinconfiguratie) wordt geschreven als

$$H = -J \sum_{(ij)} s_i s_j,$$

waarin (ij) alle naaste buur-paren symboliseert, s_i is de spin op rooster plaats i , en J is de zgn. koppings constante. De temperatuur is T .

- (a) Bepaal de laagste energie toestand (de grondtoestand) van H voor (i) $J > 0$ (ferromagnetische koppeling), en (ii) $J < 0$ (antiferromagnetische koppeling). We beperken ons hier verder tot $J > 0$.
- (b) Herschrijf H als

$$H = - \sum_{i=1}^N h_i s_i,$$

waarin h_i het magnetisch veld is dat spin i "voelt" door zijn burens. Geef een uitdrukking voor h_i en termen van de spin toestand van de burens van i (maar tel interacties niet dubbel).

- (c) Geef de formele uitdrukking voor de partitiesom $Z(N, T)$.

Het blijkt vrijwel ondoenlijk om $Z(N, T)$ uit te rekenen (voor $d = 1$ lukt het u wellicht, voor $d = 2$ kon de latere Nobelprijswinnaar Onsager het in 1942, maar in $d \geq 3$ is het niemand nog gelukt...), dus we maken de zgn. mean-field benadering, waarin we het lokale veld h_i vervangen door het gemiddelde veld $\langle h_i \rangle \equiv h$, onafhankelijk van i .

- (d) Laat eerste zien dat de mean-field benadering voor de partitiesom gelijk is aan $Z_{MF}(N, T) = (2 \cosh(h/kT))^N$, en vervolgens dat de mean-field gemiddelde spin (de magnetisatie per deeltje) gegeven wordt door $m \equiv \langle s_i \rangle_{MF} = \tanh(h/kT)$.

- (e) Laat zien dat uw antwoorden bij (b) en (d) alleen consistent zijn indien $m = \tanh(mT_c/T)$ met $T_c = zJ/2k$ de zgn. Curie temperatuur. Schets het linker- en rechterlid van deze vergelijking als functie van m , zowel voor $T > T_c$ als $T < T_c$, en leidt hieruit grafisch af welke oplossingen m mogelijk zijn bij zeer hoge en zeer lage temperaturen.
- (f) De overgang van $m = 0$ naar $m \neq 0$ kan bekeken worden m.b.v. een Taylor expansie voor T net onder T_c , met $\Delta T = T_c - T > 0$ en m de twee kleine expansie parameters. Gebruik dat $\tanh x \simeq x - \frac{1}{3}x^3$ voor x rond 0, en laat zien dat $m \propto (\Delta T)^{1/2}$ net onder T_c . Schets nu $m(T)$ voor $0 \leq T \leq \infty$.
- (g) De spin variabelen $s_i = \pm 1$ kunnen ook opgevat worden als een chemische index van deeltjes op een rooster, bijv. $s_i = -1$ betekent de aanwezigheid van deeltje type A op rooster plaats i , en $s_i = +1$ een deeltje van type B. Beredeneer dat de magnetische fase overgang, zoals gevonden in deze opgave, tevens geïnterpreteerd kan worden als een ontmengingsovergang van het AB mengsel in een A-rijke en een B-rijke fase.

51. Ontmenging van een mengsel door afkoeling

Bekijk opgave 27 nog eens. We beschouwen een soortgelijk systeem van N_A deeltjes van type A en N_B deeltjes van type B op $N = N_A + N_B$ roosterpunten, dus elke roosterplek is bezet door ofwel een A ofwel een B deeltje. De fractie van A deeltjes noemen we $x = N_A/N$, en de temperatuur is T . In opgave 27 hebt u laten zien dat de entropie voor grote N geschreven kan worden als $S = -Nk_B(x \ln x + (1-x) \ln(1-x))$. We nemen nu aan dat naaste-buurparen AA, AB, en BB met elkaar wisselwerken zodanig dat ze een (potentiële) energie ϵ_{AA} , ϵ_{AB} , en ϵ_{BB} hebben, respectievelijk.

- (a) Wat is de kans dat een roosterpunt bezet is door A? En door B?
- (b) Als u mag aannemen dat de verdeling van de deeltjes over het rooster random is, wat is dan de kans dat twee naburige roosterpunten beide bezet zijn door A. En beide door B? En een door A en de ander door B?
- (c) Als we het aantal naaste burenen van elk roosterpunt z noemen (dus $z = 4$ voor een vierkant rooster in twee dimensies), hoeveel naaste-buurparen zijn er dan voor N roosterpunten? Tel niet dubbel! (En verwaarloos hier de randen van het rooster, dus neem aan dat $N \gg 1$.)

Onder de aanname van (b) en met het resultaat van (c) kunnen we de energie van het mengsel schrijven als

$$E(N, x) = \frac{zN}{2} \left(x^2 \epsilon_{AA} + 2x(1-x) \epsilon_{AB} + (1-x)^2 \epsilon_{BB} \right). \quad (1.51)$$

- (d) Interpreteer de voorfactor en de term tussen haakjes in de uitdrukking voor E .
- (e) Geef een uitdrukking voor de Helmholtz vrije energie van het systeem $F = E - TS$.

We kiezen het nulpunt van de energie zo dat $\epsilon_{AA} = 0$, en we bestuderen nu het symmetrische geval $\epsilon_{AA} = \epsilon_{BB} (= 0)$.

- (f) Definieer de dimensieloze temperatuur $t = k_B T / z \epsilon_{AB}$ en schrijf $F = Nk_B T f(x, t)$. Geef $f(x, t)$.
- (g) Onderzoek en schets $f(x, t)$ als functie van $x \in [0, 1]$ voor $t = \infty, 1, 1/2, 1/4, 1/100000$. [Hint: bekijk hiertoe f , df/dx en d^2f/dx^2 , met name voor $x = 0, 1/2, 1$.]
- (h) Als u zich nu realiseert dat een thermodynamisch systeem op temperatuur T de neiging heeft om F te minimaliseren, laat dan op basis van (g) zien dat het 50-50 mengsel ($x = 1/2$) gemengd zal zijn voor voldoende hoge temperaturen $t > t_c$ en

(gedeeltelijk) zal ontmengen als $t < t_c$. Bereken de kritieke temperatuur t_c voor dit model.

- (i) U hebt tot nu toe vast (impliciet) aangenomen dat $\epsilon_{AB} > 0$. Verwacht u, op basis van een fysisch argument, een ontmenging als $\epsilon_{AB} < 0$?

52. Brownse beweging en diffusie.

We beschouwen een colloïdaal bolletje met straal massa m en straal a op positie $\mathbf{R}(t)$ op tijdstip t . De snelheid van het deeltje is $\mathbf{v}(t)$. Het deeltje zit in een visceus medium op temperatuur T , en de frictie coëfficiënt noemen we $m\xi$.

- (a) Schrijf de Langevin vergelijking op voor dit deeltje, en laat zien dat de oplossing geschreven kan worden als in vergelijking (3.3) van hoofdstuk 3 van de bundel.
- (b) Leid hieruit (3.5) af, en vervolgens (3.7).
- (c) Uit Stokes' hydrodynamische berekeningen van een stationair bewegende bol in een visceus medium blijkt dat de frictie coëfficiënt geschreven kan worden als $m\xi = 6\pi\eta a$, met η de viscositeit van het medium. Check dat het ballistisch regime voor visuele waarneming met een microscoop vrijwel onzichtbaar is voor een deeltje met $a = 1$ micron, een massa dichtheid van 1g/cm^3 , een medium met een viscositeit van $\eta = 10^{-3}\text{kg/m s}$ (water). De dynamica van colloïden op observeerbare tijdschalen is dus in essentie diffusief.

53. Van Langevin via Fick naar Boltzmann.

De Langevin vergelijking $m\partial\mathbf{v}/\partial t = -m\xi\mathbf{v} + \mathbf{f}$ is een differentiaal vergelijking voor de snelheid \mathbf{v} van een bol met straal a en massa m , waarop een externe kracht \mathbf{f} werkt, in een medium op temperatuur T met frictie coëfficiënt $m\xi = 6\pi\eta a = k_B T/D$ (Stokes-Einstein). In het dictaat wordt deze vergelijking toegepast voor het geval dat \mathbf{f} voortkomt uit het bombardement van medium moleculen, zodat $\langle \mathbf{f} \rangle = 0$. Hier passen we de Langevin vergelijking toe voor het geval dat de kracht geleverd wordt door een statische externe potentiaal $V(\mathbf{r})$ (bijv. gravitatie), zodanig dat $\mathbf{f} = -\nabla V$.

- (a) Wat is η , en wat is D ?
- (b) Los de Langevin vergelijking op voor het geval dat $\mathbf{v}(t=0) = \mathbf{v}_0$, en laat zien dat de stationaire drift snelheid $\mathbf{v}_d \equiv \mathbf{v}(t \rightarrow \infty)$ gegeven wordt door $\mathbf{v}_d = D\mathbf{f}/k_B T$.
- (c) We beschouwen nu een ensemble van deze deeltjes, en beschouwen de dichtheid $\rho(\mathbf{r}, t)$ en de flux $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$. Beargumenteer naar analogie met de wet van Fick dat de flux van de deeltjes nu gegeven wordt door $\mathbf{j} = -D\nabla\rho + \rho\mathbf{v}_d$.
- (d) In thermodynamisch evenwicht is er waar dan ook in het systeem geen netto flux van deeltjes, zodat $\mathbf{j} = 0$. Laat zien dat hieruit volgt dat de evenwichtsdichtheid gegeven wordt door de Boltzmann verdeling $\rho(\mathbf{r}) \propto \exp[-V(\mathbf{r})/k_B T]$.
- (e) De concentratie van bijv. K^+ ionen (kalium) in een levende cel kan, ook in evenwicht, veel hoger zijn dan buiten die cel, wel een factor 2-10. Bereken bij kamertemperatuur het elektrische potentiaal verschil (in Volt) tussen de binnen- en buitenkant van een cel indien de K^+ concentratie in de cel $\exp(1) \simeq 2.71$ maal groter is dan daarbuiten.

54. Random walk - een microscopisch model voor diffusie

Een atoom in een gas ondervindt vele (elastische) botsingen waardoor de bewegingsrichting van het atoom voortdurend verandert. Een eenvoudig model is de beweging te beschouwen als een "random walk" (dronkemansloop). In dit probleem bestuderen we de "random walk" in één dimensie.

Beschouw daartoe een deeltje dat achtereenvolgens stappen willekeurig vooruit of achteruit zet. De stappen hebben dezelfde grootte en de kans op een voorwaartse of achterwaartse stap is $\frac{1}{2}$. Het deeltje start in de oorsprong. We gaan nu de kans $W(k, n)$ berekenen dat het deeltje na n stappen k stappen van de oorsprong verwijderd is.

- (a) Noem het aantal voorwaartse stappen n_v en het aantal achterwaartse stappen n_a . Druk n_v en n_a uit in n en k .
- (b) Op hoeveel verschillende manieren kunnen n_v en n_a gekozen worden uit n stappen?
- (c) Wat is de kans op één specifieke manier van kiezen?
- (d) Leid nu af dat

$$W(k, n) = \frac{n!2^{-n}}{[(n+k)/2]![(n-k)/2]!} \quad (1.52)$$

- (e) Neem nu aan dat $n \gg 1$ en $n \gg k$ (is dit redelijk?). Benader de faculteiten als

$$\ln n! \approx n \ln n - n + \ln \sqrt{2\pi n}, \quad (1.53)$$

en logaritmes met de tweede-orde Taylor benadering $\ln(1+x) \approx x - x^2/2$. Laat nu zien dat

$$W(k, n) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi n}} \exp(-k^2/2n). \quad (1.54)$$

De waarschijnlijkheid om na een groot aantal stappen in de oorsprong terug te keren is dus $W(0, n) \approx \sqrt{2/(\pi n)}$.

- (f) Definieer nu de lineaire afgelegde afstand door $x = kx_0$, met x_0 de stapgrootte in lengte-eenheden. Definieer de duur van een stap door $t = nt_0$, met t_0 de duur van een stap in secondes. De waarschijnlijkheid dat het deeltje zich bevindt tussen x en $x + dx$ is $W(x, t)dx$. Laat zien dat

$$W(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp(-x^2/4Dt), \quad (1.55)$$

met $D = x_0^2/2t_0$. Dit is de diffusie wet en D is de diffusie constante.

- (g) Schets kwalitatief het gedrag van $W(x, t)$ als functie van t voor vaste x , en als functie van x op vaste t . Een fysisch voorbeeld dat hier beschreven wordt is het uitspreiden van een druppel inkt of verf in een vloeistof.
- (h) Maak een schatting van de tijd voor een luchtmolecuul om een afstand van 1 cm af te leggen.
- (i) Voor de liefhebbers: Laat zien dat $W(x, t)$ voldoet aan de diffusievergelijking

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \frac{\partial^2 W}{\partial x^2}. \quad (1.56)$$

55. De diffusievergelijking

$\partial\rho/\partial t = D\nabla^2\rho$ beschrijft de tijdsevolutie van de deeltjes dichtheid $\rho(\mathbf{r}, t)$ van bijv. colloïden of inktdeeltjes in een oplosmiddel, radioactieve deeltjes in niet-stromend grondwater, of rookdeeltjes in de lucht (zonder wind). Hier is D de diffusie coëfficiënt. De oplossing kan worden gevonden, voor een gegeven beginprofiel $\rho_0(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}, t = 0)$, met behulp van Fourier transformatie. Definieer hiertoe de Fourier getransformeerde $\hat{f}(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})f(\mathbf{r})$ van een functie $f(\mathbf{r})$. We werken steeds in 3 ruimtelijke dimensies.

- (a) Laat zien $\partial\hat{\rho}(\mathbf{k}, t)/\partial t = -Dk^2\hat{\rho}(\mathbf{k}, t)$.

(b) Laat m.b.v. (a) zien dat $\hat{\rho}(\mathbf{k}, t) = \hat{\rho}_0(\mathbf{k}) \exp(-Dk^2t)$, en hieruit dat

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \hat{\rho}_0(\mathbf{k}) \exp(-Dk^2t), \quad (1.57)$$

met $k^2 = \mathbf{k} \cdot \mathbf{k}$.

(c) Bereken $\hat{\rho}_0(\mathbf{k})$ voor het geval dat $\rho_0(\mathbf{r}) = N\delta(\mathbf{r})$.

(d) Bereken $\rho(\mathbf{r}, t)$ uit (c), en hieruit de gemiddelde kwadratische verplaatsing $\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \int d\mathbf{r} r^2 \rho(\mathbf{r}, t)$.

56. Nematisch vloeibaar kristal in twee dimensies

We beschouwen een twee-dimensionaal systeem van naaldvormige deeltjes (bijv. stijve polymeren op een substraat). Uit experimenten blijkt dat zulke moleculaire naaldjes zich bij voldoende hoge concentraties spontaan oplijnen in dezelfde richting, terwijl ze bij lage concentraties ongeordend zijn. Hier beschrijven we (aspecten van) deze fasenovergang met een simpel model waarin de staafvormige moleculen worden gezien als lijn-elementen ter lengte l die alleen in horizontale of verticale richting kunnen wijzen (de moleculaire diameter is dus op nul gesteld). De horizontaal en verticaal georiënteerde deeltjes worden als verschillende soorten deeltjes beschouwd, namelijk x -deeltjes (met twee-dimensionale massamiddelpunt coördinaten $\{\mathbf{r}_{x,1}, \dots, \mathbf{r}_{x,N_x}\} \equiv \mathbf{r}^{N_x}$ en y -deeltjes (met coördinaten \mathbf{r}^{N_y}). De potentiële energie $U(\mathbf{r}^{N_x}, \mathbf{r}^{N_y})$ hangt af van de posities van de N_x x -deeltjes en de N_y y -deeltjes, en kan slechts twee waarden aannemen: 0 als er geen enkele overlap is en ∞ als een paar (of meerdere paren) elkaar overlappen. Deze zgn. *harde* interactie potentiaal tussen de staafjes staat dus geen overlap toe omdat het Boltzmann gewicht $\exp(-\beta U)$ van zo'n overlappende configuratie nul is. Omdat de deeltjes oneindig dun zijn, is de kans dat twee x -deeltjes of twee y -deeltjes overlappen gelijk aan nul, dus overlap is alleen mogelijk tussen een x en een y -deeltje.

(a) Bereken het oppervlak dat een x -deeltje uitsluit voor de positie van een y -deeltje. Is dit oppervlak gelijk aan het oppervlak dat een y -deeltje uitsluit voor een x -deeltje?

(b) Geef de kanonieke partitiesom $Z(N_x, N_y, A, T)$ en de Helmholtz vrije energie $F(N_x, N_y, A, T)$ voor N_x x -deeltjes en N_y y -deeltjes in een systeem met oppervlakte A .

(c) Laat zien dat voor grote N_x and N_y , de chemische potentiaal gelijk is aan:

$$\mu_x = -k_B T \ln \frac{Z(N_x + 1, N_y, A, T)}{Z(N_x, N_y, A, T)} \quad (1.58)$$

$$\mu_y = -k_B T \ln \frac{Z(N_x, N_y + 1, A, T)}{Z(N_x, N_y, A, T)} \quad (1.59)$$

(d) We leiden nu een uitdrukking af voor μ_x . Splits de potentiële energie voor $N_x + 1$ en N_y deeltjes in de potentiële energie voor N_x en N_y deeltjes $U(\mathbf{r}^{N_x}, \mathbf{r}^{N_y})$ en de interactie energie voor het $(N_x + 1)$ -de deeltje met de N_x en N_y deeltjes: $\Delta U = U(\mathbf{r}^{N_x+1}, \mathbf{r}^{N_y}) - U(\mathbf{r}^{N_x}, \mathbf{r}^{N_y})$. Laat zien dat de chemische potentiaal geschreven kan worden als

$$\mu_x = -k_B T \ln \frac{1}{(N_x + 1)\lambda_{th}^2} \int d\mathbf{r}_{x,N_x+1} \langle \exp(-\beta \Delta U) \rangle_{N_x, N_y}, \quad (1.60)$$

waarbij de rechte haakjes $\langle \dots \rangle_{N_x, N_y}$ het thermische (ensemble) gemiddelde aanduiden over het systeem van N_x en N_y deeltjes. Deze uitdrukking is gerelateerd aan de zgn.

Widom testdeeltje methode, die vaak wordt gebruikt in simulaties om de chemische potentiaal te bepalen. Geef een geometrische interpretatie van de integraal (hint: check de dimensie), en beredeneer waarom deze methode de Widom *testdeeltje* methode wordt genoemd.

- (e) Voor harde deeltjes is deze integraal dus gelijk aan het beschikbare oppervlak voor het massamiddelpunt van het testdeeltje, hetgeen gelijk is AP met A de totale oppervlakte en P de kans om een deeltje in het (N_x, N_y) systeem te gooien *zonder* dat dit in een overlap resulteert. Bereken P eerst voor een x -deeltje, wanneer het systeem maar een enkel y -deeltje bevat, en noem deze kans P_1 . We nemen nu aan dat de y -deeltjes willekeurig verdeeld zijn in het systeem en dat de kans om een x -deeltje in het systeem te plaatsen met N_y y -deeltjes gelijk is aan $P_1^{N_y}$. Wat is de kans om een x -deeltje in een systeem te plaatsen met N_y y -deeltjes en N_x x -deeltjes?
- (f) De integraal in de uitdrukking voor μ_x is dus gelijk aan $A(1 - l^2/A)^{N_y}$. Maak nu gebruik van de definitie voor een exponent: $\exp(a) = \lim_{M \rightarrow \infty} (1 + a/M)^M$ om te laten zien dat voor $N_x, N_y \rightarrow \infty$ geldt dat

$$\frac{\mu_x}{k_B T} = \ln(n_x \lambda_{th}^2) + n_y l^2 \quad (1.61)$$

met $n_x = N_x/A$ en $n_y = N_y/A$ de (oppervlakte) concentraties van x - en y -deeltjes. Geef op basis van een symmetrie argument ook de uitdrukking voor μ_y .

- (g) In werkelijkheid zijn er natuurlijk niet twee soorten staafjes x en y , aangezien staafjes door rotaties van het ene in het andere type kunnen veranderen. We behandelen nu de verandering van een x -deeltje in een y -deeltje als een chemische reactie $x \rightleftharpoons y$. Wat is de evenwichtsvoorwaarde voor zo'n chemische reactie?
- (h) We veronderstellen een vaste totale staafjes concentratie $n = n_x + n_y$, en we schrijven $n_x = n(1 + \gamma)/2$ en $n_y = n(1 - \gamma)/2$ met een nader te bepalen zgn. "ordeparameter" γ . Wat betekent $\gamma = 0$ en $\gamma = \pm 1$ fysisch? Laat zien dat γ een oplossing moet zijn van

$$\ln \frac{1 + \gamma}{1 - \gamma} = \gamma n l^2. \quad (1.62)$$

Plot het linkerlid, met nadruk op de helling bij $\gamma = 0$ en de waarde voor $\gamma = \pm 1$, en concludeer dat er voor voldoende hoge dichtheid $n l^2 > 2$ twee niet-triviale oplossingen $\gamma \neq 0$ zijn, terwijl voor $n l^2 < 2$ alleen $\gamma = 0$ voldoet. Met wat voor fasen corresponderen deze oplossingen? Schets een fasediagram als functie van γ en de dichtheid n .

- (i) Ordenen lange staafjes bij een hogere of lagere concentratie dan korte staafjes?
- (j) Ziet u overeenkomsten tussen het fasendiagram van dit model (dus de curves $\gamma(n)$) met dat van het magnetische systeem van opgave 50 (de curves $m(T)$ uit onderdeel (f))? Bedenk dat γ en m in beide gevallen "ordeparameters" zijn (die 0 zijn in de ongeordende toestand en $\neq 0$ in de geordende toestand), en dat n en T de thermodynamische grootheden zijn waarmee de fasenovergang "aangedreven" wordt (door koeling dan wel compressie).

57. Metabolisme van een bacterie.

We beschouwen een bacterie als een bol met straal a . Deze bacterie zit in een groot meer en heeft zuurstof nodig om te kunnen leven. De zuurstof zit opgelost in het water, met een concentratie c_0 ver weg van de bacterie. Dicht bij de bacterie is de zuurstof concentratie lager, aangezien de zuurstof daar opgenomen wordt door de bacterie; nieuwe zuurstof kan

slechts door diffusie weer worden aangevoerd. Er zal een stationaire toestand ontstaan waarin de zuurstof concentratie $c(r)$ niet meer van de tijd afhangt, maar slechts van de afstand r van het centrum van de bacterie. We weten dus dat $c(\infty) = c_0$, en we nemen tevens aan dat $c(a) = 0$ aangezien elk zuurstof molecuul dat in de buurt komt van de bacterie meteen wordt opgenomen. We berekenen nu het concentratie profiel $c(r)$, en leiden hieruit tevens af (*zonder biochemie!*) dat er een maximale typische grootte is voor een levensvatbare bacterie.

- Beargumenteer op basis van het feit dat zuurstof nergens ophoopt dat de zuurstof flux geschreven kan worden, voor $r > a$, als $\mathbf{j} = -(I/4\pi r^2)\hat{r}$, met \hat{r} een radiële eenheidsvector, en I een (nader te bepalen) constante.
- Integreer de wet van Fick om te laten zien dat voor $r > a$ geldt dat $c(r) = A - I/(4\pi Dr)$, met A een integratie constante.
- Leg de randvoorwaarden op, en bereken hieruit A , I , en $c(r)$ voor $r > a$.
- Overtuig uzelf dat I het *maximum* aantal zuurstofmoleculen is dat per tijdseenheid opgenomen kan worden door de bacterie. Aangezien $I \propto a$ (uit (c)), terwijl het redelijk is dat de zuurstof consumptie schaalt met het bacterie volume a^3 , zal er een grens bestaan voor a waarboven een bacterie zal stikken wegens zuurstof tekort.
- Een typische zuurstof concentratie is $c_0 = 0.2$ mM (dat is 0.2 millimol per liter), en de typische consumptie is 0.02 mol zuurstof per kilogram bacterie per seconde. Bereken de maximale bacterie-straal, uitgaande van $D = 10^{-9}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ voor de diffusie coëfficiënt van zuurstof in water (bij kamertemperatuur) en een massadichtheid van een bacterie gelijk aan die van water, dus 10^3kg/m^3 .

58. Vloeibaar kristal in 3 dimensies

In een eenvoudig model voor een systeem van staafvormige deeltjes beschouwt men de deeltjes als rechthoekige balken van lengte L en dikte D , d.w.z. van de vorm $L \times D \times D$. Ter verdere vereenvoudiging zijn per deeltje slechts 3 orientaties toegestaan, nl. met de hoofdasen parallel aan de orthonormale laboratorium assen \hat{x}_α , $\alpha = 1, 2, 3$. Een deeltje met orientatie α heeft de lange as gericht langs \hat{x}_α . De interactie potentiaal tussen de staafjes is *hard*, d.w.z. overlap is niet toegestaan. De Helmholtz vrije energie F van $N = \rho V$ van zulke staafjes in een volume V bij temperatuur T wordt, in de tweede viriaal benadering, gegeven door

$$\frac{F}{Vk_B T} = \sum_{\alpha=1}^3 \rho_\alpha (\log[\rho_\alpha \mathcal{V}] - 1) + \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\alpha'=1}^3 B_{\alpha\alpha'} \rho_\alpha \rho_{\alpha'},$$

met ρ_α de deeltjes dichtheid met orientatie α , en \mathcal{V} het thermisch volume, dat hier gelijk gesteld kan worden aan $L^2 D$, dus $\mathcal{V} = L^2 D$.

- Bereken de tweede viriaal coëfficiënten $B_{11} = B_{22} = B_{33} \equiv B_{\parallel}$ en $B_{12} = B_{21} = B_{13} = B_{31} = B_{23} = B_{32} \equiv B_{\perp}$ voor een paar parallel en loodrecht geörienteerde staafjes.

Beschouw vanaf nu de “naald”-limiet $L/D \rightarrow \infty$.

- Bereken eerst $B_{\parallel}/L^2 D$ en $B_{\perp}/L^2 D$ in deze limiet, en geef dan de dimensieloze vrije energie dichtheid $\psi = FL^2 D/Vk_B T$ als functie van de dimensieloze dichtheden $c_\alpha = L^2 D \rho_\alpha$.

Definieer de zgn. *nematische orde parameter* S (met $0 \leq S \leq 1$) door $c_3 = c(1+2S)/3$ en $c_1 = c_2 = c(1-S)/3$, met $c = \rho L^2 D$ de totale dimensieloze dichtheid.

- (c) Waarom is deze nomenklatuur voor S goed gekozen?
 (d) Laat zien dat

$$\begin{aligned}\psi(c, S) &= c(\log[c/3] - 1) + \frac{2c}{3}(1 - S)\log(1 - S) + \\ &+ \frac{c}{3}(1 + 2S)\log(1 + 2S) + \frac{2c^2}{9}(1 - S)^2 + \frac{4c^2}{9}(1 + 2S)(1 - S).\end{aligned}$$

Het systeem zal zich bij gegeven dichtheid zodanig ordenen dat de vrije energie minimaal is. Met andere woorden: S moet $\psi(c, S)$ minimaliseren bij gegeven c .

- (e) Laat zien dat $S = 0$ een oplossing is van $(\partial\psi/\partial S)_c = 0$ voor elke c . Met welke fase associeert u $S = 0$?
 (f) Laat zien dat $S = 0$ bij voldoende hoge dichtheid geen vrije energie minimum geeft. In welke fase zit het systeem dan?

59. Warmtetransport

De wet van Fourier $Q = -\kappa A \hat{n} \cdot \nabla T$ relateert de hoeveelheid warmte Q die per tijdseenheid door een oppervlakte A met normaal \hat{n} stroomt door toedoen van een temperatuur gradient ∇T . Hier is κ de warmtegeleidings coëfficiënt, een materiaal eigenschap, voor ijzer gegeven door $\kappa \simeq 80 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

- (a) Beredeneer de correctheid van het minteken in de wet van Fourier.
 (b) Een ijzeren staaf met een lengte van $L = 1\text{m}$ en een doorsnede van 1cm^2 wordt aan 1 uiteinde door kokend water op een temperatuur $T_1 = 100^\circ\text{C}$ gehouden, terwijl het andere uiteinde in ijswater zit op temperatuur $T_2 = 0^\circ\text{C}$. De staaf is over de gehele lengte geïsoleerd. Bereken de hoeveelheid warmte die per seconde van het hete bad via de staaf naar het koude bad stroomt.
 (c) In het midden van een bolvormige ster met straal R_1 bevindt zich een bolvormige kern met straal R_2 . In deze kern ontwikkelt zich ten gevolge van kernreacties warmte. De warmteproductie per tijdseenheid bedraagt Q . De ster bevindt zich in een stationaire toestand. Het warmtetransport naar het oppervlak van de ster is isotroop. De warmtegeleidings coëfficiënt van de materie tussen de beide boloppervlakken is κ , en wordt constant verondersteld. Leid een uitdrukking af voor het temperatuurverschil tussen het oppervlak van de kern en het buitenoppervlak van de ster.

60. Effusie.

Als er in de wand van een met gas gevuld vat een voldoende klein gat zit dan zal het aantal uittredende moleculen zo klein zijn dat het evenwicht van het gas in goede benadering niet verstoord wordt. Het aantal moleculen dat door het gat verdwijnt is dan gelijk aan het aantal moleculen dat in dezelfde tijd het oppervlak zou raken van het afgesloten gat. Het proces waarbij moleculen onder deze conditie ontsnappen wordt *effusie* genoemd.

- (a) Beschouw een klein oppervlak, ter grootte A , van de wand van een vat met volume V . De temperatuur van het gas in het vat is T , en de druk P . Het gas is ideaal. Laat zien dat het aantal moleculen dat in een tijd Δt dit oppervlak raakt gelijk is aan $PA\Delta t \langle |v_x| \rangle / (2k_B T)$, waarin $\langle |v_x| \rangle$ de gemiddelde absolute snelheid van de botsende moleculen in de x -richting (loodrecht op de wand) is.

- (b) In goede benadering geldt dat $\langle |v_x| \rangle$ gelijk is aan $\sqrt{\langle v_x^2 \rangle}$. Toon aan dat $\langle v_x^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{kT/m}$, met m de massa van een gas molecuul.
- (c) Als we nu het oppervlak A weghalen dan zullen de moleculen die dit oppervlak zouden raken ontsnappen. Als we verder aannemen dat door het gat geen moleculen het vat binnenkomen laat dan zien dat het aantal moleculen N in het vat als functie van de tijd t bepaald wordt door de differentiaalvergelijking

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{A}{2V} \sqrt{\frac{kT}{m}} N. \quad (1.63)$$

Los deze vergelijking op voor constante T en V . Bereken de karakteristieke tijd τ waarin het aantal deeltjes N (en dus de druk P) met een factor e gedaald is.

- (d) In je fietsband zit een zodanig lek dat de band een uur na oppompen plat staat. Maak een schatting van de grootte van het gat. Bediscussieer de aannames en hun geldigheid om tot deze schatting te komen.

61. Adiabatische expansie en compressie van een ideaal gas

Beschouw een klassiek ideaal gas van N deeltjes in een volume V bij temperatuur T ; de druk is dus $p = NkT/V$. Indien dit gas isothermisch zou uitzetten of krimpen van begin volume V_1 naar eind volume V_2 , dan geldt dat $p_1V_1 = p_2V_2$, met p_1 en p_2 de begin- en einddruk. Hier leiden we een analoge relatie af indien de volume verandering niet isothermisch maar adiabatisch plaatsheeft.

- (a) Waarom geldt dat $p_1V_1 = p_2V_2$ voor een isotherm volume verandering van V_1 naar V_2 ?
- (b) Laat zien dat een infinitesimale energie verandering dE door een adiabatische uitgevoerde volume verandering dV voldoet aan $0 = dE + pdV$.
- (c) Herschrijf (b) tot $0 = C_V dT + (N/V)kT dV$, met C_V de warmte capaciteit bij constant volume. Laat zien dat hieruit volgt dat $dT/T + (\gamma - 1)dV/V = 0$, met $\gamma \equiv 1 + Nk/C_V$. Bereken γ voor een mono-atomair ideaal gas.
- (d) Integreer de bovenstaande vergelijking voor het geval dat C_V niet afhangt van T en V , en laat zien dat $TV^{\gamma-1}$ constant is tijdens een adiabatisch uitgevoerde expansie of compressie.
- (e) Leid nu af dat $p_1V_1^\gamma = p_2V_2^\gamma$ voor een adiabatische volumeverandering van (p_1, V_1) naar (p_2, V_2) .
- (f) In een dieselmotor wordt een volume lucht ($T = 20^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ atm.}$) met een factor 15 adiabatisch gecomprimeerd, waarna brandstof wordt ingespoten die vervolgens spontaan ontbrandt. Bereken de temperatuur en de druk van de lucht net voor de brandstof injectie (neem hierbij aan dat lucht zich als ideaal gas gedraagt met $\gamma = 1.4$ in het betreffende regime van temperaturen).

62. Isotherme gas compressie

Een cylinder van volume $V_0 = 1$ liter bevat $N = 3 \times 10^{22}$ Argon atomen die zich als een klassiek ideaal gas gedragen. De temperatuur is kamertemperatuur, zeg $T = 300\text{K}$. Een zijde van de cylinder is beweegbaar (een zuiger), en hiermee comprimeren we het gas zeer langzaam zodat het volume met 2% afneemt; de temperatuur blijft hierbij constant.

- (a) Bereken de entropie verandering van het gas.
- (b) Hoeveel arbeid moeten we verrichten tijdens dit proces.

- (c) Hoeveel energie wordt tijdens dit proces door de omgeving opgenomen? In welke vorm?
- (d) Wat is de entropie verandering van de omgeving? Is uw antwoord consistent met uw antwoord bij (a) en het feit dat de compressie zeer langzaam plaatsvindt?

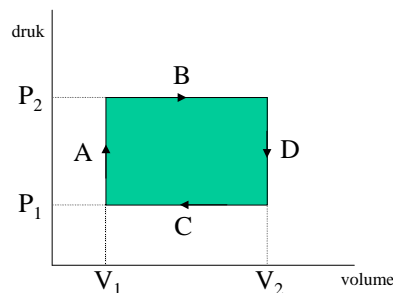
63. Gas expansie in vacuüm

Een cilinder bestaat uit twee compartimenten ter volume $V_1 = 1.4$ liter en $V_2 = V_1/5$, gescheiden door een thermisch isolerende wand met daarin een gat dat in eerste instantie is afgesloten. In volume 1 zit gasvormig helium met een temperatuur van $T = 300\text{K}$ en atmosferische druk. Volume 2 is vacuüm gezogen.

- (a) Bereken het totaal aantal helium atomen.
- (b) Het gat wordt nu snel geopend, en als gevolg stroomt helium volume 2 binnen. Verricht het gas hierbij arbeid? Wat is de verandering van de multipliciteit en de entropie van het gas, wanneer het nieuwe evenwicht is ingesteld?
- (c) Indien we het gat *niet* geopend zouden hebben, dan zouden we dezelfde entropie verandering tot stand kunnen brengen door het gas te verwarmen. Waarom? Tot welke temperatuur zouden we het gas dan (langzaam) moeten verwarmen? Hoeveel energie zou dat kosten?

64. Kringproces 1.

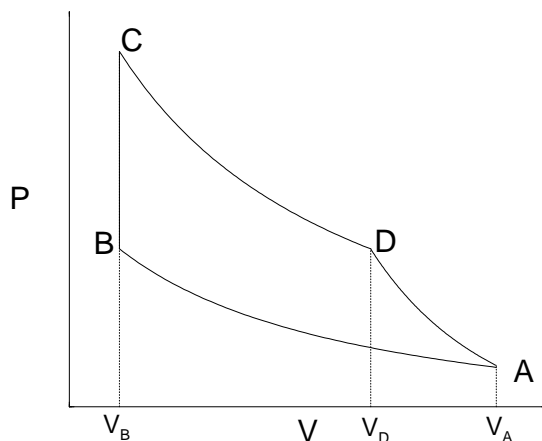
Beschouw een ideaal een-atomig gas in een cilinder afgesloten met een beweegbare zuiger. Het gas ondergaat in een PV -diagram een cyclisch proces zoals weergegeven in onderstaande figuur. Alle processen zijn quasi-statisch.



- (a) Bereken voor de 4 verschillende processen A, \dots, D de door het gas verrichte arbeid w_A etc., de hoeveelheid toegevoerde warmte aan het gas q_A etc., en de verandering van de energie van het gas ΔE_A etc.. Geef alle antwoorden in termen van P_1, P_2, V_1 en V_2 .
- (b) Beschrijf in woorden hoe je deze 4 stappen experimenteel zou kunnen uitvoeren.
- (c) Bereken, per cyclus, de netto hoeveelheid toegevoerde warmte q , de door het gas verrichte arbeid w , en de verandering van de interne energie van het gas ΔE . Is dit consistent met de Eerste Hoofdwet?

65. Kringproces 2.

We beschouwen een mono-atomair ideaal gas met N deeltjes dat we aan een aantal processen onderwerpen. In een PV -diagram zien deze processen er als volgt uit.



We beginnen in toestand A waar de temperatuur van het gas gelijk is aan T_A en het volume V_A . Vervolgens wordt

- (i) van A naar B isotherm het volume verkleind van V_A naar V_B .
- (ii) van B naar C bij constant volume de temperatuur verhoogd naar T_C .
- (iii) van C naar D isotherm het volume vergroot tot V_D .
- (iv) tenslotte is het volume V_D zo gekozen dat we via een adiabaat weer in A terugkeren.

Alle processen worden quasi-statisch uitgevoerd.

- (a) Laat zien dat langs de adiabaat geldt $TV^{2/3} = \text{constant}$.
- (b) Bereken voor de processen (i), (ii), (iii) en (iv) de door het gas verrichte arbeid W en de aan het gas toegevoerde warmte Q . Druk de resultaten uit in de gegeven grootheden.
- (c) Een irreversibel proces begint in evenwichtstoestand A en eindigt in evenwichtstoestand C . Bereken de entropieverandering van het gas in dit proces.

66. Electromagnetische straling

Indien de wanden van een "leeg" vat van volume V op een vaste temperatuur T gehouden worden, kan dit vat opgevat worden als een "opslagplaats" voor electromagnetische energie: de quantum theoreticus beschouwt dit systeem als een foton gas, terwijl een ingenieur dit als een resonerende trilholtte ziet voor electromagnetische modes. Hoe het ook zij, vanuit thermodynamisch oogpunt betreft het een systeem waarvan de energie E en de (stralings)druk p voldoen aan de empirische "Stefan-Boltzmann" wet

$$E = bVT^4 \quad \text{en} \quad p = \frac{E}{3V}, \quad (1.64)$$

met de constante $b = 7.56 \times 10^{-16} \text{J/m}^3\text{K}^4$. Merk op dat deze uitdrukkingen *niet* van een deeltjes aantal N afhangen, m.a.w. de fundamentele relatie is van de vorm $S = S(E, V)$ of $E = E(S, V)$, d.w.z. met slechts 2 i.p.v. 3 onafhankelijke extensieve grootheden. Hier is S de entropie. Daarom zijn de twee toestands vergelijkingen voldoende om de fundamentele relatie te berekenen.

- (a) Laat uitgaande van de uitdrukking voor de druk en de Eerste Hoofdwet zien dat $E(S, V) = f(S)V^{-1/3}$, met $f(S)$ een nader te bepalen integratie constante (die van S afhangt, maar *niet* van V).

- (b) Laat zien dat $f(S) = c(S - S_0)^{4/3}$ met constante c en integratie constante S_0 . Bereken c .
- (c) We weten dat zowel E als S en V extensieve grootheden zijn, d.w.z. dat als $S \rightarrow \lambda S$ en $V \rightarrow \lambda V$ dan moet ook $E \rightarrow \lambda V$ voor elke positieve schalings factor λ . Laat zien dat hieruit volgt dat $S_0 = 0$, en dus dat

$$E(S, V) = c \frac{S^{4/3}}{V^{1/3}}. \quad (1.65)$$

- (d) Het heelal wordt door (sommige) kosmologische modellen beschreven als een adiabatisch expanderende electromagnetische trillholte met daarin een (achtergrond) straling van $T = 2.7\text{K}$. Wat zal de temperatuur zijn indien het heelal is geëxpandeerd tot tweemaal het huidige volume? Verandert de stralingsenergie gedurende deze expansie, en zo ja met welke factor?
- (e) Wat is, onder de aanname dat de achtergrond straling van $T = 2.7\text{K}$ het heelal vult, de (stralings)druk p in het huidige heelal. Druk uw antwoord uit in Pa en atm.

67. Twee-niveau systeem

Beschouw een systeem van N deeltjes op vaste posities, bijvoorbeeld in een kristal rooster. De deeltjes kunnen elk in twee toestanden zitten, ofwel in de grondtoestand met energie nul, ofwel in de aangeslagen toestand met energie $\epsilon > 0$. De deeltjes hebben geen onderlinge wisselwerking, en de temperatuur is T .

- (a) Bereken de "1-deeltjes" kanonieke partitiesom $Z_1(T)$, en laat zien dat de N -deeltjes kanonieke partitiesom gegeven wordt door $Z(N, T) = Z_1^N(T)$.
- (b) Bereken de gemiddelde energie $\langle E \rangle$ van het systeem, de warmte capaciteit C_V , en de entropie $\langle S \rangle$. Controleer vervolgens dat deze drie grootheden extensief zijn, en plot of schets ze als functie van kT/ϵ .
- (c) Bereken de variantie van de totale energie $\Delta E \equiv \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle$, en laat zien dat typische relatieve energie fluctuaties $\sqrt{\Delta E}/\langle E \rangle$ schalen als $1/\sqrt{N}$.

68. Zuiger van Rayleigh

Een zuiger met doorsnede A en massa M beweegt zich met een snelheid V_z in een rechte buis. Aan beide zijden van de zuiger bevindt zich een sterk verdund gas. We nemen voor de eenvoud aan dat $1/6$ van de moleculen met een snelheid $\pm v$ beweegt in de drie cartesische richtingen, m.a.w. we veronderstellen dat de zuiger aan voor- en achterzijde botst met moleculen die met respectievelijke snelheid $-v$ en v rechtlijnig en evenwijdig aan de zuiger bewegen ($v \gg V_z$). De botsingen zijn elastisch in het ruststelsel van de zuiger. De dichtheid van de moleculen bedraagt n en hun massa is m (met $m \ll M$); de moleculen botsen onderling niet.

- (a) Bereken de impulsoverdracht van een enkele botsing van een molecuul met de voorzijde, resp. achterzijde, van de zuiger.
- (b) Bereken het gemiddeld aantal botsingen per tijdseenheid aan beide zijden van de zuiger.
- (c) Bereken de gemiddelde afremmende kracht die de zuiger ten gevolge van de botsingen met de moleculen ondervindt.
- (d) Stel de bewegingsvergelijking voor de zuiger op en bereken de tijd waarin zijn snelheid gehalveerd wordt.

Chapter 2

Thermodynamics and microstates

2.1 Introductory remarks

In thermal physics we study macroscopic amounts of matter, e.g. a milliliter of water, a piece of copper or a superconducting magnet, and usually *not* a single water molecule or a single copper atom. Given that the size of an atom or a small molecule is of the order of a few Å, i.e. a few 10^{-10}m , and given that atoms and molecules are pretty closely packed in a dense liquid or crystal, one easily estimates that a volume of a few cubic centimeters of water or copper contains of the order of $(10^8)^3 = 10^{24}$ atoms or molecules. Even if this volume of a few cubic centimeters contains a dilute gas like the air we breathe, which is typically a factor thousand or so more dilute than liquid water, it would still contain more than 10^{20} molecules. In other words: macroscopic amounts of matter contain huge numbers of atoms and/or molecules.

A striking feature of macroscopic amounts of matter is the simplicity with which it can be characterised. Whereas a complete microscopic description of a macroscopic body would involve the specification of all 10^{23} , say, atomic coordinates, we merely need a few for an adequate macroscopic description, e.g. a liter of water at room temperature under atmospheric pressure, or a kilogram of iron etc. Somehow, most of the 10^{23} atomic coordinates are irrelevant to characterise the macroscopic state, e.g. it is usually sufficient to know that the radius of a canon ball is a and that its center of mass and velocity are \mathbf{R} and \mathbf{V} , whereas a full microscopic description would involve the coordinates \mathbf{r}_i and velocities \mathbf{v}_i of all its 10^{23} atoms. Those few (combinations of) coordinates that are relevant in macroscopic considerations are called *macroscopic* coordinates. The simplicity of a macroscopic description of matter is due to the following two crucial features of macroscopic measurements, which are (i) extremely long on the atomic scale of time ($\sim 10^{-15}\text{s}$), and (ii) extremely coarse on the atomic scale of distance ($\sim 10^{-10}\text{m}$). Only those few combinations of coordinates that are essentially time-independent are macroscopically observable, and macroscopic observations only sense coarse spatial averages of atomic coordinates.

The origin of these “surviving” coordinates can be mechanical (e.g. volume, center of mass, shape, elastic strain), electromagnetic (e.g. charge, dipole moment), or chemical (e.g. the number of particles of a given chemical species). Mechanics is the study that considers the mechanical surviving coordinates, and electromagnetism and chemistry are concerned with the study of “their” surviving coordinates. *Thermodynamics is, by contrast, the study of the effects of all those “hidden” atomic coordinates that do NOT appear explicitly in the macroscopic description of a system.* Despite the fact that one does usually not see these hidden coordinates on a macroscopic scale, they are important since energy can be stored into them. So whenever energy flows into or out of a macroscopic system, either in the form of work or heat, we must consider these hidden coordinates. They determine if a system is gaseous, liquid, or crystalline, whether mixtures of several species mix (like water and alcohol) or demix (like water and oil),

whether the system is magnetic or superconducting or both or none, etc. These hidden coordinates also determine the temperature, the pressure, the composition, etc. at which the system changes from mixed to demixed, from insulating to superconducting, from para-magnetic to ferromagnetic, from crystalline to fluid, etc.

In thermal physics we study how these "hidden" coordinates (or hidden degrees of freedom) affect the properties of matter. It turns out that statistical methods are needed to do so, simply because macroscopic chunks of matter consist of such a large number of atoms or molecules that keeping track of all of them individually is not only unpractical but even impossible [think of the number of gigabytes needed to store 10^{23} atomic coordinates, and realise that they may have changed completely after a nanosecond]. Thermal physics is therefore also called "statistical physics" or "statistical mechanics". The statistical methods that we use in this course are very elementary, and only involve the average, the standard deviation, and probability distributions.

2.2 Microstates and macrostates

It is absolutely crucial in thermal physics to distinguish the microscopic state of a system from its macroscopic state. Usually the macroscopic state can be characterised by specifying a few quantities such as the number of particles N , the volume V , the total energy E or U , the total magnetization M . The microscopic state, by contrast, requires many more specifications, e.g. in a classical (non-quantummechanical) system the micro-state is given if the positions, velocities, magnetic moments, etc. of all the particles in the system are specified, and in a quantum system the micro-state is characterised by all the quantum numbers. Obviously, for a macroscopic system of say 10^{23} particles there are usually many, many, many microscopic states that are compatible with a given macroscopic state. It turns out, as we will see later, that it is important to know the number of micro-states compatible with a given macro-state; this number is called the degeneracy or multiplicity of the macroscopic state and is denoted by Ω in Blundell's book. The multiplicity is a function of other macroscopic variables such as the total energy E , the volume V , or the number of particles N in the system of interest. So we have to (learn how to) *count* microstates. This is at first sight a problem for a classical system with continuous degrees of freedom such as positions and momenta of the particles, since the number of possible positions in a box of volume V is infinite. However, it is presumed that Nature is actually quantum-mechanical, and quantum-mechanical states are discrete and hence countable in principle. We start our study of thermal physics with a few examples of a relatively simple (but extremely important) discrete system for which the number of microstates can be counted explicitly. This will bring us from the realm of ordinary numbers like 1 and 23 or large numbers like 10^{23} (a 1 with 23 zeros) to extremely large numbers like $10^{10^{20}}$ (a 1 with 10^{20} zeros, or $(10^{10})^{10^{19}}$, absolutely fabulously large indeed). Moreover, this simple model will also show us how deviations from the most-likely (average) case become *relatively* small.

2.3 Two-state model

Consider N discrete sites of a regular lattice (e.g. a square or triangular lattice in two dimensions, or a cubic lattice in three dimensions). We label the sites by $i = 1, 2, 3, \dots, N$, and we assume that each site can be in one of two states described, for each site i , by a discrete state variable $s_i \in \{-1, +1\}$ or $s_i \in \{0, 1\}$ (or any other two-fold choice that is convenient). For instance, if this model is supposed to describe a magnetic material of N spins that can each be "up" or "down", we would write $s_i = \pm 1$ to indicate that the spin on lattice site i points up ($s_i = 1$) or down ($s_i = -1$). This lattice model could also describe a mixture of two chemical species A and B by adopting the rule that $s_i = 1$ means a particle of species A is present on site i and

likewise $s_i = -1$ for species B on site i . Or if we characterise empty or occupied sites by $s_i = 0$ and $s_i = 1$, respectively, then the model could describe a crystal with vacancy defects or a car park with empty and occupied parking places.

Whatever the interpretation of this model, the microscopic state of the system is fully characterised by the set of N numbers $\{s_1, s_2, \dots, s_N\}$. Given that each s_i can take two values, one easily checks that the total number of possible microstates for this system equals 2^N . Note that 2^N is truly large for large N , e.g. if $N = 10^{20}$ then $2^N \simeq 10^{0.3 \times 10^{20}}$ (check!). However, if we have additional information about this system this set of *all* 2^N microstates may contain many micro-states that are impossible for the system because they are incompatible with the additional information. For instance, if the only additional information is that the spin on site 314 is "up" ($s_{314} = 1$), then the number of possible states is reduced by a factor two and becomes 2^{N-1} . Mostly, however, the additional information is less detailed (more macroscopic) than this. For instance, for a spin-system only the total spin (magnetic moment) may be known (from a measurement), or the overall composition in an A-B mixture, or the total number of empty parking spaces in a car park. It is of interest to be able to count the number of microstates *given* such additional information.

Let us, to be specific, consider a system of N spins $s_i = \pm 1$. We take N to be even, although this is not at all essential for our arguments. We denote the total magnetisation of the system by

$$M = \sum_{i=1}^N s_i \quad (= N_+ - N_-), \quad (2.1)$$

with N_{\pm} the number of up (+) and down (-) spins. If all spins point down we have $M = -N$, if they all point up except for one we have $M = -N + 2$, an equal number of up and down spins gives $M = 0$, and all spins up implies $M = N$. We now characterize the macrostate of this system by M . One checks that M can only take values from the set $M \in \{-N, -N + 2, \dots, N - 2, N\}$, i.e. there are only $N + 1$ possible values for M . Clearly, since $2^N \gg N + 1$ there are many more microstates than macrostates, and hence (most) macrostates can be realised by many microstates. The question we address now is: how many?

We define the number of microstates for N spins with a given total magnetisation M as $\Omega(M)$, where we omit the explicit N -dependence for notational convenience. One checks, for instance by explicitly counting the number of microstates for $M = -2, 0, 2$ if $N = 2$ and for $M = -3, -1, 1, 3$ for $N = 3$, that this generalises for any N and $M \in \{-N, N + 2, \dots, N - 2, N\}$ to the combinatorial factor

$$\Omega(M) = \frac{N!}{\frac{N+M}{2}! \frac{N-M}{2}!} \quad (= \frac{N!}{N_+! N_-!}). \quad (2.2)$$

Here $n!$ (say: n -factorial) denotes of course $n! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots (n-1) \cdot n$ for integer n , with the convention that $0! = 1$. Using Newton's binomial $(p+q)^N = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} p^n q^{N-n}$ for $p=q=1$ one easily checks that $\sum_M \Omega(M) = 2^N$ as required.

Expression (2.2) is straightforward to use directly for N smaller than a few hundred or so (e.g. in a Mathematica program, try it!), but for a realistic number of particles such as $N = 10^{20}$ it involves huge numbers such as $10^{20}!$ which cannot be dealt with very easily. The way out is to consider $\ln \Omega(M)$, and to use the famous Stirling approximation $\ln(n!) \simeq n \ln n - n$, which is extremely accurate for $n \gg 1$ (for instance, the Stirling approximation deviates from the exact result by a $\mathcal{O}(\sqrt{n})$ contribution (see one of the problems and appendix C3 of B&B), which is very small compared to the two dominant terms). With the Stirling approximation one finds from Eq.(2.2) that

$$\ln \Omega(M) = \ln(N!) - \ln\left(\frac{N+M}{2}!\right) - \ln\left(\frac{N-M}{2}!\right)$$

$$\simeq N \ln N - \frac{N+M}{2} \ln \frac{M+N}{2} - \frac{N+M}{2} \ln \frac{M+N}{2}, \quad (2.3)$$

which is accurate provided $N, M \pm N \gg 1$, i.e. for $N \gg 1$ we must have $|M| \ll N$. With this constraint for relatively small M in mind, we can further simplify Eq.(2.3) by performing a Taylor expansion with M the small expansion parameter centered about $M = 0$, which yields

$$\ln \Omega(M) \simeq \ln \Omega(0) - \frac{M^2}{2N} + \mathcal{O}(M^4/N^3) \Rightarrow \Omega(M) \simeq \Omega(0) \exp\left[-\frac{M^2}{2N}\right]. \quad (2.4)$$

Note that from Eq.(2.2) $\Omega(0) = N!/((N/2)!)^2$ is the number of microstates with an equal number of up and down spins, and that we ignored the $\mathcal{O}(M^4/N^3)$ in the last step. We have thus found that the number of microstates is largest for $M = 0$, and the number of microstates decreases rapidly (as a Gaussian) with increasing $|M|$.

It is interesting to consider the order of magnitude of M for which the number of microstates $\Omega(M)$ is still comparable to the maximum $\Omega(0)$. This is the case for those values of M for which $\exp[-M^2/2N]$ is of order 1, say larger than $\exp[-1]$ or $\exp[-2]$ or so, yielding $M^2 < \sim N$ where we ignore a factor of order unity. Thus only macrostates with $|M| < \sim \sqrt{N}$ have a multiplicity that is comparable to that of the $M = 0$ state. Given that M can in principle take values between $-N/2$ and $+N/2$ (i.e. in an interval of order N) we can conclude that $\Omega(M)$ is an extremely peaked function of M , centered about $M = 0$, with a typical width of order \sqrt{N} that is much smaller than the total interval, the more so for larger N .

There are many cases where a spin $s_i = \pm 1$ in an external magnetic field of strength B pointing parallel to the "up" direction has an energy $-mBs_i$, where m is the magnetic moment of the spin. Thus the lowest energy state (groundstate) of one spin is then $-mB$ for $s_i = 1$, and the excited state $s_i = -1$ has energy $+mB$. Clearly, the total energy of a spin configuration $\{s_1, \dots, s_N\}$ is then $E = -\sum_{i=1}^N mBs_i = -mBM$. In other words, for fixed m and B we have $E \propto M$. This implies that for the spin system of interest here we not only have $\Omega(M)$ but also $\Omega(E)$, the number of microstates at a given total energy E , explicitly. We will see later that $\Omega(E)$ is directly related to temperature.

2.4 Multiplicity, the fundamental assumption of statistical mechanics, and temperature

We consider a *closed* system, completely isolated from the rest of the universe, with a fixed energy E , fixed volume V , fixed number of particles N , etc. (If there are more chemical species with particle numbers N_j for species $j = 1, 2, \dots$ then N is short for $\{N_1, N_2, \dots\}$). We denote the number of possible microstates that are compatible with the macrostate (E, V, N) of this closed system by $\Omega(E, V, N)$, or simply by $\Omega(E)$ if we wish to focus on the E -dependence only. This function $\Omega(E, V, N)$ is also called the *multiplicity* or the *degeneracy* of the macrostate, and the set of microstates that is compatible with the macrostate is called the *ensemble*. For the system of spins $s_i = \pm 1$ we have already calculated the multiplicity (which did not depend on volume as volume and number of particles are not independent for systems on a lattice without vacancies, but we will encounter V -dependence when we deal with gases and fluids). In general, however, calculating $\Omega(E)$ explicitly for a realistic system is extremely difficult, but it turns out that good progress can be made if one accepts that $\Omega(E)$ exists and can be computed in principle.

We now consider the *probability* that this closed system, of which the *only* thing we know is its macrostate characterised by fixed (E, V, N) , is in one particular microstate. At first sight this probability appears to depend on the details of the specific system, but under a few assumptions (see p.35 of Blundell) general results can be derived for systems in thermodynamic

equilibrium. The *fundamental assumption* of (equilibrium) statistical mechanics asserts that *any* of the $\Omega(E, V, N)$ accessible microstates of a *closed* system is *equally probable*. Thus there is no preference for certain microstates over other ones, provided they satisfy the constraints imposed by the macroscopic state, i.e. provided that they are accessible. In other words, the probability P_s for this closed system at energy E to be in microstate s with energy ϵ_s is given by

$$P_s = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E, V, N)} & \text{if } \epsilon_s = E; \\ 0 & \text{otherwise.} \end{cases} \quad (\text{Fundamental assumption, closed system only!}) \quad (2.5)$$

Note that the symbol s to characterise the particular microstate is a short-hand notation, e.g. in the context of the two-state spin-model above s is short for the set of N numbers $\{s_1, s_2, \dots, s_N\}$; in general s is short for all quantum numbers. **Warning:** This assumption (2.5) holds for a closed system, *not* for a system that can exchange energy, volume, and/or particles with its environment. In fact, a key point of equilibrium statistical mechanics is to reformulate this fundamental assumption for such open system by considering subsystems of closed systems.

Let us apply this fundamental assumption to a closed system that consists of two sub-systems 1 and 2, with fixed number of particles N_1 and N_2 and with fixed volumes V_1 and V_2 . The energies of the two subsystems are denoted by E_1 and E_2 , and the number of microstates of these two subsystems are denoted by $\Omega_1(E_1, N_1, V_1)$ and $\Omega_2(E_2, N_2, V_2)$. Note that the functions Ω_1 and Ω_2 may be completely different since the subsystems may be completely different (e.g. a magnet in air, a can of coke in bucket of water). We now consider the case that the two subsystems are in *thermal contact*, i.e. they can exchange energy with each other (but not with the rest of the universe because the combined system is closed with a fixed energy $E_1 + E_2 \equiv E$). Given that E_1 is not fixed but fluctuating (because of the internal dynamics of the system, see Blundell page 35), there is a certain probability $W(E_1)$ to find subsystem 1 at in a *macroscopic state* with energy E_1 . From the fundamental assumption applied to this combined system we can calculate $W(E_1)$ as follows. First we calculate the total number of microstates of the combined system, which is given by

$$\Omega_{1+2}(E, N_1, V_1, N_2, V_2) = \sum_{E_1} \Omega_1(E_1, V_1, N_1) \Omega_2(E - E_1, V_2, N_2), \quad (2.6)$$

where the summation is over all possible energies of subsystem 1 (and hence also over all possible energies of subsystem 2 since $E_2 = E - E_1$). Note that Ω_{1+2} is independent of E_1 (and hence of E_2) as this variable is summed over. The fundamental assumption now states that all of these Ω_{1+2} microstates of the closed system "1+2" are equally probable. The probability $W(E_1)$ to find subsystem 1 at energy E_1 is therefore equal to the fraction of microstates at which the energy of subsystem 1 equals E_1 , *viz.*

$$W(E_1) = \frac{\Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1)}{\Omega_{1+2}(E)}, \quad (2.7)$$

where we ignored the dependence on N_1, N_2, V_1 and V_2 as they are fixed anyway.

With this explicit expression for the probability for E_1 we are ready to compute the most probable value for E_1 , called E_1^* here, which is that value of E_1 at which the probability is a maximum. Viewing $W(E_1)$ as a smooth function it is straightforward to see that E_1^* satisfies

$$\left. \frac{dW(E_1)}{dE_1} \right|_{E_1=E_1^*} = 0, \quad (2.8)$$

which we rewrite with Eq.(2.7) as

$$\left. \frac{d}{dE_1} \left(\Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1) \right) \right|_{E_1=E_1^*} = 0. \quad (2.9)$$

After some algebra (see Blundell page 35) that involves that $dE_1 = -dE_2$ one finds that the most probable energy E_1^* of subsystem 1 satisfies

$$\left. \frac{d \ln \Omega_1(E_1)}{dE_1} \right|_{E_1=E_1^*} = \left. \frac{d \ln \Omega_2(E_2)}{dE_2} \right|_{E_2=E_2^*}, \quad (2.10)$$

where we defined $E_2^* = E - E_1^*$ as the most probable energy of subsystem 2. In words this result implies that the most probable distribution of the energy of two subsystems in thermal contact is such that the energy derivative of the logarithm of the number of microstates in the two subsystems is equal. Experiments and daily experience tell us that the temperature in two subsystems in thermal contact is equal, so somehow $d \ln \Omega_1(E_1)/dE_1$ is a function of the (absolute) temperature T_1 (measured in Kelvin) of subsystem 1. It turns out that

$$\frac{d \ln \Omega_1(E_1)}{dE_1} = \frac{1}{k_B T_1(E_1)}, \quad (2.11)$$

with $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$ the so-called Boltzmann constant and $T_1(E_1)$ the temperature of subsystem 1 at energy E_1 , and likewise for subsystem 2. Thus Eq.(2.10) implies that the most probable energy distribution is such that $T_1(E_1^*) = T_2(E_2^*)$.

Thus the tendency of systems in thermal contact to reach equal temperatures is equivalent to their tendency to reach the most-probable energy distribution over the subsystems. Since the most-probable distribution of the energy has the largest number of microstates, we conclude that the tendency to reach equal temperature upon thermal contact is just the consequence of the fact that this is the most-probable outcome. For macroscopic systems this most-probable energy distribution is so overwhelmingly probable that it can be taken for a fact, as we show now by considering the deviations from the most-probable energies E_1^* and E_2^* . Consider $W(E_1)$ defined in Eq.(2.7), rewrite it as $\ln W(E_1) = -\ln \Omega_{1+2} + \ln \Omega_1(E_1) + \ln \Omega_2(E_2)$ with $E_2 = E - E_1$, and perform a Taylor expansion centered about E_1^* and E_2^* ,

$$\begin{aligned} \ln \Omega_1(E_1) &= \ln \Omega_1(E_1^*) + \frac{E_1 - E_1^*}{k_B T_1(E_1^*)} + \frac{(E_1 - E_1^*)^2}{2} \frac{d}{dE_1} \frac{1}{k_B T_1} + \dots; \\ \ln \Omega_2(E_2) &= \ln \Omega_2(E_2^*) + \frac{E_2 - E_2^*}{k_B T_2(E_2^*)} + \frac{(E_2 - E_2^*)^2}{2} \frac{d}{dE_2} \frac{1}{k_B T_2} + \dots, \end{aligned}$$

i.e. $E_1 - E_1^*$ and $E_2 - E_2^*$ are the small expansion parameters. Here we used the definition of temperature of Eq.(2.11). Using now that $T_1(E_1^*) = T_2(E_2^*) \equiv T$ (this condition defines E_1^* , see Eqs.(2.10) and (2.11)), that $E_1 - E_1^* = -(E_2 - E_2^*)$ (check!), and that $d(1/T_1)/dE_1 = -(1/T_1^2)dT_1/dE_1$, we obtain

$$W(E_1) \propto \exp \left[-\frac{(E_1 - E_1^*)^2}{2k_B T^2} \left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right) + \dots \right]. \quad (2.12)$$

Here we ignore the prefactor (which depends on E and E_1^* etc. but *not* on E_1), and we defined $1/C_1 = dT_1/dE_1|_{E_1^*}$ which is of course the inverse of the heat capacity (at constant volume) of subsystem 1

$$C_1 = \frac{dE_1}{dT}, \quad (2.13)$$

and likewise for subsystem 2. Ignoring the cubic and higher order terms represented by the dots in Eq.(2.12) gives a gaussian probability distribution for E_1 centered about its most-probable value E_1^* , and with a variance equal to $k_B T^2 C$ with $1/C \equiv 1/C_1 + 1/C_2$. Given that C is an extensive variable, we thus find that typical fluctuations of E_1 from E_1^* are of the order of the standard deviation $\sqrt{k_B T^2 C} = k_B T \sqrt{C/k_B}$ and are therefore small for large systems (e.g. for an ideal gas $C_i/k_B = 3N_i/2$). This narrow distribution justifies the truncation of the Taylor expansion (check!), and implies that the most-probable energy is also the average energy and in fact *the* energy of a macroscopic subsystem 1 in equilibrium.

2.5 The First and Second Law

The most evident consequence of the presence of many hidden atomic coordinates is their ability to store energy. Just as it is possible to transfer energy to and from a system by means of mechanical, electrical, or chemical *work*, i.e. via modes that happen to be macroscopically observable, it is equally possible to transfer energy via the hidden atomic modes. A transfer of energy via the hidden atomic coordinates is called *heat*. Heat enters the energy balance of the total system on the same footing as mechanical work $-pdV$ (with p the pressure that drives a volume change dV), electric work $\mathcal{E}d\mathcal{P}$ (with \mathcal{E} the electric field that drives a change of the electric dipole moment \mathcal{P}), and chemical work $\mu_j dN_j$ (with μ_j the chemical potential of species j that drives a change dN_j in the number of particles of species j in a chemical reaction).

Here we restrict attention to simple systems, defined as systems that are macroscopically homogeneous, isotropic, uncharged, without surfaces or boundary effects, and that are not acted on by electric, magnetic, or gravitational fields. A simple system is therefore mechanically characterised by its volume V , and chemically by the numbers N_1, N_2, \dots, N_s of molecules of species $1, 2, \dots, s$. A property of V and the N_j 's is that they are extensive. Since we can view a macroscopic system as an assembly of a large number of electrons and nuclei that interact with perhaps complicated forces, but to which the *conservation of energy* applies, we can state that a macroscopic system has a well-defined energy E (to which the conservation principle applies)¹. In other words, E is one of the surviving combinations of atomic coordinates.

The energy E of a simple system can change from an initial value E_A (in the initial state A) to a final value E_B (in the final state B) if work is done on or by the system, either mechanically or chemically, or if heat is transferred to or from the system. The First Law of Thermodynamics states that the energy change $\Delta E \equiv E_B - E_A$ in going from state A to B is given by

$$\Delta E = q + w = \int_A^B \delta q + \int_A^B \delta w, \quad (2.14)$$

where q is the heat absorbed *by* the system and w the (total) work done *on* the system during the change from A to B. Note that $q < 0$ implies that heat is transferred from the system to the surroundings, and $w < 0$ that work is performed by the system. In differential form the First Law can be written as $dE = \delta q + \delta w$, where the δ 's in δq and δw indicate that heat and work depend on the path taken from initial to final state, whereas the energy change dE is an exact differential, i.e. dE is independent of the path. One says that E is a state function. Clearly, the First Law is a generalisation of the principle of energy conservation to include heat. The First Law restricts the changes of a system to those that are *energetically* possible.

However, not all energetically allowed changes actually occur in Nature. For instance, two bodies in thermal contact tend to exchange heat such that the hotter one cools and the cooler one heats until their temperatures are the same, even though the reverse process is *not* forbidden by the First Law. This sense of “natural direction” is described by the Second Law of Thermodynamics. In order to discuss the Second Law, we first introduce the distinction between *reversible* and *irreversible* paths from state A to B. A reversible path is such that the driving force for the change (e.g. the pressure difference for mechanical work, a chemical potential (or concentration) difference for chemical work) is infinitesimal. The change then takes place *quasi statically*. Any other change from A to B is irreversible. According to the Second Law of thermodynamics there is a state function S , called the *entropy*, with the property that the entropy

¹Historically the development of thermodynamics predates the general acceptance of the atomic hypothesis, and hence the conservation of macroscopic energy had to be demonstrated by macroscopic means. An interesting account of these experiments, and of the development of thermodynamics in the 18th and 19th century can be found in “Maxwell’s Demon, why warmth disperses and time passes” by H.C. Von Baeyer, ISBN 0-679-43342-2.

change $\Delta S = S_B - S_A$ in going from state A to B satisfies

$$\Delta S \geq \int_A^B \frac{1}{T} \delta q, \quad (2.15)$$

where the equality *only* holds for a reversible heat transfer $\delta q = dq_{rev}$, and the inequality for irreversible transfers δq . Here T is the temperature of the system. Since the entropy is a state function, it follows from the equality in Eq.(2.15) that

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \quad (2.16)$$

where dq_{rev} is a reversibly transferred infinitesimal amount of heat.

For a simple one-component system the total work is the sum of mechanical and chemical work. If the work is performed reversibly, then $\delta w = dw_{rev} = -pdV + \mu dN$. Combining this with a reversibly transferred amount of heat $\delta q = dq_{rev} = TdS$, we can rewrite The First Law, $dE = \delta w + \delta q$, for a reversible change as

$$dE = TdS - pdV + \mu dN \quad (\text{for reversible processes}). \quad (2.17)$$

Note, now, that the variables S , V , and N in Eq.(2.17) are functions of state, so that dS , dV , and dN are independent of the path that is followed to change the energy by an amount dE ². We can therefore also use Eq.(2.17) for irreversible changes from S to $S + dS$, V to $V + dV$, and/or N to $N + dN$. To use Eq.(2.17) we only require that the initial and final states are defined, and that there is *some* reversible path between them. To find the change dE caused by *any* irreversible process, we choose any convenient reversible path between the initial and final state, and integrate Eq.(2.17) along it. In this way Eq.(2.17) also applies to irreversible processes.

It follows from Eq.(2.17) that $E = E(S, V, N)$. Knowledge of this so-called fundamental equation provides *all* thermodynamic information of the system, e.g. the temperature, pressure, and chemical potential follow as partial derivatives,

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V}. \quad (2.18)$$

Note that T , p , and μ are intensive variables, and hence $T(S, V, N) = T(s, v)$ etc. where $s = S/N$ and $v = V/N$ are the entropy and volume *per particle*, i.e. s and v are also intensive variables. The functions $T(s, v)$, $p(s, v)$, and $\mu(s, v)$ are called *equations of state*.

We postulate here that $E(S, V, N)$ is a monotonically increasing function of S , for any V and N . This not only implies that the temperature $T = (\partial E / \partial S)_{N,V}$ is always positive—as experimentally observed—but also that the fundamental relation $E(S, V, N)$ can be given in terms of the function $S(E, V, N)$ as well. This representation is useful in the discussion of the microcanonical ensemble.

2.6 Legendre transformation and free energy

Often it is experimentally easy to determine, control, or fix the the volume V and the number of particles N of a thermodynamic system. The entropy S is, however, often much harder to control or fix. This is, by contrast, usually easy for its *thermodynamic conjugate*, the temperature T . It is therefore desirable to reformulate the fundamental relation $E(S, V, N)$ in terms of the variables T , V , and N . Naively one could follow the following procedure: (i)

²One calls dS , dV , and dN *exact* differentials.

determine $S(T, V, N)$ by inverting the equation of state $T(S, V, N)$, and (ii) consider the energy $\tilde{E}(T, V, N) = E(S(T, V, N), V, N)$ as a function of the independent variables T , V , and N . Clearly, knowledge of $E(S, V, N)$ leads, in principle, to $\tilde{E}(T, V, N)$. It turns out, however, that the inverse procedure, i.e. to compute $E(S, V, N)$ from $\tilde{E}(T, V, N)$, is *not* possible: some of the information encapsured in $E(S, V, N)$ is *not* contained in $\tilde{E}(T, V, N)$. In other words, $\tilde{E}(T, V, N)$ is not a fundamental relation.

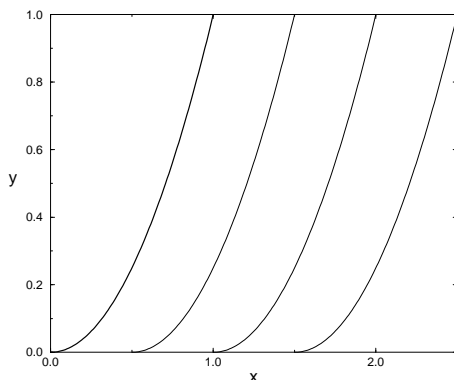


Figure 2.1: The thick curve represents the relation $y(x)$, but all the other curves give the same value of y at a fixed value of the slope $p = dy(x)/dx$.

This is most easily seen graphically, as in Fig.2.1 for a function $y(x)$ and its derivative $p(x) = dy(x)/dx$. If we wish to describe y as a function of p , it is clear from Fig.2.1 that the slope is not sufficient to do this uniquely, since all curves in the figure give rise to the same relation $y(p)$, which prevents a unique reverse transform to $y(x)$. One way to *uniquely* select the (wanted) thick curve in terms of p is to specify the intercept of the tangent lines, with slope p , with the y -axis. These tangent lines are, for several slopes p , illustrated in Fig.2.2. Denoting the

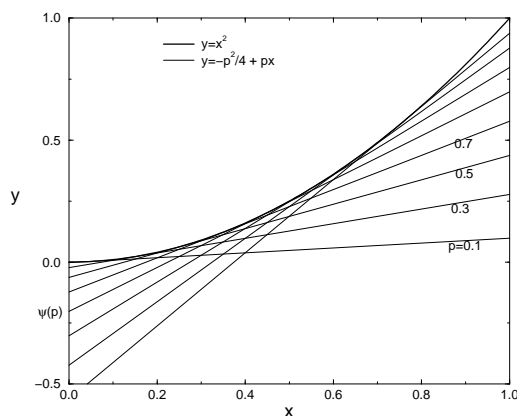


Figure 2.2: The thick curve $y(x)$ can equivalently be described by the y -axis intercept $\psi(p)$ of the tangent lines with slope p .

intercepts with the y -axis by $\psi(p)$, it is easily checked that $p = (y - \psi)/x$, or by rearrangement

$$\psi(p) = y - px \quad \left(= y(x(p)) - px(p) \right). \quad (2.19)$$

This is the Legendre transform of $y(x)$. The relation $\psi(p)$ contains exactly the same information as $y(x)$, but with p as the independent variable. Since

$$d\psi = d(y - px) = \frac{dy}{dx}dx - p dx - x dp = -x(p)dp, \quad (2.20)$$

it is seen that $x = -d\psi/dp$. The Legendre transform of $\psi(p)$ is therefore $y(x)$, since $\psi - p(d\psi/dp) = \psi + px = y$. Extensions to Legendre transforms of functions of more variables, e.g. $y(x_1, \dots, x_n)$, are straightforward, since the transform of the independent variable x_i to $p_i = \partial y/\partial x_i$ can be performed for fixed values of $x_{j \neq i}$.

Returning now to the problem of representing the fundamental equation $E(S, V, N)$ in terms of the temperature T , and recalling that $T = \partial E/\partial S$, it is seen that we can apply the above analysis of the Legendre transformation. The resulting function is called the *Helmholtz free energy* and is given by

$$F(T, V, N) = E - TS = E(S(T, V, N), V, N) - TS(T, V, N). \quad (2.21)$$

The differential of F then follows as

$$\begin{aligned} dF &= d(E - TS) = dE - SdT - TdS \\ &\stackrel{(2.17)}{=} -SdT - pdV + \mu dN. \end{aligned} \quad (2.22)$$

In many elementary treatments of thermodynamics the Helmholtz free energy F is simply defined as in Eq.(2.21). It is important to realise, however, that this form is dictated by the Legendre transform (if one accepts $E(S, V, N)$ as the initial fundamental relation). The partial derivatives of F are, from Eqs.(2.21) and (2.22), given by

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V} &= -S(T, V, N) \\ \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} &= -p(T, V, N) \\ \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} &= \mu(T, V, N). \end{aligned} \quad (2.23)$$

We stress again that the information encoded in $F(T, V, N)$ is entirely equivalent to that in $E(S, N, V)$.

2.7 Other thermodynamic potentials

The Helmholtz free energy $F(T, V, N)$ is not the only relevant or convenient Legendre transform of $E(S, V, N)$. Other useful representations of the fundamental equation include

1. The *enthalpy*

$$\begin{aligned} H(S, p, N) &= E(S, V(S, p, N), N) + pV(S, p, N) \\ dH &= d(E + pV) = dE + pdV + Vdp \\ &= TdS + Vdp + \mu dN, \end{aligned} \quad (2.24)$$

with S, p and N the independent variables. Here $V(S, p, N)$ follows from the inversion of $p(S, V, N) = -(\partial E(S, V, N)/\partial V)_{S,N}$. This representation is useful in e.g. the description of chemical reactions in which T is *not* a constant because of the endothermal or exothermal character of the process.

2. The Gibbs free energy

$$\begin{aligned}G(T, p, N) &= F(T, V(T, p, N), N) + pV(T, p, N) \\dG &= d(F + pV) = dF + pdV + Vdp \\&= -SdT + Vdp + \mu dN,\end{aligned}\tag{2.25}$$

with T, p and N the independent variables. Since G is extensive, it can be written as $G(T, p, N) = N\mu(p, T)$. This representation is useful in the study of phase equilibria.

3. The grand potential

$$\begin{aligned}\Omega(T, V, \mu) &= F(T, V, N(T, V, \mu)) - \mu N(T, V, \mu), \\d\Omega &= d(F - \mu N) = dF - \mu dN - Nd\mu \\&= -SdT - pdV - Nd\mu,\end{aligned}\tag{2.26}$$

with T, V and μ the independent variables. Since Ω is extensive, it can be written as $\Omega(T, V, \mu) = -p(T, \mu)V$.

2.8 Maxwell relations

By considering second (cross) derivatives of thermodynamic potentials the so-called Maxwell relation can be derived. Typical examples read

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial N \partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial N}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}\tag{2.27}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu \partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial V \partial \mu}\right)_T = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \rho,\tag{2.28}$$

with $\rho = N/V$ the particle density. Many more Maxwell relations can be derived straightforwardly.

Chapter 3

Brownian motion and diffusion

3.1 Langevin equation

We are concerned with a mesoscopic spherical particle that moves about in a medium (e.g. a pollen or colloidal particle in water, or a piece of dust or smoke in air). The mass of the particle is m , its position at time t is $\mathbf{r}(t)$, and its velocity is $\mathbf{v}(t)$. In the absence of any macroscopic flow of the medium, and in absence of any external field on the particle (i.e. we ignore gravity or the forces from the walls of the container), the only force that acts on the particle are due to its interactions (collisions) with the solvent molecules. If the particle moves with velocity \mathbf{v} , it will systematically experience more collisions at its "front" than at its "back", and as a result the particle experiences a frictional drag force $\propto -\mathbf{v}$. Moreover, even if the particle is at rest ($\mathbf{v} = 0$), it will experience collisions with solvent molecules that perform their thermal motion. This random force is denoted \mathbf{f} here, and has the property that $\langle \mathbf{f} \rangle = 0$, where the brackets denote a statistical (ensemble) average over all micro-states of the solvent. Using Newton's law we can therefore write the equation of motion of the particle as

$$m \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} = -m\xi\mathbf{v}(t) + \mathbf{f}(t). \quad (3.1)$$

This equation is called the Langevin equation. We introduced the so-called friction coefficient $m\xi$, where the factor m is included for convenience such that $\xi > 0$ has the dimension of inverse time. It follows from the hydrodynamics of a sphere of mass m and radius a that moves slowly through a solvent with viscosity η that $\xi = 6\pi\eta a/m$. This result, which will not be derived here, is known as Stokes law, and can be understood qualitatively in that the drag force increases with increasing viscosity and particle size.

Let us ignore, for the moment, the effect of the random force. The Langevin equation is then

$$\frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} = -\xi\mathbf{v}(t) \Rightarrow \mathbf{v}(t) = \mathbf{v}_0 \exp(-\xi t), \quad (3.2)$$

where the initial velocity \mathbf{v}_0 is an integration constant. We have now found a physical interpretation of the parameter ξ : on a timescale $\mathcal{O}(\xi^{-1})$ the drag force reduces the initial velocity considerably, such that after a period of a few ξ^{-1} the particle has essentially come to rest.

The situation is more interesting if \mathbf{f} is *not* ignored. In that case one checks that the solution of the Langevin equation (3.1) reads

$$\mathbf{v}(t) = \mathbf{v}_0 \exp(-\xi t) + \frac{1}{m} \int_0^t ds \mathbf{f}(s) \exp(\xi(s-t)), \quad (3.3)$$

i.e. it depends on the details of \mathbf{f} in the time interval $[0, t]$ (note that s is a dummy integration time variable). Even though we have now found the exact solution, we can not say too much

about the dynamics of the particle as long as we do not know the details of $\mathbf{f}(t)$. However, it seems physically reasonable to assume that $\langle \mathbf{v}_0 \cdot \mathbf{f}(t) \rangle = 0$ for all t , since one expects that the random force and the initial velocity are uncorrelated for all elapsed times. As a consequence we can write for the correlation between the initial velocity and the velocity at time t that

$$\langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}_0 \rangle = \langle |\mathbf{v}_0|^2 \rangle \exp(-\xi t) = \frac{3k_B T}{m} \exp(-\xi t), \quad (3.4)$$

where the second equality follows from the equipartition theorem, $(m/2)\langle \mathbf{v}_0 \cdot \mathbf{v}_0 \rangle = 3k_B T/2$. In equilibrium any time correlation function only depends on the time-difference that elapsed between the initial and final time, and therefore we can rewrite Eq.(3.4) slightly more generally as

$$\langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(t') \rangle = \frac{3k_B T}{m} \exp(-\xi|t - t'|). \quad (3.5)$$

Note that a comparison of Eq.(3.5) with Eq.(3.3) shows that $\langle \mathbf{f}(s)\mathbf{f}(s') \rangle \neq 0$, i.e. the random forces are correlated (but only for very short time intervals $s - s'$, or even for $s = s'$ only). We now use Eq.(3.5) to calculate the typical distance that the particle has moved away from its initial position after a time t . Denoting the particle's center-of-mass position at time t by $\mathbf{R}(t)$, it is trivial to write

$$\mathbf{R}(t) = \mathbf{R}(0) + \int_0^t ds \mathbf{v}(s). \quad (3.6)$$

Since $\langle \mathbf{v}(t) \rangle = 0$ in the absence of any macroscopic flow, we have $\langle \mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(0) \rangle = 0$, i.e. the random motion of the particle does not have a preferred direction. The mean *squared* distance, however, does *not* vanish; with Eq.(3.6) it is given by

$$\begin{aligned} \langle |\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(0)|^2 \rangle &= \int_0^t ds \int_0^t ds' \langle \mathbf{v}(s) \cdot \mathbf{v}(s') \rangle \\ &= \frac{3k_B T}{m} \int_0^t ds \int_0^t ds' \exp(-\xi|s - s'|) \\ &= \frac{6k_B T}{m\xi} \left(t + \frac{\exp(-\xi t) - 1}{\xi} \right) \\ &\simeq \begin{cases} \frac{3k_B T}{m} t^2, & t \ll \xi^{-1}; \\ \frac{6k_B T}{m\xi} t, & t \gg \xi^{-1}. \end{cases} \end{aligned} \quad (3.7)$$

The short-time dynamics, where the displacement $\sqrt{\langle |\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(0)|^2 \rangle}$ increases linear with t , is called *ballistic*. The long-time dynamics, where the displacement increases as $t^{1/2}$, is called *diffusive*. The crossover between these two regimes takes place at times $t \simeq \xi^{-1}$, i.e. the time scale at which the particle loses memory of its earlier velocity according to Eq.(3.5).

We can calculate the typical time scale $t_B \equiv \xi^{-1}$, the so-called Brownian time, at which the crossover from ballistic to Brownian motion takes place. Using Stokes law, $m\xi = 6\pi\eta a$ as discussed above, we find that the Brownian time $t_B = 1/\xi$, is given by

$$t_B = \frac{m}{6\pi\eta a}. \quad (3.8)$$

We can now insert a few typical numbers for e.g. a colloidal particle in water at room temperature: radius $a = 100\text{nm}$, mass density 1g/cm^3 , and solvent viscosity $\eta = 10^{-3}\text{kg/ms}$. This yields $t_B \sim 10^{-8}\text{s}$. The corresponding distance that is travelled during this time is $\ell_B = t_B \sqrt{\langle v_0^2 \rangle} \simeq 10^{-10}\text{m}$, where we used the equipartition result and $k_B T \simeq 10^{-21}\text{J}$ at room temperature. From this we can conclude that $\ell_B \ll a$, i.e. the ballistic dynamics only lasts for

an extremely short period of time, and during this period the particle only travels an extremely small distance compared to its own size. For this reason we can ignore this short-time behaviour for all practical purposes, and focus on the long-time diffusive dynamics.

3.2 The Stokes-Einstein relation

We now focus again on the diffusive regime $t \gg \xi^{-1} = t_B$. We can rewrite Eq.(3.7), in this regime, as the so-called Stokes-Einstein relation

$$\langle |\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(0)|^2 \rangle = 6Dt \quad \text{with} \quad D \equiv \frac{k_B T}{m\xi} = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}. \quad (3.9)$$

Here D is called the diffusion coefficient. This is a remarkable relation, since the diffusion coefficient and the viscosity are both (nontrivial) functions of the temperature and the pressure, but in such a way that their product $D\eta \propto T$ for a given colloidal particle size a . In fact this relation is an example of the fluctuation-dissipation theorem, which states that the fluctuating driving force (characterised by $k_B T$) that gives rise to diffusive motion (here characterised by D) must balance, in equilibrium, the frictional damping force (here characterised by η).

We can use the Stokes-Einstein relation (3.9) to estimate the time it takes a particle to diffuse over a distance of its radius. Denoting this so-called diffusion time by t_D , it follows from Eq.(3.9) that $t_D = a^2/6D = \pi a^3 \eta / k_B T$. Inserting the same typical numbers that we used before, $a = 100\text{nm}$, $\eta = 10^{-3}\text{kg/ms}$ (water), and $k_B T \simeq 10^{-21}\text{J}$ (room temperature), one finds $t_D \simeq 10^{-3}\text{s}$. For a micron-sized particle we find $t_D \simeq 1\text{s}$, i.e. the motion is easily observable under a microscope.

The fact that Brownian motion of colloidal particles is visible under the microscope is of profound historic importance, as it shows the effect of thermal motion of individual atoms or molecules, which are unobservable themselves, on an observable length- and time scale. Einstein's study, which yielded Eq.(3.9), motivated Jean Perrin to quantitatively study Brownian motion under the microscope, and he could verify the validity of Eq.(3.9) quantitatively. This work, for which Perrin got the Nobel prize in 1923, showed once and for all that atoms and molecules actually *exist*; it convinced even the last sceptics who refused to believe the atomic hypothesis in the early years of the 20th century.

In fact, Einstein pointed out that *all* quantities in Eq.(3.9) can be measured directly (D from the mean squared displacement of the colloids observed under the microscope, η e.g. from macroscopic mechanical experiments with the medium, a with the microscope, T with a thermometer), such that the experiments on Brownian motion should yield the numerical value for the Boltzmann constant k_B . From this Avogadro's number follows since $N_A = R/k_B$ with R the gas constant, which is also known from macroscopic experiments of dilute gases. Perrin's measurements are indeed in reasonably good agreement with the presently accepted value, again showing that Brownian motion (and colloids in general) represent an interesting mesoscopic world in between the macroscopic every-day world and the microscopic world of atoms and molecules.

3.3 Related issues and recent developments

3.3.1 Colloids

The fact that typical colloidal particles in a solvent move by thermal motion over distances of their own diameter within milliseconds indicates that these particles actually explore phase space. This means that the concepts of temperature and thermal fluctuations make sense for these systems, and therefore that concepts of statistical physics can be used to describe them.

This implies in particular that many phenomena in condensed matter physics, e.g. phase transitions, have analogues in colloidal systems. Indeed, colloidal suspensions can spontaneously form crystals (with colloidal particles on regular positions in space), or a gas-liquid meniscus separating a dilute phase ("gas") from a dense phase ("liquid") in coexistence, or a glass phase (in which the particles are disordered yet dynamically arrested). Studying the colloidal analogue instead of the atomic or molecular original is, however, often experimentally much simpler because the colloidal length- and time scales are more easily accessible. An additional advantage of the relatively large size of colloids compared to atoms is that the energy-density in colloidal systems is much smaller, i.e. colloidal matter is much *softer* and therefore easier to manipulate with external fields. For instance, one can melt a colloidal crystal by mechanical deformation like shear, or by applying an electric field of merely, say, 100V/cm, whereas an atomic crystal like 1 cm³ of iron does not even melt (at room temperature) when the weight of Mount Everest is put on top of it.

3.3.2 The size of polymers

The description of Brownian motion as given by Eq.(3.7) can also be used to describe the large-scale properties of polymers (i.e. long chains of covalently bonded chemical units called monomers). The analogy lies in the fact that t now represents the number of monomeric units in the chain (i.e. the chain consists of t monomers), $\mathbf{R}(0)$ and $\mathbf{R}(t)$ denote the position of the two ends of the chain, respectively, $\mathbf{v}(s)$ is the direction of monomer number $s \in [0, t]$, and ξ characterises the stiffness of the chain. A very stiff chain will have a small ξ , such that the correlation (3.5), which now represents the decay of the orientation correlation, decays slowly; a very flexible polymer has a large ξ such that the orientation of neighbouring monomers decorrelate quickly along the chain.

An important question in polymer physics concerns the typical size of the polymer, which can be characterized by $R \equiv \sqrt{\langle |\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(0)|^2 \rangle}$. Applying the result of Eq.(3.7) one predicts that very stiff or short chains, for which $t \ll \xi^{-1}$, are linear objects with $R \propto t$, whereas very long or flexible chains, for which $t \gg \xi^{-1}$, are coil-like objects with $R \propto t^{1/2}$. This is indeed what is observed for polymers (at least under so-called Θ -point conditions, where the chain behaves as an ideal object that does not feel itself).

3.3.3 Stockmarket

The value or price of stocks on the stock market fluctuates because of responses to "news". If you are in this business, it is of great importance to be able to predict these price changes, or to have some idea what to expect. Experience may help, but a rational approach on the basis of mathematical models is sometimes superior. One of the methods to do this is directly related to the theoretical description of diffusion as given here. The idea is that there is so much "news" that affects the price of a particular stock, either good news or bad news with either a large or a small impact, that the news acts as a random force that either increases or decreases the price, indeed rather similar to the force that moves a Brownian particle further or back. The statistics of the price development can be described in the same way as Eq.(3.7), at least in its simplest form. The problem is, of course, to identify reasonable analogies to friction and temperature. Also, in many real markets there are systematic trends, which are the analogy of a solvent flow with which the particle flows along. All these effects, and many others, are incorporated in the so-called Black-Scholes model, for which Merton and Scholes received the "Nobel Prize for economics" in 1997. For physicists it is good to know that the Black-Scholes model is very similar (if not essentially identical) to Smoluchowski's theory for diffusion, put forward as early as about 1912. This may also explain why (theoretical) physicists can find jobs in finance sometimes rather easily.

3.4 Continuity equation

The previous section focused on the dynamics of a single colloidal particle, characterised by its center of mass coordinate $\mathbf{R}(t)$ and its velocity $\mathbf{v}(t)$, where the expectation value $\langle (\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(0))^2 \rangle$ was calculated in equilibrium. We now consider a system of many, say N , of these brownian particles moving around in a background medium, i.e. a drop of ink in water, colloidal particles in a solvent, or biomolecules in a cell. Instead of describing the whereabouts of these particles individually, we take here a more coarse-grained picture and view the particles as a continuum with a concentration (or density) $\rho(\mathbf{r}, t)$ at position \mathbf{r} at time t . The normalisation is such that the total number of particles in a fixed (small) volume v at time t is $\int_v d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}, t)$, i.e. the dimension of ρ is inverse volume. We will now try and answer questions such as: how does $\rho(\mathbf{r}, t)$ evolve in time when we start with an initial condition $\rho(\mathbf{r}, t = 0) = N\delta(\mathbf{r})$ (i.e. where all N particles are located in the origin), or what is the flux of particles between two sides of a membrane at a different electrostatic potential.

We consider a hypothetic fixed volume v of arbitrary shape with linear dimensions small compared to the system size but large compared to the particle's size (i.e. the system can be described as a continuum as we do here). The number of particles in this volume is given, at time t , by $\int_v d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}, t)$. Since particles cannot be destroyed or created, the only way that the number of particles in v can change is by a net flux of particles into or out of the surface of v . The flux of particles is called $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ here, and is such that $\mathbf{j} \cdot d^2\mathbf{S}$ is the number of particles that flows through a small surface element $d^2\mathbf{S}$ per unit time, where the orientation of $d^2\mathbf{S}$ is parallel to its normal. We can now write

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_v d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}, t) = - \int_s d^2\mathbf{S} \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = - \int_v d\mathbf{r} \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t). \quad (3.10)$$

Here s denotes the surface of v , and $d^2\mathbf{S}$ is an outward pointing surface element. We employed the Gauss theorem, and ∇ denotes the gradient w.r.t. \mathbf{r} . Note that the minus sign in Eq.(3.10) denotes that the number of particles in v increases if the flux is antiparallel with the outgoing surface normal, and decreases if it is parallel. Because the volume v is arbitrary, Eq.(3.10) should hold for any v and hence we have the so-called *continuity equation*

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t), \quad (3.11)$$

which provides one relation between the two fields $\rho(\mathbf{r}, t)$ and $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$. For this reason a second equation is needed before a solution can be found.

3.5 Fick's law and the diffusion equation

Perhaps the simplest case emerges when the particle flux is *assumed* to be proportional to the (negative of the) concentration gradient, $\mathbf{j} \propto -\nabla\rho$, which describes that particles tend to flow from high to low concentrations. We call the proportionality factor D —we will see that D turns out to be the diffusion coefficient introduced before—and hence we have the so-called *Fick's law*

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -D\nabla\rho(\mathbf{r}, t), \quad (3.12)$$

which is the required second relation between ρ and \mathbf{j} . Combining it with the continuity equation gives the so-called *diffusion equation*

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D\nabla^2\rho(\mathbf{r}, t), \quad (3.13)$$

which is a partial differential equation that can be solved, in principle, if an initial density profile $\rho(\mathbf{r}, t = 0)$ is given.

Here we consider the particular case for which $\rho(\mathbf{r}, t = 0) = N\delta(\mathbf{r})$, i.e. all N particles are initially in the origin. In one of the exercises we will calculate that the solution of the diffusion equation (3.13) can be written as

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \frac{N}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp(-\mathbf{r}^2/4Dt). \quad (3.14)$$

In three dimensions we can decompose $\mathbf{r}^2 = x^2 + y^2 + z^2$, from which we see that $\rho(\mathbf{r}, t) = f(x)f(y)f(z)$ with $f(x) \propto \exp(-x^2/4Dt)$, i.e. a Gaussian with a time-dependent variance given by $2Dt$. From this we have the mean-square displacement of the particles $\langle \mathbf{r}^2 \rangle = 6Dt$, which upon comparison with Eqs.(3.7) and (3.9) shows that D as defined in eq.(3.12) is indeed the diffusion coefficient.