

Opgave 1

Een spinsysteem heeft een tweevoudig ontaarde grondtoestand en een drievoudig ontaarde aangeslagen toestand bij energie ε . De wisselwerking tussen de spins is zo klein dat ze als onafhankelijk mogen worden beschouwd. Het totale aantal spins wordt aangeduid met N , het aantal spins in een aangeslagen toestand wordt aangeduid met n .

a) Maak aannemelijk dat het aantal microtoestanden gegeven wordt door:

$$\Omega(n) = \frac{N! 2^{N-n} 3^n}{(N-n)! n!}$$

- b) Bereken de energie E van dit systeem (in termen van ε , k , T en N) met behulp van de microkanoniek ensemble methode.
 c) Bereken de kanonieke toestandssom van dit systeem en bereken met behulp hier eveneens de energie E van het systeem.
 d) Bereken de warmtecapaciteit c_v van dit systeem.

Opgave 2

Beschouw een klassiek ideaal gas, bestaande uit N twee atomige moleculen met massa m en traagheidsmoment I .

De toestandsdichtheid in de impulsruimte wordt gegeven door: $f(p)dp = \frac{V 4\pi p^2 dp}{h^3}$

De energieniveaus van de rotaties worden gegeven door:

$$\varepsilon_r = \frac{\hbar^2}{2I} r(r+1), \quad r = 0, 1, 2, \dots$$

Het energieniveau ε_r is $(2r+1)$ -voudig ontaard.

De temperatuur is zodanig dat $kT \ll \frac{\hbar^2}{2I}$

a) Laat zien dat de eendeeltjes toestandssom van dit gas (bij benadering) gegeven

$$\text{wordt door: } V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \left\{ 1 + \exp\left(\frac{\hbar^2}{kTI} \right) \right\}$$

b) Geef de totale toestandssom van dit gas.

c) Leid een uitdrukking af voor de entropie S^{rot} die samenhangt met de rotatie van de moleculen in dit gas.

Opgave 3

- a) Laat zien dat voor de fluctuaties $\Delta E \left(= \sqrt{\overline{(E - \bar{E})^2}} \right)$ in de energie E van een systeem dat in contact is met een warmtebad geldt dat $\Delta E = \sqrt{kT^2 c_v}$. Hierin is c_v de warmtecapaciteit van het systeem.
Hint: Bekijk $\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = (\Delta E)^2$
- b) Maak aannemelijk dat de relatieve fluctuaties in de energie voor een macroscopisch systeem zeer klein zijn.

Opgave 4

- a) De relatie tussen twee punten (P_1, T_1) en (P_2, T_2) op de dampspanningslijn van een stof wordt gegeven door $P_2 = P_1 \exp\left(\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right)$.
Geef een afleiding van deze uitdrukking uitgaande van de wet van Clausius-Clapeyron. Welke benaderingen worden hierbij gemaakt?
- b) De verdampingsenthalpie van water bedraagt $\Delta_{\text{vap}} H = 40,66$ kJ/mol. Bereken het kookpunt van water bij $P = 2$ atm.

Opgave 5

Beschouw een tweedimensionaal gas van vrije bosonen met oppervlak A .

- a) Laat, uitgaande van de Bose-Einstein distributie, zien dat bij $T \rightarrow 0$ (nagenoeg alle deeltjes in de grondtoestand) de chemische potentiaal gegeven wordt door:

$$\mu = -\frac{kT}{N}$$

- b) Voor deeltjes die niet in de grondtoestand zitten mag μ ten opzichte van ϵ verwaarloosd worden.
Maak aannemelijk dat het totale aantal deeltjes geschreven kan worden als:

$$N = n_1 + \frac{A 2\pi m}{h^2} \int_0^\infty \frac{d\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1}$$

Hierin is n_1 het aantal deeltjes in de grondtoestand en m de massa van de deeltjes.
Opn.: de driedimensionale toestandsdichtheid in de impulsruimte wordt gegeven

$$\text{door: } f(p)dp = \frac{V 4\pi p^2 dp}{h^3}$$

- c) Onderzoek of in dit tweedimensionale gas Bose-Einstein condensatie kan optreden. Zo ja, bereken de kritische temperatuur T_c . Zo nee, laat zien waarom niet.

Physical constants:

Getal van Avogadro: $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante van Planck: $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,055 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

Constante van Boltzmann: $k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Gasconstante: $R = 8,315 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Lichtsnelheid: $c = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Rustmassa elektron $m_e = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Rustmassa proton $m_p = 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}$

Bohr magneton $\mu_B = 9,27 \times 10^{-24} \text{ A m}^2$

Integrals:

n	$\int_0^{\infty} dx x^n e^{-ax^2} \quad (a > 0)$	$\int_0^{\infty} \frac{x^n dx}{e^x - 1}$	$\int_0^{\infty} \frac{x^n dx}{e^x + 1}$	$\int_0^{\infty} \frac{x^n e^x}{(e^x - 1)^2}$	$\int_0^{\infty} x^n \ln(1 - e^{-x}) dx$
0	$\frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{\pi}{a}\right)}$	diverges	ln 2	diverges	$-\frac{\pi^2}{6}$
1/2	$\frac{0,6127}{a^{3/4}}$	$2,612 \frac{\sqrt{\pi}}{2}$	0,6781	diverges	$-1,341 \frac{\sqrt{\pi}}{2}$
1	$\frac{1}{2a}$	$\frac{\pi^2}{6}$	$\frac{\pi^2}{12}$	diverges	-1,202
3/2	$\frac{0,4532}{a^{5/4}}$	$1,341 \frac{3\sqrt{\pi}}{4}$	1,153		$-1,127 \frac{3\sqrt{\pi}}{4}$
2	$\frac{1}{4a} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$	2,404	1,803	$\frac{\pi^2}{3}$	$-\frac{\pi^2}{45}$
5/2	$\frac{1,662}{a^{7/4}}$	$1,127 \frac{15\sqrt{\pi}}{8}$	3,083		-3,505
3	$\frac{1}{2a^2}$	$\frac{\pi^4}{15}$	$\frac{7\pi^4}{120}$	7,212	-6,221
7/2	$\frac{0,5665}{a^{9/4}}$	12,268	11,184		
4	$\frac{3\sqrt{\pi}}{8a^{5/2}}$	24,886	23,331	$\frac{4\pi^4}{15}$	

Uitwerking tentamen statistische fysica 2-04-09

1a) mogelijkheden n over N verdeelt per deeltje $\binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}$
3 mogelijkheden voor aangeslagen toestand \Rightarrow maal 3^n

2 mogelijke toestanden per deeltje in de grondtoestand, $N-n$ in de grondtoestand \Rightarrow maal 2^{N-n}

1b) $E = n\varepsilon$ $\Omega(n) = \frac{N!}{(N-n)!n!} 2^{N-n} 3^n$ $S = k \ln(\Omega(n))$
(P.50,51)

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial E}$$

$$\frac{\partial n}{\partial E} = \frac{1}{\varepsilon}$$

$$\frac{\partial S}{\partial n} = k \frac{\partial}{\partial n} \ln \left(\frac{N!}{(N-n)!n!} 2^{N-n} 3^n \right)$$

$$= k \frac{\partial}{\partial n} \left(\ln N! + \ln 2^{N-n} + \ln 3^n - \ln((N-n)!) - \ln(n!) \right)$$

$$= k \frac{\partial}{\partial n} \left[N \ln N - N + (N-n) \ln 2 + n \ln 3 - (N-n) \ln(N-n) + (N-n) \ln(N-n) - n \ln n + n \right]$$

$$= k \left[0 - 0 - \ln 2 + \ln 3 + \ln(N-n) + \frac{(N-n)}{(N-n)} - 1 - \ln(n) - \frac{n}{n} + 1 \right]$$

$$= k \left[\ln\left(\frac{3}{2}\right) + \ln(N-n) - \ln(n) \right] = k \ln\left(\frac{3(N-n)}{2n}\right)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{k}{\varepsilon} \ln\left(\frac{3(N-n)}{2n}\right) \Rightarrow \frac{\varepsilon}{kT} = \ln\left(\frac{3(N-n)}{2n}\right)$$

$$\Rightarrow \frac{2}{3} e^{\varepsilon/\beta} = \frac{2}{3} \frac{3(N-n)}{2n} = \frac{N-n}{n} - 1 \Rightarrow \frac{N}{n} = \frac{2}{3} e^{\varepsilon/\beta} + 1$$

$$\Rightarrow n = \frac{N}{\frac{2}{3} e^{\varepsilon/\beta} + 1} \Rightarrow E = \frac{N\varepsilon}{\frac{2}{3} e^{\varepsilon/\beta} + 1} = \frac{3N\varepsilon}{2e^{\varepsilon/\beta} + 3}$$

$$\text{1c)} \quad Z = \sum_{E_i} g(E_i) e^{-\beta E_i} = 2 + 3e^{-\beta \epsilon}$$

$$P(E) = \frac{1}{Z} g(E) e^{-\beta E} = \frac{3e^{-\beta \epsilon}}{2 + 3e^{-\beta \epsilon}}$$

$E \uparrow E_2 \text{ --- } g(E_2) = 3$
 $E_1 \text{ --- } g(E_1) = 2$

$$E = N \cdot P_{E_2} \cdot \epsilon = \frac{3N\epsilon e^{-\beta \epsilon}}{2 + 3e^{-\beta \epsilon}} = \frac{3N\epsilon}{2e^{\beta \epsilon} + 3}$$

$$\text{1d)} \quad C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{3N\epsilon}{2e^{\epsilon/kT} + 3} \right)_V = \frac{dE}{d\beta} \frac{d\beta}{dT}$$

$$\text{(P.19)} \quad = 3N\epsilon \left(\frac{-1}{2e^{\beta \epsilon} + 3} \right)^2 2e^{\beta \epsilon} \epsilon$$

$$C_V = \frac{6N\epsilon^2 e^{\beta \epsilon}}{kT^2 (2e^{\beta \epsilon} + 3)^2}$$

2a) foutje in de opgave,

$$\text{antwoord moet zijn: } V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \left(1 + 3 e^{-\frac{h^2}{2kT}} \right)$$

$$\text{(eq 7.13)} \quad Z_1 = Z_1^{\text{tr}} Z_1^{\text{rot}}$$

$$Z_1^{\text{tr}} = \sum_{\mathbf{v}} e^{-\beta E_{\mathbf{v}}} = \int \frac{V 4\pi p^2 dp}{h^3} e^{-\frac{p^2}{2mkT}}$$

$$\text{(eq 7.19)} \quad = \frac{V 4\pi}{h^3} \cdot \frac{1}{4} 2mkT \sqrt{2\pi mkT} = V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2}$$

integralen blad: $n=2$
 $a = \frac{1}{2mkT}$

$$Z_1^{\text{rot}} = \sum_{\mathbf{v}} e^{-\beta E_{\text{rot}}} = \sum_{\mathbf{v}} (2v+1) e^{-\beta \frac{h^2}{2I} v(v+1)}$$

$$= \sum_{E_{\mathbf{v}}} g(E_{\mathbf{v}}) e^{-\beta E_{\mathbf{v}}}$$

Voor lage temperatuur T zijn alleen de grondtoestand en eventueel de 1^e (en 2^e) aangestlagen toestand bezet, dus $v=0, v=1$

$$Z_1^{\text{rot}} = 1 + 3 e^{-\beta \frac{h^2}{I}}$$

$$\text{2b)} \quad Z = \frac{1}{N!} (Z_1^{\text{tr}})^N (Z_1^{\text{rot}})^N$$

(eq 7.11)

$$= \frac{1}{N!} \left(V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \right)^N \left(1 + 3 e^{-\beta \frac{h^2}{I}} \right)^N$$

$$2c) \quad S = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad F = -kT \ln Z$$

$$S^{\text{rot}} = \frac{\partial}{\partial T} (kT \ln Z^{\text{rot}}) = Nk \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z_i^{\text{rot}})$$

$$= Nk \left\{ \ln(1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{kTI}}) + T \frac{1}{Z_i^{\text{rot}}} \cdot \frac{\partial Z_i^{\text{rot}}}{\partial T} \right\}$$

$$= Nk \left[\ln(1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{kTI}}) + \frac{3\hbar^2}{kTI} \left(\frac{e^{-\frac{\hbar^2}{kTI}}}{1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{kTI}}} \right) \right]$$

$$\uparrow \quad \frac{T}{Z_i^{\text{rot}}} \cdot \frac{\partial Z_i^{\text{rot}}}{\partial T} = \frac{T}{1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{kTI}}} \cdot 3e^{-\frac{\hbar^2}{kTI}} \cdot \frac{\hbar^2}{kT^2}$$

$$= Nk \left\{ \ln(1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{kTI}}) + \frac{3\hbar^2}{kTI} \left(\frac{1}{e^{\hbar^2/kTI} + 3} \right) \right\}$$

3a)
(P.57)

$$(\Delta E)^2 = \overline{(E - \bar{E})^2} = \overline{E^2 - 2E\bar{E} + \bar{E}^2} = \bar{E}^2 - \bar{E}^2$$

$$\frac{\partial^2 \ln z}{\partial \beta^2} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\partial \ln z}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \beta} \right) = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial \beta} \right)$$
$$= -\frac{1}{z^2} \left(\frac{\partial z}{\partial \beta} \right)^2 + \frac{1}{z} \frac{\partial^2 z}{\partial \beta^2}$$

$$z = \sum_r e^{-\beta E_r} \rightarrow \frac{\partial z}{\partial \beta} = \sum_r (-E_r) e^{-\beta E_r}$$

$$\rightarrow \frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial \beta} = -\frac{\sum_r (E_r) e^{-\beta E_r}}{z} = -\bar{E}$$

$$\frac{\partial^2 z}{\partial \beta^2} = \sum_r (-E_r)^2 e^{-\beta E_r} \rightarrow \frac{1}{z} \frac{\partial^2 z}{\partial \beta^2} = \bar{E}^2$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 \ln z}{\partial \beta^2} = \bar{E}^2 - \bar{E}^2 = (\Delta E)^2$$

$$\left[= -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial \beta} = -(-kT^2) C_V \right] = C_V kT^2$$

$$\rightarrow \Delta E = \sqrt{C_V kT^2}$$

3b) Relatieve fluctuaties: $\frac{\Delta E}{\bar{E}} = \frac{\sqrt{C_V kT}}{\bar{E}} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$

(P.58) C_V en \bar{E} zijn extensieve grootheden en dus evenredig met N
Voor een macroscopisch systeem is $N \approx 10^{23} \Rightarrow \frac{\Delta E}{\bar{E}} \sim 10^{-11}$
Dus de relatieve fluctuaties zijn erg klein.



4a) Clausius Clapeyron: $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$

(P. 228)

benaderingen: - het gas is ideaal $PV_2 = RT$

(P. 231/232)

- Volume van de vloeistof wordt verwaarloosd $\Delta V = V_2 - V_1 \approx V_2$

$$\Delta S = \frac{L_{12}}{T} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T \cdot V_{\text{gas}}} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T} \frac{P}{RT}$$

$$\Rightarrow \int_{P_1}^{P_2} \frac{1}{P} dP = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} dT = \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left[-\frac{1}{T} \right]_{T_1}^{T_2}$$

(aanname: $\Delta_{\text{vap}} H \neq \Delta_{\text{vap}} H(T)$)

$$= \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}$$

$$\Rightarrow \frac{P_2}{P_1} = \exp\left[\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right]$$

$$\Rightarrow P_2 = P_1 \exp\left[\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right]$$



Innovatief. Ambitueus. Daadkrachtig. Resultaatgericht.

4b) $\Delta_{\text{vap}} H = 40,66 \text{ k} \cdot 10^3 \text{ J/mol}$

$R = 0,315 \text{ J/mol/K}$

$P = 1 \text{ atm} \Rightarrow$ kookpunt water: $373,16 \text{ K}$

$P = 2 \text{ atm} \Rightarrow$ " " ?

invullen: $\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R T_1} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R T_2}$

$$T_2 = \frac{1}{\frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta_{\text{vap}} H} \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)} = \frac{1}{\left(\frac{1}{373,16} - \frac{0,315}{40,66 \cdot 10^3} \ln(2)\right)} = 394,0 \text{ K}$$

$= 121 \text{ }^\circ\text{C}$

5d)

$$(eq 11.26) \quad n = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1}$$

$$T \rightarrow 0 \quad n(0) = N \quad N = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1}$$

$$N e^{-\beta\mu} - N = 1 \rightarrow e^{-\beta\mu} = \frac{N+1}{N}$$

$$e^{-\beta\mu} = 1 + \frac{1}{N} \rightarrow -\beta\mu = \ln\left(1 + \frac{1}{N}\right) \approx \frac{1}{N}$$

$$\rightarrow \mu \approx -\frac{1}{\beta N} = -\frac{kT}{N}$$

alternatief

$$(eq 11.26) \quad \bar{n}_i = \frac{1}{(e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1)} \quad (\text{Taylor } e^x \approx 1 + x \quad x \ll 1)$$

$$T \rightarrow 0 \quad \bar{n}_i = N = \frac{1}{(e^{-\beta\mu} - 1)} \approx \frac{1}{(1 - \beta\mu - 1)}$$

(nagenoeg alle deeltjes in de grondtoestand)

$$= \frac{1}{-\beta\mu} = \frac{1}{\frac{\mu}{kT}} = -\frac{kT}{\mu} \Rightarrow \mu = -\frac{kT}{N}$$

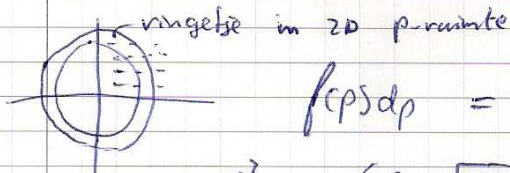
5b)

$$N = \int_0^{\infty} n(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = n_1 + \int_0^{\infty} \frac{A 2\pi}{h^2} m d\epsilon \frac{1}{e^{\beta\epsilon} - 1}$$

(verwaarloos μ voor de aangeslagen toestanden)

$$\left(f(p) dp = \frac{V 4\pi p^2 dp}{h^3} \quad (3 \text{ dim}) \right)$$

(balschil in 3D p-ruimte)



ringetje in 2D p-ruimte

$$f(p) dp = \frac{A 2\pi p dp}{h^2} \quad (2 \text{ dim})$$

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} \rightarrow (p = \sqrt{2m\epsilon})$$

$$\frac{d\epsilon}{dp} = \frac{2p}{2m} \rightarrow dp = \frac{m}{p} d\epsilon$$

$$\bar{n}(\epsilon) = \frac{1}{(e^{\beta\epsilon} - 1)}$$

$$f(\epsilon) d\epsilon = \frac{A 2\pi p}{h^2} \frac{2m}{2p} d\epsilon = \frac{A 2\pi m}{h^2} d\epsilon$$

5c) $n_1 > 0 \rightarrow N - \int_0^\infty \frac{A z \epsilon m}{h^2} \frac{d\epsilon}{e^{\beta \epsilon} - 1} > 0$

(n_1 macroscopisch groter dan nul)

$$N - \frac{2\pi A m kT}{h^2} \int_0^\infty \frac{dx}{e^x - 1} > 0 \quad x \equiv \beta \epsilon$$

($f(\epsilon) d\epsilon = \frac{A z \epsilon m}{h^2} d\epsilon$ $d\epsilon = kT dx$) \rightarrow kan alleen als $T=0$,
daarom kan er geen bose einstein condensatie optreden.

[F.v. Steenwijk was niet zeker van de fysisch correctheid van de oplossing i.v.m. interacties die niet meegenomen werden]