

Uitwerking hertentamen Statistische en Thermische Fysica I
Maandag 17 augustus 2009

OPGAVE 1: Weetjes

- a) Uitgangspunt in de statistische mechanica is dat elke (binnen het gekozen ensemble toegestane) microtoestand even waarschijnlijk is. De waarschijnlijkheid van een macrotoestand is dan uitsluitend afhankelijk van het aantal ermee geassocieerde microtoestanden. Er zijn dus geen verdere, verborgen grootheden die de ene macrotoestand boven de andere kunnen bevorderen. De twee macrotoestanden die met evenveel microtoestanden geassocieerd zijn, zijn dus precies even waarschijnlijk.
- b) De exponentiële hoogteverdeling van de dichtheid $n(h)$ van een gas in een zwaartekrachtsveld heeft de volgende vorm: $n(h) = n(0) \exp(-mgh/k_B T)$, waarbij m de massa van een gasmolecuul is, g de zwaartekrachtsversnelling, k_B de constante van Boltzmann en T de temperatuur. Deze verdeling is exponentieel vanwege het exponentiële karakter van de Maxwell-Boltzmann verdeling en het feit dat de potentiële energie in het zwaartekrachtsveld lineair toeneemt met de hoogte h .
- c) Met de uitdrukking 'thermodynamische limiet' wordt de limiet bedoeld van een oneindig uitgestrekt systeem, waarin het aantal deeltjes naar oneindig gaat, terwijl het gemiddelde beschikbare volume per deeltje en de gemiddelde energie per deeltje constant blijven.
- d) Het verschil tussen het uniforme ensemble en het microcanonieke ensemble betreft het voorschrift voor de energie. Bij het uniforme ensemble zijn alle energieën toegestaan tot een zekere maximale waarde E_u , terwijl bij het microcanonieke ensemble de energie van het systeem precies gelijk moet zijn aan een opgegeven waarde E_m . Het aantal configuraties dat meetelt binnen het uniforme ensemble is daarom groter dan dat bij het microcanonieke ensemble voor $E_m = E_u$. Toch is dit verschil in de thermodynamische limiet van verwaarloosbaar belang omdat het aantal microtoestanden in het uniforme ensemble volledig gedomineerd wordt door de toestanden met de maximale energie.
- e) De bezettingsgraad van toestanden met energie ε voor een ensemble van fermionen bij temperatuur T kan geschreven worden als

$$f_{FD}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\alpha + \beta\varepsilon} + 1}.$$

Hierbij is α de affiniteit van de fermionen en is β de inverse temperatuur ($\beta = 1/k_B T$).

OPGAVE 2: Uniform versus microcanoniek

We beschouwen een klassiek N -deeltjessysteem met hamiltoniaan $H(x, p)$ voor twee verschillende ensembles: uniform en microcanoniek.

- a) De normeringsconstante $C(E)$ die geassocieerd is met het uniforme, klassieke ensemble voor (maximale) energie E bedraagt:

$$C(E) = \int_{\Omega} \theta(E - H(x, p)) d^{3N} x d^{3N} p.$$

Hierbij is θ de stapfunctie (alle waarden van de hamiltoniaan tot aan E dragen bij) en vindt integratie plaats over de volledige faseruimte Ω van de $6N$ positie- en impulscomponenten van het N -deeltjessysteem.

- b) De normeringsconstante $Q(E)$ die geassocieerd is met het microcanonieke, klassieke ensemble bedraagt:

$$Q(E) = \int_{\Omega} \delta(E - H(x, p)) d^{3N}x d^{3N}p.$$

Hierbij is δ de Dirac delta-functie.

- c) De Dirac delta-functie en de stapfunctie hangen met elkaar samen volgens $\delta(x) = d\theta(x)/dx$. Als gevolg hiervan geldt dan meteen dat

$$Q(E) = \int_{\Omega} \delta(E - H(x, p)) d^{3N}x d^{3N}p = \frac{\partial}{\partial E} \left[\int_{\Omega} \theta(E - H(x, p)) d^{3N}x d^{3N}p \right] = \frac{\partial C(E)}{\partial E}.$$

Deze stap is mogelijk omdat de energie E binnen beide integralen een constante is.

- d) De entropie van het systeem bedraagt in de twee behandelde gevallen:
uniform: $S_U = k_B \ln(C/h^{3N}N!)$ en
microcanoniek: $S_{MC} = k_B \ln(Q/h^{3N}N!)$. Hierin is h de constante van Planck.

- e) Het verschil tussen S_U en S_{MC} bedraagt

$$\begin{aligned} S_U - S_{MC} &= k_B \ln \frac{C(E)}{Q(E)} = k_B \ln \frac{C(E)}{\partial C(E)/\partial E} = -k_B \ln \left[\frac{\partial \ln C(E)}{\partial E} \right] = -k_B \ln \left[\frac{1}{k_B} \frac{\partial \ln S_U}{\partial E} \right] \\ &= -k_B \ln \left[\frac{1}{k_B T} \right] = k_B \ln k_B T. \end{aligned}$$

- f) Uiteraard schalen S_U en S_{MC} beiden lineair met de grootte van het systeem N . Maar zoals het antwoord bij e) laat zien, is hun verschil (voor voldoende grote N) onafhankelijk van N ! Dat betekent dat het relatieve verschil $(S_U - S_{MC})/S_U$ schaal als $1/N$ en daarmee in de thermodynamische limiet naar nul gaat.

OPGAVE 3: Oppervlak in contact met gas

- a) We gebruiken het groot-canonieke ensemble omdat hier de temperatuur vastligt en het aantal deeltjes op het oppervlak wordt voorgeschreven via een groot reservoir. De gasfase speelt hier de rol van 'reservoir' en het 'systeem' is de verzameling van adsorptieposities op het oppervlak. De temperatuur T , de affiniteit α (of de chemische potentiaal μ) en het aantal adsorptieposities M liggen hier vast. Vrij om zichzelf in te stellen zijn de geconjugeerde grootheden, namelijk de totale energie E en het aantal geadsorbeerde deeltjes N (en, voor de volledigheid, de zogenaamde vrije expansiecoëfficiënt, die in dit geval de vorm aanneemt van $\gamma = \partial S / \partial M$).
- b) De groot-canonieke partitiefunctie voor één afzonderlijke adsorptiepositie is een eenvoudige som over de mogelijke situaties voor die positie, namelijk (1) leeg, (2) bezet met een deeltje in de vibrationele grondtoestand, (3) bezet met een deeltje met 1 vibratiequantum, (4) bezet met een deeltje met 2 vibratiequanta, etcetera:

$$\begin{aligned} \Lambda_1 &= 1 + e^{-\alpha + \beta\epsilon} + e^{-\alpha + \beta(\epsilon - \hbar\omega)} + e^{-\alpha + \beta(\epsilon - 2\hbar\omega)} + \dots \\ &= 1 + e^{-\alpha + \beta\epsilon} \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta\hbar\omega} \right) = 1 + \frac{e^{-\alpha + \beta\epsilon}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}. \end{aligned}$$

Hierbij is $\omega = \sqrt{k/m}$ de eigenfrequentie van de harmonische oscillator.

- c) Als er M mogelijke adsorptieposities zijn, dan is de groot-canonicke partitiefunctie voor de complete verzameling van deze posities $\Lambda_M = \Lambda_1^M$. Het gemiddeld aantal geadsorbeerde deeltjes N vinden we dan door eerst de stap te maken naar de potentiaal $\psi = \ln \Lambda = M \ln \Lambda_1$ en daarvan de afgeleide te bepalen naar α :

$$\langle N \rangle = - \frac{\partial \psi}{\partial \alpha} = M \frac{e^{-\alpha + \beta \epsilon}}{1 + e^{-\alpha + \beta \epsilon} - e^{-\beta \hbar \omega}}.$$

We hadden dit ook op een eenvoudigere manier kunnen afleiden, door m.b.v. de uitdrukking voor Λ_1 te bepalen wat de waarschijnlijkheden zijn voor bezetting van één positie met een deeltje (zie opgave (b): $(\Lambda_1 - 1)/\Lambda_1$) en de daaruit voortkomende gemiddelde bezettingsgraad te vermenigvuldigen met het aantal adsorptieposities M , uiteraard met het zelfde resultaat.

- d) De fractie bezette posities $\langle N \rangle / M$ gaat bij lage temperaturen (hoge β) naar 1 en bij hoge temperaturen (lage β) naar ... 1!
- e) Ondanks het feit dat de toestanden met een of meer vibratiequanta energetisch 'duurder' zijn dan de vibrationele grondtoestand, gaat de waarschijnlijkheid voor het adsorberen van een molecuul door die extra toestanden omhoog. De reden hiervoor is domweg dat er extra (micro)toestanden voor een geadsorbeerd molecuul zijn. Elk van die duurdere toestanden is weliswaar minder waarschijnlijk dan de grondtoestand, maar ze dragen wel elk extra waarschijnlijkheid bij voor het molecuul om geadsorbeerd te zijn. De som over alle geadsorbeerde mogelijkheden neemt hierdoor toe.