

Een andere korte samenvatting van Statistische Thermodynamica

Robin De Roover

2010-2011

1 Basisthermodynamica

1.1 Thermische expansie

Indien de afmetingen voldoende groot zijn zodat de wijzigingen merkbaar zijn

$$\Delta L = \alpha L_i \Delta T \quad \text{en} \quad \Delta V = \beta V_i \Delta T \quad (1.1)$$

1.2 Thermische conductie

$$P = kA \left| \frac{dT}{dx} \right| = \frac{A(T_h - T_i)}{\sum_i \frac{L_i}{k_i}} \quad (1.2)$$

1.3 Arbeid

Indien de compressie/expansie quasistatisch gebeurt zodat het gas in inwendig evenwicht is zodat P goed gedefinieerd is geldt

$$P = - \int_{V_i}^{V_f} P(V) dV \quad (1.3)$$

1.4 Warmtecapaciteit

$$C \equiv \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\Delta E - W}{\Delta T} \quad (1.4)$$

indien V constant

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (1.5)$$

indien P constant

$$C_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1.6)$$

2 Entropie

2.1 Entropie als richting voor het evenwicht (Schroeder blz. 85-117)

Macroscopisch is een systeem in **thermisch** evenwicht als de temperatuur uniform is, op dit moment is $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V}$ gelijk voor alle onderdelen van het systeem. Indien er geen evenwicht is dan zal het object dat **veel entropie** verkrijgt bij een kleine energietoevoeging energie willen **opnemen** om zo de entropie te maximaliseren. Uit ervaring zien we dat dit overeenkomstig is met een object met een lage T , zodat een lage T overeenkomt met een grote waarde voor $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V}$ zodat we kunnen aannemen dat

$$\frac{1}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} \quad (2.1)$$

We bepalen W (microtoestanden) voor een IG door rekening te houden met alle mogelijke positie's $\vec{r}$ in het systeem met volume V en alle mogelijke impulsen $\vec{p}$ die begrensd is door de kinetische energie E zodat we een sfeer in $3N$ dimensies krijgen met straal $\sqrt{2mE}$ (dit is een microcanonisch ensemble want het systeem is geïsoleerd, de kansverdeling is dus uniform).

$$W(E, V, N) = \frac{1}{h^{3N}} \underbrace{\int_V d\vec{r}_1 \cdots \int_V d\vec{r}_N}_{V^N} \underbrace{\int d\vec{p}_1 \cdots \int d\vec{p}_N}_{\frac{2\pi^{\frac{3}{2}N}}{\left(\frac{3N}{2} - 1\right)!} r^{\frac{3N}{2} - 1}} \quad (2.2)$$

omdat N een zeer groot is kunnen we wat benaderingen maken

$$W = V^N (2mE)^{\frac{3N}{2}} f(N) \quad (2.3)$$

de entropie in een microcanonisch ensemble is

$$S = k_B \log(W) = Nk_B \log(V) + \frac{3}{2}Nk_B \log(E) + f(N) \quad (2.4)$$

we gebruiken bovenstaande aanname

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} = \frac{1}{T} = \frac{3}{2}Nk_B \frac{1}{E} \Rightarrow E = \frac{3}{2}Nk_B T \quad (2.5)$$

We komen het equipartitieprincipe uit waardoor we bovenstaande aanname mogen aanvaarden.

Macroscopisch is een systeem in **mechanisch** evenwicht als de druk uniform is. Indien we T (en dus E) constant houden en kijken naar $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,E}$ dan zien we dat een object dat veel **stijgt in entropie** voor een kleine volumestijging zijn **volume wil vergroten** wat overeenkomt met een hoge druk. (T is aanwezig omwille van de eenheden)

$$\frac{P}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,E} \quad (2.6)$$

mits bovenstaand microscopisch model

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,E} = \frac{P}{T} = \frac{Nk_B}{V} \Rightarrow PV = Nk_B T \quad (2.7)$$

Een systeem is in **diffuus** evenwicht indien de chemische potentiaal voor beide objecten gelijk is (er zal dan geen verlaging van de Gibbs vrije energie mogelijk zijn door deeltjesoverdracht). Als we $\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V}$ bekijken dan zien we dat een object wiens entropie veel stijgt bij opname van een deeltje wil toenemen in deeltjes. Rekening houdend met de Gibbs vrije energie die wil dalen zal de chemische potentiaal met de **kleinste waarde** willen **toenemen in deeltjes** (de Gibbs vrije energie per deeltje is immers lager). (vandaar de $-\frac{\mu}{T}$)

$$-\frac{\mu}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} \quad (2.8)$$

samengevat

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad (2.9)$$

2.2 Carnot cyclus, ideale motor (blz. 125)

De efficiëntie van een motor is het grootst indien het verschil tussen Q_c en Q_h het grootst is

$$e = \frac{W}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} \quad (2.10)$$

omdat de tweede hoofdwet zegt dat $\Delta S \geq 0$ geldt altijd de gelijkheid $\frac{Q_h}{T_h} \leq \frac{Q_c}{T_c}$ zodat een hogere T_h en een lagere T_c ervoor zorgen dat Q_c minimaal is bij eenzelfde Q_h . Voor een proces waarbij er **geen entropie wordt bijgecreërd** kunnen we een direct verband vinden.

We bereiken dit door de temperatuur van de werkende substantie (het gas) bij de opname van de warmte Q_h **infinitesimaal** kleiner te houden dan T_h (T wordt constant gehouden door isotherme expansie van het gas). Het vermogen van deze energieopname is evenredig met het temperatuursverschil zodat dit proces een infinitesimaal vermogen heeft.

Om geen warmte en dus entropiestijging toe te laten gebruikt men adiabat-ische expansie om zo het gas af te koelen door het arbeid te laten leveren naar een temperatuur die infinitesimaal hoger is dan T_c om ook in de afgift van restwarmte Q_h geen entropie te creëren (isotherme compressie) om vervolgens adiabatisch te comprimeren tot de begintemperatuur. Omwille van de infinitesimale temperatuursverschil is het geleverde vermogen quasi nul. Doordat $\Delta S = 0$ geldt

$$\frac{Q_h}{T_h} = \frac{Q_c}{T_c} \Rightarrow e = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad (2.11)$$

Alle andere cyclussen creëren extra entropie zodat deze minder efficiënt zijn. Ook bestaat er geen meer efficiënte cyclus omdat dan de equivalentie van Clausius verbroken wordt.

(kort bewijs: meer efficiënte motor wiens arbeid in een reversibele Carnot motor wordt gevoerd zodat er geen externe arbeid geleverd moet worden voor een netto warmtestroom van T_c naar T_h)

2.3 Warmtepomp (blz. 127)

Efficiëntie (COP) is maximaal indien het temperatuursverschil minimaal is

$$COP(\text{cooling}) = \frac{Q_c}{W} = \frac{Q_c}{Q_h - Q_c} \leq \frac{T_c}{T_h - T_c} \xrightarrow{\Delta S=0} = \frac{T_c}{T_h - T_c} \quad (2.12)$$

3 Vrije energie

3.1 Thermodynamische potentialen

Enthalpie (energie van systeem plus arbeid noodzakelijk om er plaats voor te maken):

$$H \equiv E + PV \Rightarrow dH = TdS + VdP \quad (3.1)$$

$$\Delta H = Q \quad (3.2)$$

Helmholtz vrije energie (energie van systeem minus de energie die uit de omgeving gehaald kan worden door warmte)

$$F \equiv E - TS \Rightarrow dF = -SdT - PdV \quad (3.3)$$

indien er geen entropie wordt bijgemaakt dan geldt dat $Q = T\Delta S$, indien wel dan is $Q < T\Delta S$ zodat

$$\Delta F = Q + W - T\Delta S \Rightarrow \Delta F \leq W \quad (3.4)$$

Gibbs vrije energie (vrije enthalpie: enthalpie minus energie uit omgeving door warmte)

$$G \equiv H - TS \Rightarrow dG = -SdT + VdP \quad (3.5)$$

indien er geen entropie wordt bijgemaakt dan geldt dat $Q = T\Delta S$, indien wel dan is $Q < T\Delta S$ zodat

$$\Delta G = Q + \underbrace{-T\Delta S + P\Delta V}_{-P\Delta V + W_{other}} \Rightarrow \Delta G \leq W_{other} \quad (3.6)$$

Men kan de verandering in Gibbs vrije energie gemakkelijk bepalen door

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.7)$$

Voor een geïsoleerd systeem bepaalt de entropie in welke richting het systeem zal evolueren (altijd toename van totale entropie). Via een verband (Schroeder blz. 161) tussen de entropie en de thermodynamische potentiaal tonen we aan dat een maximalisatie in entropie overeenkomt met een minimalisatie voor de gepaste thermodynamische potentiaal van dat niet-geïsoleerde systeem.

Voor een minimalisatie van F zal E dalen en S stijgen, het systeem daalt in E omdat de omgeving dit opneemt en zo stijgt in S . Analoog zal een minimalisatie van G overeenkomen met zowel een daling van E en V en een stijging van S om zo een maximalisatie van S te bekomen.

De chemische potentiaal is de verandering van Gibbs vrije energie bij een verandering van het aantal deeltjes

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P} \Rightarrow G = N\mu \quad (3.8)$$

voor F varieert μ doordat V constant moet blijven zodat bij toenemende N de dichtheid en dus de onderlinge interactie tussen de deeltjes verandert.

Afhankelijkheid van μ van P voor een I.G.

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = \frac{V}{N} = \frac{k_b T}{P} \xrightarrow{\text{via diff.}} \mu = \mu^\circ + kT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right) \quad (3.9)$$

3.2 Coëxistentie van zuivere stof (blz. 172)

Als twee fasen coëxisteren en dus beide even stabiel zijn dan is hun **Gibbs vrije energie gelijk**

$$G^\alpha = G^\beta \Rightarrow H^\alpha - H^\beta = T_0 (S^\alpha - S^\beta) \quad (3.10)$$

Relatie van Clausius-Clapeyron of T -afhankelijk van P

$$G^\alpha = G^\beta \Rightarrow V^\alpha dP - S^\alpha dT = V^\beta dP - S^\beta dT \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{S^\alpha - S^\beta}{V^\alpha - V^\beta} \quad (3.11)$$

middels de benaderingen dat $L = \Delta H$ niet varieert in een beperkt T -interval, gas is I.G. en V_l is verwaarloosbaar t.o.v. V_g dan krijgen we

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P\Delta H}{nRT^2} \xrightarrow{\text{via diff.}} P = P_0 e^{-\frac{\Delta H}{nR} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (3.12)$$

3.3 Van der Waals model (blz. 180)

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb) = Nk_B T \quad (3.13)$$

De eerste correctie is gebaseerd op de **korte attractieve krachten** tussen de moleculen, deze kracht voor een enkel deeltje is evenredig met de dichtheid $\frac{N}{V}$, een factor a en het aantal deeltjes N zodat $P = \frac{d}{dV} \left(-\frac{aN^2}{V}\right)_S = \frac{aN^2}{V^2}$. De tweede correctie is gebaseerd op het feit dat het volume **niet tot 0 geïmpresseerd** kan worden maar slechts tot het totale volume van de individuele deeltjes Nb .

De Gibbs vrije energie bij constante T en N van een Van der Waals fluïdum kunnen we berekenen door

$$\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial V}\right) \quad (3.14)$$

uit VDW-vgl halen we

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} = -\frac{NkT}{(V - Nb)^2} + \frac{2aN^2}{V^3} \quad (3.15)$$

via integratie vinden we

$$\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_{T,N} = -\frac{NkTV}{(V - Nb)^2} + \frac{2aN^2}{V^2} \quad (3.16a)$$

$$\Downarrow V = (V - Nb) + (Nb)$$

$$G = -NkT \ln(V - Nb) + \frac{(NkT)(Nb)}{V - Nb} - \frac{2aN^2}{V} + c(T) \quad (3.16b)$$

Op de plot (blz. 183) vinden we een driehoek die een hogere Gibbs vrije energie heeft dan de onderliggende fasetoestanden zodat deze **onstabiel** is, deze driehoek komt overeen met het overgangsdeel van de VDW-plot tussen het deel wiens volume sterk afneemt bij toenemende druk (gas) en het deel wiens volume amper afneemt bij toenemende druk (vloeistof). Een reël fluïdum doorloopt dit overgangsdeel niet maar springt middels een rechte van het ene naar het andere deel wat gelijk staat aan de faseovergang. Middels de Maxwell constructie (construeren van rechte lijnen zodat de omsloten oppervlakte gelijk is zodat $\oint dG = 0$), het meermaals plotten van de VDW-vgl voor verschillende T , vinden we het fasediagramma (blz. 184).

Voor een temperatuur hoger dan T_c toont de VDW-vgl geen overgangsdeel meer (zoals ideaal gas, bij hogere T) zodat er geen overgang meer is, kritische punt op fasediagramma. Voor dit kritische punt geldt:

$$\frac{\partial P}{\partial V} = 0 \text{ en } \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = 0 \xrightarrow{\text{stelsel}} V_c = 3Nb, P_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \text{ en } kT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b} \quad (3.17)$$

3.4 Faseovergang van mengsels (blz. 192)

Voor een **ideaal mengsel** (geldt voor I.G. en vloeistoffen wiens moleculen dezelfde grootte hebben en geen voorkeur hebben voor een 'buur') geldt dat $\Delta H_{meng} = 0$ zodat we enkel rekening moeten houden met de entropie. Deze stijgt omdat er nu meer mogelijkheden zijn waarop de moleculen geordent kunnen worden.

$$\Delta S = k_B \ln \left(\frac{N}{N_B} \right) \quad (3.18a)$$

$$\stackrel{\text{Sterling}}{=} k_B [N (\ln(N) - 1) - xN (\ln(xN) - 1) - (1-x)N (\ln((1-x)N) - 1)] \quad (3.18b)$$

$$= -k_B N [x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)] \quad (3.18c)$$

Deze **mengentropie** heeft **oneindige afgeiden** voor $x = 0$ en $x = 1$ waaruit we afleiden dat een kleine onzuiverheid in een zuivere stof al een grote entropieverhoging als gevolg heeft zodat onzuivere stoffen de voorkeur krijgen.

$$G \stackrel{1}{=}^{\text{mol}} (1-x) G_a^\circ + x G_B^\circ + RT [x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)] \quad (3.19)$$

De plot hiervan (blz. 188) bevestigt dat mengen een lagere Gibbs vrije energie als gevolg heeft dan niet-mengen zodat onzuivere stoffen (mengsels) de voorkeur krijgen (voor ideale mengsels!).

Voor niet ideale mengsels houden we rekening met ΔE_{meng} , deze is in functie van x altijd bol zodat T bepaalt welke verandering (laag $\rightarrow$ energie of hoog $\rightarrow$ entropie) bepalend is (blz. 189). De entropie bepaalt echter altijd de **eindpunten** zodat indien we de raaklijn in de twee buigpunten tekenen we een **A-rijk en B-rijk** deel krijgen dat niet gemengd is met elkaar. Door die verschillende malen te plotten voor verschillende T krijgen we een $T(x)$ fasediagramma (blz. 190).

Voor een ideaal mengsel kunnen we G van zowel de gas als vloeistoffase plotten in functie van x voor verschillende T zodat we fasetoestand in functie van x kunnen bepalen. We zien dat voor een dalende temperatuur de **stijging van G bepaald wordt door S** zodat de stijging van de gasfase sneller gebeurt dan voor de vloeistoffase ($S_g > S_l$) zodat op een bepaald moment de vloeistoffase de voorkeur heeft.

De plot laat ons echter toe om een raaklijn te tekenen van beide curves die de ongemengde toestand voorstelt en die een lagere G heeft dan de gemengde toestaand zodat we de verhouding van **twee ongemengde mengsels in een verschillende fasetoestand** krijgen. Deze rechte stelt een lineaire combinatie voor van de G 's van twee verschillende mengsels indien we de aannemen dat dit niet enkel voor zuivere stoffen geldt. Ieder punt op die rechte zal dan in de ongemengde toestand van die twee mengsels met die

verhoudingen voor komen. Door dit meermaals te plotten voor verschillende T krijgen we het fasediagramma $T(x)$ voor een ideaal mengsel (blz. 193).

We berekenen de verhouding van de vloeistoffase t.o.v. de gasfase door middel van coëxistentie van beide fasen (voor ideaal mengsel). Eerst bepalen we de chemische potentiaal van A voor beide fasen. ($(1-x)$: totale verhouding A, x : totale verhouding B)

$$G^{G^\circ=(N_A+N_B)\mu^\circ} = N_A\mu_A^\circ + N_B\mu_B^\circ + k_B T [N_B (\ln(N_B) - \ln(N_B + N_A)) + N_A (\ln(N_A) - \ln(N_B + N_A))] \quad (3.20a)$$

$\Downarrow$

$$\mu_{A,g} = \left(\frac{\partial G_g}{\partial N_A} \right)_{T,P,N_B} = \mu_{A,g}^\circ + k_B T \ln(1 - x_g) \quad (3.20b)$$

$$\mu_{A,l} = \left(\frac{\partial G_l}{\partial N_A} \right)_{T,P,N_B} = \mu_{A,l}^\circ + k_B T \ln(1 - x_l) \quad (3.20c)$$

$$\text{coëxistentie:} \quad \mu_{A,g} = \mu_{A,l} \quad (3.21)$$

oplossen naar $\frac{1-x_l}{1-x_g}$

$$\frac{1-x_l}{1-x_g} = e^{\frac{\mu_{A,g}^\circ - \mu_{A,l}^\circ}{k_B T}} = e^{\frac{\Delta G_A^\circ}{(N_A + N_B) k_B T}} \quad (3.22a)$$

$$\Delta G_A^\circ = \Delta H_A^\circ - T \Delta S_A^\circ \quad \Delta S_A^\circ = \frac{\Delta H_A^\circ}{T_A} \quad \Delta H_A^\circ \left(1 - \frac{T}{T_A} \right) \quad (3.22b)$$

$$\Rightarrow \frac{1-x_l}{1-x_g} = e^{\frac{\Delta H_A^\circ}{nR} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A} \right)} \quad (3.22c)$$

de totale verhouding van alle moleculen tussen de vloeistoffase en de gasfase berekenen we door (x : de fractie van B)

$$N_B = N_{B,g} + N_{B,l} \Rightarrow x(N_g + N_l) = x_g N_g + x_l N_l \quad (3.23a)$$

$$\frac{N_l}{N_g} = \frac{x_g - x}{x - x_l} \quad (3.23b)$$

3.5 Verdunde oplossingen (blz. 200)

De moleculen van de opgeloste stoffen kunnen niet met elkaar interageren (solvent moleculen zitten in de weg) zodat de **opgeloste stoffen zich gedragen als een I.G.** (dus ideaal mengsel zodat $\Delta E_{meng} = 0$). We voegen aan een puur solvent (enkel A) B moleculen toe.

$$dG = \underbrace{dE + PdV}_{\text{onafh. } N_A} - \underbrace{TdS}_{\text{afh } N_A} = f(T, P) - TdS \quad (3.24)$$

Voor N_B B moleculen moeten we rekening houden met $N_B f(T, P)$ die de wijziging van dE en PdV voor het toevoegen van B molecule's bepaalt, de **positiekeuze** $-N_B k_B T \ln(N_A)$ t.o.v. A van B die deel is van de entropiewijziging en de combinatorische factor $k_B T \ln(N_B!) \approx k_B T N_B (\ln(N_B) - 1)$ die de onderlinge **permutaties** van B moleculen bepaalt en zodoende afgetrokken moet worden van de entropie (de multipliciteit wordt gedeeld door $N_B!$)

$$\Delta S_{meng} = k_B (N_B \ln(N_A) - N_B (\ln(N_B) + 1)) \quad (3.25)$$

Dit kunnen we ook aantonen door (mits $N \gg N_B$ en $N \approx N_A$)

$$\Delta S = k_B \ln \left(\binom{N}{N_B} \right) \quad (3.26a)$$

$$= k_B \ln \left(\frac{N!}{\underbrace{(N - N_B)!}_{\approx N^{N_B}}} \frac{1}{N_B!} \right) \quad (3.26b)$$

$$\approx k_B \ln \left(\frac{N^{N_B}}{N_B^{N_B} e^{-N_B}} \right) \quad (3.26c)$$

$$= k_B (N_B \ln(N_A) - N_B (\ln(N_B) + 1)) \quad (3.26d)$$

$$G = N_A \mu_0 + N_B f(T, P) - N_B k_B T (\ln(N_A) - \ln(N_B) + 1) \quad (3.27a)$$

$$\mu_A = \mu_0 - \frac{N_B k_B T}{N_A} \quad (3.27b)$$

$$\mu_B = f(T, P) - k_B T \ln \left(\frac{N_A}{N_B} \right) \quad (3.27c)$$

Het toevoegen van B moleculen verlaagt μ_A en verhoogt μ_B zodat er A moleculen van de zuivere stof naar de oplossing zullen stromen (osmose). (Deze expressie is geldig voor $N_B \ll N_A$.)

3.5.1 Osmotische druk

De osmotische druk is de noodzakelijke druk (in de oplossing) om dit automatische effect te stoppen. Als de druk de osmose gaat stoppen moeten de chemische potentialen gelijk zijn.

$$\mu_0(T, P_1) = \mu_0(T, P_2) - \frac{N_B k_B T}{N_A} \quad (3.28)$$

mits de aanname $P_2 \approx P_1$ gebruiken we een Taylor ontwikkeling rond P_1

$$\mu_0(T, P_1) = \mu_0(T, P_1) + (P_2 - P_1) \frac{\partial \mu_0}{\partial P} - \frac{N_B k_B T}{N_A} \quad (3.29a)$$

$$P_2 - P_1 = \frac{N_B k_B T}{V} = \frac{n_B R T}{V} \quad (\text{Van't Hoff}) \quad (3.29b)$$

3.5.2 Kook- en vriespunt verandering

We maken de aanname dat de gasfase van de coëxistentie zuiver is (opgeloste stoffen verdampen dus niet) zodat we enkel een evenwichtsvoorwaarde voor het solvent moeten bepalen.

$$\mu_{A,l}(T, P) = \mu_{A,g}(T, P) \stackrel{(2.21b)}{\Rightarrow} \mu_0(T, P) - \frac{N_B k_B T}{N_A} = \mu_{A,g}(T, P) \quad (3.30)$$

- drukafhankelijkheid: als referentie nemen we de dampdruk P_0 van de zuivere stof

$$\mu_0(T, P_0) = \mu_{A,g}(T, P_0) \quad (3.31)$$

via Taylor ontwikkeling rond P_0

$$\mu_0(T, P_0) + (P - P_0) \frac{\partial \mu_0}{\partial P} - \frac{N_B k_B T}{N_A} = \mu_g + (P - P_0) \frac{\partial \mu_g}{\partial P} \quad (3.32a)$$

$$\left(\frac{V}{N}\right)_l (P - P_0) - \frac{N_B k_B T}{N_A} = \left(\frac{V}{N}\right)_g (P - P_0) \quad (3.32b)$$

$$\frac{P}{P_0} = 1 - \frac{N_B}{N_A} \quad (\text{Raoult}) \quad (3.32c)$$

- temperatuursafhankelijkheid: als referentie nemen we het kookpunt T_0 van de zuivere stof

$$\mu_0(T_0, P) = \mu_{A,g}(T_0, P) \quad (3.33)$$

via Taylor ontwikkeling rond T_0 en de aanname dat het gas een IG is en dat de dichtheid $\left(\frac{V}{N}\right)_l$ van de vloeistoffase verwaarloosbaar is t.o.v. de gasfase

$$\mu_0(T_0, P) + (T - T_0) \frac{\partial \mu_0}{\partial T} - \frac{N_B k_B T_0}{N_A} = \mu_g(T_0, P) + (T - T_0) \frac{\partial \mu_g}{\partial T} \quad (3.34a)$$

$$-\left(\frac{S}{N}\right)_l (T - T_0) - \frac{N_B k_B T_0}{N_A} = -\left(\frac{S}{N}\right)_g (T - T_0) \quad (3.34b)$$

$$T - T_0 = \left(\frac{N}{\Delta S}\right)_{l \rightarrow g} \frac{N_B k_B T_0}{N_A} \stackrel{\Delta S = \frac{L}{T_0}}{\approx} \frac{N_B k_B T_0^2}{N_A L} \quad (3.34c)$$

Voor de smeltpuntsverandering vinden we dat middels de aanname dat de vaste stof zuiver is dat $\Delta S_{l \rightarrow s} = S_s - S_l < 0$ zodat $T - T_0 < 0$

4 Statistische Mechanica (blz. 220)

4.1 Kinetische gastheorie (Serway blz. 600, Schroeder blz. 10)

We beschouwen N (groot aantal) puntdeeltjes die elastisch botsen met de wand van de container en buiten deze interactie niet onderling met elkaar

interageren. De druk hangt af van de impulsoverdracht $\propto \Delta p = -2mv$ van de deeltjes tijdens de elastische botsing en door het grote aantal deeltjes maken we de aanname dat $\bar{v} = 3\bar{v}_x$. Anderzijds hangt de druk af van het aantal botsingen (tijdsduur tss botsingen) en deze is afhankelijk van de snelheid van de deeltjes $\propto \Delta t = \frac{2l}{v_x}$.

$$P = -\frac{1}{A} \sum_{i=1}^N \frac{\Delta p_{i,x}}{\Delta t} = \frac{m}{A} \sum_{i=1}^N \frac{2v_{i,x}}{2l/v_{i,x}} = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N v_{i,x}^2 \quad (4.1)$$

in functie van de gemiddelde snelheid

$$P = N \frac{m}{V} \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} N \frac{m}{V} \overline{v^2} \Rightarrow PV = \frac{2}{3} N \overline{\frac{1}{2} m v^2} \quad (4.2)$$

experimenteel weten we dat $PV = Nk_B T$

$$\overline{\frac{1}{2} m v^2} = \overline{E_{kin}} = \frac{3}{2} k_B T \quad (4.3)$$

4.2 Gibbs ensembles

4.2.1 Microcanonisch ensemble

E , V en N worden constant gehouden en het systeem is geïsoleerd. De kansverdeling is uniform en iedere microtoestand heeft dus dezelfde probaliteit. Lauter beperkt tot het tellen van microtoestanden dus.

$$S = k_B \log(W) \quad (4.4)$$

4.2.2 Canonisch ensemble

Systeem is niet geïsoleerd en is in contact met een omgeving met constante T , V en N van het systeem worden constant gehouden. Zowel discreet (paramagnetisme) als continue (IG). De kansverdeling is afhankelijk van de energie $E(\vec{\sigma})$ van de microtoestand en de partitiefunctie Z bepaald hoeveel microtoestanden mogelijk zijn voor een bepaalde T (verwerkt in β) door te someren over alle mogelijke microtoestanden (Z is dus onafhankelijk van $\vec{\sigma}$). discreet:

$$Prob[\vec{\sigma}] = \frac{1}{Z} e^{-\beta E(\vec{\sigma})} \quad Z = \sum_{\sigma_1} \dots \sum_{\sigma_N} e^{-\beta E(\vec{\sigma})} \quad (4.5)$$

continue:

$$\rho(\vec{\sigma}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E(\vec{\sigma})} \quad Z = \int d\sigma_1 \dots \int d\sigma_N e^{-\beta E(\vec{\sigma})} \quad (4.6)$$

4.2.3 Gibbs algoritmes

Verwachte energie:

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log(Z) \quad (4.7)$$

immers

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \log(Z) = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_{\vec{\sigma}} e^{-\beta E(\vec{\sigma})} \right) = \sum_{\vec{\sigma}} \frac{1}{Z} E(\vec{\sigma}) e^{-\beta E(\vec{\sigma})} = \langle E \rangle \quad (4.8)$$

hieruit volgt

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = -\frac{\partial^2}{\partial T \partial \beta} \log(Z) = -\frac{d\beta}{dT} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \log(Z) \quad (4.9)$$

Entropie (Shannon):

$$S = -k_B \sum_{\vec{\sigma}} \rho(\vec{\sigma}) \log(\rho(\vec{\sigma})) \quad (4.10)$$

Helmholtz vrije energie:

$$F = -\frac{1}{\beta} \log(Z) \quad (4.11)$$

We tonen dit aan door

$$F = E - TS \quad (4.12a)$$

$$= \langle E \rangle + k_B T \sum_{\vec{\sigma}} \rho(\vec{\sigma}) \log(\rho(\vec{\sigma})) \quad (4.12b)$$

$$= \langle E \rangle + k_B T \sum_{\vec{\sigma}} \left(-\frac{1}{Z} \beta E(\vec{\sigma}) e^{-\beta E(\vec{\sigma})} - \log(Z) \right) \quad (4.12c)$$

$$= -\frac{1}{\beta} \log(Z) \quad (4.12d)$$

We tonen de equivalentie met de thermodynamica aan door volgende thermodynamische relatie

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -S = -k_B \log(Z) - k_B T \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_{\vec{\sigma}} e^{-\beta E(\vec{\sigma})} \right) \quad (4.13a)$$

$$= -k_B \log(Z) + k_B T \underbrace{\sum_{\vec{\sigma}} \frac{1}{Z} E(\vec{\sigma}) e^{-\beta E(\vec{\sigma})}}_{\langle E \rangle} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{k_B T} \right) \quad (4.13b)$$

$$= -k_B \log(Z) - \frac{\langle E \rangle}{T} \quad (4.13c)$$

$$S = -k_B \sum_{\vec{\sigma}} \rho(\vec{\sigma}) \log(\rho(\vec{\sigma})) \quad (4.14a)$$

$$= -k_B \left(\sum_{\vec{\sigma}} -\frac{1}{Z} \beta E(\vec{\sigma}) e^{-\frac{1}{Z} \beta E(\vec{\sigma})} - \sum_{\vec{\sigma}} e^{-\beta E(\vec{\sigma})} \log(Z) \right) \quad (4.14b)$$

$$= \frac{\langle E \rangle}{T} + k_B \log(Z) \quad (4.14c)$$

en dus is $\frac{\partial F}{\partial T} = -S$ voldaan voor deze definitie van F

4.2.4 Toepassingen van canonisch ensemble

Wet van Curie

Stel

$$E(\vec{\sigma}) = -\mu B \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (4.15)$$

dan is

$$Z = \sum_{\vec{\sigma}} e^{\beta \mu B \sum_{i=1}^N \sigma_i} = \left(\sum_{\sigma_1=\pm 1} e^{\beta \mu B \sigma_1} \right)^N = \left(e^{-\beta \mu B} + e^{\beta \mu B} \right)^N = 2^N \cosh(\beta \mu B)^N \quad (4.16)$$

zodat

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log(Z) = -N \frac{1}{2 \cosh(\beta \mu B)} \frac{\partial}{\partial \beta} (2 \cosh(\beta \mu B)) = -N \mu B \tanh(\beta \mu B) \quad (4.17)$$

we weten ook dat $\langle E \rangle = -MB = -NmB$ zodat $m = \mu \tanh(\beta \mu B)$, we onderzoeken nu de wet van Curie

$$\left. \frac{\partial m}{\partial B} \right|_{B=0} = \frac{\mu}{\cosh(\beta \mu B)^2} \mu \beta = \frac{\mu^2}{k_B} \frac{1}{T} \quad (4.18)$$

Maxwell-Boltzmann verdeling

De energie van één deeltje met snelheid v is $\frac{mv^2}{2}$ en voor iedere snelheid kan men $4\pi v^2$ mogelijke snelheidsvectoren vinden (oppervlakte 3 dimensionale sfeer met straal v) zodat de canonische verdeling gegeven is als

$$\rho(v) = \frac{1}{Z} 4\pi v^2 e^{-\beta \frac{mv^2}{2}} \quad (4.19)$$

we berekenen Z door

$$Z = \int_0^{+\infty} 4\pi v^2 e^{-\beta \frac{mv^2}{2}} dv = 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} v^2 e^{-\beta \frac{mv^2}{2}} dv = 2\pi \sqrt{\frac{2\pi k_B^3 T^3}{m^3}} = \left(\frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (4.20)$$

zodat de dichtheidsfunctie gegeven is door

$$\rho(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (4.21)$$

Theorema van Clausius

Uit $F = U - TS$ halen we

$$S = -\frac{F}{T} + \frac{E}{T} = k_B \log(Z) + \frac{\langle E \rangle}{T} \quad (4.22)$$

we bepalen

$$dS = k_B \frac{1}{Z} d \left(\sum_{\vec{\sigma}} e^{-\beta E(\vec{\sigma})} \right) - \frac{\langle E \rangle}{T^2} dT + \frac{d\langle E \rangle}{T} \quad (4.23a)$$

$$= -k_B \left(\sum_{\vec{\sigma}} \frac{E(\vec{\sigma})}{Z} e^{-\beta E(\vec{\sigma})} \right) \left(-\frac{1}{k_B T^2} \right) - \frac{\langle E \rangle}{T^2} dT + \frac{d\langle E \rangle}{T} \quad (4.23b)$$

$$= \frac{\langle E \rangle}{T^2} dT - \frac{\langle E \rangle}{T^2} dT + \frac{d\langle E \rangle}{T} = \frac{d\langle E \rangle}{T} \quad (4.23c)$$

4.3 Groot-canonisch ensemble

Naast energiewisseling is er ook deeltjeswisseling toegelaten. De dichtheidsfunctie is nu evenredig met

$$\rho(\vec{\sigma}) \sim e^{\beta \mu N} e^{-\beta E(\vec{\sigma})} \quad (4.24)$$

en de groot canonische partitiefunctie is gegeven door

$$Z = \sum_0^{+\infty} \frac{e^{\beta \mu N}}{N! h^{3N}} \int d\sigma_1 \cdots \int d\sigma_N e^{-\beta E(\vec{\sigma})} \quad (4.25a)$$

$$= \sum_0^{+\infty} \frac{e^{\beta \mu N}}{N! h^{3N}} Z_1^N \quad (4.25b)$$

$$= \sum_0^{+\infty} \frac{\left(\frac{e^{\beta \mu N} Z_1}{h^3} \right)^N}{N!} \quad (4.25c)$$

$$= e^{\frac{\beta \mu N Z_1}{h^3}} \quad (4.25d)$$

Enkele algoritmes:

Verwacht deeltjesaantal

$$\langle N(\vec{\sigma}) \rangle = \frac{\partial}{\partial \mu \beta} \log(Z) \quad (4.26)$$

Verwachte energie

$$\langle E(\vec{\sigma}) \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log(Z) \quad (4.27)$$

De auteur is op geen enkele manier aansprakelijk voor fouten of onvolledigheden
in deze tekst, leer controleren!