

# STATISTISCHE FYSICA

WERKCOLLEGE OPGAVEN  
&  
AANVULLENDE NOTITIES

René van Roij en Marjolein Dijkstra



September 2013

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  $\Omega$  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 college Statistische Fysica. 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), chemische potentiaal en chemische reacties (hoofdstuk 3), en diffusie (hoofdstuk 4). Hoofdstuk 2 behandelt zowel enige basisbegrippen uit de statistische fysica als een korte samenvatting van de thermodynamica. Hoofdstuk 3 behandelt de chemische potentiaal en chemische reacties en vervangt sectie 22.8 van het boek. Hoofdstuk 4 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 die in de bibliotheek aanwezig zijn. 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

September 2013

### **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.dijkstra1@uu.nl  
webpage: <http://www.colloid.nl/dijkstra/>

**Boekenlijst** (in min of meer willekeurige volgorde)

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

## College- en werkcollegeplan Statistische Fysica 2013, ingedeeld per week.

- 11-09 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  
**Boek:** Hoofdstuk 1 en 2 en bundel hoofdstuk 2.1, 2.2, en 2.3  
**Opgaven boek:** 1.3, 1.4, 2.1, (extra: 2.5)  
**Opgaven bundel:** 1, 2, 3 en 4.
- 13-09 Waarschijnlijkheidsverdeling, lineaire transformatie, gemiddelde en standaard deviatie, onafhankelijke variabelen, Gaussische integraal, het begrip ensemble, thermisch evenwicht, de begrippen macrotoestand en microtoestand.  
**Boek:** Hoofdstuk 3 en 4 (tot en met 4.5), en bundel hoofdstuk 2.4.  
**Opgaven boek:** 3.1, 3.3, 3.6  
**Opgaven bundel:** 5, 5. bis, 6, 7, 7. bis.
- 18-09 Kanoniek ensemble, Boltzmann factor en Boltzmann verdeling, barometrische hoogteverdeling, chemische reactie, partitiefunctie, afgeleiden van de partitiefunctie, fluctuaties.  
**Boek:** Hoofdstuk 4  
**Opgaven boek:** 4.2, 4.3, 4.4., 4.5, 4.7, 4.8  
**Opgaven bundel:** 9, 10 en 11
- 20-09 Maxwell-Boltzmann snelheidsverdeling, kinetisch model van de druk, ideaal gas, equipartitie theorema.  
**Boek:** Hoofdstuk 5, 6, 7, en 8  
**Opgaven bundel:** 12, 13, 14, 15, en 60
- 25-09 Toestandfuncties, eerste Hoofdwet van de thermodynamica, warmtecapaciteit, reversibele en irreversibele processen, isothermische en adiabatische expansie, tweede hoofdwet van de thermodynamica.  
**Boek:** Hoofdstuk 11, 12, 13.1, en bundel hoofdstuk 2.5  
**Opgaven boek:** 11.1, en 11.3  
**Opgaven bundel:** 16, 17, 18, en 19
- 27-09 tweede hoofdwet van de thermodynamica, Carnot kringloop, entropie.  
**Boek:** Hoofdstuk 13.1-13.4, 14.1-14.6  
**Opgaven boek:** 13.3, 13.5, 13.6, 13.7, 13.8  
**Opgaven bundel:** 20, 21, 22, en 23
- 02-10 thermodynamische potentialen, enthalpie, Helmholtz vrije energie, Gibbs vrij energie.  
**Boek:** Hoofdstuk 16, en bundel hoofdstuk 2.6, 2.7, 2.8.  
**Opgaven boek:** 16.2  
**Opgaven bundel:** 24, 25, 26, en 27
- 04-10 Maxwell relaties, extrema, Legendre transformatie, Gibbs-Duhem vergelijking  
**Boek:** Hoofdstuk 16, en bundel hoofdstuk 2.6, 2.7, 2.8 en herhaling  
**Opgaven boek:** 14.8 en 14.9  
**Opgaven bundel:** 28, 29, en 30

- 09-10 Equipartitie theorema, energie en warmtecapaciteit van een diatomisch gas en van een kristal, Brownse beweging, partitie functie.  
**Boek:** Hoofdstuk 19 en 20 (intro+20.1+20.2)  
**Opgaven boek:** 20.5, 20.6, en 20.7  
**Opgaven bundel:** 31, 32, 33
- 11-10 Toestandsfuncties, 2-niveau systeem, harmonische oscillator, toestandsdichtheid, quantum concentratie, thermische golflengte, onderscheidbaarheid.  
**Boek:** Hoofdstuk 20.2-20.4, 21.1-21.3  
**Opgaven boek:** 21.1, 21.2  
**Opgaven bundel:** 34, 39, 67
- 16-10 Klassieke kanonieke partitie som van identieke deeltjes, ideaal gas, zwaartekrachtsveld, hydrostatisch evenwicht, mengsels, Gibbs paradox, defect concentratie in een kristal.  
**Boek:** Hoofdstuk 21.4-21.5  
**Opgaven boek:** 21.3, 21.4, 21.5  
**Opgaven bundel:** 35, 36, 37, 51
- 18-10 Definitie van chemische potentiaal, isotherme atmosfeer, adsorptie, Gibbs' distributie, groot kanonieke partitiesom, grand potential, fluctuaties van aantal deeltjes.  
**Boek:** Hoofdstuk 22.1-22.6  
**Opgaven boek:** 22.2, 22.4  
**Opgaven bundel:** 38, 40, 42, 51
- 23-10 Chemische reacties, interacties tussen deeltjes, Van der Waals theorie voor gas-vloeistof coexistentie.  
**Boek:** Hoofdstuk 22.8, 26 (intro+26.1)  
**Opgaven bundel:** 41, 43, 44
- 25-10 Fasencoexistentie, Maxwell constructie, viriaal expansie.  
**Boek:** Hoofdstuk 26.1-26.4  
**Opgaven boek:** 26.1 en 26.3  
**Opgaven bundel:** 45, 46, en 47
- 30-10 Fasenovergangen, latente warmte, Trouton's regel, Clausius-Clapeyron vergelijking, gas-vloeistof coexistentie, vloeistof-kristal coexistentie, Ising model, Monte Carlo simulaties, gemiddelde vrije weglengte, gemiddelde botsingstijd.  
**Boek:** Hoofdstuk 28.1-28.3, 28.8, en hoofdstuk 8  
**Opgaven bundel:** 48, 49, 50, 54
- 01-11 Brownse beweging, Langevin vergelijking, Stokes-Einstein relatie, colloïden, polymeren, continuïteitsvergelijking, wet van Fick, diffusie  
**Boek:** Hoofdstuk 33.1 en bundel hoofdstuk 3  
**Opgaven bundel:** 52, 53, 55, en 57

# 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.

Een nauwkeurige benadering van  $N!$  voor grote  $N$  volgt uit de identiteit  $N! = \int_0^\infty x^N \exp(-x) dx$ .

- (a) Bewijs deze identiteit met inductie.  
(b) 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.

- (c) Bereken, of schat, de relatieve nauwkeurigheid van de Stirling benadering voor  $N = 2$ , 69, en  $10^{20}$ . Breng uw resultaten in verband met Fig. C4 van Blundell's boek.

### 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 gegooid, 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 ( $\text{N}_2$  moleculen) bij kamertemperatuur ( $T \approx 300 \text{ K}$ ) en 1 atmosfeer druk ( $P \approx 10^5 \text{ N/m}^2$ ). Neem hierbij aan dat  $\text{N}_2$  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  $\text{N}_2$  moleculen, en bereken  $a$  onder de condities genoemd onder (b).
- (d) In werkelijkheid hebben  $\text{N}_2$  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 luchtmoleculen. 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 ophijsen 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) Inspireren deze getallen u tot een energie zuiniger levenswijze?
- (d) Een ton (1000kg) ruwe olie "bevat" ongeveer 42 GJ aan energie. Hoeveel olie moet (minimaal) verbrand worden om een liter water op kamertemperatuur aan de kook te brengen?

#### 5. De Gaussische integraal.

Integralen van het type

$$I_n(\alpha) = \int_{-\infty}^{\infty} dx x^{2n} \exp[-\alpha x^2], \quad (1.3)$$

met  $n = 0, 1, 2, \dots$  en  $\alpha > 0$  komen vaak voor in de statistische fysica (en daarbuiten). Voor  $n = 0$  is dit de zgn. Gaussische integraal, die we eerst berekenen.

- (a) Laat zien dat

$$I_0^2(\alpha) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp[-\alpha(x^2 + y^2)]. \quad (1.4)$$

- (b) Bereken  $I_0^2(\alpha)$ , en laat zien dat  $\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp[-\alpha x^2] = \sqrt{\pi/\alpha}$ . **Vergeet dit resultaat in uw verdere leven s.v.p. niet.**
- (c) Laat nu eerst zien dat voor  $n \geq 1$

$$I_n(\alpha) = -\frac{dI_{n-1}(\alpha)}{d\alpha}, \quad (1.5)$$

en bereken hieruit  $I_1(\alpha)$ .

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

$$P(x) = \frac{\exp[-(x - x_0)^2/(2\sigma^2)]}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}. \quad (1.6)$$

Schets in 1 plaatje een Gaussische verdeling als functie van  $x$  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.

- (e) Laat zien dat de normering, het gemiddelde, en de variantie voldoen aan

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

Wat geeft de standaard deviatie eigenlijk aan?

- (f) Laat zien dat  $\sigma^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$ . Kan  $\sigma^2$  negatief zijn?
- (g) Formule (2.4) van deze bundel geeft een uitdrukking voor de multipliciteit  $\Omega(M)$  van een systeem van  $N \gg 1$  spin-up en spin-down deeltjes met een netto magnetisatie  $M$  (zie bijbehorende tekst). Indien elke microtoestand van dit model even waarschijnlijk is, wat is dan  $\langle M \rangle$  en  $\langle M^2 \rangle$ ? Hierbij dient u het probleem om te schrijven van de discrete  $M$  naar een passende continue variabele; natuurlijk denkt u hierbij aan de integratiemaat! Bereken de standaard deviatie van  $M$ .
- (h) In hoeveel significante cijfers is  $N/2$  een goede afschatting voor het gemiddeld aantal spin-up deeltjes in een typische spin configuratie (van onderdeel (g)) voor het geval dat (i)  $N = 100$ , (ii)  $N = 10^{10}$ , en (iii)  $N = 10^{24}$ .
- (i) Zij gegeven dat

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-1}^1 dx \exp(-x^2/2) &= 0.683; \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-2}^2 dx \exp(-x^2/2) &= 0.954; \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-3}^3 dx \exp(-x^2/2) &= 0.9973; \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-4}^4 dx \exp(-x^2/2) &= 0.999994. \end{aligned}$$

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.

## 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  $\Omega$  noemen.

- (b) Bereken  $\Omega$ , 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

$$\langle s_1 \rangle = \sum_{i=1}^{\Omega} s_{1,i} P_i \quad (1.7)$$

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  $\Omega$ . 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.

## 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*

$$(p + q)^N = \sum_{n=0}^N p^n q^{N-n} \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (1.8)$$

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  $\sigma$ . Bereken de typische relatieve fluctuatie  $\sigma/\langle n \rangle$ , en geef aan wat de consequentie hiervan is voor het geval dat  $V \gg v$ .
- (d) Naar welke limiet waarde gaat  $\sigma$  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 (infinitesimale) dikte  $dr$  op afstand  $r$  van het centrale deeltje, terwijl *alle* andere  $N - 2$  deeltjes op een afstand groter dan  $r$  zitten.

- Beargumenteer dat de kans dat er 1 deeltje in de schil op afstand  $r$  zit gelijk is aan  $4\pi\rho^2dr$ .
- Beargumenteer dat de kans dat  $N - 2$  deeltjes allemaal verder weg zitten dan een afstand  $r$  gelijk is aan  $[1 - (4\pi/3)r^3/V]^{N-2}$ .
- Bewijs nu eerst dat  $\lim_{n \rightarrow \infty} (1 + \alpha/n)^n = \exp(\alpha)$  voor willekeurige  $\alpha$ , en gebruik deze identiteit samen met uw antwoorden onder (a) en (b) om  $W(r)$  te berekenen.
- Bereken de normering  $\int_0^\infty W(r)dr$  en de meest-waarschijnlijke onderlinge afstand  $r^*$ . Vergelijk  $r^*$  met  $a$ .
- Schets  $W(r)$  in 1 plaatje voor twee dichtheden  $\rho_1$  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  $\delta_{ij}$  de Kronecker-delta, en de tweede relatie geeft aan dat verschillende observaties van  $x$  niet gecorreleerd zijn.

- Wat is de standaard deviatie van  $x$ ?
- 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  $\epsilon_s$  —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.

- 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  $U_1$ .
- Is de uitdrukking onder a. compatibel met de eerder gebruikte uitdrukking  $\Omega = \sum_{U_2} \Omega_1(U - U_2)\Omega_2(U_2)$ ?
- 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].
- We nemen nu aan dat "1" veel groter is dan "2". Laat nu zien m.b.v. een Taylor expansie waarin  $\epsilon_s$  klein is t.o.v.  $U$ , dat

$$P_s = \frac{\exp(-\epsilon_s/k_B T)}{\sum_s \exp(-\epsilon_s/k_B T)}. \quad (1.9)$$

Hoe is  $T$  gerelateerd aan  $\Omega_1$  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  $\epsilon$ . 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  $\Omega$ . Nu we weten hoe we  $\Omega$  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.

- (c) Hoeveel toegestane microtoestanden  $\Omega$  waren er voor de gecombineerde systemen  $A$  en  $B$  voordat beide systemen met elkaar in thermisch contact gebracht waren?
- (d) 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:

$$\Omega_{\text{totaal}} = \sum_{U_A} \Omega_A(U_A)\Omega_B(U - U_A). \quad (1.10)$$

- (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,

$n_A$	$\Omega_A$	$n_B$	$\Omega_B$	$\Omega_A\Omega_B$

en bereken  $\Omega_{\text{totaal}}$ .

- (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

$$\Omega_A\Omega_B = \frac{N_A!}{(N_A - n_A)!n_A!} \frac{N_B!}{(N_B - n_B)!n_B!} \quad (1.11)$$

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 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  $\Omega_{\text{totaal}}$ , en is de locatie van het maximum

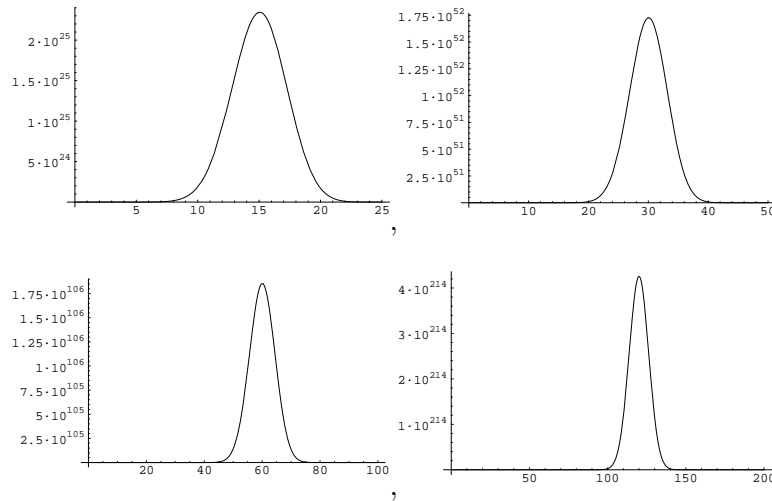


Figure 1.1: Aantal toestanden  $\Omega_A \Omega_B$  van twee thermisch gekoppelde deelsystemen A en B als functie van de energie van deelsysteem A, voor vaste totale energie per deeltje, en met een toenemend aantal deeltjes van linksboven tot rechtsonder.

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

$$\left. \frac{\partial \ln \Omega_A(N_A, U_A)}{\partial U_A} \right|_{U_A^*} = \left. \frac{\partial \ln \Omega_B(N_B, U_B)}{\partial U_B} \right|_{U_B^*}. \quad (1.12)$$

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

## 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

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

- Hoe is  $P(\mathbf{p})$  genormeerd?
- 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  $f(\mathbf{v})$ .
- 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  $g(v)$ .
- De kans dat een deeltje een kinetische energie heeft tussen  $E$  en  $E + dE$  is gegeven door  $W(E)dE$ . Bereken  $W(E)$ .
- 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  $\langle E \rangle > \frac{m}{2} \langle v \rangle^2$ .
- Bepaal de meest waarschijnlijke waarde van  $v$  en  $E$ , en noem deze, respectievelijk,  $v^*$  en  $E^*$ . Laat zien dat  $E^* < \frac{m}{2} (v^*)^2$ .
- 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  $m_{H_2} \simeq 2u$  en  $m_{O_2} \simeq 32u$ , 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  $\epsilon_s$  te vinden gegeven door de Boltzmann verdeling

$$P_s = \frac{\exp[-\epsilon_s/k_B T]}{Z}, \quad (1.13)$$

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

$$\langle X \rangle = \sum_s X_s P_s. \quad (1.14)$$

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

$$U = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z(N, V, T)}{\partial T}. \quad (1.15)$$

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

$$C_V = \frac{\langle \epsilon_s^2 \rangle - \langle \epsilon_s \rangle^2}{k_B T^2}. \quad (1.16)$$

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  $\epsilon$ ). 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  $\epsilon_0$  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.

- (a) 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  $g$ .



- (b) Laat zien dat met behulp van de ideale gaswet deze vergelijking omgezet kan worden in de differentiaalvergelijking

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{mg}{k_B T(z)} P, \quad (1.17)$$

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

- (c) 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  $P(z)$ .
- (d) 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

$$\ln(P/P_0) = \frac{mg}{k_B \alpha} \ln\left(\frac{T_0 - \alpha z}{T_0}\right). \quad (1.18)$$

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

- (e) 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/m<sup>2</sup>.

## 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  $p = F_x/A$ .

- (a) Beredeneer dat de  $x$ -impulsoverdracht gedurende 1 botsing van een deeltje met een  $x$ -snelheid  $v_x$  met de wand gegeven wordt door  $\Delta p_x^{(1)} = 2mv_x$ .
- (b) Beschouw een klein tijdsinterval  $\Delta t$ , kort genoeg zodat geen enkel deeltje op en neer kan reizen om twee maal met dezelfde wand te kunnen botsen gedurende  $\Delta t$ . Laat zien dat het aantal botsingen van deeltjes met een snelheid tussen  $v_x$  en  $v_x + dv_x$ , gedurende  $\Delta t$ , dan gegeven wordt door  $\mathcal{N}(v_x)dv_x \equiv N f(v_x)dv_x \times (Av_x \Delta t)/V$ , voor  $v_x > 0$ .
- (c) De totale  $x$ -impulsoverdracht op de wand gedurende  $\Delta t$  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  $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$  J/K de constante van Boltzmann, en  $T$  de absolute

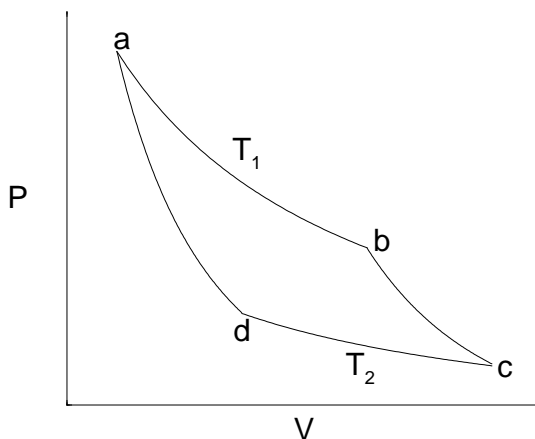
temperatuur (dus gemeten in Kelvin). Laat nu zien dat  $T$  gerelateerd is aan de gemiddelde kinetische energie van een gas-deeltje door

$$\frac{3}{2}k_B T = \langle E_{kin} \rangle, \quad (1.19)$$

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.

- 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  $c - d$ .
- 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  $V_b/V_a = V_c/V_d$ .
- 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

- plaatsvindt bij constante temperatuur,
- plaatsvindt bij constante druk,
- adiabatisch plaatsvindt.

Vergelijk en bespreek 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

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1.20)$$

en dat

$$C_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1.21)$$

(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

$$I \equiv \int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} (F_1(x, y)dx + F_2(x, y)dy) \quad (1.22)$$

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.

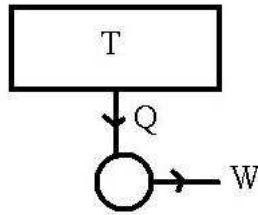
- (a) Laat zien dat de differentiaal exact is voor het geval dat  $F_1(x, y) = \partial f(x, y)/\partial x$  en  $F_2(x, y) = \partial f(x, y)/\partial y$ , met  $f(x, y)$  een differentieerbare functie. [Hint: schrijf  $(F_1, F_2) \equiv \mathbf{F} = \nabla f$  als vector, met  $\nabla = (\partial/\partial x, \partial/\partial y)$  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

$$df = (\partial f/\partial x) dx + (\partial f/\partial y) dy \quad (1.23)$$

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

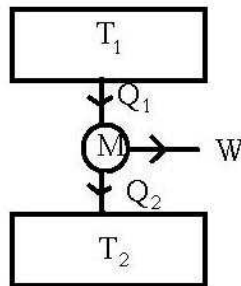
Stelling: "Het is onmogelijk om een machine te bouwen die een hoeveelheid warmte uit een warmtebad bij een bepaalde temperatuur omzet in arbeid, zonder enige overige verandering in de machine of zijn de omgeving". In deze opgave laten we zien dat deze stelling impliceert dat er een toestandsfunctie  $S$  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.

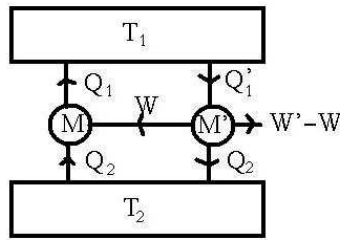


Beschouw hiertoe de bovenstaande machine  $M$ , die een hoeveelheid warmte  $Q_1$  opneemt uit een heet warmtebad (een "boiler") op temperatuur  $T_1$ , en hiermee enerzijds een hoeveelheid arbeid  $W$  verricht en anderzijds een hoeveelheid warmte  $Q_2$  deponert in een koud warmtebad (een "condenser")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

$$\int_b^e \frac{dQ}{T} \quad (1.24)$$

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. De relatie tussen warmte, entropie en temperatuur

In deze opgave zullen we proberen een relatie te leggen tussen warmte, entropie en temperatuur. We gaan daartoe uit van een klein systeem dat in contact gebracht wordt met een zeer groot systeem (b.v. u duikt met nieuwjaar in de Noordzee). Hoewel er energieoverdracht plaatsvindt tussen beide systemen blijft in zeer goede benadering hierbij de temperatuur van het grote systeem constant. Neem aan dat het grote systeem een hoeveelheid  $\Delta U = Q$  aan energie opneemt. Omdat de totale energie van het grote systeem toeneemt zal ook het aantal ( $\Omega$ ) toegestane toestanden en dus de entropie toenemen.

- (a) Leid door het maken van een Taylor-ontwikkeling de volgende relatie af,

$$\ln \Omega(U + Q) - \ln \Omega(U) = \alpha Q + \beta Q^2, \quad (1.25)$$

waarin  $U$  de energie van het grote systeem is voor het warmtecontact. Waar zijn de grootheden  $\alpha$  en  $\beta$  gelijk aan?

- (b) Laat nu zien dat de entropie verandering van het grote systeem in goede benadering gegeven wordt door

$$\Delta S = Q/T. \quad (1.26)$$

Hieruit volgt het resultaat dat als een warmereservoir met temperatuur  $T$  een hoeveelheid warmte  $Q$  opneemt de entropieverandering van het reservoir gelijk is aan  $Q/T$ . Analoog volgt hieruit dat als een systeem met temperatuur  $T$  een infinitesimale hoeveelheid warmte  $dQ$  absorbeert (de temperatuur verandert dan niet) de entropieverandering gelijk is aan  $dS = dQ/T$ .

### 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  $\mu$ ,  $V$ , en  $S$  gerelateerd aan  $G$ ?
- (f) De Gibbs vrije energie is een extensieve grootheid, en kan dus geschreven worden als  $G(N, p, T) = Ng(p, T)$ . Geef de relatie tussen  $g$  en  $\mu$ .
- (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

$$Nd\mu = -SdT + Vdp \quad (1.27)$$

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{N, S} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{N, V} \quad (1.28)$$

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  $\lambda$ , en gebruik de Eerste Hoofdwet  $dE = TdS - pdV + \mu dN$  en de intensiviteit van  $T$ ,  $p$  en  $\mu$  om te laten zien dat

$$E(S, V, N) = TS - pV + \mu N. \quad (1.29)$$

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  $(\mu, p, T)$  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  $\mu$ ,  $p$ , 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  $\Omega$ ?  
 (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 energieverschil tussen deze twee toestanden noemen we  $\epsilon$ .

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....) 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 multiplicititeit).
- (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.

- (a) 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.
- (b) Bereken voor  $N \gg 1$  de verhouding van het aantal deeltjes aan het oppervlak en het totaal aantal deeltjes in het kristal.
- (c) 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  $\gamma$  de oppervlaktespanning. Welke term is dominant voor  $N \gg 1$ ?
- (d) 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  $\gamma A$  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  $\Omega$  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.

- (a) Geef een fysisch voorbeeld van dit systeem.
- (b) 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.
- (c) 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?

- (d) En wat is dan de waarschijnlijkheid  $W(U_2)$  om deelsysteem 2 in de macrotoestand met energie  $U_2$  aan te treffen?
- (e) De meest waarschijnlijke energie van deelsysteem 2 noemen we  $U_2^*$ . Laat zien dat  $U_2^*$  moet voldoen aan

$$T_1(U_1^*) = T_2(U_2^*), \quad (1.30)$$

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

$$S_1(U_1) + S_2(U_2) \simeq S_1(U_1^*) + S_2(U_2^*) - \frac{(U_2 - U_2^*)^2(C_1 + C_2)}{2T^2 C_1 C_2} + \dots \quad (1.31)$$

met  $T \equiv T_1(U_1^*) = T_2(U_2^*)$  de gezamenlijke temperatuur van de twee deelsystemen, en met  $C_i = \partial U_i / \partial T|_i^*$  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,  $\delta$ , van  $U_2$ .
- (h) Laat zien dat  $\delta/U_2^*$  "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.

### 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  $\epsilon$  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

$$\Gamma(U) = \frac{2L\sqrt{2mU}}{\Delta x \Delta p_x}. \quad (1.32)$$

- 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

$$U_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2} \quad (1.33)$$

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  $\Gamma(U)$ .

- 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  $\Delta x$  in de plaatsbepaling en de onzekerheid  $\Delta p_x$  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

$$Z(N, V, \tau) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_V d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N \exp[-E/k_B T] \quad (1.34)$$

- (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

$$K + V = \sum_{i=1}^N ((p_{i,x}^2 + p_{i,y}^2 + p_{i,z}^2) / 2m + mgz_i), \quad (1.35)$$

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  $\alpha$ ? Geef een schatting voor de gravitationele lengte  $\alpha^{-1}$  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  $2.2 \text{ g/cm}^3$  en  $1 \text{ g/cm}^3$  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

$$\langle z_i \rangle = -\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \alpha} \quad (1.36)$$

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

$$Z = \frac{1}{h^3} \int_V dx dy dz \int_{-\infty}^{\infty} dp_x dp_y dp_z \exp[-E(\mathbf{r}, \mathbf{p})/k_B T], \quad (1.37)$$

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  $V/\lambda_{th}^3$  en als  $V n_Q$ , en geef de uitdrukking voor de zgn. thermische de Broglie golflengte  $\lambda_{th}$ , 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

$$Z_{id}(N, V, T) = \frac{V^N}{N! \lambda_{th}^{3N}}, \quad (1.38)$$

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

$$E(x, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{Cx^2}{2}, \quad (1.39)$$

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  $\langle \mathbf{P}^2 \rangle$ .
- (f) In een kristal zitten  $N$  deeltjes gemiddeld op vaste roosterposities  $\mathbf{R}_i$  (met  $i = 1, \dots, N$  de deeltjes index), maar door thermische beweging wijken de instantane posities  $\mathbf{r}_i$  hiervan in het algemeen af. Deze thermische excitaties (fononen) kunnen worden beschreven in termen van de uitwijkingen  $\mathbf{u}_i \equiv \mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i$  van de atomaire posities. Voor niet te hoge temperaturen zijn deze uitwijkingen klein, en kan de energie van  $N$  atomen in een 3-dimensionaal kristal geschreven worden als een afgekapte Taylor expansie

$$E(\{\mathbf{p}\}, \{\mathbf{r}\}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + E_{eq}(\{\mathbf{R}\}) + \mathbf{U} \cdot \underline{\underline{M}} \cdot \mathbf{U}$$

met  $E_{eq}$  de energie als alle deeltjes op hun evenwichtspositie zitten, met  $\underline{\mathbf{U}} = (\mathbf{u}_1, \dots, \mathbf{u}_N)$  een  $3N$  dimensionale vector van alle uitwijkingen, en  $\underline{\underline{M}}$  een (gecompliceerde)  $3N \times 3N$  matrix. Waarom zijn er geen lineaire termen in  $\mathbf{u}_i$ ? Waarom is de matrix  $\underline{\underline{M}}$  reeel en symmetrisch, en waarom moeten alle eigenwaarden positief zijn? Laat zien dat  $\langle E \rangle = E_{eq} + 3Nk_B T$ , ongeacht de precieze vorm van de matrix. [De eigenvectoren, of modes, van  $\underline{\underline{M}}$  zijn de fononen.]

#### 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

$$P_s = c \Omega(E - E_s, N - N_s). \quad (1.40)$$

(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  $\Omega$  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

$$\ln P_s = \ln c(E, N) + \ln \Omega(E, N) - E_s \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} - N_s \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N}. \quad (1.41)$$

Waarom mogen hogere orde termen in de expansie verwaarloosd worden?

We wisten al dat de temperatuur gedefinieerd was als

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{k_B \partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{N,V} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V}, \quad (1.42)$$

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

$$\frac{\mu}{T} = - \left( \frac{k_B \partial \ln \Omega}{\partial N} \right)_{E,V} = - \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V}, \quad (1.43)$$

bij constante  $V$  en constante energie  $E$ . Merk op dat  $T$  en  $\mu$  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  $\mu$  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  $\mu$  vinden we door de vergelijking voor  $\mu$  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

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_N dE + \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_E dN. \quad (1.44)$$

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

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_T. \quad (1.45)$$

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  $E$ ,  $\mu$  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:

$$\mu = k_B T \ln \left( \frac{N \lambda_{th}^3}{V} \right) \quad (1.46)$$

- (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

$$P_s = \frac{\exp(\beta(\mu N_s - E_s))}{\mathcal{Z}}, \quad (1.47)$$

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

$$\langle N \rangle = \sum_{E_s} \sum_{N_s} P_s N_s, \quad (1.48)$$



(g) Laat zien dat hieruit volgt

$$\langle N \rangle = k_B T \left( \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu} \right)_T. \quad (1.49)$$

Dit betekent dat als we  $\mu$  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  $\mu$  die we (in principe) kunnen oplossen. Het is dus onmogelijk om  $\mu$  en  $N$  onafhankelijk van elkaar te bepalen, de een legt de ander vast. We zeggen dat  $\mu$  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,  $\rho_w$ , groter dan die in olie,  $\rho_o$ . 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  $\Lambda$  de thermische golflengte van argon.

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

We nemen nu aan dat er i.p.v. argon keukenzout is opgelost, zodanig dat er  $\text{Na}^+$  en  $\text{Cl}^-$  ionen met een lading  $\pm e$  door het systeem diffunderen (we nemen aan dat er geen  $\text{NaCl}$  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  $\rho_{w+}$  en  $\rho_{w-}$ , en die in olie  $\rho_{o+}$  en  $\rho_{o-}$ .

- (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  $\psi$ , 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  $\rho_o$  als  $\psi$  als functie van  $\rho_w$ ,  $u_{\pm}$ , 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  $\rho_o$  en  $\psi$ ; denk aan het teken van  $\psi$ .

Het fysische mechanisme dat het potentiaalverschil  $\psi$  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  $\delta$  (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  $\delta$  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  $\delta$  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  $\Gamma$ .
- Wat is (fysisch gezien) de maximale waarde van  $\Gamma$  als je aanneemt dat de gas-atomen knikkers zijn met een diameter  $d$  die vergelijkbaar is met  $\delta$ ?
- 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 O<sub>2</sub> 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 O<sub>2</sub> 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 O<sub>2</sub> molecuul. Voor de chemische potentialen van de gassen O<sub>2</sub> 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 O<sub>2</sub> (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.

(e) 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 (electron)gas. Er is evenwicht tussen de electronen in dit gas en de gebonden electronen op het Fosfor. De ionisatie-energie van het Fosforatoom is  $I$ .

- 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  $\mu$  van het electronengas voor te komen.
- Als we aannemen dat de geleidingselectronen beschreven kunnen worden als een ideaal gas hoe groot is dan de chemische potentiaal.
- 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.
- Voor Fosfor (P) in silicium is de ionisatie-energie gelijk aan 0.044 eV. Een normale concentratie P donoren is  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . 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  $\Lambda$  de thermische golflengte.

- Is  $F$  extensief? Waartoe reduceert  $F$  indien  $a = 0$  en  $b = 0$ ?
- Geef de dimensie en de fysische betekenis van  $a$ . Wat is de orde van grootte van  $b$ ?
- 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?
- 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  $0 \leq b\rho \leq 1$ .
- 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  $\rho$  wordt de kritische temperatuur  $T_c$  genoemd, de dichtheid op dit nulpunt heet de kritische dichtheid  $\rho_c$ . Schets eerst  $p(\rho, T_c)$  in de schets van onderdeel (d), en bereken dan  $T_c$  en  $\rho_c$  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 <sub>2</sub> | 0.304                | N <sub>2</sub>  | 0.292                |
| Ne             | 0.296                | O <sub>2</sub>  | 0.292                |
| Ar             | 0.291                | CH <sub>4</sub> | 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

$$E = -\frac{q^2 a^2 f}{r^3}, \quad (1.50)$$

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

$$\langle E \rangle(r) = \frac{\int d\hat{\mu}_1 \int d\hat{\mu}_2 E \exp(-E/k_B T)}{\int d\hat{\mu}_1 \int d\hat{\mu}_2 \exp(-E/k_B T)}, \quad (1.51)$$

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  $\sigma$ , de diameter van de bollen, en nul als  $r > \sigma$ . De harde-bollen potentiaal wordt dus gegeven door

$$\phi_{HS}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases}, \quad (1.52)$$

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

$$\phi_{SW}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\epsilon & \sigma < r < \lambda\sigma \\ 0 & r > \lambda\sigma \end{cases}, \quad (1.53)$$

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

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

$$\frac{dp_{coex}(T)}{dT} = \frac{L_{12}}{T(v_2 - v_1)} \quad (1.54)$$

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.

- (a) Twee met elkaar coëxisterende fasen moeten voldoen aan de condities van thermisch, mechanisch, en chemisch (diffusief) evenwicht. Hoe luiden deze condities?
- (b) Hoe is  $L_{12}$  gerelateerd aan de entropie verandering die optreedt bij een overgang van fase 1 naar fase 2?
- (c) 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  $(\mu, p, T)$  niet alle drie onafhankelijk zijn, en dus dat  $\mu$  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.

- (d) Kookt water boven op Mount Everest bij een hogere of lagere temperatuur dan op zee niveau?
- (e) 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  $\epsilon_{AA}$ ,  $\epsilon_{AB}$ , en  $\epsilon_{BB}$  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 burens 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

$$E(N, x) = \frac{zN}{2} \left( x^2 \epsilon_{AA} + 2x(1-x) \epsilon_{AB} + (1-x)^2 \epsilon_{BB} \right). \quad (1.55)$$

- (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  $F = N k_B T f(x, t)$ . 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  $d^2 f/dx^2$ , 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  $\eta$  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  $1\text{g/cm}^3$ , 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  $\eta$ , 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 evenwichts-dichtheid 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

$$W(k, n) = \frac{n!2^{-n}}{[(n+k)/2]![(n-k)/2]!}. \quad (1.56)$$

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

$$\ln n! \approx n \ln n - n + \ln \sqrt{2\pi n}, \quad (1.57)$$

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

$$W(k, n) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi n}} \exp(-k^2/2n). \quad (1.58)$$

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

$$W(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp(-x^2/4Dt), \quad (1.59)$$

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

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \frac{\partial^2 W}{\partial x^2}. \quad (1.60)$$

### 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

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \hat{\rho}_0(\mathbf{k}) \exp(-Dk^2t), \quad (1.61)$$

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  $\infty$  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:

$$\mu_x = -k_B T \ln \frac{Z(N_x + 1, N_y, A, T)}{Z(N_x, N_y, A, T)} \quad (1.62)$$

$$\mu_y = -k_B T \ln \frac{Z(N_x, N_y + 1, A, T)}{Z(N_x, N_y, A, T)} \quad (1.63)$$

- (d) We leiden nu een uitdrukking af voor  $\mu_x$ . 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

$$\mu_x = -k_B T \ln \frac{1}{(N_x + 1)\lambda_{th}^2} \int d\mathbf{r}_{x, N_x+1} \langle \exp(-\beta \Delta U) \rangle_{N_x, N_y}, \quad (1.64)$$

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  $\mu_x$  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

$$\frac{\mu_x}{k_B T} = \ln(n_x \lambda_{th}^2) + n_y l^2 \quad (1.65)$$

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  $\mu_y$ .

- (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  $x \leftrightarrow y$ . 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"  $\gamma$ . Wat betekent  $\gamma = 0$  en  $\gamma = \pm 1$  fysisch? Laat zien dat  $\gamma$  een oplossing moet zijn van

$$\ln \frac{1 + \gamma}{1 - \gamma} = \gamma n l^2. \quad (1.66)$$

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  $\gamma$  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  $\gamma$  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  $10^3 \text{ kg/m}^3$ .

### 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 hoofdassen parallel aan de orthonormale laboratorium assen  $\hat{x}_\alpha$ ,  $\alpha = 1, 2, 3$ . Een deeltje met orientatie  $\alpha$  heeft de lange as gericht langs  $\hat{x}_\alpha$ . 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  $\rho_\alpha$  de deeltjes dichtheid met orientatie  $\alpha$ , en  $\mathcal{V}$  het thermisch volume, dat hier gelijk gesteld kan worden aan  $L^2 D$ , dus  $\mathcal{V} = L^2 D$ .

- (a) 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  $L/D \rightarrow \infty$ .

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

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  $c = \rho L^2D$  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  $\nabla T$ . Hier is  $\kappa$  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  $1 \text{cm}^2$  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  $\kappa$ , 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.

- 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  $\Delta t$  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.
- 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.
- 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

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{A}{2V}\sqrt{\frac{kT}{m}}N. \quad (1.67)$$

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

- 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.

- Waarom geldt dat  $p_1V_1 = p_2V_2$  voor een isotherm volume verandering van  $V_1$  naar  $V_2$ ?
- Laat zien dat een infinitesimale energie verandering  $dE$  door een adiabatische uitgevoerde volume verandering  $dV$  voldoet aan  $0 = dE + pdV$ .
- 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  $\gamma$  voor een mono-atomair ideaal gas.
- 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.
- Leid nu af dat  $p_1V_1^\gamma = p_2V_2^\gamma$  voor een adiabatische volumeverandering van  $(p_1, V_1)$  naar  $(p_2, V_2)$ .
- In een dieselmotor wordt een volume lucht ( $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $p = 1 \text{ atm.}$ ) met een factor 15 adiabatisch gecompriemd, 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.

- Bereken de entropie verandering van het gas.
- Hoeveel arbeid moeten we verrichten tijdens dit proces.
- Hoeveel energie wordt tijdens dit proces door de omgeving opgenomen? In welke vorm?
- 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?

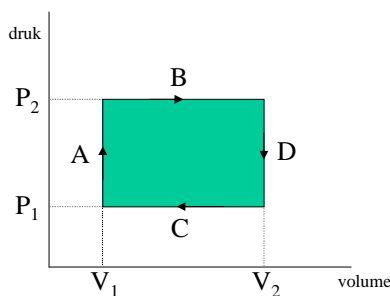
## 63. Gas expansie in vacuüm

Een cylinder 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.

- Bereken het totaal aantal helium atomen.
- 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?
- Indien we het gat *niet* geopend zouden hebben, dan zouden we dezelfde entropie verandering tot stand hebben 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.

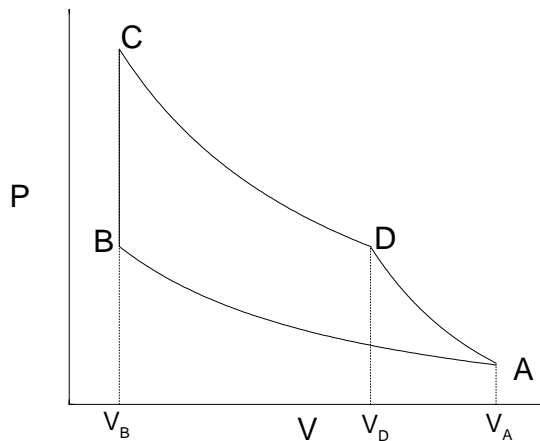
Beschouw een ideaal een-atomig gas in een cylinder afgesloten met een beweegbare zuiger. Het gas ondergaat in een  $PV$ -diagram een cyclisch proces zoals weergegeven in onderstaande figuur. Alle processen zijn quasi-statisch.



- (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  $\Delta E_A$  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  $\Delta E$ . 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

$$E = bVT^4 \quad \text{en} \quad p = \frac{E}{3V}, \quad (1.68)$$

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.

- 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  $V$ ).
- Laat zien dat  $f(S) = c(S - S_0)^{4/3}$  met constante  $c$  en integratie constante  $S_0$ . Bereken  $c$ .
- 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  $E \rightarrow \lambda E$  voor elke positieve schalings factor  $\lambda$ . Laat zien dat hieruit volgt dat  $S_0 = 0$ , en dus dat

$$E(S, V) = c \frac{S^{4/3}}{V^{1/3}}. \quad (1.69)$$

- 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?
- 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  $T$ .

- Bereken de "1-deeltjes" kanonieke partitiesom  $Z_1(T)$ , en laat zien dat de  $N$ -deeltjes kanonieke partitiesom gegeven wordt door  $Z(N, T) = Z_1^N(T)$ .
- 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  $kT/\epsilon$ .
- 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  $10^{-10}\text{m}$ , 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  $\Omega$  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 down 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  $\epsilon_s$  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  $\Omega_1$  and  $\Omega_2$  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  $\Omega_{1+2}$  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  $\Omega_{1+2}$  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  $\mu_j$  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)<sup>1</sup>. 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  $\delta$ 's in  $\delta q$  and  $\delta w$  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

---

<sup>1</sup>Historically 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  $\delta q$ . 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  $dE$ <sup>2</sup>. 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  $\mu$  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)

<sup>2</sup>One 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.

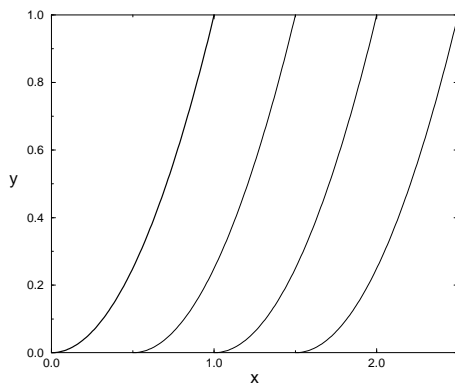


Figure 2.1: The thick curve represents the relation  $y(x)$ , but all the other curves give the same value of  $y$  at a fixed value of the slope  $p = dy(x)/dx$ .

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

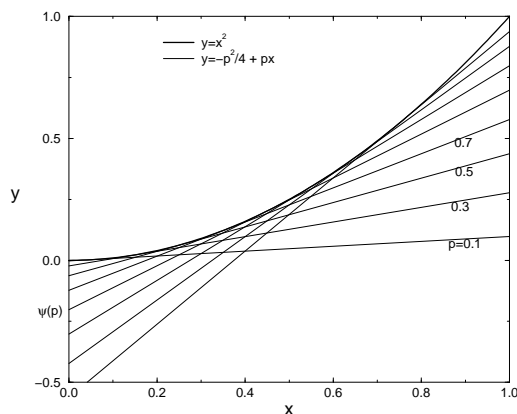


Figure 2.2: The thick curve  $y(x)$  can equivalently be described by the  $y$ -axis intercept  $\psi(p)$  of the tangent lines with slope  $p$ .

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  $\mu$  the independent variables. Since  $\Omega$  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

# Chemical potential and chemical reactions

The chemical potential can be used to describe the equilibrium condition of a chemical reaction. The chemical potential of an ideal gas reads

$$\mu = k_B T \ln \left( \frac{N \lambda_{\text{th}}^3}{V} \right). \quad (3.1)$$

It is useful to compare the chemical potential at standard temperature (298 K) and pressure ( $p^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ ), which we denote by  $\mu^0$ . The chemical potential at some other pressure  $p$  is then given by

$$\mu(p) = \mu^0 + k_B T \ln \frac{p}{p^0}. \quad (3.2)$$

We now consider the simple chemical reaction



The symbol  $\rightleftharpoons$ , that separates the reactants on the left hand side of the chemical equation and products on the right hand side, indicates that the reaction runs in both ways, i.e.,  $A$  can be transformed into  $B$  and vice versa. If we have a mixture of  $A$  and  $B$ , and we leave it react for a while, then depending on whether  $A \rightarrow B$  is more or less important than  $B \rightarrow A$ , we can determine the equilibrium concentrations of  $A$  and  $B$ . For mixtures of ideal gases, the concentrations of  $A$  and  $B$  are related to the partial pressures  $p_A$  and  $p_B$ . We can define the equilibrium constant  $K(T)$  as the ratio of concentration  $B$  and  $A$ , which equals the ratio of the partial pressures  $p_B$  and  $p_A$  using the ideal gas law

$$K(T) = \frac{[B]}{[A]} = \frac{\rho_B}{\rho_A} = \frac{p_B}{p_A} \quad (3.4)$$

When  $K \gg 1$ , the forward reaction dominates and the mixture will consist mainly of  $B$ . When  $K \ll 1$ , the backward reaction is more dominant and more  $A$  will be present.

The change in the Gibbs free energy as this reaction proceeds is

$$dG = \mu_A dN_A + \mu_B dN_B. \quad (3.5)$$

However, since the change in number of  $B$  particles equals minus the change in number of  $A$  particles, we find

$$dN_B = -dN_A, \quad (3.6)$$

and hence,

$$dG = (\mu_B - \mu_A)dN_B. \quad (3.7)$$

Equilibrium occurs when  $dG = 0$  and thus

$$\mu_A = \mu_B, \quad (3.8)$$

denotes the condition for equilibrium of this chemical reaction. Let us now consider the total change in Gibbs free energy,  $\Delta_r G$ , for one mole of  $A$  into one mole of  $B$ , i.e.,  $dN_B = N_{av}$ :

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= (\mu_B - \mu_A)N_{av} \\ &= (\mu_B^0 + k_B T \ln \frac{p_B}{p^0} - \mu_A^0 - k_B T \ln \frac{p_A}{p^0})N_{av} \\ &= \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{p_B}{p_A}, \end{aligned} \quad (3.9)$$

where we have used Eq. (3.2), and where  $\Delta_r G^0 = (\mu_B^0 - \mu_A^0)N_{av}$  is the difference between the molar chemical potentials of the two components. When  $\Delta_r G < 0$ , the forward reaction  $A \rightarrow B$  happens spontaneously. When  $\Delta_r G > 0$ , the backward reaction  $B \rightarrow A$  occurs spontaneously. At equilibrium, we find using Eq. (3.4) that

$$\ln K(T) = -\frac{\Delta_r G^0}{RT}. \quad (3.10)$$

Hence, the equilibrium constant  $K(T)$  depends only on the difference in chemical potentials of product  $B$  and reactant  $A$ , which are measured under standard conditions.

We now consider the Haber-Bosch process



It is convenient to define the coefficients  $\nu_j$  of the various components in the chemical reaction that denotes the stoichiometry of the reaction. The coefficients  $\nu_j$  are defined to be negative for the reactants and positive for the products. The coefficients of this reaction read

$$\nu_{N_2} = -1; \quad \nu_{H_2} = -3; \quad \nu_{NH_3} = 2. \quad (3.12)$$

The change in the Gibbs free energy of this reaction is given by

$$dG = \mu_{N_2}dN_{N_2} + \mu_{H_2}dN_{H_2} + \mu_{NH_3}dN_{NH_3}, \quad (3.13)$$

The change in the number of molecules of species  $j$ ,  $dN_j$ , is proportional to the coefficients  $\nu_j$  in the chemical reaction, and hence the total change in molar Gibbs free energy reads

$$\Delta_r G = (2\mu_{NH_3} - \mu_{N_2} - 3\mu_{H_2})N_{av}. \quad (3.14)$$

Using Eq. (3.2), we can rewrite Eq. (3.14) as

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{(p_{NH_3})^2 (p^0)^2}{p_{N_2} (p_{H_2})^3}, \quad (3.15)$$

where  $\Delta_r G^0 = (2\mu_{NH_3}^0 - \mu_{N_2}^0 - 3\mu_{H_2}^0)N_{av}$  is the difference between the molar chemical potentials of the products and the reactants. We now define the equilibrium constant  $K(T)$  of this reaction as

$$K(T) = \frac{(p_{NH_3})^2 (p^0)^2}{p_{N_2} (p_{H_2})^3}, \quad (3.16)$$



and we find that the equilibrium condition, i.e.,  $\Delta_r G = 0$ , yields again

$$\ln K(T) = -\frac{\Delta_r G^0}{RT}. \quad (3.17)$$

For the Haber-Bosch process,  $\Delta_r G^0$  is roughly -16 [kJ/mole] at room temperature and atmospheric pressure, yielding  $K = \exp[-\Delta_r G^0/(RT)] \simeq 860$ . We note here that  $K$  is a dimensionless number. Hence, this reaction should perform spontaneously at room temperature. However, due to a huge activation barrier associated with this reaction, the reaction is extremely slow. One way out is by increasing the temperature as this will speed up the kinetics of the reaction process. Unfortunately, as the reaction is exothermic, we find from Eq. (3.17) that  $K(T)$  decreases upon increasing the temperature  $T$ . However, the German chemists Haber and Bosch realized that by increasing the pressure, the chemical equilibrium will shift towards the product side, and they developed ways to make ammonia  $NH_3$  at large scale at high pressure and high temperature. Ammonia is important because it is used for fertilizers. At present, fifty percent of the world's food production relies on this reaction and one percent of the world's energy consumption is spent on the Haber-Bosch process. In addition, the production of ammonia was essential for Germany to make explosives during World War I. It is also worth noting that the Haber-Bosch process started in fact the chemical industry in Germany, and resulted in world-leading German companies like Merck, Bayer, Bosch, Basf. Haber and Bosch both received the Nobel prize in 1918 and 1931, respectively.

We now generalize these ideas to more complicated chemical reactions. A general chemical reactions with  $p$  reactants and  $q$  products can be written as follows



where  $A_j$  denotes molecules of type  $j$  and  $\nu_j$  the corresponding coefficients. In equilibrium, the Gibbs free energy change is zero, which yields

$$\sum_{j=1}^{p+q} \mu_j dN_j = 0, \quad (3.19)$$

where  $N_j$  is the number of molecules of type  $A_j$ . We may write  $dN_j$  as

$$dN_j = \nu_j dN, \quad (3.20)$$

where  $dN$  indicates how many times the reaction (3.18) takes place. The condition for equilibrium becomes

$$\sum_{j=1}^{p+q} \nu_j \mu_j = 0. \quad (3.21)$$

The equilibrium condition (3.21) with Eq. (3.2) yields

$$\sum_{j=1}^{p+q} \nu_j \left( \mu_j^0 N_{av} + RT \ln \frac{p_j}{p^0} \right) = 0. \quad (3.22)$$

Generalizing the definition of the equilibrium constant  $K(T)$  for a gaseous reaction as

$$K(T) = \prod_{j=1}^{p+q} \left( \frac{p_j}{p^0} \right)^{\nu_j}, \quad (3.23)$$

we find using Eq. (3.22)

$$\Delta_r G^0 + RT \sum_{j=1}^{p+q} \ln \left( \frac{p_j}{p^0} \right)^{\nu_j} = 0 \quad (3.24)$$

with the molar Gibbs free energy change defined by

$$\Delta_r G^0 = \sum_{j=1}^{p+q} \nu_j \mu_j^0 N_{av}, \quad (3.25)$$

Hence, we again arrive at

$$\ln K(T) = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} \quad (3.26)$$

Le chatelier's principle states that 'a system at equilibrium, when subjected to a disturbance, responds in such a way as to minimize that disturbance'. Below, we illustrate Le Chatelier's principle using two examples.

**Example 1** Consider the chemical reaction of gases  $N_2O_4$  to  $NO_2$ , which is the reaction for smog formation



We are interested in the fraction of molecules of  $N_2O_4$  that has reacted and how this depends on the total pressure of the reaction. To this end, we assume that the initial conditions are such that we start with  $N$  molecules of  $N_2O_4$  and zero molecules of  $NO_2$ . At equilibrium, a certain number of molecules of  $N_2O_4$ , say  $x$ , will have reacted and thus  $N - x$  molecules of  $N_2O_4$  are left and  $2x$  molecules of  $NO_2$  are created. The total number of molecules is now  $N + x$ . The fraction of  $N_2O_4$  molecules,  $\alpha$ , that has reacted is given by

$$\alpha = \frac{x}{N}. \quad (3.28)$$

Using the ideal gas law, the total pressure  $p_{tot}$  of the reaction reads at equilibrium

$$p_{tot} = \frac{(N + x)k_B T}{V}, \quad (3.29)$$

and the partial pressures of  $N_2O_4$  and  $NO_2$  can be expressed in terms of the total pressure

$$\begin{aligned} p_{N_2O_4} &= \frac{(N - x)k_B T}{V} = x_{N_2O_4} p_{tot} \\ p_{NO_2} &= \frac{2xk_B T}{V} = x_{NO_2} p_{tot}, \end{aligned} \quad (3.30)$$

where we use the number fractions

$$\begin{aligned} x_{N_2O_4} &= \frac{N - x}{N + x} \\ x_{NO_2} &= \frac{2x}{N + x}. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Using Eq. (3.23), the equilibrium constant reads

$$\begin{aligned} K(T) &= \frac{(p_{NO_2}/p^0)^2}{(p_{N_2O_4}/p^0)} = \frac{(x_{NO_2} p_{tot}/p^0)^2}{(x_{N_2O_4} p_{tot}/p^0)} \\ &= \frac{4x^2}{N^2 - x^2} \frac{p_{tot}}{p^0} \end{aligned} \quad (3.32)$$

Inserting Eq. (3.28) in Eq. (3.32) yields

$$K(T) = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \frac{p_{tot}}{p^0}, \quad (3.33)$$

and we find that when the pressure of the reaction is increased, the fraction of  $N_2O_4$  molecules  $\alpha$  that has reacted should decrease in order to keep the equilibrium constant  $K(T)$  constant. Note that  $K(T)$  is fixed as it only depends on the chemical potential difference at standard conditions. This result agrees with Le Chatelier's principle. When the pressure is increased the system likes to minimize the pressure increase. In order to decrease the pressure, the number of particles should become smaller as the pressure is proportional to the number of particles via the ideal gas law. The system can decrease the number of molecules via the backward reaction as the number of molecules is less on the reactant side. Hence, the fraction of  $N_2O_4$  molecules,  $\alpha$ , that has reacted decreases upon increasing the pressure of the reaction, which agrees with what we derived from Eq. (3.33).

**Example 2** We now consider the temperature dependence of the equilibrium constant  $K(T)$ . Since  $\ln K = -\Delta_r G^0/k_B T$ , we find

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d(\Delta_r G^0/T)}{dT}, \quad (3.34)$$

and using the Gibbs-Helmholtz relation (Eqn. 16.26) this becomes

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}. \quad (3.35)$$

If we assume that the molar enthalpy change of this reaction,  $\Delta_r H^0$ , is independent of the temperature, which is fine over small temperature ranges, one can integrate both sides of Eq. (3.35) from temperature  $T_1$  to  $T_2$ , yielding

$$\ln K(T_2) = \ln K(T_1) + \frac{\Delta_r H^0}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right). \quad (3.36)$$

In the case that  $\Delta_r H^0 < 0$ , the reaction is exothermic under standard conditions, i.e., heat comes out when the forward reaction takes place. If  $\Delta_r H^0 > 0$ , the reaction is endothermic and heat has to be put in to carry out the forward reaction. Employing Eq. (3.36), one finds that for an exothermic reaction for which  $\Delta_r H^0 < 0$ ,  $K$  decreases as temperature increases, i.e.,  $K(T_2) < K(T_1)$  for  $T_2 > T_1$ . Equilibrium therefore shifts away from the products of the reaction. If on the other hand the reaction is endothermic under standard conditions then  $\Delta_r H^0 > 0$  and hence  $K$  increases as temperature increases. Equilibrium therefore shifts towards the products of the reaction.

This observation agrees with Le Chatelier's principle which states that a system at equilibrium, when subjected to a disturbance, responds in such a way as to minimize that disturbance. As an exothermic reaction produces heat, which can raise the temperature, the forward reaction towards the products will slow down. In the case of an endothermic reaction, heat is absorbed by the reactants and this can lower the temperature which would speed up the forward reaction towards the products.

Eqn. (3.35) can also be written in the following form:

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{d\Delta_r H^0}{R}, \quad (3.37)$$

which is known as the van 't Hoff equation. This implies that a graph of  $\ln K$  against  $1/T$  should yield a straight line with a slope given by  $-\Delta_r H^0/R$ .



## Chapter 4

# Brownian motion and diffusion

### 4.1 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

$$m \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} = -m\xi\mathbf{v}(t) + \mathbf{f}(t). \quad (4.1)$$

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  $\eta$  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

$$\frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} = -\xi\mathbf{v}(t) \Rightarrow \mathbf{v}(t) = \mathbf{v}_0 \exp(-\xi t), \quad (4.2)$$

where the initial velocity  $\mathbf{v}_0$  is an integration constant. We have now found a physical interpretation of the parameter  $\xi$ : on a timescale  $\mathcal{O}(\xi^{-1})$  the drag force reduces the initial velocity considerably, such that after a period of a few  $\xi^{-1}$  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 (4.1) reads

$$\mathbf{v}(t) = \mathbf{v}_0 \exp(-\xi t) + \frac{1}{m} \int_0^t ds \mathbf{f}(s) \exp(\xi(s-t)), \quad (4.3)$$

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

$$\langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}_0 \rangle = \langle |\mathbf{v}_0|^2 \rangle \exp(-\xi t) = \frac{3k_B T}{m} \exp(-\xi t), \quad (4.4)$$

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.(4.4) slightly more generally as

$$\langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(t') \rangle = \frac{3k_B T}{m} \exp(-\xi|t - t'|). \quad (4.5)$$

Note that a comparison of Eq.(4.5) with Eq.(4.3) 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.(4.5) 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

$$\mathbf{R}(t) = \mathbf{R}(0) + \int_0^t ds \mathbf{v}(s). \quad (4.6)$$

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.(4.6) it is given by

$$\begin{aligned} \langle |\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(0)|^2 \rangle &= \int_0^t ds \int_0^t ds' \langle \mathbf{v}(s) \cdot \mathbf{v}(s') \rangle \\ &= \frac{3k_B T}{m} \int_0^t ds \int_0^t ds' \exp(-\xi|s - s'|) \\ &= \frac{6k_B T}{m\xi} \left( t + \frac{\exp(-\xi t) - 1}{\xi} \right) \\ &\simeq \begin{cases} \frac{3k_B T}{m} t^2, & t \ll \xi^{-1}; \\ \frac{6k_B T}{m\xi} t, & t \gg \xi^{-1}. \end{cases} \end{aligned} \quad (4.7)$$

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.(4.5).

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

$$t_B = \frac{m}{6\pi\eta a}. \quad (4.8)$$

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  $1\text{g/cm}^3$ , 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.

## 4.2 The Stokes-Einstein relation

We now focus again on the diffusive regime  $t \gg \xi^{-1} = t_B$ . We can rewrite Eq.(4.7), in this regime, as the so-called Stokes-Einstein relation

$$\langle |\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(0)|^2 \rangle = 6Dt \quad \text{with} \quad D \equiv \frac{k_B T}{m\xi} = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}. \quad (4.9)$$

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  $\eta$ ).

We can use the Stokes-Einstein relation (4.9) 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.(4.9) 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.(4.9), motivated Jean Perrin to quantitatively study Brownian motion under the microscope, and he could verify the validity of Eq.(4.9) 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.(4.9) can be measured directly ( $D$  from the mean squared displacement of the colloids observed under the microscope,  $\eta$  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.

## 4.3 Related issues and recent developments

### 4.3.1 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 cm<sup>3</sup> of iron does not even melt (at room temperature) when the weight of Mount Everest is put on top of it.

### 4.3.2 The size of polymers

The description of Brownian motion as given by Eq.(4.7) 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  $\xi$  characterises the stiffness of the chain. A very stiff chain will have a small  $\xi$ , such that the correlation (4.5), which now represents the decay of the orientation correlation, decays slowly; a very flexible polymer has a large  $\xi$  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.(4.7) 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  $\Theta$ -point conditions, where the chain behaves as an ideal object that does not feel itself).

### 4.3.3 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.(4.7), 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.



## 4.4 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  $\rho$  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

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_v d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}, t) = - \int_s d^2\mathbf{S} \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = - \int_v d\mathbf{r} \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t). \quad (4.10)$$

Here  $s$  denotes the surface of  $v$ , and  $d^2\mathbf{S}$  is an outward pointing surface element. We employed the Gauss theorem, and  $\nabla$  denotes the gradient w.r.t.  $\mathbf{r}$ . Note that the minus sign in Eq.(4.10) 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.(4.10) should hold for any  $v$  and hence we have the so-called *continuity equation*

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t), \quad (4.11)$$

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.

## 4.5 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*

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -D\nabla\rho(\mathbf{r}, t), \quad (4.12)$$

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

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D\nabla^2\rho(\mathbf{r}, t), \quad (4.13)$$

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 (4.13) can be written as

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \frac{N}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp(-\mathbf{r}^2/4Dt). \quad (4.14)$$

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.(4.7) and (4.9) shows that  $D$  as defined in eq.(4.12) is indeed the diffusion coefficient.