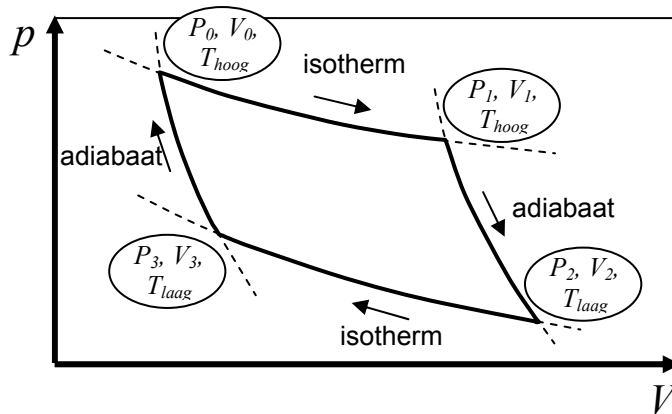


Uitwerking tentamen Statistische en Thermische Fysica II
Donderdag 16 februari 2006

OPGAVE 1: De motor van Carnot

a) Het schematisch p, V -diagram van de Carnot motor ziet er als volgt uit:



Het eerste deel (bovenste tak) en het derde deel (onderste tak) zijn beiden isothermen. De temperatuur wordt op die gedeelten immers constant gehouden. Op de andere twee takken vindt expansie en compressie plaats van een geïsoleerd systeem. De entropie verandert daarbij niet. Dergelijke processen heten adiabatisch. De twee adiabaten zijn steiler dan de isothermen. De reden hiervoor is dat tijdens de expansie van het gas langs de eerste tak de energieverlaging van het gas als gevolg van de geleverde arbeid deels gecompenseerd wordt door de warmte die wordt toegevoerd om de temperatuur constant te houden. Tijdens de tweede tak vindt die aanvoer van warmte niet plaats en zakt de temperatuur. Dat gaat gepaard met een extra snelle verlaging van de druk.

b) De door het expanderende gas geleverde arbeid tijdens het eerste deel van de cyclus bedraagt:

$$W_{0 \rightarrow 1} = \int_{V_0}^{V_1} p_1(V) dV,$$

waarbij het subscript bij de druk aangeeft dat het hier de isotherme, eerste tak betreft. Het resultaat komt precies overeen met het oppervlak onder de isotherme gedeelte bij T_0 van de cyclus. Om tijdens de expansie de temperatuur niet te laten dalen, levert het warmte-reservoir een hoeveelheid warmte $Q_{0 \rightarrow 1}$ aan het gas, waardoor de entropie van het gas stijgt met een bedrag $\Delta S_{0 \rightarrow 1}$:

$$Q_{0 \rightarrow 1} = T_{hoog} \Delta S_{0 \rightarrow 1}$$

De verandering van de interne energie van het gas is. $E_1 - E_0 = Q_{0 \rightarrow 1} - W_{0 \rightarrow 1}$ (de warmte wordt opgenomen, de arbeid wordt geleverd). Let op: bij deze opgave werd niet aangenomen dat het gas zich gedraagt als een ideaal gas.

c) Tijdens de tweede tak, de adiabaat, levert het systeem een hoeveelheid arbeid

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} p_2(V) dV.$$

Opnieuw komt dit overeen met het oppervlak onder de kromme. Op de adiabaat wordt geen warmte meer uitgewisseld en verandert de entropie niet:

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = 0 \text{ en } Q_{1 \rightarrow 2} = 0$$

De verandering van de interne energie van het gas is. $E_2 - E_1 = -W_{1 \rightarrow 2}$. De arbeid, uitgewisselde warmte, verandering van entropie en verandering van interne energie van het gas op de derde en vierde tak van de cyclus zijn equivalent met die op respectievelijk de eerste en tweede tak (uiteraard wel bij de dan geldende temperaturen, volumina en drukken). Omdat in de tweede helft van de cyclus het gas juist gecompriemd wordt in plaats van te expanderen, wordt er nu door een externe kracht arbeid geleverd aan het gas en moet het gas op de isotherm (derde tak) warmte afstaan aan het thermische reservoir bij T_{laag} .

$$\begin{aligned} \text{d) } W_{\text{totaal}} &= W_{0 \rightarrow 1} + W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3} + W_{3 \rightarrow 0} \\ &= Q_{0 \rightarrow 1} + E_0 - E_1 + E_1 - E_2 + Q_{2 \rightarrow 3} + E_2 - E_3 + E_3 - E_0 \\ &= Q_{0 \rightarrow 1} + Q_{2 \rightarrow 3} \end{aligned}$$

Let op: $Q_{0 \rightarrow 1}$ is positief, maar $Q_{2 \rightarrow 3}$ is juist negatief. (uiteraard komt de totale hoeveelheid geleverde arbeid in een cyclus overeen met het ingesloten oppervlak in het PV diagram).

e) De gevraagde efficiency bedraagt:

$$\begin{aligned} \frac{W}{Q_{0 \rightarrow 1}} &= \frac{Q_{0 \rightarrow 1} + Q_{2 \rightarrow 3}}{Q_{0 \rightarrow 1}} = 1 + \frac{Q_{2 \rightarrow 3}}{Q_{0 \rightarrow 1}} \\ &= 1 + \frac{T_{laag} \Delta S_{2 \rightarrow 3}}{T_{hoog} \Delta S_{0 \rightarrow 1}} = 1 - \frac{T_{laag}}{T_{hoog}} \end{aligned}$$

waarbij in de laatste stap gebruikt is dat $S_2 = S_1$ en $S_3 = S_0$, zodat $\Delta S_{2 \rightarrow 3} = -\Delta S_{0 \rightarrow 1}$.

OPGAVE 2: Aangedreven diffusie

a) Als $V_1 = 0$ dan zijn de barrières naar links en rechts beiden gelijk aan $2V_0$. Voor kleine $V_1 \neq 0$ komt hier in beide richtingen een kleine verschuiving bij:

$$\Delta E_{links} = 2V_0 + \frac{1}{2}V_1 \text{ en } \Delta E_{rechts} = 2V_0 - \frac{1}{2}V_1.$$

De sprongfrequenties in beide richtingen bij temperatuur T zijn

$$\begin{aligned} \Gamma_{links} &= \frac{1}{2} \Gamma_0 e^{-\Delta E_{links}/k_B T} = \frac{1}{2} \Gamma_0 e^{-2V_0/k_B T} e^{-\frac{1}{2}V_1/k_B T} \\ \Gamma_{rechts} &= \frac{1}{2} \Gamma_0 e^{-\Delta E_{rechts}/k_B T} = \frac{1}{2} \Gamma_0 e^{-2V_0/k_B T} e^{+\frac{1}{2}V_1/k_B T} \end{aligned}$$

b) De driftsnelheid vinden we door eenvoudig het gemiddelde verschil te bepalen tussen het aantal sprongen per tijdseenheid naar rechts en het aantal naar links:

$$\begin{aligned} v_{drift} &= a(\Gamma_{rechts} - \Gamma_{links}) = \frac{1}{2} a \Gamma_0 e^{-2V_0/k_B T} \left(e^{+\frac{1}{2}V_1/k_B T} - e^{-\frac{1}{2}V_1/k_B T} \right) \\ &= a \Gamma_0 e^{-2V_0/k_B T} \sinh\left(\frac{1}{2}V_1/k_B T\right) \end{aligned}$$

In de limiet van zeer kleine V_1 reduceert dit resultaat tot

$$v_{drift} \approx \frac{a \Gamma_0 V_1}{2k_B T} e^{-2V_0/k_B T}$$

c) We kunnen de drift beschouwen als het continu verschuiven van de oorsprong t.o.v. waarvan het waarschijnlijkheidsprofiel van een deeltje zich onverstoord, symmetrisch verbreedt in de tijd. Beschouw bijvoorbeeld de statistische variatie op het aantal sprongen per tijdseenheid van het deeltje naar links en op het aantal sprongen per tijdseenheid naar rechts:

$$\Delta N_{links} = \sqrt{\Gamma_{links}} \text{ en } \Delta N_{rechts} = \sqrt{\Gamma_{rechts}}$$

Uiteraard vinden sprongen naar links en rechts volstrekt onafhankelijk van elkaar plaats. Als gevolg hiervan is de spreiding in het aantal sprongen per tijdseenheid ten opzichte van de gemiddelde verschuiving (drift) van het deeltje per tijdseenheid naar rechts:

$$\Delta N_{\text{totaal}} = \sqrt{(\Delta N_{\text{links}})^2 + (\Delta N_{\text{rechts}})^2} = \sqrt{\Gamma_{\text{links}} + \Gamma_{\text{rechts}}}$$

Deze variatie is volledig symmetrisch verdeeld. Er bouwt zich, net als in de afwezigheid van de asymmetrie in de potentiaal een symmetrische verdeling op die voor voldoende grote aantallen sprongen beschreven wordt door een Gauss-curve. Er is wel een bescheiden effect op de diffusiecoëfficiënt:

$$\begin{aligned} D &= \langle (\Delta x)^2 \rangle / 2\Delta t = \frac{1}{2} a^2 \left[(\Delta N_{\text{links}})^2 + (\Delta N_{\text{rechts}})^2 \right] \\ &= \frac{1}{2} a^2 (\Gamma_{\text{links}} + \Gamma_{\text{rechts}}) = \frac{1}{4} a^2 \Gamma_0 e^{-2V_0/k_B T} \left(e^{+\frac{1}{2}V_1/k_B T} + e^{-\frac{1}{2}V_1/k_B T} \right) \\ &= \frac{1}{2} a^2 \Gamma_0 e^{-2V_0/k_B T} \cosh\left(\frac{1}{2}V_1/k_B T\right) \end{aligned}$$

In de limiet voor zeer kleine V_1 reduceert dit resultaat tot de diffusiecoëfficiënt in een niet-scheefgetrokken potentiaal:

$$D \simeq \frac{1}{2} a^2 \Gamma_0 e^{-2V_0/k_B T}.$$

- d) In het oneindig systeem dat met een uniforme dichtheid van deeltjes wordt gestart veranderen de dichtheden van deeltjes niet. Er drijven vanuit elk minimum in de potentiaal gemiddeld evenveel deeltjes naar rechts als er van links naar datzelfde minimum drijven. Er is echter geen sprake van gedetailleerde balans omdat de gemiddelde heen- en terugstromen van deeltjes tussen twee naburige potentiaalminima niet gelijk zijn. Er is echt sprake van drift.
- e) Als het interval eindig is, dan wordt daarmee de bij (d) beschreven situatie verstoord. Het meest linkse minimum verliest gemiddeld deeltjes naar rechts maar krijgt geen aanvoer van nog verder naar links. Het meest rechtse minimum ontvangt deeltjes van links maar kan ze niet verder naar rechts kwijt. Het gevolg is accumulatie van deeltjes aan de rechterkant. Dit proces komt tot staan als er evenwicht is bereikt. Dat zal het geval zijn als de waarschijnlijkheid voor een deeltje om zich in energiminimum i te bevinden verdeeld is volgens:

$$P_i = \frac{e^{-iV_1/k_B T}}{\sum_{j=0}^{N-1} e^{-jV_1/k_B T}} = e^{-iV_1/k_B T} \frac{1 - e^{-V_1/k_B T}}{1 - e^{-NV_1/k_B T}}$$

Hierbij is de nummering zo gekozen dat het rechtse (laagste) minimum overeenkomt met $i = 0$; i loopt naar links op.

- f) De zaagtandvariant van de potentiaal vormt een oneindige periodieke herhaling van de potentiaal bij (e). De waarschijnlijkheden voor de deeltjes om zich in een van de N verschillende "soorten" minima te bevinden zijn identiek aan die bij (e). Onder deze evenwichtsomstandigheden wordt automatisch voldaan aan gedetailleerde balans. Bijvoorbeeld tussen het laagste minimum $i = N$ in een periode van de zaagtand en het eerstvolgende, maximaal hoge minimum in de volgende periode $N-1$ (telling als bij e) vinden we overgangen naar rechts met een frequentie evenredig met

$$P_N \cdot \frac{1}{2} \Gamma_0 e^{-[2V_0 + (N-\frac{1}{2})V_1]/k_B T} = P_0 \cdot \frac{1}{2} \Gamma_0 e^{-[2V_0 + (N-\frac{1}{2})V_1]/k_B T},$$

en in de omgekeerde richting met een frequentie evenredig met

$$P_{N-1} \cdot \frac{1}{2} \Gamma_0 e^{-[2V_0 + \frac{1}{2}V_1]/k_B T}.$$

De verhouding $P_{N-1}/P_N = P_{N-1}/P_0 = e^{-(N-1)V_1/k_B T}$ zorgt er voor dat de twee overgangsfrequenties inderdaad precies gelijk zijn aan elkaar.

OPGAVE 3: Adsorptie met competitie

- a) Omdat de temperatuur wordt gespecificeerd en de deeltjes vrij zijn om vanuit een groot reservoir (buffer) op het oppervlak te adsorberen en het weer te verlaten, is het natuurlijk om hier binnen het groot-kanonieke ensemble te werken. De bijbehorende partitiefunctie per positie op het oppervlak is:

$$\Lambda_1 = 1 + e^{-\alpha_{Ar} - E_{Ar}^{ads}/k_B T} + e^{-\alpha_{Xe} - E_{Xe}^{ads}/k_B T},$$

waarbij α_{Ar} en α_{Xe} de affiniteiten zijn voor Ar en Xe die ingesteld worden door de partieldrukken van Ar en Xe in de gasfase.

- b) Omdat er geen interacties zijn tussen de geadsorbeerde deeltjes is de partitiefunctie voor het gehele systeem van N adsorptieposities direct te schrijven als:

$$\Lambda_N = (\Lambda_1)^N = \left(1 + e^{-\alpha_{Ar} - E_{Ar}^{ads}/k_B T} + e^{-\alpha_{Xe} - E_{Xe}^{ads}/k_B T}\right)^N$$

- c) De drie gevraagde waarschijnlijkheden vinden we uit de groot-kanonieke potentiaal bij de in (a) afgeleide partitiefunctie voor één adsorptiepositie,

$$\psi_1 = \ln(\Lambda_1) = \ln\left(1 + e^{-\alpha_{Ar} - E_{Ar}^{ads}/k_B T} + e^{-\alpha_{Xe} - E_{Xe}^{ads}/k_B T}\right).$$

Hieruit vinden we:

$$P_{Ar} = -\frac{\partial \psi_1}{\partial \alpha_{Ar}} = -\frac{1}{\Lambda_1} \frac{\partial \Lambda_1}{\partial \alpha_{Ar}} = \frac{e^{-\alpha_{Ar} - E_{Ar}^{ads}/k_B T}}{\Lambda_1} \quad \text{en} \quad P_{Xe} = -\frac{\partial \psi_1}{\partial \alpha_{Xe}} = \frac{e^{-\alpha_{Xe} - E_{Xe}^{ads}/k_B T}}{\Lambda_1}, \quad \text{zodat}$$

$$P_{leeg} = 1 - P_{Ar} - P_{Xe} = \frac{1}{\Lambda_1}.$$

- d) Voor de affiniteit van deeltjes van type i kunnen we schrijven:

$$\begin{aligned} \alpha_i &= -\ln n_i + \ln \frac{z_i^{\text{int}}}{\lambda_i^3} = -\ln(n_i \lambda_i^3) \\ &= -\ln \left[\frac{p_i}{k_B T} \left(\frac{h}{\sqrt{2\pi m_i k_B T}} \right)^3 \right] \\ &= -\ln \left[\frac{p_i h^3}{(k_B T)^{3/2} (2\pi m_i)^{3/2}} \right] \end{aligned}$$

Omdat er geen interne vrijheidsgraden in rekening worden gebracht is hier $z_i^{\text{int}} = 1$ gebruikt.

- e) Voor het gelijk worden van de geadsorbeerde dichtheden van Ar en Xe is het nodig (zie c) dat $\alpha_{Ar} + E_{Ar}^{ads}/k_B T = \alpha_{Xe} + E_{Xe}^{ads}/k_B T$. Invullen van het resultaat van (d) geeft:

$$-\ln \left[\frac{p_{Ar} h^3}{(k_B T)^{3/2} (2\pi m_{Ar})^{3/2}} \right] + E_{Ar}^{ads}/k_B T = -\ln \left[\frac{p_{Xe} h^3}{(k_B T)^{3/2} (2\pi m_{Xe})^{3/2}} \right] + E_{Xe}^{ads}/k_B T.$$

Dit laat zich omschrijven naar

$$\frac{p_{Xe}}{p_{Ar}} = \left(\frac{m_{Xe}}{m_{Ar}} \right)^{3/2} e^{(E_{Xe}^{ads} - E_{Ar}^{ads})/k_B T}$$