

**Tentamen Statistische en Thermische Fysica II**  
**Woensdag 13 februari 2008**  
**Duur: 3 uur**

Vermeld op elk blad duidelijk je naam, studierichting, en evt. collegekaartnummer! (TIP: lees eerst alle vragen rustig door, begin met de vraag die je het makkelijkst vindt, besteed niet teveel tijd aan één vraag). *Dit tentamen bestaat uit vier pagina's.* Op de laatste pagina vind je een aanhangsel met enkele nuttige formules.

**1. Paramagnetische systemen**

Beschouw allereerst één afzonderlijk paramagnetisch atoom bij een constante temperatuur  $T$ . Het atoom kan twee spintoestanden aannemen, nl. *spin-up* en *spin-down*, ten opzichte van een extern aangelegd magneetveld  $B$ , met als bijbehorende energieën  $\varepsilon = \pm\varepsilon_0 = \pm mB$ , waar  $m$  het magnetisch moment van het atoom is. *Spin-up* komt dus overeen met  $\varepsilon = +mB$ .

- (a) Welk ensemble gebruik je om dit systeem te beschrijven, en waarom? Wat is de partitiefunctie (toestandssom)  $z$  voor dit één-deeltjessysteem?

We breiden het systeem nu uit naar  $N$  paramagnetische atomen (die dus niet wisselwerken met elkaar).

- (b) Wat is de partitiefunctie  $Z$  voor dit systeem in termen van de één-deeltjespartitiefunctie  $z$ ?

De partitiefunctie is in dit geval niet de handigste weg om de entropie  $S$  te bepalen, dus dat pakken we anders aan. We beschouwen een configuratie met  $n$  atomen met *spin-up* (en dus  $N - n$  met *spin-down*).

- (c) Wat is de energie van deze configuratie? Hoeveel verschillende configuraties met deze energie zijn er? Wat is de entropie die hoort bij de verzameling toestanden met deze energie? (Voor dat laatste kun je de Stirlingbenadering gebruiken,  $\log(N!) \approx N \log N$ ).
- (d) Definieer de *fractie* atomen  $x$  met *spin-up* als  $x \equiv n/N$ , met  $0 \leq x \leq 1$ . Laat zien dat de entropie in termen van  $x$  kan worden geschreven als

$$S = -Nk (x \log x + (1 - x) \log(1 - x)).$$

- (e) Bereken nu  $S(x)$  voor  $x = 0$ ,  $x = 1/2$  en  $x = 1$ . Bereken ook  $dS/dx$  voor  $x = 0$ ,  $x = 1/2$  en  $x = 1$ . Gebruik deze informatie om de functie  $S(x)$  te schetsen.

- (f) Geef een uitdrukking voor de energie  $E$  van het systeem in termen van de fractie  $x$ , en bepaal de minimale en maximale energie van het systeem. Schets nu  $S(E)$ , de entropie als functie van de energie. Hiermee kun je in principe de temperatuur  $T$  als functie van  $E$  bepalen. Schets in de plot nu ook  $T(E)$ . Je hoeft  $S(E)$  en  $T(E)$  niet expliciet uit te rekenen om ze te schetsen!
- (g) Welk ongebruikelijk verschijnsel treedt nu op voor  $x > 1/2$ ? Noem tenminste één reden waarom dit gedrag in de praktijk niet vaak voorkomt en niet gedurende lange tijd stabiel blijft.

## 2. Omrekenen en het ideale gas

Van een substantie kunnen we de gebruikelijke standaardgrootheden in tabellenboeken opzoeken als functie van druk en temperatuur. Dit zijn de molaire warmtecapaciteit bij constante druk ( $C_p$ ), de thermische expansiecoëfficiënt  $\beta_p$ , de isotherme compressibiliteit  $\kappa_T$ , de molaire entropie  $s$  en het molaire volume  $v$ .

- (a) We beschouwen een systeem dat bij constant volume van temperatuur verandert, door koppeling aan een extern bad met variërende temperatuur. Het tempo waarmee de inwendige energie van het systeem verandert als de temperatuur van het warmtebad verandert, is  $(\partial E/\partial T)_V$ . Laat zien dat dit in de standaardgrootheden is uit te drukken als

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = C_p - TV\beta_p^2/\kappa_T.$$

- (b) De entropie voor het klassieke, mono-atomaire ideale gas wordt in “praktische” eenheden gegeven door

$$S = Nk \left( \log(V/N) + \frac{3}{2} \log(E/N) + C \right).$$

Leid hieruit de twee toestandsvergelijkingen voor het ideale gas af,

$$pV = NkT \quad \text{en} \quad E = \frac{3}{2}NkT.$$

- (c) Bepaal  $(\partial E/\partial T)_V$  nu voor het ideale gas, door één van de toestandsvergelijkingen te gebruiken. Beschouw vervolgens het rechterlid van het antwoord op (a); bepaal de grootheden daarin voor het ideale gas, met behulp van de toestandsvergelijkingen en/of de trucs met partiële afgeleiden, en laat zo expliciet zien dat linker- en rechterlid gelijk zijn.

- (d) Beschouw de “differentiaal”  $dE$  in het aanhangsel. Schrijf  $p$  en  $T$  als afgeleiden van  $E$ , gebruikmakend van deze differentiaal.
- (e) Leid, bijvoorbeeld met behulp van het antwoord op (d), nu de eerste Maxwellrelatie af,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V.$$

### 3. Het Van der Waalsgas

Van der Waals heeft in zijn proefschrift *Over de Continuïteit van den Gas- en Vloeistofoestand* (Universiteit Leiden, 1873) de volgende relatie tussen de druk  $p$  en het volume  $v$  per deeltje (met  $v > b$ ) van een gas/vloeistof voorgesteld:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = kT.$$

- (a) Deze vergelijking verschilt van de ideale gaswet. Geef een fysische interpretatie van de extra termen  $a/v^2$  en  $b$ .
- (b) Neem in het volgende aan dat  $a$  en  $b$  constanten zijn. Schets de isothermen in het  $(p, V)$ -diagram. De isothermen voor voldoende lage temperatuur zijn niet fysisch, omdat ze een negatieve compressibiliteit vertonen. Wat is de fysische interpretatie van deze krommen?
- (c) Bereken het kritisch punt, d.w.z., geef de waarden  $p = p^*$ ,  $v = v^*$ , en  $T = T^*$  waar voor de isothermen geldt dat  $(\partial p/\partial v)_T = 0$  en  $(\partial^2 p/\partial v^2)_T = 0$ . Als het goed is, vind je  $v^* = 3b$ ,  $T^* = 8a/(27bk)$  en  $p^* = a/(27b^2)$ .
- (d) Echte stoffen vertonen typisch dat  $p^*v^* \approx 3.4kT^*$ . Hoe verhoudt dat zich tot het van der Waalsmodel?
- (e) Bestudeer het gedrag van de kritische isotherm,  $T = T^*$ , rond het kritisch punt  $(p^*, v^*)$  door  $p$  te berekenen voor waarden van  $v = v^* + \Delta v$  met  $\Delta v \ll v^*$ . (Hint: Taylorexpanisie!)

### 4. Enkele algemene vragen

Probeer kort en bondig antwoord te geven op deze vragen.

- (a) Wat is het belangrijkste idee achter een gemiddelde-veldbenadering (*mean-field theory*)? Wanneer (en waarom) verwacht je dat een gemiddelde-veldbenadering beter werkt: voor deeltjes met een wisselwerking met korte dracht (*short-range interaction*) of lange dracht (*long-range*)?

- (b) Wat is een Legendretransformatie en waar wordt die gebruikt in de thermodynamica?
- (c) Is de coëxistentielijn tussen een vloeistof en een gas in het  $(p, T)$ -diagram typisch een rechte lijn of een kromme? Hoe zit dat met de lijn voor de eerste-orde faseovergangen in het  $(H, T)$ -diagram voor het driedimensionale Isingmodel; recht of krom?

**Aanhangsel: enkele hulpmiddelen bij het herschrijven van afgeleiden en thermodynamische grootheden**

<p>• <b>Differentialen:</b></p> $dE = TdS - pdV$ $dF = -SdT - pdV$ $dH = TdS + Vdp$ $dG = -SdT + Vdp$	<p>• <b>Definities:</b></p> $C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, \quad \beta_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$ $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$
---	---

• **Trucs met part. afgeleiden:**

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = 1 / \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z$$

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x / \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y$$

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \left( \frac{\partial x}{\partial w} \right)_z / \left( \frac{\partial y}{\partial w} \right)_z$$

$$\left( \frac{\partial w(x, y)}{\partial x} \right)_z = \left( \frac{\partial w}{\partial x} \right)_y + \left( \frac{\partial w}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z$$

gebruik  $\mu = G$  (per mol)

Alles  $(p, T, S, V, E, F, H, G, \mu)$   
 omschrijven naar  $p, T, S, V, C_p, \beta_p, \kappa_T$

met afgeleiden van het type:

$$\left( \frac{\partial(S \text{ of } V)}{\partial(p \text{ of } T)} \right)_{(T \text{ of } p)}$$