

STATISTISCHE FYSICA

L.G. Suttorp
Instituut voor Theoretische Fysica
Universiteit van Amsterdam

Inhoudsopgave

1	Inleiding	1
1.1	De methode van de statistische mechanica	1
1.2	Overzicht van de thermodynamica	2
1.3	Het Hamilton-formalisme van de klassieke mechanica	6
1.4	Enkele begrippen uit de quantummechanica	8
	Vraagstukken	13
2	De Boltzmann-distributie	17
2.1	Distributiegetallen in de μ -ruimte	17
2.2	Tellen van microtoestanden	19
2.3	Afleiding van de evenwichts-distributie	21
2.4	De Boltzmann-distributie voor continue variabelen	23
2.5	Snelheidsverdeling van Maxwell	27
2.6	Samengesteld systeem	29
	Vraagstukken	33
3	Statistische thermodynamica	43
3.1	Entropie en aantal microtoestanden	43
3.2	Bepaling van thermodynamische functies	48
3.3	Thermodynamica voor een samengesteld systeem	50
	Vraagstukken	53
4	Het kanoniek ensemble in de faseruimte	59
4.1	Faseruimte en fasedichtheid	59
4.2	Kanonieke fasedichtheid voor ideaal gas	61
4.3	Berekening van thermodynamische functies	64
4.4	Het kanoniek ensemble voor niet-ideale systemen	66
4.5	Energieverdeling in het kanoniek ensemble	68
4.6	Eén-atomig niet-ideaal gas	70
4.7	Snelheidsverdeling voor niet-ideaal gas	73
4.8	Toestandsvergelijking voor niet-ideaal gas	75
	Vraagstukken	82
5	Het groot-kanoniek ensemble	93
5.1	Afleiding van de groot-kanonieke fasedichtheid	93
5.2	Het ideale gas	100

5.3	Het niet-ideale gas en de viriaalreeks	102
	Vraagstukken	106
6	Quantumstatistische fysica	113
6.1	De dichtheidsoperator	113
6.2	Kanoniek en groot-kanoniek ensemble	114
6.2.1	De kanonieke dichtheidsoperator	114
6.2.2	De groot-kanonieke dichtheidsoperator	116
6.3	Het ideale quantumgas	118
6.3.1	De quanteuze groot-kanonieke partitiefunctie	118
6.3.2	De Bose-Einstein- en Fermi-Dirac-verdeling	120
6.4	Het ideale Fermi-Dirac-gas	121
6.4.1	Thermodynamische grootheden	121
6.4.2	Het ontaarde Fermi-Dirac-gas	126
6.5	Het ideale Bose-Einstein-gas	127
6.5.1	Thermodynamische grootheden	127
6.5.2	Het ontaarde Bose-Einstein-gas	128
	Vraagstukken	132
	Tentamenvraagstukken	137

Literatuur

Algemene leerboeken

- D. ter Haar, Elements of thermostatics
- J. Kestin en J.R. Dorfman, A course in Statistical Thermodynamics
- C. Kittel, Thermal Physics
- L.D. Landau en E.M. Lifshitz, Statistical Physics
- D.A. McQuarrie, Statistical Mechanics
- Ya.P. Terletskii, Statistical Physics
- G.E. Uhlenbeck en G.W. Ford, Lectures in Statistical Mechanics

Vraagstukkenboeken

- R. Kubo, Statistical Mechanics
- P.T. Landsberg, Problems in Thermodynamics and Statistical Physics

Hoofdstuk 1

Inleiding

1.1 De methode van de statistische mechanica

De statistische mechanica houdt zich bezig met systemen, zoals gassen, vloeistoffen en plasma's, die zijn opgebouwd uit zeer veel deeltjes, en stelt zich ten doel de *macroscopische* eigenschappen, d.w.z. de eigenschappen van deze systemen als collectief geheel, af te leiden uit het *microscopische* gedrag van de samenstellende deeltjes. Dit kunnen zijn atomen, moleculen, electronen of andere deeltjes.

De microscopische eigenschappen van deze deeltjes worden bepaald door de bewegingsvergelijkingen, die we als gegeven beschouwen. In principe zijn dit de wetten van de quantummechanica. Voor niet te lage temperaturen en niet te hoge dichtheden zijn de quantum-effecten echter klein en kunnen we volstaan met een klassieke beschrijving met behulp van de klassieke bewegingsvergelijkingen. Deze vergelijkingen bepalen hoe de plaats- en impulsvectoren van elk der samenstellende deeltjes in de tijd evolueren.

Uitgaande van de plaats- en impulsvectoren van alle deeltjes op het tijdstip $t = 0$ kunnen we de klassieke bewegingsvergelijkingen integreren en aldus de plaats- en impulsvectoren op een later tijdstip t berekenen. Voor systemen met 100-1000 deeltjes is het mogelijk dit numeriek te doen. De aantallen deeltjes die men in reële situaties ontmoet zijn echter niet van de orde 10^3 , maar van de orde 10^{23} . Een dergelijk aantal vrijheidsgraden kan thans door geen enkele rekenmachine worden gehanteerd. Ook in de toekomst zal numerieke analyse van systemen met zoveel vrijheidsgraden waarschijnlijk nooit binnen bereik komen. Een analoog probleem doet zich voor, indien we de quantummechanische vergelijkingen willen gebruiken ter berekening van de evolutie van een quantumstelsel van veel deeltjes. Om deze situaties te beschrijven moeten we naar andere methoden zoeken.

Een leidraad hierbij is het feit dat we veelal niet geïnteresseerd zijn in de precieze microscopische toestand van het systeem, maar alleen in de macroscopische toestand, die bepaald wordt door grootheden als de temperatuur, de soortelijke warmte, de viscositeit en dergelijke. Het aantal variabelen dat een macroscopische toestand vastlegt kan groot zijn, maar dit aantal zal toch altijd zeer veel kleiner zijn dan de 10^{23} variabelen die de microscopische toestand bepalen. Anders gezegd: met iedere macroscopische toestand correspondeert een zeer groot aantal microscopische

toestanden. Dit maakt een statistische aanpak zinvol.

Historisch gezien is de statistische mechanica voortgekomen uit de kinetische gastheorie. In 1660 publiceerde Boyle kwantitatieve meetresultaten over de druk van gassen, die resulteerden in de wet van Boyle. De eerste theoretische afleiding van deze wet werd gegeven door Bernoulli in 1738. Hij ging daarbij uit van de fundamentele hypothese van de kinetische gastheorie volgens welke het gas wordt verondersteld te bestaan uit deeltjes die een snelle chaotische beweging uitvoeren. De beweging van deze deeltjes werd beschreven met behulp van de in 1687 verschenen bewegingsleer van Newton. In de 19e eeuw, in het bijzonder in de periode 1860–1870, werd de wiskundige structuur van de kinetische gastheorie uitgebouwd door Clausius, Maxwell en vooral door Boltzmann. Deze laatste legde in 1872 eveneens de grondslag voor de kinetische theorie van transportverschijnselen in gassen door formulering van de beroemde Boltzmann-vergelijking. Omstreeks de eeuwwisseling breidde Gibbs de grondslagen van de theorie aanmerkelijk uit door de introductie van het zgn. ensemble formalisme. Van hem is ook de benaming “statistische mechanica” afkomstig (1902). In de twintiger jaren van deze eeuw waren bekende fysici als Bose, Einstein, Fermi en Dirac verantwoordelijk voor de ontwikkeling van de quantumstatistische fysica. Sindsdien zijn belangrijke vorderingen gemaakt op verschillende terreinen van de statistische fysica: eigenschappen van gecomprimeerde gassen en vloeistoffen, gedrag van quantumvloeistoffen bij lage temperaturen, theorie van fase-overgangen en kritieke verschijnselen, enzovoorts. Bekende onderzoekers uit deze periode zijn onder meer Bogoliubov, Ehrenfest, Fowler, Kirkwood, Kubo, Landau, Mayer, Onsager, Uhlenbeck, Wilson.

Voordat we nu de statistische mechanica gaan bespreken, geven we eerst in de volgende paragrafen een korte samenvatting van enkele theorieën die we in het vervolg nodig zullen hebben, namelijk van de thermodynamica, de klassieke mechanica en de quantummechanica.

De thermodynamica is een macroscopische beschrijving, die relaties geeft tussen thermodynamische grootheden welke geldig zijn voor ieder willekeurig veel-deeltjessysteem in evenwicht. De thermodynamica geeft geen methode om de grootheden zelf ook expliciet te berekenen voor een gegeven stof. Een dergelijke berekening is pas mogelijk als men de microscopische structuur van de materie als uitgangspunt neemt. Dan ontstaat de mogelijkheid om de thermodynamische grootheden zowel te begrijpen als te berekenen op basis van de wisselwerking tussen de samenstellende deeltjes. Ter beschrijving van deze wisselwerking zullen we gebruik maken van de klassieke mechanica of de quantummechanica.

1.2 Overzicht van de thermodynamica

De evenwichtstoestand van een veel-deeltjessysteem wordt beschreven door een aantal macroscopische parameters, zoals de temperatuur, de druk of het volume. De aldus vastgelegde toestand kan veranderen door het systeem van buiten te beïnvloeden, bv. door arbeid op het systeem te verrichten of door warmte toe te voeren. Bij een langzaam verlopend omkeerbaar (reversibel) proces voldoen de aldus veroorzaakte wijzigingen in het systeem aan de twee hoofdwetten van de thermodynamica. De

eerste hoofdwet is in feite het behoud van energie, terwijl de tweede hoofdwet equivalent is met de uitspraak dat er een zogenaamde entropie van het systeem is te definiëren. Naast deze twee hoofdwetten kent de thermodynamica een derde hoofdwet, volgens welke de laagste temperatuur nooit bereikt kan worden.

De *eerste hoofdwet* doet een uitspraak over de aan een systeem tijdens een proces toegevoegde energie. Deze energie kan worden toegevoegd in de vorm van arbeid (ΔW) en warmte (ΔQ). Volgens de eerste hoofdwet is nu de som $\Delta W + \Delta Q$ alleen afhankelijk van de begintoestand (1) en de eindtoestand (2) van het systeem en niet van de gekozen weg. In het bijzonder is voor een kringproces waar begin- en eindtoestand dezelfde zijn de som $\Delta W + \Delta Q$ gelijk aan 0. Hieruit volgt dat er een functie is te definiëren, de *inwendige energie* E , die volledig is bepaald zodra de toestand van het systeem is vastgelegd en wel zodanig dat $\Delta E = E_2 - E_1 = \Delta W + \Delta Q$. De inwendige energie is een voorbeeld van een zgn. *toestandsgrootheid*, d.w.z. een grootheid die éénduidig is bepaald door de toestand van het systeem. Andere voorbeelden van toestandsgrootheden voor het geval van een enkelvoudige (dus uit slechts één type molecuul opgebouwde) vloeistof of gas zijn de druk p , de temperatuur T , het volume V of het aantal deeltjes N . Voor dit type systeem is specificatie van drie van deze grootheden voldoende om de toestand vast te leggen.

Voor een proces waarin de begin- en eindtoestand dicht bij elkaar liggen schrijft men voor de verandering van de inwendige energie:

$$\delta E = \delta W + \delta Q \quad . \quad (1.2.1)$$

Het symbool δX wordt gebruikt om een kleine eindige verandering in een grootheid X aan te duiden.

Volgens de *tweede hoofdwet* is bij een reversibel proces nog een andere uitspraak te doen over de toegevoegde warmte. Als men het proces opdeelt in kleine stapjes, genummerd met de index i , dan is de grootheid $\sum_i (\delta Q/T)_i$ onafhankelijk van de gekozen weg. Er is dus een nieuwe toestandsgrootheid, de *entropie* S , te definiëren, zodanig dat $\Delta S = S_2 - S_1 = \sum_i (\delta Q/T)_i$. Als begin- en eindtoestand dicht bij elkaar liggen, dan blijft uit de som over i maar één term over, zodat er komt:

$$\delta S = \frac{\delta Q}{T} \quad . \quad (1.2.2)$$

De op het systeem verrichte arbeid δW kan uit verschillende bijdragen bestaan. Als het systeem een volumeverandering δV ondergaat, dan bevat δW een bijdrage $-p\delta V$. Als bovendien een aantal deeltjes δN aan het systeem wordt toegevoegd, dan is hiervoor een arbeid $\mu\delta N$ nodig. Hier is μ de *thermodynamische* of *chemische potentiaal*, die geïnterpreteerd kan worden als de benodigde arbeid om één deeltje aan de beschouwde stof toe te voegen. Als beide soorten arbeid worden verricht dan is dus

$$\delta W = -p\delta V + \mu\delta N \quad . \quad (1.2.3)$$

De arbeid is nu, net als de warmte, uitgedrukt in de verandering van toestandsgrootheden (hier V en N). Door invullen van (1.2.2) en (1.2.3) in (1.2.1) ontstaat een relatie tussen de verandering van E , S , V en N . Omdat dit allemaal toestandsgrootheden zijn, is deze relatie ook te schrijven als differentiaalrelatie:

$$\boxed{dE = T dS - p dV + \mu dN} \quad . \quad (1.2.4)$$

Dit heet de *relatie van Gibbs*. Volgens deze relatie wordt E bepaald door S , V en N , dus $E = E(S, V, N)$. Blijkbaar zijn S , V en N onafhankelijke variabelen en is E een functie van deze variabelen. Wegens dit functionele verband kan men de differentiaal dE schrijven als een lineaire combinatie van de differentialen dS , dV en dN , met coëfficiënten die worden gegeven door partiële differentiaalquotiënten:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} dN \quad . \quad (1.2.5)$$

Vergelijken van (1.2.4) en (1.2.5) geeft nu:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} = T \quad , \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} = -p \quad , \quad \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} = \mu \quad . \quad (1.2.6)$$

Uit deze relaties volgt dat de partiële afgeleiden van E naar S , V en N ook allemaal een eenvoudige fysische betekenis hebben.

In plaats van E kunnen we ook S als de centrale functie kiezen. Door oplossen van $E = E(S, V, N)$ naar S ontstaat $S = S(E, V, N)$. Door de Gibbs-relatie iets te herschrijven volgt dan direct:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} \quad , \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = \frac{p}{T} \quad , \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T} \quad . \quad (1.2.7)$$

Opnieuw zijn de partiële afgeleiden thermodynamische grootheden.

Naast E en S kunnen andere functies worden ingevoerd, zoals de *vrije energie* $F = E - TS$, de *vrije enthalpie* (of *Gibbs-functie*) $G = E - TS + pV$, de *enthalpie* $H = E + pV$. De differentiaalrelaties voor deze functies volgen direct uit de Gibbs-relatie (1.2.4). Men vindt bv.:

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN \quad , \quad (1.2.8)$$

$$dG = -S dT + V dp + \mu dN \quad , \quad (1.2.9)$$

zodat F als functie van T , V en N , en G als functie van T , p en N eenvoudige partiële afgeleiden hebben.

Een wat overzichtelijker formulering van de hierboven vermelde thermodynamische betrekkingen wordt verkregen door gebruik te maken van de specifieke afhankelijkheid van het deeltjesaantal N . Thermodynamische variabelen zoals E , S en V worden *extensief* genoemd, omdat zij evenredig toenemen met het aantal deeltjes in het systeem. Nauwkeuriger gezegd, extensieve grootheden zijn additief, d.w.z. als het systeem bestaat uit een aantal deelsystemen dan is de waarde van een extensieve grootheid voor het totale systeem gelijk aan de som van de waarden voor de deelsystemen. Daarentegen blijven de grootheden T , p en μ constant bij vergroting van het systeem. Men noemt zulke grootheden *intensief*.

Voor de entropie wordt de additiviteitseigenschap wiskundig weergegeven door de vergelijking

$$S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(E, V, N) \quad , \quad (1.2.10)$$

voor willekeurige $\lambda > 0$. De entropie is dus een homogene functie van de eerste graad in de variabelen E , V en N . Door differentiatie naar λ volgt uit (1.2.10):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial(\lambda E)}\right)_{\lambda V, \lambda N} E + \left(\frac{\partial S}{\partial(\lambda V)}\right)_{\lambda E, \lambda N} V + \left(\frac{\partial S}{\partial(\lambda N)}\right)_{\lambda E, \lambda V} N = S \quad . \quad (1.2.11)$$

We stellen $\lambda = 1$ en maken gebruik van de formules (1.2.7). Dit levert de betrekking

$$\boxed{TS = E + pV - \mu N} \quad , \quad (1.2.12)$$

die de *relatie van Euler* wordt genoemd. Uit deze relatie volgt dat geldt $G = \mu N$.

We kunnen nu de Euler-relatie (1.2.12) gebruiken om de Gibbs-relatie (1.2.4) te herschrijven voor grootheden die per deeltje zijn gedefinieerd. Als we de energie per deeltje $e = E/N$, de entropie per deeltje $s = S/N$ en het volume per deeltje $v = V/N$ invoeren, dan vinden we uit (1.2.4):

$$d(eN) = T d(sN) - p d(vN) + \mu dN \quad . \quad (1.2.13)$$

(Let op dat de cursieve letter e niet wordt verward met de basis van de natuurlijke logaritme, die we als een romeinse letter e zullen noteren.) Na uitwerken van de differentiaal door te schrijven $d(AB) = AdB + BdA$ voor willekeurige A en B , en gebruiken van (1.2.12) in de vorm:

$$\mu = e + pv - Ts \quad , \quad (1.2.14)$$

ontstaat hieruit:

$$\boxed{de = T ds - p dv} \quad . \quad (1.2.15)$$

Door op grootheden per deeltje over te gaan is uit de Gibbs-relatie de differentiaal van het deeltjesaantal geëlimineerd. Ook de andere karakteristieke functies kunnen per deeltje worden gedefinieerd. De vrije energie per deeltje $f = e - Ts$ voldoet aan de differentiaalrelatie:

$$df = -s dT - p dv \quad . \quad (1.2.16)$$

De vrije enthalpie per deeltje $g = G/N$ is volgens (1.2.12) gelijk aan de thermodynamische potentiaal μ . De differentiaalrelatie daarvoor volgt direkt door differentiatie van (1.2.14) en gebruiken van (1.2.15), of (sneller) uit (1.2.16) met $\mu = f + pv$:

$$\boxed{d\mu = -s dT + v dp} \quad . \quad (1.2.17)$$

Uit deze zogenaamde *Gibbs-Duhem-relatie* blijkt dat μ kan worden opgevat als functie van T en p , of ook p als functie van μ en T . Het is duidelijk dat uit (1.2.15) – (1.2.17) direkt een aantal uitdrukkingen voor partiële differentiaalquotienten volgen. Zo vindt men bv. uit (1.2.16) en (1.2.17):

$$s = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v \quad , \quad p = -\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T \quad , \quad (1.2.18)$$

$$\frac{s}{v} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\mu \quad , \quad \frac{1}{v} = \left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_T \quad . \quad (1.2.19)$$

Op hun beurt kunnen deze relaties worden gebruikt om de zogenaamde *Maxwell-relaties* af te leiden, die volgen uit het feit dat een gemengde tweede partiële afgeleide onafhankelijk is van de volgorde waarin de differentiaties worden uitgevoerd. Men vindt bij voorbeeld:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = -\frac{\partial^2 f}{\partial T \partial v} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v . \quad (1.2.20)$$

1.3 Het Hamilton-formalisme van de klassieke mechanica

In de klassieke mechanica wordt de beweging van een deeltje zonder inwendige structuur (een puntdeeltje) bepaald door de *vergelijking van Newton*. Voor een deeltje met massa m luidt deze vergelijking:

$$\boxed{\mathbf{F} = m\mathbf{a}} , \quad (1.3.1)$$

met \mathbf{F} de kracht werkend op het deeltje en \mathbf{a} de versnelling van het deeltje. De laatste is de tijdafgeleide van de snelheid \mathbf{v} , die zelf weer de tijdafgeleide van de positievector \mathbf{r} is:

$$\mathbf{a} = \dot{\mathbf{v}} = \ddot{\mathbf{r}} , \quad (1.3.2)$$

waar we tijdafgeleiden door een punt hebben aangegeven.

In veel problemen van de fysica is de kracht op een deeltje te schrijven als minus de gradiënt van een potentiaal Φ , die alleen van de positie \mathbf{r} afhangt:

$$\mathbf{F} = -\nabla\Phi(\mathbf{r}) , \quad (1.3.3)$$

met ∇ de gradiënt-operator. Men noemt het krachtenveld dan *conservatief*. Uit de bewegingsvergelijking (1.3.1) volgt in dit geval:

$$m\mathbf{v} \cdot \dot{\mathbf{v}} + \mathbf{v} \cdot \nabla\Phi(\mathbf{r}) = 0 , \quad (1.3.4)$$

of na invoeren van de *kinetische* energie $T = \frac{1}{2}mv^2$:

$$\frac{dT}{dt} + \mathbf{v} \cdot \nabla\Phi(\mathbf{r}) = 0 . \quad (1.3.5)$$

Nu verandert de potentiaal $\Phi(\mathbf{r})$ ter plekke van het deeltje doordat de positievector \mathbf{r} in de loop van de tijd verandert. Met de kettingregel ziet men in dat geldt:

$$\frac{d\Phi}{dt} = \mathbf{v} \cdot \nabla\Phi(\mathbf{r}) , \quad (1.3.6)$$

zodat (1.3.5) is te schrijven als een behoudswet:

$$\frac{d}{dt}(T + \Phi) = 0 . \quad (1.3.7)$$

Dit is de bekende behoudswet van energie volgens welke de energie van het deeltje behouden is:

$$E = T + \Phi = \text{constant} . \quad (1.3.8)$$

De potentiaal Φ ter plekke van het deeltje heet ook wel de *potentiële* energie van het deeltje.

De bewegingsvergelijking van Newton voor een conservatief systeem kan in een andere vorm worden gebracht door de *Hamiltoniaan* in te voeren. Daartoe wordt eerst de impulsvector $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ geïntroduceerd. Met behulp daarvan kan de kinetische energie T worden herschreven als $p^2/(2m)$. De Hamiltoniaan H volgt dan door de totale energie E te schrijven als een functie van \mathbf{p} en \mathbf{r} :

$$H = \frac{p^2}{2m} + \Phi(\mathbf{r}) \quad . \quad (1.3.9)$$

De bewegingsvergelijkingen kunnen nu worden geschreven in de symmetrische vorm:

$$\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} = \dot{\mathbf{r}} \quad , \quad \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}} = -\dot{\mathbf{p}} \quad . \quad (1.3.10)$$

Dit zijn de bekende *vergelijkingen van Hamilton*. De eerste vergelijking reduceert na uitvoeren van de differentiatie in feite tot de definitie van de impuls, terwijl de tweede na invullen van de uitdrukking voor de impuls juist de bewegingsvergelijking van Newton oplevert. De Hamilton-vergelijkingen zijn twee eerste-orde differentiaalvergelijkingen. Door integratie van deze vergelijkingen volgen de positie en impuls als functie van de tijd, indien als begincondities deze grootheden op één tijdstip (bv. $t = 0$) zijn gegeven. Wanneer dus de begintoestand van het systeem, bepaald door (\mathbf{r}, \mathbf{p}) op $t = 0$, bekend is, dan leggen de Hamilton-vergelijkingen de evolutie van het systeem in de loop van de tijd geheel vast.

Het is niet moeilijk de boven gegeven vergelijkingen van Newton en Hamilton te generaliseren tot een (conservatief) systeem van een aantal (bv. N) deeltjes. De potentiaal Φ hangt nu af van de positievectoren \mathbf{r}_i (met $i = 1, \dots, N$) van alle deeltjes. Ook de kinetische energie is een som van termen, voor elk deeltje één. De Hamiltoniaan, die nu afhangt van N positievectoren en N impulsen, luidt:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad . \quad (1.3.11)$$

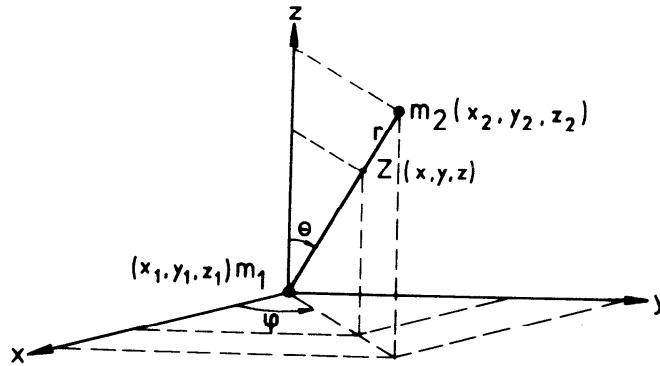
De Hamilton-vergelijkingen zijn in dit geval:

$$\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} = \dot{\mathbf{r}}_i \quad , \quad \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} = -\dot{\mathbf{p}}_i \quad , \quad (1.3.12)$$

met $i = 1, \dots, N$. Opnieuw volgt na vastleggen van de begintoestand, die is bepaald door $\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i$ voor alle i op $t = 0$, de evolutie van het systeem voor latere tijden.

Tenslotte merken we op dat de Hamilton-vergelijkingen een algemenere geldigheid hebben dan de Newton-vergelijkingen, daar ze blijven gelden indien andere niet-cartesische *gegeneraliseerde* coördinaten worden ingevoerd. Als we een systeem van N deeltjes karakteriseren door $3N$ gegeneraliseerde coördinaten q_j (met $j = 1, \dots, 3N$) en we voeren tevens de bijbehorende gegeneraliseerde impulsen p_j (met $j = 1, \dots, 3N$) in, dan blijven de Hamilton-vergelijkingen dezelfde vorm houden als in (1.3.10), nl.:

$$\frac{\partial H}{\partial p_j} = \dot{q}_j \quad , \quad \frac{\partial H}{\partial q_j} = -\dot{p}_j \quad , \quad (1.3.13)$$



Figuur 1.1: Gegeneraliseerde coördinaten voor een twee-atomig molecuul.

voor $j = 1, \dots, 3N$. Een voorbeeld van een systeem dat goed kan worden beschreven door dergelijke gegeneraliseerde coördinaten en impulsen is een twee-atomig molecuul, zoals H_2 , N_2 of HCl . De atomen kunnen worden voorgesteld door twee puntmassa's m_1 en m_2 die aan elkaar gebonden zijn door de chemische binding. Als gegeneraliseerde coördinaten kan men kiezen: de drie cartesische coördinaten x, y, z van het massamiddelpunt, de afstand r tussen de twee puntmassa's en de twee hoeken θ en ϕ die de oriëntatie van de verbindinglijn tussen de twee massa's ten opzichte van een vast cartesisch assenkruis bepalen (zie figuur 1.1). De Hamiltoniaan voor zo'n twee-atomig molecuul wordt dan:

$$H = \frac{1}{2M}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2\mu}p_r^2 + \frac{1}{2\mu r^2} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta} p_\phi^2 \right) + \Phi(r) \quad , \quad (1.3.14)$$

met de totale massa $M = m_1 + m_2$ en de gereduceerde massa $\mu = m_1 m_2 / M$. De gegeneraliseerde impulsen behorend bij de gegeneraliseerde coördinaten x, y, z, r, θ en ϕ zijn genoteerd als $p_x, p_y, p_z, p_r, p_\theta$ en p_ϕ . De laatste term in (1.3.14) is de potentiaal ten gevolge van de chemische binding tussen de twee atomen. Deze hangt alleen af van de afstand r tussen de atomen.

1.4 Enkele begrippen uit de quantummechanica

In de quantummechanica wordt een systeem bestaande uit één puntdeeltje beschreven door een complexe golffunctie $\psi(\mathbf{r}, t)$, die afhangt van de plaatsvector \mathbf{r} en van de tijd t . Een systeem van N deeltjes wordt evenzo beschreven door een golffunctie

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) \quad , \quad (1.4.1)$$

die afhangt van N plaatsvectoren en van de tijd. We moeten daarbij onderscheid maken tussen systemen van *bosonen* en *fermionen*. Zoals bekend zijn bosonen deeltjes met heeltallige spin (dus $0, 1, \dots$), terwijl fermionen een half-tallige spin (dus $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$) hebben. De golffuncties van systemen van bosonen en fermionen hebben

een verschillend gedrag bij permutatie van hun argumenten. Voor een systeem van identieke bosonen is de golffunctie volledig symmetrisch in elk van de plaatsvectoren, zodat dan bijvoorbeeld bij verwisseling van de eerste en de tweede plaatsvector geldt:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) \quad . \quad (1.4.2)$$

Als de deeltjes identieke fermionen zijn dan is de golffunctie volledig antisymmetrisch. Bij elke verwisseling van plaatsvectoren slaat de golffunctie van teken om. Er geldt dan dus bijvoorbeeld:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = -\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) \quad . \quad (1.4.3)$$

Als gevolg van de symmetrie-eigenschappen van de golffuncties van systemen van identieke deeltjes kunnen deze golffuncties ontwikkeld worden naar volledig gesymmetriseerde of volledig geantisymmetriseerde producten van één-deeltjesgolffuncties, voor respectievelijk bosonen en fermionen. Zulke volledig ge(anti)symmetriseerde producten hebben de vorm:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_P (\pm 1)^P \phi_{i_1}(\mathbf{r}_1) \phi_{i_2}(\mathbf{r}_2) \cdots \phi_{i_N}(\mathbf{r}_N) \quad . \quad (1.4.4)$$

Hierbij is P een permutatie van de indices $1, \dots, N$, zodanig dat 1 overgaat in i_1 , 2 in i_2 en N in i_N . Tenslotte staat $(\pm 1)^P$ voor het teken (even of oneven) van de permutatie. Duidelijk is aan deze uitdrukking te zien dat voor fermionen alle één-deeltjesgolffuncties verschillend moeten zijn. Immers, als twee van die functies gelijk zijn, dan vallen de producten in de som twee aan twee tegen elkaar weg, en het resultaat is 0. Men drukt dit wel uit door te spreken over het *uitsluitingsprincipe van Pauli* of het *Pauli-verbod*.

De golffunctie van een systeem dient te voldoen aan een zogenaamde *normeringsconditie*. Voor een systeem van N deeltjes luidt deze conditie:

$$\int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N |\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t)|^2 = 1 \quad . \quad (1.4.5)$$

Dit hangt samen met de interpretatie van de integrand als de kans om tegelijkertijd deeltjes op de plaatsen $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ aan te treffen.

Vaak maakt men gebruik van het *inproduct* van golffuncties, dat is gedefinieerd als:

$$\langle \psi, \phi \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) \phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) \quad , \quad (1.4.6)$$

waar de asterisk de complex geconjugeerde aangeeft. In deze notatie kan men de normeringsconditie schrijven als:

$$\langle \psi, \psi \rangle = 1 \quad . \quad (1.4.7)$$

Een fysische grootheid A (een *observabele*) correspondeert met een operator \hat{A} die kan werken op een golffunctie. (We zullen operatoren in het vervolg aangeven door een dakje boven het symbool.) Operatoren kunnen worden gekarakteriseerd door hun *matrix-elementen*. Het matrix-element van \hat{A} tussen de toestanden ψ en ϕ is gedefinieerd als:

$$\langle \psi, \hat{A}\phi \rangle \quad . \quad (1.4.8)$$

De operatoren die met observabelen corresponderen zijn altijd *hermitisch*:

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger \quad . \quad (1.4.9)$$

De hier optredende hermitisch geconjugeerde van een operator is gedefinieerd door de relatie:

$$\langle \psi, \hat{A}\phi \rangle = \langle \phi, \hat{A}^\dagger \psi \rangle^* \quad , \quad (1.4.10)$$

die moet gelden voor willekeurige toestanden ψ en ϕ .

De bij een klassieke grootheid $A(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ behorende operator volgt door de impulsen \mathbf{p}_i te vervangen door de operatoren $(\hbar/i)\partial/\partial\mathbf{r}_i = (\hbar/i)\nabla_i$. Men vindt bijvoorbeeld voor de Hamilton-operator corresponderend met (1.3.11):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i + \Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad . \quad (1.4.11)$$

De bij meting van de grootheid A gevonden waarden zijn de *eigenwaarden* van de operator \hat{A} . Deze voldoen aan de vergelijking:

$$\hat{A}\phi_a = a\phi_a \quad , \quad (1.4.12)$$

waar ϕ_a de *eigenfunctie* behorend bij de eigenwaarde a is. De eigenfuncties behorend bij verschillende waarden a_1 en a_2 van een hermitische operator \hat{A} zijn altijd orthogonaal, dus $\langle \phi_{a_1}, \phi_{a_2} \rangle = 0$. De *verwachtingswaarde* $\langle A \rangle$ van een observabele A is het gemiddelde van de bij verschillende metingen aan het systeem gevonden waarden. Men vindt voor dit gemiddelde:

$$\langle A \rangle = \langle \psi, \hat{A}\psi \rangle \quad , \quad (1.4.13)$$

waar ψ de golffunctie van het systeem is.

De golffuncties ψ van een N -deeltjessysteem spannen een *Hilbert-ruimte* \mathcal{H} op. In deze abstracte ruimte wordt een toestand van het systeem gekarakteriseerd door een genormeerde *toestandsvector* $\psi \in \mathcal{H}$. In \mathcal{H} kunnen we een *orthonormale basis* van toestandsvectoren $\{e_n\}$ kiezen. Dan is elke toestandsvector ψ te ontwikkelen naar deze basis:

$$\psi = \sum_n c_n e_n \quad , \quad (1.4.14)$$

met eenduidig bepaalde ontwikkelingscoëfficiënten c_n :

$$c_n = \langle e_n, \psi \rangle \quad . \quad (1.4.15)$$

Een observabele correspondeert met een lineaire hermitische operator \hat{A} in \mathcal{H} . Deze voegt aan elke toestandsvector ψ een beeld $\hat{A}\psi$ toe.

Vaak gebruikt men de door Dirac bedachte *bra- en ket-notatie*. Een toestandsvector ψ uit \mathcal{H} wordt dan voorgesteld door een zogenaamde *ket-vector*

$$|\psi\rangle \quad . \quad (1.4.16)$$

Voorts definiëren we de *bra-vector*

$$\langle \phi| \quad (1.4.17)$$

als de lineaire functionaal die aan elke ket-vector $|\psi\rangle$ het getal $\langle\phi, \psi\rangle$ toevoegt. Het inproduct $\langle\phi, \psi\rangle$ noteert men in dit verband meestal als

$$\langle\phi|\psi\rangle \quad . \quad (1.4.18)$$

De normeringsconditie voor de toestandsvector $|\psi\rangle$ krijgt dan de vorm $\langle\psi|\psi\rangle=1$. Het matrix-element van de operator \hat{A} tussen de toestanden ψ en ϕ wordt evenzo genoteerd als:

$$\langle\psi|\hat{A}\phi\rangle=\langle\psi|\hat{A}|\phi\rangle \quad . \quad (1.4.19)$$

Voorts wordt de eigenwaardevergelijking (1.4.12) in de nieuwe notatie:

$$\hat{A}|a\rangle=a|a\rangle \quad , \quad (1.4.20)$$

met $|a\rangle$ een eigentoestandsvector met de eigenwaarde a .

De kracht van de bra- en ket-notatie wordt duidelijk als we bijvoorbeeld kijken naar de uitdrukking:

$$|\psi\rangle(\langle\phi|\chi\rangle) \quad . \quad (1.4.21)$$

Dit is een ket-vector vermenigvuldigd met een inproduct van een bra-vector en een ket-vector. We kunnen nu een operator $\hat{\Omega}$ definiëren zodanig dat bij inwerking op $|\chi\rangle$ juist het in (1.4.21) gegeven veelvoud van $|\psi\rangle$ ontstaat, dus zodanig dat:

$$\hat{\Omega}|\chi\rangle=|\psi\rangle(\langle\phi|\chi\rangle) \quad . \quad (1.4.22)$$

Op grond van deze gelijkheid zullen we $\hat{\Omega}$ noteren als $|\psi\rangle\langle\phi|$, zodat (1.4.22) wordt:

$$(|\psi\rangle\langle\phi|)|\chi\rangle=|\psi\rangle(\langle\phi|\chi\rangle) \quad . \quad (1.4.23)$$

Het is duidelijk dat de haakjes nu overbodig zijn geworden. De hier ingevoerde operator $|\psi\rangle\langle\phi|$ projecteert een willekeurige ket-vector $|\chi\rangle$ op de ket-vector $|\psi\rangle$, met een coëfficiënt die van $|\chi\rangle$ en tevens van de bra-vector $\langle\phi|$ afhangt. Een speciaal voorbeeld ontstaat als $\phi = \psi$. De dan ontstaande operator $|\psi\rangle\langle\psi|$ is een echte *projectie-operator* in de wiskundige zin, omdat deze operator *idempotent* is, d.w.z.:

$$(|\psi\rangle\langle\psi|)^2=|\psi\rangle\langle\psi| \quad . \quad (1.4.24)$$

Met de zojuist ingevoerde projectie-operatoren kan men de ontwikkeling (1.4.14) van een willekeurige ket-vector $|\psi\rangle$ naar een orthonormale basis schrijven als:

$$|\psi\rangle=\sum_n\langle e_n|\psi\rangle|e_n\rangle=\left(\sum_n|e_n\rangle\langle e_n|\right)|\psi\rangle \quad . \quad (1.4.25)$$

Blijkbaar kan de volledigheid van de orthonormale basis worden uitgedrukt door de relatie:

$$\sum_n|e_n\rangle\langle e_n|=\hat{1} \quad , \quad (1.4.26)$$

waar in het rechterlid de eenheidsoperator in \mathcal{H} geschreven. Evenzo kan men een willekeurige hermitische operator \hat{A} ontwikkelen naar de complete orthonormale set van zijn eigentoestanden $|a_n\rangle$:

$$\hat{A}=\sum_n a_n|a_n\rangle\langle a_n| \quad , \quad (1.4.27)$$

waar a_n de bij $|a_n\rangle$ behorende eigenwaarde is.

Tot slot maken we nog een opmerking over de toestandsvectoren van systemen van identieke deeltjes. Zoals we hierboven reeds zagen, kunnen de golffuncties van deze systemen worden ontwikkeld naar een basis van volledig ge(anti)symmetriseerde producten van één-deeltjesgolffuncties. Bij de vertaling van deze eigenschap naar toestandsvectoren in de Hilbert-ruimte is het gewenst een verkorte notatie te gebruiken voor de toestandsvectoren die corresponderen met deze basis. Dat kan gebeuren door op te merken dat elk volledig ge(anti)symmetriseerd product van één-deeltjesgolffuncties volledig is bepaald door aan te geven hoe vaak een bepaalde één-deeltjesgolffunctie in het product voorkomt. Voor bosonen kunnen deze aantallen (die de *bezettingsgetallen* worden genoemd) alle niet-negatieve gehele waarden aannemen, voor fermionen zijn de bezettingsgetallen gelijk aan 0 of 1. Door voor elke één-deeltjestoestand met index j het bijbehorende bezettingsgetal N_j aan te geven is de N -deeltjestoestand geheel bepaald. We noteren deze toestand daarom in het vervolg als $|\{N_j\}\rangle$.

De hier ingevoerde notaties zullen worden gebruikt bij de formulering van de quantumstatistische fysica in hoofdstuk 6.

Vraagstukken

V.1.1 Afleiding van de Euler-relatie

Leid de Euler-relatie af volgens de in paragraaf 1.2 aangegeven methode, maar nu uitgaande van de additiviteitseigenschap:

$$E(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda E(S, V, N) \quad . \quad (\text{V.1.1.1})$$

V.1.2 Afleiding van de differentiaalrelatie voor de vrije energie

Bewijs (1.2.16) door uit te gaan van (1.2.8) en een redenering analoog aan (1.2.13)–(1.2.15) te volgen.

V.1.3 Soortelijke warmten

De *soortelijke warmte* c is de hoeveelheid warmte die nodig is om de temperatuur van het systeem te verhogen. Het is hierbij nodig om aan te geven welke variabelen constant gehouden worden. Veel gebruikt worden de soortelijke warmten (per deeltje) bij constant volume en bij constante druk:

$$c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \quad , \quad (\text{V.1.3.1})$$

$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \quad . \quad (\text{V.1.3.2})$$

We zullen hieronder de Gibbs-relatie gaan herschrijven in termen van de soortelijke warmten.

a) Bewijs voor de energie $e = f + Ts$ de vergelijking van Von Helmholtz:

$$\left(\frac{\partial e}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \quad . \quad (\text{V.1.3.3})$$

Maak hierbij gebruik van de differentiaalrelatie voor de vrije energie per deeltje:

$$df = -sdT - pdv \quad , \quad (\text{V.1.3.4})$$

waaruit uitdrukkingen voor $(\partial f/\partial v)_T$ en $(\partial s/\partial v)_T$ kunnen worden afgeleid. Bewijs ook, met behulp van de relatie $e = \mu - pv + Ts$:

$$\left(\frac{\partial e}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \quad . \quad (\text{V.1.3.5})$$

Maak hierbij gebruik van de differentiaalrelatie voor de thermodynamische potentiaal per deeltje:

$$d\mu = -sdT + vdp \quad . \quad (\text{V.1.3.6})$$

b) Schrijf de Gibbs-relatie, met de in a) gevonden uitdrukkingen, in de gedaantes:

$$Tds = \left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv \quad , \quad (\text{V.1.3.7})$$

$$Tds = \left[\left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] dT - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp \quad . \quad (\text{V.1.3.8})$$

Beschouw in het eerste geval T en v als variabelen, in het tweede geval T en p .

c) Laat zien, met behulp van (V.1.3.1)–(V.1.3.2), dat (V.1.3.7)–(V.1.3.8) zijn te herschrijven als

$$Tds = c_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv \quad , \quad (\text{V.1.3.9})$$

$$Tds = c_p dT - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp \quad . \quad (\text{V.1.3.10})$$

Hoe luidt c_v als afgeleide van e en c_p als afgeleide van $h = e + pv$?

V.1.4 Thermodynamische responsfuncties

In een experiment wordt vaak gemeten hoe een bepaalde toestandsgrootheid reageert op de verandering van één van de onafhankelijke toestandsvaariabelen. De grootheden die dit beschrijven noemt men responsfuncties. Een voorbeeld hiervan is de *isotherme compressibiliteit*:

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \quad . \quad (\text{V.1.4.1})$$

Deze beschrijft de volumeverandering als gevolg van een druktoename, bij constante T . Een ander voorbeeld is de *thermische uitzettingscoëfficiënt*:

$$\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad . \quad (\text{V.1.4.2})$$

Deze twee responsfuncties zijn door een relatie verbonden met de soortelijke warmten, zoals we zullen zien.

a) Laat zien dat geldt:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{\alpha_p}{\kappa_T} \quad . \quad (\text{V.1.4.3})$$

Maak hierbij gebruik van de relatie tussen $(\partial p/\partial T)_v$ en het product van $(\partial p/\partial v)_T$ en $(\partial v/\partial T)_p$ voor de partiële differentiaalquotienten van de variabelen p , v en T .

b) Bewijs de relatie

$$c_v = c_p - Tv \frac{\alpha_p^2}{\kappa_T} \quad . \quad (\text{V.1.4.4})$$

Hint: Uit (V.1.3.1) volgt $c_v = T(\partial s/\partial T)_v$. Bereken c_v uit (V.1.3.8). Een ander bewijs volgt door te beginnen met (V.1.3.2) en c_p te berekenen uit (V.1.3.7).

V.1.5 Eigenschappen van de entropie

Een functie $S(E, V, N)$ kan worden opgevat als de entropie van een zeker systeem, als ze aan de volgende eisen voldoet:

- S is differentieerbaar naar alle variabelen;
- S is een monotoon toenemende functie van E ;
- S is homogeen van de eerste graad in E, V, N ;
- uit $(\partial E/\partial S)_{V, N} = 0$ volgt $S = 0$ voor alle V, N .

a) Waarom is elk van de bovengenoemde eigenschappen noodzakelijk?

b) Controleer de vier eigenschappen voor elk van de onderstaande functies:

$$S = c \frac{V^3}{NE} \quad , \quad (\text{V.1.5.1})$$

$$S = cN \log \left(\frac{EV}{N} \right) \quad , \quad (\text{V.1.5.2})$$

$$S = c \left(N^2 V E^2 \right)^{1/5} \quad , \quad (\text{V.1.5.3})$$

met constante $c > 0$. Welke van de functies zou als entropie kunnen worden opgevat?

V.1.6 De Hamiltoniaan voor een twee-atomig molecuul

In dit vraagstuk wordt (1.3.14) afgeleid. Ga daartoe uit van de twee-deeltjes-Lagrangiaan $L(\mathbf{r}_1, \dot{\mathbf{r}}_1, \mathbf{r}_2, \dot{\mathbf{r}}_2, t)$, die is gegeven door:

$$L(\mathbf{r}_1, \dot{\mathbf{r}}_1, \mathbf{r}_2, \dot{\mathbf{r}}_2, t) = \frac{1}{2}m_1(\dot{\mathbf{r}}_1)^2 + \frac{1}{2}m_2(\dot{\mathbf{r}}_2)^2 - \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad . \quad (\text{V.1.6.1})$$

We nemen in het vervolg aan dat $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$, m.a.w. de potentiaal is sferisch symmetrisch. Er moet nu een coördinatentransformatie worden gemaakt. Deze coördinatentransformatie voeren we in twee stappen uit.

a) Stap 1: we gaan over op zwaartepunts- en verschilcoördinaten, resp. $\mathbf{R} = (m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2)/(m_1 + m_2)$ en $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. Gegeven deze coördinatentransformatie, laat zien dat:

$$L(\mathbf{R}, \dot{\mathbf{R}}, \mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}, t) = \frac{1}{2}M(\dot{\mathbf{R}})^2 + \frac{1}{2}\mu(\dot{\mathbf{r}})^2 - \Phi(|\mathbf{r}|) \quad , \quad (\text{V.1.6.2})$$

met $M = m_1 + m_2$ de totale massa en $\mu = m_1m_2/(m_1 + m_2)$ de gereduceerde massa.

b) Stap 2: We schrijven nu \mathbf{r} in bolcoördinaten, d.w.z. (r, θ, ϕ) . In het algemeen is het vrij veel en saai werk om deze transformatie uit te voeren. In dit geval echter is de transformatie eenvoudig in te zien aan de hand van een geometrisch argument. Gebruik dit simpele argument (dus niet veel rekenwerk) om aan te tonen dat geldt:

$$(\dot{\mathbf{r}})^2 = (\dot{r})^2 + r^2(\dot{\theta})^2 + r^2 \sin^2 \theta (\dot{\phi})^2 \quad . \quad (\text{V.1.6.3})$$

c) We hebben nu de Lagrangiaan in termen van $\mathbf{R} = (x, y, z)$ en (r, θ, ϕ) en de tijdafgeleiden daarvan. Bereken de bijbehorende gegeneraliseerde impulsen $p_x, p_y, p_z, p_r, p_\theta$ en p_ϕ . Deze zijn in het algemeen gedefinieerd als $p_i = \partial L / \partial \dot{q}_i$. De Hamiltoniaan volgt nu als:

$$H(\{p\}, \{q\}, t) = \sum_i p_i \dot{q}_i - L(\{q\}, \{\dot{q}\}, t) \quad . \quad (\text{V.1.6.4})$$

Laat zien dat nu (1.3.14) volgt.

V.1.7 Eigenwaardevergelijking voor een hermitische operator

Controleer dat de in het rechterlid van (1.4.27) gegeven uitdrukking voor een hermitische operator \hat{A} voldoet aan de eigenwaardevergelijking (1.4.20), voor elke eigen-toestand van \hat{A} .

Hoofdstuk 2

De Boltzmann-distributie

2.1 Distributiegetallen in de μ -ruimte

We beschouwen een *ideaal* gas van N *één-atomige* moleculen dat zich bevindt in een vat met vast volume V . Met een ideaal gas bedoelen we een systeem van moleculen waarvan de potentiële energie — die een gevolg is van de aantrekkende en afstotende krachten tussen de moleculen onderling — verwaarloosbaar klein is ten opzichte van hun kinetische energie. De totale energie van het systeem is dus gelijk aan de som van de kinetische energieën van alle moleculen. Omdat de moleculen één-atomig zijn, kunnen zij worden beschreven door 3 coördinaten $(x, y, z) = \mathbf{r}$ en 3 impulscomponenten $(p_x, p_y, p_z) = \mathbf{p}$. In de 6-dimensionale μ -ruimte, die is opgespannen door \mathbf{r} en \mathbf{p} , wordt de toestand van elk molecuul aangegeven door één punt. Een configuratie van het gehele systeem van N moleculen (een zgn. *microtoestand*) kan worden gekarakteriseerd door een wolk van N punten in de μ -ruimte. Elke wolk specificeert dus slechts één enkele microtoestand van het systeem. In de loop van de tijd beschrijft elk van de punten uit de wolk een door de mechanische bewegingsvergelijkingen bepaalde baan.

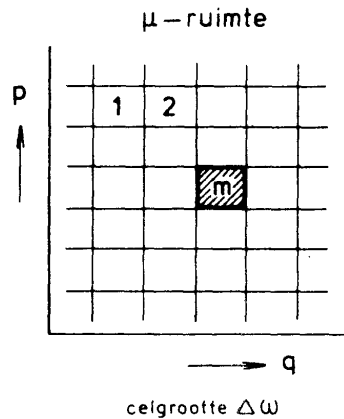
Hoewel de moleculen identiek zijn, zijn zij toch onderscheidbaar. In de klassieke mechanica kunnen immers de banen die alle deeltjes in de loop van de tijd beschrijven in principe door een waarnemer worden gevolgd. Configuraties van het systeem die slechts verschillen door een permutatie van moleculen lijken weliswaar erg op elkaar (zij hebben dezelfde totale energie, dezelfde totale impuls enz.), maar zij kunnen toch van elkaar worden onderscheiden: het zijn verschillende microtoestanden.

Ter beschrijving van de wolk van punten in de μ -ruimte voeren we zgn. *distributiegetallen* in. We delen daartoe de μ -ruimte op in cellen ter grootte:

$$\Delta\omega = \Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = \Delta\mathbf{r} \Delta\mathbf{p} \quad , \quad (2.1.1)$$

met $\Delta\mathbf{r} = \Delta x \Delta y \Delta z$ en analoog voor $\Delta\mathbf{p}$. De toestand van ieder molecuul zal in het vervolg slechts met een onnauwkeurigheid $\Delta\mathbf{r}$ in de positievector \mathbf{r} en $\Delta\mathbf{p}$ in de impulsvector \mathbf{p} kunnen worden gespecificeerd. We zullen geen onderscheid meer maken tussen vectoren (\mathbf{r}, \mathbf{p}) uit de μ -ruimte die binnen dezelfde cel zijn gelegen.

Zowel $\Delta\mathbf{r}$ als $\Delta\mathbf{p}$ moeten “klein” zijn. Nauwkeuriger gezegd: we kiezen $\Delta\mathbf{r}$ klein vergeleken met het macroscopische volume V van het vat en $\Delta\mathbf{p}$ klein ten opzichte



Figuur 2.1: Opdeling van de μ -ruimte in cellen.

van de derde macht van het gemiddelde van $|\mathbf{p}|$ over alle deeltjes. Anderzijds mag de celgrootte ook niet al te klein worden. In het vervolg willen we namelijk gebruiken dat de cellen elk veel punten bevatten, althans in het “midden” van de wolk.

We nummeren de cellen als $1, 2, \dots, m, \dots$. De distributiegetallen $N_1, N_2, \dots, N_m, \dots$ worden nu gedefinieerd als het aantal deeltjes dat zich in de cellen $1, 2, \dots, m, \dots$ bevindt. Het totaal aantal deeltjes volgt als de som van alle distributiegetallen:

$$\sum_m N_m = N \quad . \quad (2.1.2)$$

Het is duidelijk dat de distributiegetallen éénduidig worden bepaald door de microtoestand. Het omgekeerde is niet waar: verschillende microtoestanden kunnen dezelfde distributiegetallen opleveren. Immers, microtoestanden die slechts verschillen door een permutatie van de moleculen worden beschreven door dezelfde distributiegetallen.

Omdat de cellen klein zijn ligt de energie van een molecuul vast zodra bekend is in welke cel het corresponderende punt uit de wolk ligt. Met elke cel m kunnen we dus een energie ε_m associëren. De totale energie van het systeem is de som van de energieën van alle moleculen, zodat geldt:

$$\sum_m N_m \varepsilon_m = E \quad . \quad (2.1.3)$$

De gemiddelde energie per molecuul is nu

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{E}{N} = \frac{1}{N} \sum_m N_m \varepsilon_m \quad . \quad (2.1.4)$$

Algemeen kunnen we vragen naar het gemiddelde van een moleculaire grootheid $a(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ die wordt bepaald door de positie \mathbf{r} en de impuls \mathbf{p} van een molecuul. Dan ligt a voor elk molecuul vast zodra we de cel kennen waarin het punt ligt dat het molecuul representeert. Net als zojuist voor de energie is beschreven kunnen we dan

met elke cel m een waarde a_m verbinden. Het gemiddelde van a is dan

$$\langle a \rangle = \frac{1}{N} \sum_m N_m a_m \quad . \quad (2.1.5)$$

Kennis van de distributiegetallen is dus voldoende om de gemiddelden van alle moleculaire eigenschappen $a(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ te berekenen.

Omdat de punten uit de wolk in de loop van de tijd banen beschrijven hangen de distributiegetallen in het algemeen af van de tijd. Ook de gemiddelden $\langle a \rangle$ hangen dus af van de tijd. Voor een systeem in evenwicht is dit niet langer het geval: alle gemiddelden en dus ook de distributiegetallen zijn voor zo'n systeem tijds on afhankelijk. Hoewel de punten in de wolk die wordt beschreven door de distributiegetallen alle bewegen, zijn toch de aantallen punten in elke cel — en dus de distributiegetallen — in de tijd constant.

Het is van belang de distributiegetallen voor een ideaal gas van één-atomige moleculen in evenwicht te kennen, omdat daarmee alle evenwichtseigenschappen van het gas kunnen worden berekend. De bepaling van deze *evenwichts*distributiegetallen zal gebeuren met behulp van de door Boltzmann gegeven methode. We zullen daartoe allereerst gaan tellen hoeveel microtoestanden corresponderen met een gegeven collectie distributiegetallen.

2.2 Tellen van microtoestanden

Nu we de μ -ruimte in discrete cellen hebben opgedeeld en we de distributiegetallen hebben ingevoerd kunnen we eenvoudig bepalen hoeveel microtoestanden behoren bij een vaste verzameling distributiegetallen. Immers, aangezien de deeltjes onderscheidbaar zijn, levert elke permutatie van deeltjes tussen de cellen een nieuwe microtoestand op, terwijl de distributie toch dezelfde blijft. Daarentegen geeft een permutatie van deeltjes binnen een cel niets nieuws aangezien we juist hebben afgesproken dat we binnen een cel geen onderscheid willen maken tussen verschillende waarden van (\mathbf{r}, \mathbf{p}) .

Voor we de algemene uitdrukking voor het aantal $\Omega(N_1, N_2, \dots, N_m, \dots)$ van microtoestanden behorend bij een vaste verzameling distributiegetallen gaan bepalen, geven we eerst een voorbeeld. We beschouwen drie cellen (genummerd 1, 2, 3) en ook drie deeltjes (genummerd a, b, c). Om het aantal microtoestanden te bepalen dat behoort bij de distributie met de distributiegetallen $N_1 = 1$, $N_2 = 1$ en $N_3 = 1$ (zie figuur 2.2) maken we een lijst van alle mogelijke microtoestanden:

$$\begin{array}{l} a \quad b \quad c, \\ b \quad a \quad c, \\ c \quad a \quad b, \\ a \quad c \quad b, \\ b \quad c \quad a, \\ c \quad b \quad a. \end{array} \quad (2.2.1)$$

Bij deze distributie behoren dus blijkbaar 6 microtoestanden. Met andere woorden: het aantal $\Omega(1, 1, 1)$ is gelijk aan 6. Bij de distributie met de distributiegetallen

cel 1	cel 2	cel 3
$N_1=1$	$N_2=1$	$N_3=1$

Figuur 2.2: Drie cellen met distributiegetallen.

$N_1 = 2$, $N_2 = 1$ en $N_3 = 0$ daarentegen behoren slechts 3 microtoestanden, aangezien permutaties binnen cel 1 geen nieuwe microtoestand opleveren; blijkbaar is dus $\Omega(2, 1, 0) = 3$.

De hier gegeven voorbeelden van distributiegetallen zijn niet realistisch, omdat ze niet groot ten opzichte van 1 zijn en omdat het aantal distributiegetallen slechts drie is. Voor het vervolg is een algemene formule voor $\Omega(N_1, N_2, \dots, N_m, \dots)$ nodig. Deze leiden we als volgt af. Het totaal aantal permutaties van N deeltjes bedraagt $N!$. Dit is echter *niet* zonder meer gelijk aan het aantal verschillende microtoestanden, aangezien op deze wijze ook alle permutaties binnen één cel worden meegeteld. Als cel 1 N_1 deeltjes bevat, dan nemen we, door alle $N!$ permutaties uit te voeren, allerlei configuraties mee die slechts door een permutatie binnen cel 1 van elkaar verschillen en die dus allemaal met dezelfde microtoestand corresponderen. Het aantal microtoestanden is dan ook een factor $N_1!$ minder dan de eerst gevonden $N!$. Als we permutaties binnen alle cellen beschouwen dan zien we dat voor elke cel m een factor $N_m!$ in rekening moet worden gebracht. Het totaal aantal microtoestanden dat behoort bij een collectie distributiegetallen $N_1, N_2, \dots, N_m, \dots$ is dus:

$$\Omega(N_1, N_2, \dots, N_m, \dots) = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_m! \dots} = \frac{N!}{\prod_m N_m!} \quad . \quad (2.2.2)$$

Aangezien $N \simeq 10^{23}$ is, is de teller zeer zeer groot. Ook na deling door de noemer kan het resultaat voor het aantal microtoestanden Ω nog erg groot zijn. Ter berekening van Ω kan gebruik gemaakt worden van de *formule van Stirling* voor $\log N!$. Deze luidt:

$$\log N! = N \log N - N \quad . \quad (2.2.3)$$

Het bewijs van deze formule is eenvoudig te leveren door $\log N!$ bij benadering als een integraal te schrijven volgens:

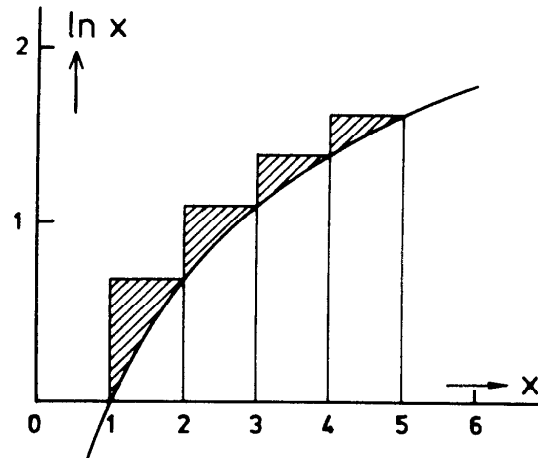
$$\log N! = \log N + \log(N-1) + \dots + \log 2 \simeq \int_1^N dx \log x \quad , \quad (2.2.4)$$

(zie figuur 2.3). De oppervlakken van de gearceerde driehoekjes worden hier verwaarloosd. De fout die hierdoor wordt gemaakt is gering als N zeer groot is. Met behulp van een partiële integratie wordt voor het rechterlid van (2.2.4) gevonden:

$$\int_1^N dx \log x = x \log x \Big|_1^N - \int_1^N dx = N \log N - N + 1 \quad . \quad (2.2.5)$$

Verwaarloos nu 1 ten opzichte van N dan ontstaat inderdaad:

$$\log N! = N \log N - N \quad . \quad (2.2.6)$$



Figuur 2.3: Afleiding van de Stirling-formule.

Als we van de formule van Stirling gebruik maken in (2.2.2) dan komt er:

$$\log \Omega(N_1, N_2, \dots, N_m, \dots) = N \log N - N - \sum_m N_m \log N_m + \sum_m N_m \quad (2.2.7)$$

We hebben nu een eenvoudige uitdrukking gevonden voor het aantal microtoestanden dat behoort bij een distributie met distributiegetallen $\{N_m\}$. Deze uitdrukking zal worden gebruikt om de evenwichtsdistibutie voor een ideaal gas te bepalen volgens de methode van Boltzmann.

2.3 Afleiding van de evenwichtsdistibutie

In de statistische mechanica van systemen in evenwicht postuleert men de geldigheid van het zogenaamde *principe van de gelijke a priori waarschijnlijkheid van alle microtoestanden*. Dit houdt in dat de kans om een systeem in een zekere microtoestand aan te treffen voor alle microtoestanden gelijk is. Met behulp van dit principe kan men nu ook de waarschijnlijkheid bepalen dat een ideaal gas kan worden beschreven door een zekere distributie met distributiegetallen $\{N_m\}$. Een maat voor die waarschijnlijkheid is immers het aantal microtoestanden dat behoort bij de gekozen distributie. Dit aantal is in de vorige paragraaf expliciet bepaald. Met behulp van de uitdrukking (2.2.7) kan men nu gaan onderzoeken welke distributie de grootste waarschijnlijkheid heeft (de *meest waarschijnlijke distributie* voor het gas). Daarbij dient natuurlijk te worden bedacht dat de distributiegetallen niet geheel willekeurig kunnen worden gekozen. Als het gas is opgesloten in een vat dan ligt het totaal aantal deeltjes N vast. Als het gas bovendien energetisch geïsoleerd is (doordat de wanden van het vat geen energie doorlaten), dan is ook de totale energie E constant. De distributiegetallen moeten dan voldoen aan de condities (2.1.2) en (2.1.3).

De meest waarschijnlijke distributie bij vast deeltjesaantal N en vaste energie E volgt door het maximum te bepalen van Ω of van $\log \Omega$ met de nevencon-

dities (2.1.2) en (2.1.3). Het maximum van de functie $\log \Omega(N_1, N_2, \dots, N_m, \dots)$ volgt op de gebruikelijke wijze uit (2.2.7) door te differentiëren naar de variabelen $N_1, N_2, \dots, N_m, \dots$ en het resultaat 0 te stellen:

$$\delta \log \Omega(N_1, N_2, \dots, N_m, \dots) = - \sum_m \delta N_m \log N_m = 0 \quad . \quad (2.3.1)$$

Hierbij moet worden opgemerkt dat de distributiegetallen gehele getallen zijn. Ook de variaties δN_m zijn dus geheel en zeker niet infinitesimaal. Het is dus niet geheel correct om de variatie van $\log \Omega$ uit δN_m af te leiden door differentiatie. De fout die we maken is echter voor het vervolg verwaarloosbaar.

Als de variaties δN_m onafhankelijk zouden zijn dan zou men uit (2.3.1) direkt kunnen concluderen dat alle coëfficiënten van δN_m in het rechterlid apart 0 zijn. Dit is echter niet juist, daar de variaties δN_m *niet* onafhankelijk zijn. Ze moeten immers voldoen aan de relaties:

$$\sum_m \delta N_m = 0 \quad , \quad (2.3.2)$$

$$\sum_m \varepsilon_m \delta N_m = 0 \quad , \quad (2.3.3)$$

die direkt volgen uit de nevencondities (2.1.2) en (2.1.3). Deze twee relaties kunnen worden gebruikt om bv. δN_1 en δN_2 uit te drukken in $\delta N_3, \delta N_4, \dots$. Als die uitdrukkingen voor δN_1 en δN_2 steeds worden gebruikt dan is aan de relaties (2.3.2) en (2.3.3) vanzelf voldaan voor willekeurige onafhankelijk gekozen $\delta N_3, \delta N_4, \dots$. Ook in het tweede lid van (2.3.1) kunnen we δN_1 en δN_2 vervangen door de inmiddels bekende uitdrukkingen in termen $\delta N_3, \delta N_4, \dots$. Er ontstaat dan een lineaire combinatie van $\delta N_3, \delta N_4, \dots$. Hoe ziet die combinatie er uit? Dat is eenvoudig na te gaan als wordt bedacht dat de zojuist beschreven procedure equivalent is met het elimineren van δN_1 en δN_2 tussen (2.3.1)–(2.3.3). Dat kunnen we als volgt doen. Vermenigvuldig de vergelijkingen (2.3.2) en (2.3.3) met respectievelijk α en $-\beta$ (het extra minteken voor β is handig voor het vervolg) en tel ze op bij (2.3.1). Dan ontstaat:

$$\sum_m \delta N_m [\alpha - \beta \varepsilon_m - \log N_m] = 0 \quad . \quad (2.3.4)$$

Om hieruit δN_1 en δN_2 te laten wegvallen moeten de getallen α en β nu zodanig worden gekozen dat de coëfficiënten van δN_1 en δN_2 nul worden. Blijkbaar moeten dus α en β voldoen aan de condities:

$$\alpha - \beta \varepsilon_m - \log N_m = 0 \quad , \quad (2.3.5)$$

voor $m = 1, 2$. Deze twee voorwaarden leggen α en β geheel vast. In de uit (2.3.1) – (2.3.3) afgeleide identiteit (2.3.4) zijn nu alleen de variaties δN_m voor $m = 3, 4, \dots$ overgebleven. Deze zijn onafhankelijk, zodat hun coëfficiënten alle apart 0 gesteld kunnen worden ter bepaling van het maximum van $\log \Omega$. Dat geeft relaties van dezelfde vorm als (2.3.5), nu voor $m = 3, 4, \dots$. Blijkbaar moet (2.3.5) dus voor alle m gelden. De hier gegeven methode om een maximum van een functie te bepalen onder inachtneming van enkele nevencondities kan algemeen worden geformuleerd en wordt de methode van de *multiplicatoren van Lagrange* genoemd. De in dit probleem optredende multiplicatoren zijn de getallen α en β .

Uit (2.3.5) volgen de distributiegetallen:

$$N_m = e^{\alpha - \beta \varepsilon_m} \quad . \quad (2.3.6)$$

De multiplier α kan gemakkelijk met behulp van de eerste nevenconditie (2.1.2) worden bepaald. Immers door substitutie van (2.3.6) in (2.1.2) ontstaat:

$$N = \sum_m N_m = e^\alpha \sum_m e^{-\beta \varepsilon_m} \quad , \quad (2.3.7)$$

of

$$e^\alpha = \frac{N}{\sum_m e^{-\beta \varepsilon_m}} \quad . \quad (2.3.8)$$

Invullen van (2.3.8) in (2.3.6) leidt tot de volgende uitdrukking voor de distributiegetallen:

$$N_m = N \frac{e^{-\beta \varepsilon_m}}{\sum_m e^{-\beta \varepsilon_m}} \quad . \quad (2.3.9)$$

De multiplier β zal hieronder worden bepaald door de tweede nevenconditie (2.1.3) te gebruiken.

De distributiegetallen N_m gegeven door (2.3.6) of (2.3.9) bepalen de meest waarschijnlijke distributie. (Op de bovenvermelde wijze wordt inderdaad een *maximum* in $\log \Omega$ en niet een minimum gevonden.) Men kan laten zien dat voor systemen van veel deeltjes in evenwicht de kans op de distributie (2.3.9) overweldigend veel groter is dan die op elke andere distributie. Om die reden stelde Boltzmann dat de hier gevonden meest waarschijnlijke distributie een goede beschrijving geeft van een systeem in evenwicht. De distributie (2.3.9) heet daarom de *evenwichts-distributie van Boltzmann* of de *Boltzmann-distributie* voor een ideaal gas.

2.4 De Boltzmann-distributie voor continue variabelen

In de afleiding van de Boltzmann-distributie hebben we gebruik gemaakt van discrete distributies. Voor het vervolg is het geschikter om met continue functies ter beschrijving van de distributie te gaan werken. Daartoe voeren we zgn. *distributiefuncties* in. De *plaats-impuls-distributiefunctie* $f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ bepaalt de ‘‘dichtheid’’ van de wolk van punten in de μ -ruimte in de buurt van het punt (\mathbf{r}, \mathbf{p}) . Het aantal deeltjes $dN(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ met een plaatsvector in het interval $(\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r})$ en een impulsvector in het interval $(\mathbf{p}, \mathbf{p} + d\mathbf{p})$ is evenredig met $d\mathbf{r}d\mathbf{p}$ en kan worden geschreven als:

$$dN(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r}d\mathbf{p} \quad . \quad (2.4.1)$$

Het is niet moeilijk het verband met de eerder ingevoerde discrete distributiegetallen te vinden. Immers, het aantal deeltjes in cel m , met volume $\Delta\omega$, in de μ -ruimte wordt gegeven door N_m . Als de cel m zich ter plekke (\mathbf{r}, \mathbf{p}) in de μ -ruimte bevindt, dan is de distributiefunctie $f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ in goede benadering gegeven door:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \simeq \frac{N_m}{\Delta\omega} \quad . \quad (2.4.2)$$

Het totaal aantal punten in de wolk is gelijk aan het aantal deeltjes N . Dat aantal moet worden gevonden bij integratie van $dN(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ over alle \mathbf{r} en \mathbf{p} . Deze voorwaarde leidt tot een normeringsconditie voor $f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$, nl.:

$$\int_{\mu} d\mathbf{r}d\mathbf{p} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = N \quad . \quad (2.4.3)$$

Men ziet gemakkelijk in dat dit equivalent is met de conditie (2.1.2) voor de distributiegetallen. Daartoe schrijven we

$$\sum_m N_m = \sum_m \Delta\omega \frac{N_m}{\Delta\omega} \simeq \int_{\mu} d\mathbf{r}d\mathbf{p} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \quad . \quad (2.4.4)$$

Naast de zojuist ingevoerde plaats-impuls-distributiefunctie kunnen we ook andere gereduceerde distributiefuncties introduceren. De *impuls-distributiefunctie* $f(\mathbf{p})$ volgt door het aantal deeltjes, dat een impulsvector heeft tussen \mathbf{p} en $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$, te schrijven als $f(\mathbf{p})d\mathbf{p}$. Vergelijken met (2.4.1) geeft:

$$f(\mathbf{p}) = \int_V d\mathbf{r} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \quad . \quad (2.4.5)$$

Het gemiddelde $\langle a \rangle$ van de moleculaire eigenschap $a(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ over alle moleculen wordt gegeven door de uitdrukking (2.1.5) in termen van de discrete distributiegetallen. Uitgedrukt in de continue distributiefunctie wordt dit

$$\langle a \rangle = \frac{1}{N} \int_{\mu} d\mathbf{r}d\mathbf{p} a(\mathbf{r}, \mathbf{p}) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \quad . \quad (2.4.6)$$

Het bewijs is geheel analoog aan dat in (2.4.4).

Een expliciete vorm voor de evenwichts-distributiefunctie volgt door invullen van (2.3.9) in (2.4.2). Dat geeft:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \simeq N \frac{e^{-\beta\varepsilon_m}}{\Delta\omega \sum_m e^{-\beta\varepsilon_m}} \quad . \quad (2.4.7)$$

De energie ε_m van elk der deeltjes in de cel m schrijven we in het vervolg als $\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p})$. Voorts kunnen we de in de noemer van (2.4.7) optredende som over alle cellen vervangen door een integraal, daar immers geldt:

$$\sum_m \Delta\omega e^{-\beta\varepsilon_m} \simeq \int_{\mu} d\mathbf{r}d\mathbf{p} e^{-\beta\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p})} \quad . \quad (2.4.8)$$

Uit (2.4.7) met (2.4.8) vinden we nu voor de distributiefunctie in de continuu-limiet:

$$\boxed{f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = N \frac{e^{-\beta\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p})}}{\int_{\mu} d\mathbf{r}d\mathbf{p} e^{-\beta\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p})}} \quad . \quad (2.4.9)}$$

We merken op dat de celgrootte $\Delta\omega$ uit dit eindresultaat is verdwenen. De distributiefunctie $f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ hangt af van de positie (\mathbf{r}, \mathbf{p}) in de μ -ruimte via de één-deeltjes-energie $\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p})$; voorts hangt f af van het aantal deeltjes N in het systeem en van de nog onbekende parameter β .

Om β te bepalen keren we terug naar de nog niet gebruikte tweede nevenconditie, die in discrete vorm is gegeven door (2.1.3). We kunnen die conditie ook in continue vorm schrijven door enkele eenvoudige herschrijvingen. Allereerst elimineren we N_m ten gunste van de distributiefunctie $f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ met behulp van (2.4.2). Vervolgens introduceren we $\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ in plaats van ε_m . Zo vinden we:

$$E = \sum_m N_m \varepsilon_m = \sum_m \Delta\omega f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \quad . \quad (2.4.10)$$

Tenslotte vervangen we de discrete som \sum_m door een integratie over de gehele μ -ruimte op dezelfde manier als in (2.4.4) en (2.4.8). We krijgen dan:

$$E = \int_{\mu} d\mathbf{r}d\mathbf{p} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \quad . \quad (2.4.11)$$

Terzijde merken we op dat deze uitdrukking consistent is met (2.4.6), daar immers $E = Ne = N\langle\varepsilon\rangle$. In deze conditie kunnen we nu de uitdrukking (2.4.9) voor de distributiefunctie substitueren. Dat geeft:

$$E = N \frac{\int_{\mu} d\mathbf{r}d\mathbf{p} e^{-\beta\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p})} \varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{\int_{\mu} d\mathbf{r}d\mathbf{p} e^{-\beta\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p})}} \quad . \quad (2.4.12)$$

Deze conditie legt β vast als functie van E . Een expliciete berekening van β kan echter pas worden uitgevoerd als we de functie $\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ voor de één-deeltjes-energie bij gegeven \mathbf{r} en \mathbf{p} kennen. Tot nog toe was het niet nodig deze functie te specificeren.

De één-deeltjes-energie voor een ideaal gas van één-atomige moleculen is de kinetische energie, die in termen van de impuls \mathbf{p} is gegeven door:

$$\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} \quad . \quad (2.4.13)$$

Na invullen van deze uitdrukking in (2.4.12) kunnen we de integralen in de teller en de noemer gaan berekenen.

We bekijken eerst de noemer van (2.4.12). Omdat de integrand niet afhangt van de positie \mathbf{r} kan de integraal over \mathbf{r} eenvoudig worden uitgevoerd, met als resultaat een factor V . Er blijft een drievoudige integraal over de componenten van de impuls \mathbf{p} over:

$$\int_{\mu} d\mathbf{r}d\mathbf{p} e^{-\beta\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p})} = V \int dp_x dp_y dp_z e^{-\beta(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/(2m)} \quad , \quad (2.4.14)$$

waar we (2.4.13) substitueerden. De meervoudige integraal is te schrijven als het produkt van drie enkelvoudige integralen, voor elke cartesische component één:

$$\begin{aligned} & \int dp_x dp_y dp_z e^{-\beta(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/(2m)} = \\ & = \left[\int_{-\infty}^{\infty} dp_x e^{-\beta p_x^2/(2m)} \right] \left[\int_{-\infty}^{\infty} dp_y e^{-\beta p_y^2/(2m)} \right] \left[\int_{-\infty}^{\infty} dp_z e^{-\beta p_z^2/(2m)} \right] . \end{aligned} \quad (2.4.15)$$

Stel nu $\beta/(2m) = a$, dan krijgt elk der integralen de vorm van een Gaussische integraal:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad , \quad (2.4.16)$$

Aldus vinden we voor de noemer van (2.4.12):

$$\int_{\mu} d\mathbf{r}d\mathbf{p} e^{-\beta\varepsilon(\mathbf{r},\mathbf{p})} = V \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} . \quad (2.4.17)$$

De teller van (2.4.12) kunnen we op analoge manier berekenen. De integraal over \mathbf{r} levert weer een factor V op. De integraal over de impulscomponenten wordt, na invullen van (2.4.13), een som van drie meervoudige integralen. Omdat de keus van integratievariabelen willekeurig is, ziet men door cyclisch permuteren van de impulscomponenten eenvoudig in dat de drie meervoudige integralen allemaal dezelfde bijdrage geven, zodat we voor de teller van (2.4.12) vinden:

$$\begin{aligned} & 3V \int dp_x dp_y dp_z \frac{p_x^2}{2m} e^{-\beta(p_x^2+p_y^2+p_z^2)/(2m)} = \\ & = 3V \left[\int_{-\infty}^{\infty} dp_x \frac{p_x^2}{2m} e^{-\beta p_x^2/(2m)} \right] \left[\int_{-\infty}^{\infty} dp_y e^{-\beta p_y^2/(2m)} \right] \left[\int_{-\infty}^{\infty} dp_z e^{-\beta p_z^2/(2m)} \right] . \end{aligned} \quad (2.4.18)$$

De laatste twee integralen kunnen weer worden bepaald met gebruikmaken van (2.4.16). De eerste integraal reduceert, na introductie van $\beta/(2m) = a$ tot de standaardvorm:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-ax^2} = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}} . \quad (2.4.19)$$

Op die wijze vinden we voor de teller van (2.4.12):

$$\int_{\mu} d\mathbf{r}d\mathbf{p} e^{-\beta\varepsilon(\mathbf{r},\mathbf{p})} \varepsilon(\mathbf{r},\mathbf{p}) = \frac{3}{2} \frac{V}{\beta} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} . \quad (2.4.20)$$

Na delen van (2.4.17) en (2.4.20) vinden we tenslotte:

$$E = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} , \quad (2.4.21)$$

zodat β volgt als:

$$\beta = \frac{3}{2} \frac{N}{E} . \quad (2.4.22)$$

Het gestelde doel, namelijk de bepaling van β in termen van E , is nu bereikt. We kunnen in de distributiefunctie (2.4.9) in teller en noemer β elimineren ten gunste van E . Het is echter gebruikelijk om in plaats van E de temperatuur T te introduceren. Dit kan eenvoudig gebeuren door gebruik te maken van een elementaire theorie van Bernoulli (zie vraagstuk). Daaruit volgt voor de totale energie van een ideaal gas van N één-atomige moleculen bij de temperatuur T :

$$E = \frac{3}{2} NkT , \quad (2.4.23)$$

met k de constante van Boltzmann. (Terzijde merken we op dat per definitie voor een mol N gelijk is aan het getal van Avogadro; dan is Nk gelijk aan de gasconstante R .) Het verband tussen β en T volgt door vergelijken van (2.4.22) en (2.4.23):

$$\boxed{\beta = \frac{1}{kT}} . \quad (2.4.24)$$

De uitdrukking (2.4.9) voor de Boltzmann-distributiefunctie voor een ideaal gas van één-atomige moleculen is nu geworden:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = N \frac{e^{-\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p})/(kT)}}{\int_{\mu} d\mathbf{r} d\mathbf{p} e^{-\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p})/(kT)}} \quad , \quad (2.4.25)$$

met de één-deeltjes-energie gegeven door (2.4.13). In het vervolg zullen we β vaak gebruiken als een afkorting voor $1/(kT)$. Met die afspraak is (2.4.9) de einduitdrukking voor de Boltzmann-distributiefunctie.

Een iets andere vorm voor de Boltzmann-distributiefunctie ontstaat na invullen van (2.4.13) voor de één-deeltjes-energie en uitvoeren van de integraal over de μ -ruimte in de noemer van (2.4.25) met behulp van (2.4.17):

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{N}{V} \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{-\beta p^2/(2m)} \quad . \quad (2.4.26)$$

De afleiding van de evenwichtsverdeling voor een ideaal gas van één-atomige moleculen volgens de methode van Boltzmann is nu voltooid. De hier gevonden distributie is de meest waarschijnlijke omdat deze correspondeert met het grootste aantal microtoestanden. Het is niet bij voorbaat uitgesloten dat een ideaal gas in evenwicht eventjes wordt aangetroffen in een microtoestand die moet worden beschreven door een andere distributiefunctie. Echter, zulke microtoestanden zijn uitermate *on*waarschijnlijk.

Tenslotte merken we op dat de uitdrukking (2.4.9) met $\beta = 1/(kT)$ voor de evenwichtsverdeling in feite een aanzienlijk algemener geldigheid bezit dan tot dusver hier is aangetoond. De uitdrukking geldt voor elk ideaal systeem bestaande uit N deeltjes bij de temperatuur T . Het is daarbij *niet* nodig dat de één-deeltjes-energie de vorm (2.4.13) heeft. In de laatste paragraaf van dit hoofdstuk zullen we dit nader aantonen.

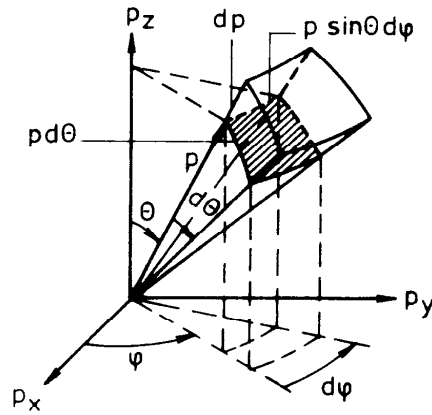
2.5 Snelheidsverdeling van Maxwell

De snelheidsverdeling bepaalt hoeveel deeltjes van het gas een bepaalde snelheid hebben, of — preciezer — hoeveel deeltjes een snelheid hebben waarvan de waarde ligt binnen een bepaald snelheidsinterval. Deze snelheidsverdeling speelt een belangrijke rol in vrijwel alle kinetische theorieën. In het nu volgende zullen we kort aangeven hoe de snelheidsverdeling kan worden afgeleid uit de Boltzmann-distributiefunctie.

In paragraaf 2.4 werd reeds aangegeven hoe uit een plaats-impuls-distributiefunctie $f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ een impuls-distributiefunctie $f(\mathbf{p})$ kan worden afgeleid. Door integratie volgens (2.4.5) vinden we uit de Boltzmann-distributiefunctie (2.4.26) de evenwichts-impuls-distributiefunctie:

$$f(\mathbf{p}) = N \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{-\beta p^2/(2m)} \quad . \quad (2.5.1)$$

Per definitie geeft $f(\mathbf{p})d\mathbf{p}$ het aantal deeltjes dat een impulsvector heeft in het hokje $d\mathbf{p}$ bij \mathbf{p} . (Door integratie over alle impulscomponenten ontstaat inderdaad uit (2.5.1) het totaal aantal deeltjes, zoals verwacht.)



Figuur 2.4: Bolcoördinaten in de impulsruimte.

Vaak is het alleen van belang te weten hoeveel deeltjes een impulsvector met een bepaalde grootte $p = |\mathbf{p}|$ hebben; de richting van \mathbf{p} doet dan niet ter zake. Uit (2.5.1) zien we dat de impuls-distributiefunctie $f(\mathbf{p})$ onafhankelijk is van de richting van de impulsvector \mathbf{p} . Het aantal deeltjes met een impulsvector van een grootte gelegen tussen p en $p + dp$ is daarom gelijk aan het produkt van $f(\mathbf{p})$ en het volume van de bolschil tussen de bollen met straal p en $p + dp$ in de impulsruimte. Om dat volume te bepalen gaat men over op bolcoördinaten (zie figuur 2.4). Het volume-element $d\mathbf{p} = dp_x dp_y dp_z$ kan in bolcoördinaten worden geschreven als:

$$d\mathbf{p} = p^2 dp \sin \theta d\theta d\varphi \quad . \quad (2.5.2)$$

Als we nu integreren over alle richtingen van de impulsvector \mathbf{p} , d.w.z. over de poolhoek θ van 0 tot π , en over de azimuth-hoek φ van 0 tot 2π , dan vinden we voor het volume van de bolschil tussen de bollen met straal p en $p + dp$ in de impulsruimte:

$$p^2 dp \left(\int_0^\pi \sin \theta d\theta \right) \left(\int_0^{2\pi} d\varphi \right) = p^2 dp \times 2 \times 2\pi = 4\pi p^2 dp \quad . \quad (2.5.3)$$

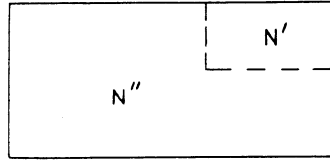
Het aantal deeltjes met een impulsvector van een grootte gelegen tussen p en $p + dp$ is dan:

$$4\pi p^2 N \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{-\beta p^2/(2m)} dp \quad . \quad (2.5.4)$$

De snelheidsdistributiefunctie $f(v)$ is gedefinieerd door het aantal deeltjes met een snelheid $v = |\mathbf{v}|$ gelegen tussen v en $v + dv$ te schrijven als $f(v)dv$. Deze snelheidsdistributiefunctie volgt direkt uit (2.5.4) door te bedenken dat $p = mv$ en dus $dp = m dv$. Het aantal deeltjes met een snelheid tussen v en $v + dv$ is blijkbaar:

$$\boxed{f(v)dv = 4\pi v^2 N \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-(1/2)\beta m v^2} dv} \quad . \quad (2.5.5)$$

Dit is de bekende *snelheidsverdeling van Maxwell*, die voor het eerst door Maxwell is afgeleid in 1860.



Figuur 2.5: Een vat bestaande uit twee compartimenten.

De snelheidsdistributiefunctie $f(v)$ vertoont een maximum als functie van v . Bij kleine snelheden overheerst de parabolische factor v^2 . Bij grote snelheden domineert de exponentiële factor $\exp[-(1/2)\beta m v^2]$, die de functie asymptotisch naar nul doet naderen. Bij lagere temperatuur $T = 1/(k\beta)$, en ook voor hogere waarden van de moleculaire massa m , wordt het maximum scherper en verschuift het naar lagere snelheden. Het is niet moeilijk om uitgaande van (2.5.5) de gemiddelde snelheid \bar{v} en de middelbare snelheid $(\overline{v^2})^{1/2}$ uit te rekenen.

2.6 Boltzmann-distributie voor samengesteld systeem

De in paragraaf 2.2, 2.3 en 2.4 gegeven afleiding van de evenwichtsverdeling van Boltzmann geldt voor een ideaal gas van één-atomige moleculen in een vat. In een later hoofdstuk zullen we de evenwichtsverdeling ook voor ingewikkelder systemen nodig hebben. In het bijzonder zullen we moeten weten hoe de evenwichtsverdeling er uit ziet voor een samengesteld systeem bestaande uit een ideaal gas van één-atomige moleculen in een vat dat door een scheidingswand is verdeeld in twee compartimenten (zie figuur 2.5). De scheidingswand is ondoordringbaar voor deeltjes. Er kan echter wel energie door de scheidingswand heen tussen de twee compartimenten worden uitgewisseld. In het vervolg zullen we laten zien hoe voor zo'n samengesteld systeem de evenwichtsverdeling kan worden bepaald op een soortgelijke manier als tevoren.

Een configuratie van het samengestelde systeem van N deeltjes kan net als vroeger worden beschreven door een wolk van N punten in een 6-dimensionale μ -ruimte. Hierbij is N de som van de deeltjesaantallen N' en N'' voor elk der compartimenten met volumina V' en V'' . Een belangrijk verschil met een enkelvoudig systeem is dat nu niet alle deeltjes overal kunnen komen: de deeltjes $1, 2, \dots, N'$ hebben posities binnen het volume V' , de overige deeltjes $N' + 1, N' + 2, \dots, N$ moeten binnen V'' blijven.

Net als in paragraaf 2.1 delen we de μ -ruimte in discrete cellen. Er zijn dan twee typen cellen: cellen die corresponderen met posities binnen V' (die cellen geven we een label m' met een enkel accent) en cellen die corresponderen met posities binnen V'' (aangegeven door een label m'' met een dubbel accent). De distributie in de μ -ruimte kan dan worden beschreven door distributiegetallen $\{N_{m'}\}$, $\{N_{m''}\}$. Het is duidelijk dat de aantallen deeltjes binnen elk der compartimenten worden

gevonden door sommatie over m' of m'' :

$$\sum_{m'} N_{m'} = N' \quad , \quad (2.6.1)$$

$$\sum_{m''} N_{m''} = N'' \quad , \quad (2.6.2)$$

Voorts volgt de totale energie E van het systeem als de som van alle moleculaire energieën:

$$\sum_{m'} N_{m'} \varepsilon_{m'} + \sum_{m''} N_{m''} \varepsilon_{m''} = E \quad . \quad (2.6.3)$$

Het totaal aantal microtoestanden behorend bij een collectie distributiegetallen $\{N_{m'}\}$, $\{N_{m''}\}$ wordt nu gegeven door eerst het product te nemen van het aantal permutaties $N'!$ van de deeltjes $1, 2, \dots, N'$ onderling en het aantal permutaties $N''!$ van de deeltjes $N'+1, N'+2, \dots, N$ onderling, en vervolgens dit aantal te delen door alle permutaties waarbij alleen deeltjes binnen één cel verwisseld worden. We vinden dus (vergelijk (2.2.2)):

$$\Omega(\{N_{m'}\}, \{N_{m''}\}) = \frac{N'! N''!}{\prod_{m'} N_{m'}! \prod_{m''} N_{m''}!} \quad . \quad (2.6.4)$$

Uiteraard kan dit ook in een vorm analoog aan (2.2.7) worden geschreven, als we de Stirling-formule gebruiken:

$$\begin{aligned} \log \Omega(\{N_{m'}\}, \{N_{m''}\}) &= N' \log N' + N'' \log N'' - N' - N'' \\ &- \sum_{m'} N_{m'} \log N_{m'} - \sum_{m''} N_{m''} \log N_{m''} + \sum_{m'} N_{m'} + \sum_{m''} N_{m''} \quad . \end{aligned} \quad (2.6.5)$$

We gaan nu weer de meest waarschijnlijke distributie bepalen, d.i. de distributie die correspondeert met het grootst aantal microtoestanden. We moeten dan (2.6.5) differentiëren en het resultaat 0 stellen. Dat geeft een relatie analoog aan (2.3.1). Voorts moeten we rekening houden met de drie nevencondities (2.6.1) – (2.6.3). Dat geeft aanleiding tot een relatie met drie Lagrange-multiplicatoren. We vinden in plaats van (2.3.4):

$$\sum_{m'} \delta N_{m'} [\alpha' - \beta \varepsilon_{m'} - \log N_{m'}] + \sum_{m''} \delta N_{m''} [\alpha'' - \beta \varepsilon_{m''} - \log N_{m''}] = 0 \quad . \quad (2.6.6)$$

We merken op dat er slechts één multiplicator β is die is geassocieerd met de energie; alleen de totale energie is vast, niet de energie van elk der compartimenten (er is immers energie-uitwisseling). Anderzijds zijn er twee multiplicatoren α' en α'' die samenhangen met het aparte deeltjesbehoud voor elk der compartimenten.

Door nulstellen van de coëfficiënten van $N_{m'}$ en $N_{m''}$ volgt nu:

$$N_{m'} = e^{\alpha' - \beta \varepsilon_{m'}} \quad , \quad N_{m''} = e^{\alpha'' - \beta \varepsilon_{m''}} \quad . \quad (2.6.7)$$

Na bepaling van de multiplicatoren α' en α'' met behulp van (2.6.1) en (2.6.2) geeft dit:

$$N_{m'} = N' \frac{e^{-\beta \varepsilon_{m'}}}{\sum_{m'} e^{-\beta \varepsilon_{m'}}} \quad , \quad N_{m''} = N'' \frac{e^{-\beta \varepsilon_{m''}}}{\sum_{m''} e^{-\beta \varepsilon_{m''}}} \quad . \quad (2.6.8)$$

Tenslotte moet nog de multiplier β worden bepaald. Dit kan gebeuren door gebruik te maken van (2.6.3), op een analoge manier als in paragraaf 2.4. Voor elk der twee compartimenten kunnen we de gemiddelde energie berekenen. We vinden analogoos aan (2.4.21):

$$\begin{aligned}\langle E' \rangle &= \sum_{m'} N_{m'} \varepsilon_{m'} = \frac{3}{2} \frac{N'}{\beta} \quad , \\ \langle E'' \rangle &= \sum_{m''} N_{m''} \varepsilon_{m''} = \frac{3}{2} \frac{N''}{\beta} \quad .\end{aligned}\tag{2.6.9}$$

De totale energie E is volgens (2.6.3) de som van de gemiddelde energieën van de twee compartimenten:

$$E = \langle E' \rangle + \langle E'' \rangle = \frac{3N'}{2\beta} + \frac{3N''}{2\beta} = \frac{3N}{2\beta} \quad .\tag{2.6.10}$$

Net als vroeger vinden we door toepassing van de theorie van Bernoulli op elk der twee compartimenten:

$$\begin{aligned}\langle E' \rangle &= \frac{3}{2} N' k T' \quad , \\ \langle E'' \rangle &= \frac{3}{2} N'' k T'' \quad ,\end{aligned}\tag{2.6.11}$$

met T' en T'' de temperaturen van de twee compartimenten. Door vergelijking van (2.6.9) en (2.6.11) zien we nu:

$$\beta = \frac{1}{kT'} = \frac{1}{kT''} \quad .\tag{2.6.12}$$

De temperaturen van de twee compartimenten zijn dus aan elkaar gelijk. Dit temperatuurevenwicht komt tot stand door de vrije energie-uitwisseling tussen de compartimenten. Dit feit wekt natuurlijk geen verbazing daar dat heel algemeen in de thermodynamica kan worden bewezen voor twee systemen in evenwicht met energie-uitwisseling.

We hebben nu dus gevonden dat de evenwichtsverdeling voor een samengesteld systeem met twee compartimenten gescheiden door een energiedoorlatende wand dezelfde vorm heeft als te voren: opnieuw wordt een Boltzmann-verdeling gevonden, met een exponentiaalfunctie die wordt gekarakteriseerd door de inverse temperatuur $\beta = 1/(kT)$.

Het hier bereikte resultaat is afgeleid voor een samengesteld systeem bestaande uit twee compartimenten die beide zijn gevuld met een ideaal gas van één-atomige moleculen. Het is daarbij niet nodig geweest om aan te nemen dat de gassen in de twee compartimenten dezelfde soort moleculen bevatten. De massa van de moleculen, die onderscheid kan geven, speelt in de afleiding geen rol. Het ene compartiment kan bijvoorbeeld gevuld zijn met helium en het andere met neon.

Vrijwel tot aan het slot van de afleiding, namelijk tot en met (2.6.8), is het zelfs niet eens nodig te specificeren dat de ideale gassen in de compartimenten elk bestaan uit één-atomige moleculen, waarvoor de energie per molecuul wordt gegeven

door (2.4.13). Pas bij de identificatie van β met de inverse temperatuur in (2.6.9) – (2.6.12) gebruiken we dat de één-deeltjes-energie gelijk is aan de kinetische energie $p^2/(2m)$ van een één-atomig molecuul. Dan kunnen we via de Bernoulli-theorie bewijzen dat β samenhangt met de inverse temperatuur van elk der beide compartimenten.

Stel nu eens dat we van het systeem in één der compartimenten, bv. dat in V' , alleen zouden weten dat het een ideaal gas van (niet-wisselwerkende) moleculen is, zonder verdere kennis over de opbouw van elk van die moleculen. In het andere compartiment met volume V'' bevindt zich opnieuw een ideaal gas van één-atomige moleculen. Dan kunnen we opnieuw (2.6.8) bewijzen. Voor het ideale systeem in V' , waarvan we de precieze aard niet kennen, hebben we dan dus toch kunnen bewijzen dat het is te beschrijven door een Boltzmann-verdeling. Deze heeft nu de vorm (vergelijk (2.4.9)):

$$f(q^f, p^f) = N \frac{e^{-\beta\epsilon(q^f, p^f)}}{\int_{\mu} dq'^f dp'^f e^{-\beta\epsilon(q'^f, p'^f)}} . \quad (2.6.13)$$

Tevens gelden de tweede regels van (2.6.9) en (2.6.11) opnieuw. We vinden dan dus ook weer $\beta = 1/(kT'')$. Het enige dat we langs deze weg missen is de gelijkheid $T' = T''$. Maar die relatie is nogal triviaal en volgt algemeen uit thermodynamische beschouwingen. De conclusie is dat de Boltzmann-verdeling blijkbaar een algemene geldigheid heeft voor ideale gassen van willekeurig opgebouwde moleculen. Het is niet nodig ons te beperken tot gassen van één-atomige moleculen.

Vraagstukken

V.2.1 De Russische roulette

In het spel genaamd Russische roulette (waarvan we de lezer ten stelligste afraden om het ooit te spelen) wordt een kogel in één van de zes kamers van de cylinder van een revolver gestopt. De overige vijf kamers blijven dus leeg. Vervolgens laat men de cylinder als een tol ronddraaien, en drukt men de draaiende cylinder op zijn plaats in de revolver. Op het moment dat de as van de cylinder in het wapen vastklikt wordt de draaiing van de cylinder abrupt onderbroken. De speler richt de revolver dan op zijn hoofd en haalt de trekker over.

- a) Wat is de waarschijnlijkheid A_N om nog in leven te zijn na N spelletjes?
- b) Wat is de waarschijnlijkheid B_N om $N - 1$ keer te overleven en de N -de keer te sterven? Controleer je antwoord door de som

$$\sum_{N=1}^{\infty} B_N \quad (\text{V.2.1.1})$$

uit te rekenen.

- c) Wat is het gemiddelde aantal keren dat een speler de gelegenheid heeft om dit macabere spel te spelen?

V.2.2 Tellen van microtoestanden

Neem eens drie cellen A , B en C en verdeel over deze cellen vijf identieke, onderscheidbare deeltjes a, b, c, d, e . Elke verdeling heet een distributie. Als we ook nog eens specificeren welk deeltje in welke cel zit hebben we te maken met een microtoestand. Duidelijk is dat met één distributie meerdere microtoestanden corresponderen.

- a) Wat is het totale aantal distributies?
- b) Wat is het totale aantal microtoestanden?
- c) Welke distributie(s) is (zijn) de meest waarschijnlijke?
- d) Veronderstel dat de totale energie van het systeem gelijk is aan 11ε en dat de energie per deeltje in de cellen A , B en C respectievelijk 3ε , 2ε en ε is. Beantwoord opnieuw de vragen a), b) en c).

V.2.3 De Stirling-benadering en de gammafunctie

Een systematische methode om de Stirling-benadering en hogere correcties daarop af te leiden maakt gebruik van de zogenaamde gammafunctie. Deze kan worden gedefinieerd door de integraalrepresentatie:

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} dt t^{z-1} e^{-t} \quad . \quad (\text{V.2.3.1})$$

We merken op dat hierdoor $\Gamma(z)$ is gedefinieerd voor alle reële positieve z (en door analytische voortzetting ook voor complexe z).

a) Bewijs de volgende eigenschappen van $\Gamma(z)$

$$\Gamma(1) = 1 \quad , \quad (\text{V.2.3.2})$$

$$\Gamma(z + 1) = z\Gamma(z) \quad . \quad (\text{V.2.3.3})$$

Hint: gebruik voor de tweede eigenschap een partiële integratie.

b) Bewijs uit a) dat voor positieve gehele $z = N$ geldt

$$\Gamma(N + 1) = N! \quad . \quad (\text{V.2.3.4})$$

Schrijf de integraalrepresentatie voor $\Gamma(N + 1)$ nu als

$$\Gamma(N + 1) = N^{N+1} \int_0^{\infty} dx \left[e^{f(x)} \right]^N \quad , \quad (\text{V.2.3.5})$$

met $f(x) = \log x - x$. Bewijs dat $f(x)$ een maximum heeft voor $x = 1$.

Hint: voer de nieuwe integratievariabele $x = t/N$ in.

c) Voor grote N wordt de integrand van de integraal in (V.2.3.5) steeds meer gepiekt om $x = 1$. Licht dit toe. In goede benadering kan de integraal daarom worden berekend door $f(x)$ te ontwikkelen in een Taylor-reeks om $x = 1$ en alleen de eerste paar termen mee te nemen. Laat zien dat op die manier ontstaat

$$N! \approx N^{N+1} e^{-N} \int_0^{\infty} dx e^{-N(x-1)^2/2} \quad . \quad (\text{V.2.3.6})$$

d) Bereken de integraal door het integratie-interval uit te breiden tot $-\infty$. (Waarom is dit geoorloofd?) Bewijs aldus

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} N^N e^{-N} \quad , \quad (\text{V.2.3.7})$$

voor $N \gg 1$. De gevonden formule is de oorspronkelijke formule van Stirling. Controleer door het nemen van de logaritme dat de eerder afgeleide formule (2.2.3) wordt teruggevonden, als wordt afgezien van termen van orde $\log N$ en kleiner.

e) We merken als laatste nog op dat door berekening van termen van hogere orde een asymptotische reeks voor $N!$ kan worden afgeleid, waarvan de eerste twee termen luiden:

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} N^N e^{-N} \left[1 + \frac{1}{12N} + \dots \right], \quad (\text{V.2.3.8})$$

voor $N \gg 1$. Vergelijk de linkerzijde van (V.2.3.7) met de rechterzijde voor $N = 10$. Hoe groot is de relatieve afwijking in procenten? Doe hetzelfde voor (V.2.3.8).

V.2.4 Multiplicatoren van Lagrange I

Bezie een deeltje dat beweegt onder invloed van een tweedimensionale potentiaal $V(x, y) = x^2 + y^2$. Veronderstel dat er wrijvingskrachten in het spel zijn, zodat het deeltje op een gegeven moment tot rust komt.

- Waar komt het deeltje tot rust?
- Stel je nu voor dat het deeltje alleen kan bewegen langs de lijn $x + y = 1$. Bereken door eliminatie van y (of x) dat het deeltje nu tot rust komt in $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.
- Herhaal de berekening, maar nu met de multiplicatorenmethode van Lagrange.

V.2.5 Multiplicatoren van Lagrange II

Bezie een deeltje dat beweegt onder invloed van een tweedimensionale potentiaal $V(r) = -br^{-1}$ met $r^2 = x^2 + y^2$ en $b > 0$. Stel nu, dat het deeltje alleen kan bewegen langs de parabool $x^2 + y = 1$. Veronderstel dat er wrijvingskrachten in het spel zijn, zodat het deeltje op een gegeven moment tot rust komt.

- Bereken door eliminatie van x of y waar het deeltje tot rust komt.
- Herhaal de berekening met de multiplicatorenmethode van Lagrange.

V.2.6 De binomiale verdeling

Beschouw een ééndimensionale discrete random walker, i.e. een deeltje dat sprongen maakt naar links en naar rechts. Elke sprong is van lengte 1. Elke keer dat het deeltje springt is het een kwestie van toeval of het naar rechts of naar links springt. Zij p de kans op een sprong naar rechts en $q = 1 - p$ de kans op een sprong naar links. Neem aan dat de sprongen statistisch onafhankelijk zijn, i.e. de richtingen van de vorige sprongen zijn van geen invloed op de richting van de volgende sprong. Als gevolg van deze veronderstelling van statistische onafhankelijkheid is de kans op een opeenvolgende serie van sprongen gelijk aan het product van de kansen op elk der afzonderlijke sprongen.

a) We willen nu allereerst de kans $W_N(k)$ berekenen dat het deeltje k maal naar rechts is gesprongen (bij een totaal aantal sprongen N) en $N - k$ maal naar links. Op hoeveel verschillende manieren kan het deeltje N sprongen maken, zo, dat er daarvan k naar rechts (en dus $N - k$ naar links) zijn?

b) Wat is de kans op elk van de in a) genoemde manieren?

c) Indien een door het toeval bepaald resultaat op een aantal verschillende (elk ook door het toeval bepaalde) manieren kan worden gerealiseerd dan is de kans op dat resultaat gelijk aan de som van de kansen op elk der verschillende manieren. Hoe groot is dus de kans $W_N(k)$?

d) We willen nu de kans $P_N(m)$ berekenen dat het deeltje zich na N sprongen in $x = m$ bevindt. Hierbij is m een geheel getal onderworpen aan de voorwaarde $-N \leq m \leq N$. Hoe luidt m als functie van N en k ? Beredeneer vervolgens dat

$$P_N(m) = W_N(k) \quad , \quad (\text{V.2.6.1})$$

met $W_N(k)$ de boven bepaalde kans dat, bij een totaal aantal van N sprongen, er daarvan k naar rechts zijn.

e) Leid nu af:

$$P_N(m) = \frac{N!}{\left[\frac{1}{2}(N+m)\right]! \left[\frac{1}{2}(N-m)\right]!} p^{\frac{1}{2}(N+m)} q^{\frac{1}{2}(N-m)} \quad . \quad (\text{V.2.6.2})$$

Dit heet de binomiale verdeling.

f) Laat zien dat de som van de onder e) berekende kansen gelijk is aan 1. Bereken daartoe $\sum_{m=-N}^N P_N(m)$.

g) Bereken het gemiddelde $\langle m \rangle$.

Hint: in de som die het gemiddelde representeert komt uiteraard de factor m voor; schrijf deze factor als $\frac{1}{2}(N+m) - \frac{1}{2}(N-m)$ en reken de twee aldus ontstaande bijdragen apart uit.

V.2.7 Gaussische integralen en de gammafunctie

a) Bewijs (2.4.19) uit (2.4.16) door differentiatie.

b) Laat zien dat algemeen geldt:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx x^{2n} e^{-ax^2} = \frac{(2n-1)!!}{2^n a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad . \quad (\text{V.2.7.1})$$

Voor $n = 0, 1$ ontstaat hieruit inderdaad (2.4.16) en (2.4.19).

c) De gammafunctie kan worden gedefinieerd door de integraalrepresentatie:

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} dt t^{z-1} e^{-t} \quad . \quad (\text{V.2.7.2})$$

Hierdoor is $\Gamma(z)$ gedefinieerd voor alle reële positieve z . Laat door een verandering van integratievariabelen zien dat geldt

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx x^{2n} e^{-ax^2} = \frac{1}{a^{n+1/2}} \Gamma(n + \frac{1}{2}) \quad . \quad (\text{V.2.7.3})$$

Controleer hiermee voor $n = 0$:

$$\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi} \quad . \quad (\text{V.2.7.4})$$

d) Bewijs uit (V.2.7.2) via partiële integratie de eigenschap

$$\Gamma(z + 1) = z \Gamma(z) \quad . \quad (\text{V.2.7.5})$$

e) Bewijs vervolgens

$$\Gamma(n + \frac{1}{2}) = (n - \frac{1}{2})(n - \frac{3}{2}) \cdots \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \quad . \quad (\text{V.2.7.6})$$

Controleer dat deze relatie equivalent is met (V.2.7.1).

V.2.8 De afleiding van Bernoulli voor de energie van een ideaal gas

Bewijs (2.4.23) voor de totale energie van een ideaal gas van N één-atomige moleculen bij de temperatuur T .

Hint: Laat eerst zien dat voor de druk van zo'n gas geldt

$$p = \frac{1}{3} nm \overline{v^2} \quad , \quad (\text{V.2.8.1})$$

en leid daaruit een eenvoudig verband af tussen pV en E .

V.2.9 Standaardafwijking van de moleculaire kinetische energie

Bereken met behulp van de Maxwell-verdeling de gemiddelde waarde van v, v^2 en v^4 , met v de grootte van de snelheid voor een ideaal gas van één-atomige moleculen. Bereken daaruit de relatieve standaardafwijking σ van de moleculaire kinetische energie $\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$:

$$\sigma^2 = \frac{\langle \varepsilon^2 \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2}{\langle \varepsilon \rangle^2} \quad . \quad (\text{V.2.9.1})$$

V.2.10 Verdeling deeltjesaantal in subvolume

Beschouw een systeem van N ideale gasdeeltjes in een vat met volume V . Hierin bevindt zich een (open) subvolume V_1 . In een één-deeltjes-systeem ($N = 1$) is de kans dit deeltje in V_1 aan te treffen gelijk aan $w = V_1/V$.

a) Bewijs voor het algemene geval, dat de kans op N_1 deeltjes in V_1 wordt gegeven door

$$W(N_1) = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} w^{N_1} (1 - w)^{N - N_1} \quad . \quad (\text{V.2.10.1})$$

Laat zien dat deze kansverdeling genormeerd is.

b) Bewijs met de formule van Stirling, dat in de limiet $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, met vaste N/V , V_1 en N_1 , de kansverdeling (V.2.10.1) kan worden benaderd door de Poisson-verdeling

$$W(N_1) = \frac{(wN)^{N_1}}{N_1!} e^{-wN} \quad . \quad (\text{V.2.10.2})$$

Ga na dat deze verdeling weer genormeerd is.

Hint: Gebruik de identiteit $\lim_{x \rightarrow 0} (1 + x)^{1/x} = e$.

c) Bereken vervolgens de verwachtingswaarde $\langle N_1 \rangle$ en de relatieve standaardafwijking

$$\sigma^2 = \frac{\langle (N_1 - \langle N_1 \rangle)^2 \rangle}{\langle N_1 \rangle^2} \quad . \quad (\text{V.2.10.3})$$

V.2.11 Boltzmann-distributie van spins in een magneetveld

Het spinmoment van een electron kan in een magnetisch veld B de energie $E_+ = +\mu_B B$ of $E_- = -\mu_B B$ hebben. Het aantal electronen in deze energieniveaux wordt aangegeven met N_+ resp. N_- ; het veld B wordt uitgedrukt in tesla (T); μ_B is een constante, het Bohr-magneton. De electronen zijn volgens een Boltzmann-distributie over de twee energieniveaux verdeeld.

a) Bereken de temperatuur waarbij 20% van het totale aantal electronen in het hoogste energieniveau, E_+ , zit.

b) Teken, in één figuur, als functie van de temperatuur (vanaf 0 K) de grafieken van de fracties van het totale aantal electronen in de energieniveaux E_+ en E_- .

c) Als gevolg van de overgang tussen de twee energieniveaux, E_- en E_+ , van het spinmoment ontstaat een spectraallijn. De intensiteit van deze lijn is evenredig met $N_- - N_+$. Laat I_1 de intensiteit van de lijn zijn bij de onder a) gevraagde temperatuur; I_2 is de intensiteit van de lijn bij de temperatuur 292.2 K. Bereken de verhouding I_1/I_2 .

Gebruik hierbij:

Constante van Boltzmann: $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Magnetisch veld: $B = 4.35 \text{ T}$

Bohr-magneton: $\mu_B = 9.27 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$

$\mu_B B/k = 2.922 \text{ K}$

V.2.12 Stabiliteit van de aardatmosfeer

a) Leid uit de Maxwell-verdeling de uitdrukking af voor het aantal moleculen waarvan de verticale snelheidscomponent ligt tussen v_z en $v_z + dv_z$.

b) Leid af dat het aantal moleculen N_0 waarvan de verticale snelheidscomponent groter of gelijk is aan v_0 wordt gegeven door

$$N_0 = \frac{N}{\sqrt{\pi}} \int_{v_0 \sqrt{\beta m/2}}^{\infty} dx e^{-x^2} \quad . \quad (\text{V.2.12.1})$$

c) Veronderstel dat geldt

$$\sqrt{\frac{\beta m}{2}} v_0 \gg 1 \quad . \quad (\text{V.2.12.2})$$

Bewijs dan dat N_0 bij benadering wordt gegeven door:

$$N_0 \approx N \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta m v_0^2}}{2v_0 \sqrt{\pi \beta m/2}} \quad . \quad (\text{V.2.12.3})$$

Hint: beschouw de afgeleide van

$$\frac{e^{-x^2}}{2x} \quad , \quad (\text{V.2.12.4})$$

voor $x \gg 1$.

d) Bereken de fractie N_0/N van het aantal moleculen in de aardatmosfeer dat zou kunnen ontsnappen (aangenomen dat een Maxwell-verdeling inderdaad van toepassing is).

Gebruik hierbij:

$M = 28.81 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$ (gemiddelde molaire massa van lucht)

$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (getal van Avogadro)

$v_0 = 11.3 \text{ km s}^{-1}$ (ontsnappingsnelheid)

$T = 273 \text{ K}$

$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ (constante van Boltzmann)

e) Geeft het in d) gevonden resultaat reden tot ongerustheid?

V.2.13 Barometrische hoogteverdeling

We gaan de dichtheid bekijken van een gas dat zich in een uitwendig zwaartekrachtsveld bevindt, bijvoorbeeld in dat van de aarde. Noem z de afstand boven het aardoppervlak en S een schijf met dikte dz ter plaatse z .

a) Schrijf de energie van een deeltje in S op.

b) Laat zien dat het aantal deeltjes $N(z) dz$ in S bedraagt

$$N(z) dz = dz \int_S dx dy \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{p} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \quad . \quad (\text{V.2.13.1})$$

c) Vul nu voor de distributiefunctie $f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ het resultaat van Boltzmann in en gebruik de uitdrukking voor de één-deeltjes-energie $\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p})$. Laat zien dat de dichtheid van het gas wordt gegeven door de uitdrukking

$$n(z) = n(0)e^{-\beta mgz} \quad . \quad (\text{V.2.13.2})$$

d) Bereken de verhouding tussen de dichtheden van de aardse atmosfeer op zeeniveau, op de Mont Blanc en op de Mount Everest. De gemiddelde molaire massa van lucht bedraagt $M = 28,81 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$.

V.2.14 De piums van het Braziliaanse regenwoud

In Peter Flemings fascinerende reisverslag ‘Brazilian adventure’ (Penguin Travel Library) wordt verhaald van de mysterieuze verdwijning van kolonel Percy Harrison Fawcett in het oerwoud van de Matto Grosso in 1925. Fawcett was op zoek naar de verloren stad ‘Z’ die ergens tussen de Sao Francisco- en de Xingu-rivier zou moeten liggen, althans volgens de indianen waarvan Fawcett zijn informatie betrokken had. In Fawcetts laatste brief aan zijn vrouw, geschreven in Dead Horse Camp, beschrijft hij het allesvergaand ongemak van miljoenen kleine vliegjes, de *piums*. De *pium* wordt genoemd in Henry Walter Bates’ ‘Naturalist on the River Amazone’ (John Murray, London, 1863). Ergens in dit indrukwekkende werk, waarin duizenden voor de wetenschap in die tijd onbekende dier-, plant- en insectsoorten worden beschreven, schrijft hij dat hij tijdens het werken in de hete middaguren deze plaaggeesten enigszins van het lijf kon houden door op enige afstand sponzen gedrenkt in suikerwater aan de takken van bomen te hangen. In de onmiddellijke nabijheid van een spons zag het dan al gauw zwart van de *piums* zodat Bates, mits hij niet te dicht bij een spons was, iets minder last had van de steekgrage beestjes.

Zij a de straal van de (bolvormige) spons en neem aan dat de dichtheid van de *piums* rond de spons gegeven wordt door

$$n(\mathbf{r}) = \frac{K}{r^p} \quad , \quad (\text{V.2.14.1})$$

waarin K een constante, r ($a < r < \infty$) de afstand tot het centrum van de spons en p een getal groter dan 4 is. Verder is gegeven dat er een totaal aantal van N *piums* rond de spons vliegt.

a) Laat uitgaande van (V.2.14.1) zien dat

$$K = \frac{(p-3)N}{4\pi} a^{p-3} \quad . \quad (\text{V.2.14.2})$$

b) Zij \bar{r} de gemiddelde afstand van een *pium* tot het centrum van de spons. Laat zien dat

$$p = 4 + \frac{a}{\bar{r} - a} \quad . \quad (\text{V.2.14.3})$$

Hoofdstuk 3

Statistische thermodynamica voor een ideaal gas

3.1 Entropie en aantal microtoestanden

In het vorige hoofdstuk is de Boltzmann-distributie voor een ideaal gas van één-atomige moleculen in evenwicht afgeleid. Met behulp van de algemene uitdrukking (2.4.6) en de distributiefunctie in de vorm (2.4.9) of (2.4.26) kan het gemiddelde van elke moleculaire eigenschap $a(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ worden bepaald. Men kan bijvoorbeeld de (macroscopische) energie E van het systeem (in de thermodynamica ook wel de inwendige energie genoemd) bepalen door het gemiddelde te berekenen van de microscopische energie ε die geassocieerd is met elk molecuul.

Niet alle macroscopische grootheden waarin we zijn geïnteresseerd kunnen echter op deze wijze worden bepaald. Sommige macroscopische grootheden zijn namelijk niet te associëren met een moleculaire eigenschap. Dit geldt in het bijzonder voor een aantal grootheden die in de thermodynamica een rol spelen. Een saillant voorbeeld is de *entropie*. Er bestaat *niet* zoiets als een “microscopische entropie” behorend bij elk der moleculen zodanig dat de “macroscopische entropie zou kunnen worden opgevat als het gemiddelde van die microscopische entropie. De entropie is dus essentieel iets anders dan de (inwendige) energie. Toch zullen we in het volgende zien dat het mogelijk is de entropie (en de andere thermodynamische functies, zoals de vrije energie enz.) langs statistische weg te berekenen. Het zal blijken dat de entropie een maat is voor het aantal microtoestanden behorend bij de evenwichts-distributie.

We keren terug naar de formulering van de paragrafen 2.1, 2.2 en 2.3, waar discrete distributies werden gebruikt. We berekenden daar het aantal microtoestanden dat behoort bij een discrete distributie met distributiegetallen $\{N_m\}$. Als we de distributiegetallen (2.3.9) voor de evenwichts-distributie invullen in (2.2.7) dan ontstaat:

$$\log \Omega = N \log N - N - \frac{N}{\sum_m e^{-\beta \varepsilon_m}} \sum_{m'} e^{-\beta \varepsilon_{m'}} \log \left(\frac{N e^{-\beta \varepsilon_{m'}}}{\sum_{m''} e^{-\beta \varepsilon_{m''}}} \right) + \sum_m N_m \quad . \quad (3.1.1)$$

De tweede en de laatste term rechts vallen tegen elkaar weg, omdat immers $\sum_m N_m = N$. De logaritme schrijven we als een som van drie bijdragen. De bijdrage met $\log N$

compenseert juist de eerste term rechts. Aldus ontstaat:

$$\log \Omega = \frac{N\beta}{\sum_m e^{-\beta\varepsilon_m}} \sum_{m'} \varepsilon_{m'} e^{-\beta\varepsilon_{m'}} + N \log \left(\sum_m e^{-\beta\varepsilon_m} \right) \quad , \quad (3.1.2)$$

of, met behulp van (2.1.3) en opnieuw (2.3.9):

$$\log \Omega = \beta E + N \log \left(\sum_m e^{-\beta\varepsilon_m} \right) \quad . \quad (3.1.3)$$

Om het argument van de logaritme in het rechterlid verder uit te werken gaan we weer over op een continuumbeschrijving. Als we gebruik maken van (2.4.8) dan krijgen we:

$$\log \Omega = \beta E + N \log \left[\frac{1}{\Delta\omega} \int_{\mu} d\mathbf{r} d\mathbf{p} e^{-\beta\varepsilon(\mathbf{r},\mathbf{p})} \right] \quad . \quad (3.1.4)$$

Na substitutie van (2.4.17) verschijnt:

$$\log \Omega = \beta E + N \log \left[\frac{V}{\Delta\omega} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right] \quad . \quad (3.1.5)$$

Elimineer nu β ten gunste van E , met behulp van (2.4.22), dan komt er:

$$\begin{aligned} \log \Omega &= \frac{3}{2}N + N \log \left[\frac{V}{\Delta\omega} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right] = \\ &= \frac{3}{2}N \log E + N \log V - \frac{3}{2}N \log N + cN \quad , \end{aligned} \quad (3.1.6)$$

met de constante

$$c = \frac{3}{2} \log \left(\frac{4\pi m}{3} \right) + \frac{3}{2} - \log \Delta\omega \quad . \quad (3.1.7)$$

Blijkbaar hangt $\log \Omega$ via de constante c af van de celgrootte $\Delta\omega$. Voorts hangt $\log \Omega$ af van E , V en N .

Om te bepalen hoe Ω verandert, indien een systeem wordt beschouwd met andere waarden voor E , V en N , differentiëren we naar deze parameters. Dan kunnen we de volgende differentiaalrelatie opschrijven:

$$\begin{aligned} d(\log \Omega) &= \frac{3}{2} \frac{N}{E} dE + \frac{N}{V} dV - \frac{3}{2} dN + \left(\frac{3}{2} \log E + \log V - \frac{3}{2} \log N + c \right) dN = \\ &= \frac{3}{2} \frac{N}{E} dE + \frac{N}{V} dV - \frac{3}{2} dN + \frac{\log \Omega}{N} dN \quad . \end{aligned} \quad (3.1.8)$$

Omdat voor een ideaal gas geldt: $E = (3/2) NkT$ en $p = NkT/V$, kan dit geschreven worden als:

$$d(k \log \Omega) = \frac{1}{T} (dE + pdV) + \left(\frac{k \log \Omega}{N} - \frac{3}{2}k \right) dN \quad . \quad (3.1.9)$$

Deze differentiaalrelatie zal ons in staat stellen een verband te leggen tussen Ω en de entropie.

Uit de relatie van Gibbs (1.2.4) volgt:

$$dS = \frac{1}{T}(dE + p dV) - \frac{\mu}{T} dN \quad , \quad (3.1.10)$$

met μ de thermodynamische potentiaal. Gebruikmakend van de Euler-relatie (1.2.12) of

$$\mu = \frac{E + pV - TS}{N} \quad (3.1.11)$$

kunnen we dit schrijven als:

$$dS = \frac{1}{T}(dE + p dV) - \frac{E + pV - TS}{NT} dN \quad . \quad (3.1.12)$$

We kunnen nu $dE + p dV$ elimineren tussen (3.1.9) en (3.1.12). Dit geeft:

$$d(S - k \log \Omega) = \left[-\frac{E + pV - TS}{NT} - \left(\frac{k \log \Omega}{N} - \frac{3}{2}k \right) \right] dN \quad . \quad (3.1.13)$$

Hieruit zien we dat $S - k \log \Omega$ onafhankelijk is van E en V , en alleen afhankelijk van N . We kunnen dus schrijven:

$$S - k \log \Omega = \Phi(N) \quad , \quad (3.1.14)$$

met een functie $\Phi(N)$ die alleen afhangt van N en voldoet aan de differentiaalvergelijking:

$$\frac{d\Phi(N)}{dN} = -\frac{E + pV - TS}{NT} - \left(\frac{k \log \Omega}{N} - \frac{3}{2}k \right) \quad . \quad (3.1.15)$$

Na eliminatie van $k \log \Omega$ met behulp van (3.1.14) komt er:

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi(N)}{dN} &= -\frac{E + pV - TS}{NT} - \frac{S - \Phi(N)}{N} + \frac{3}{2}k = \\ &= -\frac{E + pV}{NT} + \frac{\Phi(N)}{N} + \frac{3}{2}k \quad . \end{aligned} \quad (3.1.16)$$

Opnieuw gebruikend dat $E = (3/2) NkT$ en $p = NkT/V$ vinden we:

$$\frac{d\Phi(N)}{dN} = -\frac{5}{2}k + \frac{\Phi(N)}{N} + \frac{3}{2}k = \frac{\Phi(N)}{N} - k \quad . \quad (3.1.17)$$

Oplossen van deze inhomogene lineaire differentiaalvergelijking voor $\Phi(N)$ met de methode van de variatie van de constante geeft:

$$\Phi(N) = -Nk \log N + C_0 N \quad , \quad (3.1.18)$$

met een constante C_0 die onafhankelijk van N is. Door gebruik te maken van de Stirling-benadering (2.2.3) voor $\log N!$ zien we dat we $\Phi(N)$ ook kunnen schrijven als:

$$\Phi(N) = -k \log N! + C N \quad , \quad (3.1.19)$$

met de nieuwe constante $C = C_0 - k$. Na invullen van deze uitdrukking voor $\Phi(N)$ in (3.1.14) hebben we tenslotte gevonden:

$$S = k \log \frac{\Omega}{N!} + C N \quad . \quad (3.1.20)$$

Uit het zojuist afgeleide resultaat blijkt dat de entropie wordt bepaald door de logaritme van $\Omega/N!$, dus door het aantal microtoestanden behorend bij de evenwichtsverdeling gedeeld door $N!$. Het verband is echter niet éénduidig, daar er nog een term $C N$ met een onbekende constante C optreedt in (3.1.20). Dat komt niet onverwacht, daar immers alleen entropieverschillen een rol spelen in de thermodynamica. De entropie is dus tot op een additieve constante na bepaald. Wel moet natuurlijk de entropie “extensief” zijn, d.i. evenredig met het deeltjesaantal N , bij vaste E/N en V/N . Dit kunnen we gemakkelijk controleren door invullen van (2.2.3) en (3.1.6) met (3.1.7) in (3.1.20). Dan vinden we voor de entropie:

$$S = Nk \left[\frac{3}{2} \log \left(\frac{E}{N} \right) + \log \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \log \left(\frac{4\pi m}{3} \right) + \frac{5}{2} - \log \Delta\omega + \frac{C}{k} \right] . \quad (3.1.21)$$

Inderdaad is S/N alleen een functie van E/N en V/N .

De uitdrukking (3.1.21) toont dat S in feite afhangt van *twee* nog onbepaalde constanten. Niet alleen treedt C op, maar ook de celgrootte $\Delta\omega$. Alleen door discrete cellen in te voeren konden we immers het aantal microtoestanden tellen. De celgrootte is in principe onbepaald; de keuzevrijheid voor de grootte van de cellen is alleen enigszins ingeperkt door statistische condities omtrent het aantal deeltjes per cel, zoals we in het vorige hoofdstuk zagen. De uitkomst van de telling van het aantal microtoestanden, d.i. Ω , hangt af van $\Delta\omega$. Voor het vervolg is het nuttig deze afhankelijkheid expliciet aan te geven en te schrijven $\Omega(\Delta\omega)$. De relatie (3.1.20) wordt dan:

$$S = k \log \frac{\Omega(\Delta\omega)}{N!} + C N . \quad (3.1.22)$$

Omdat de entropie toch slechts tot op een constante na bepaald is kunnen we *bij conventie* een waarde voor C kiezen. Het is nuttig dit zo te doen dat na de keuze voor C de entropie ook niet meer van de celgrootte $\Delta\omega$ afhangt. Dit kunnen we voor elkaar krijgen omdat slechts de combinatie $C - k \log \Delta\omega$ optreedt in S (zie (3.1.21)). De celgrootte valt weg uit de entropie als we kiezen: $C = k \log(\Delta\omega/\omega_0)$, met ω_0 een constante van dezelfde dimensie als $\Delta\omega$. Als waarde van ω_0 kiest men traditioneel h^3 met h de constante van Planck. Op het eerste gezicht lijkt het vreemd om in een klassieke theorie de constante van Planck te introduceren. Weliswaar heeft h^3 de goede dimensie, maar dat is nauwelijks een rechtvaardiging. De eigenlijke reden voor de keus is de volgende. In de quantummechanische formulering van de statistische theorie (die we in een later hoofdstuk zullen bespreken) kan net als hier een verband worden gelegd tussen een microscopische statistische grootheid enerzijds en thermodynamische grootheden zoals de entropie anderzijds. Ook daar blijkt dat verband pas éénduidig te zijn nadat een constante is vastgelegd. De keus van de constante is in de quantummechanische statistische theorie op een zeer voor de hand liggende en natuurlijke manier te maken. Wanneer nu de klassieke limiet van die theorie wordt genomen dan ontstaat een uitdrukking voor S die samenvalt met de hier gevondene, als we voor ω_0 de waarde h^3 kiezen.

Met de zojuist aangegeven keus voor C wordt de relatie (3.1.22):

$$S = k \log \frac{\Omega(\Delta\omega)}{N!} + Nk \log \frac{\Delta\omega}{h^3} = k \log \frac{\Omega(h^3)}{N!} . \quad (3.1.23)$$

De laatste uitdrukking volgt door gebruik te maken van (3.1.6) met (3.1.7). De hier gekozen conventie voor de additieve constante in de entropie impliceert dat S een simpele samenhang heeft met de logaritme van het aantal microtoestanden, *mits* dit aantal wordt bepaald op grond van discrete cellen ter grootte h^3 . In het vervolg zullen we steeds deze keuze voor de celgrootte maken. We laten daarom weer het argument van Ω weg en schrijven kortweg:

$$\boxed{S = k \log \frac{\Omega}{N!}} \quad . \quad (3.1.24)$$

Volgens de relatie (3.1.24) wordt de entropie bepaald door het aantal microtoestanden *gedeeld door* $N!$. In het verleden heeft deze factor $N!$ aanleiding tot veel verwarring gegeven. Als men slordig te werk gaat en niet netjes rekening houdt met de niet-triviale functie $\Phi(N)$, maar deze simpelweg weglaat, dan leidt (3.1.14) tot een verband tussen S en $\log \Omega$ waarin de factor $N!$ ontbreekt. Als die (incorrecte) formule wordt gebruikt dan vindt men voor de entropie een *niet-extensieve* uitdrukking: de entropie S is dan *niet* evenredig met N , bij vaste E/N en V/N . Uitwerken van de consequenties leidt tot de zgn. *paradox van Gibbs*: de entropie van een systeem bestaande uit twee vaten met eenzelfde gas, bij dezelfde dichtheid en temperatuur, zou kunnen veranderen als de twee vaten met elkaar in verbinding worden gebracht, een verschijnsel dat in strijd met de ervaring is.

Het resultaat (3.1.24) voor de entropie kan in een andere vorm worden gebracht door terug te keren naar (3.1.4). Als we de daar gevonden formele uitdrukking voor Ω substitueren in (3.1.24) dan vinden we:

$$S = Nk \log \left[\frac{1}{h^3} \int_{\mu} d\mathbf{r} d\mathbf{p} e^{-\beta\epsilon(\mathbf{r},\mathbf{p})} \right] - k \log N! + \frac{E}{T} \quad . \quad (3.1.25)$$

We definiëren nu de *één-deeltjes-partitiefunctie* Z_1 als:

$$\boxed{Z_1 = \frac{1}{h^3} \int_{\mu} d\mathbf{r} d\mathbf{p} e^{-\beta\epsilon(\mathbf{r},\mathbf{p})}} \quad . \quad (3.1.26)$$

Dan kunnen we (3.1.25) kort schrijven als:

$$\begin{aligned} S &= Nk \log Z_1 - k \log N! + \frac{E}{T} = \\ &= k \log \left(\frac{Z_1^N}{N!} \right) + \frac{E}{T} \quad . \end{aligned} \quad (3.1.27)$$

Zodra de één-deeltjes-partitiefunctie Z_1 bekend is volgt de entropie S , of beter gezegd $S - E/T$. Omdat deze laatste combinatie gelijk is aan $-F/T$, met F de vrije energie, kunnen we (3.1.27) ook schrijven als:

$$\boxed{F = -kT \log \left(\frac{Z_1^N}{N!} \right)} \quad . \quad (3.1.28)$$

We hebben nu een statistische uitdrukking gevonden voor de entropie, namelijk (3.1.24), die aangeeft dat de entropie direct samenhangt met het aantal microtoestanden Ω . Tevens hebben we aangetoond dat ook de vrije energie door een statistische uitdrukking kan worden gerepresenteerd, namelijk (3.1.28). In deze laatste uitdrukking treedt de één-deeltjes-partitiefunctie Z_1 op. In de volgende paragraaf zullen we zien hoe in het bijzonder de laatste relatie kan worden gebruikt om alle gewenste thermodynamische grootheden te bepalen.

Tot slot van deze paragraaf merken we nog op dat de bovenstaande verbanden tussen de entropie en de vrije energie enerzijds en de één-deeltjes-partitiefunctie ook gelden als het ideale gas bestaat uit meer-atomige moleculen. Dergelijke gassen zijn reeds kort besproken aan het slot van paragraaf 2.6. De één-deeltjes-partitiefunctie krijgt in dat geval de iets algemenere vorm

$$Z_1 = \frac{1}{h^f} \int_{\mu} dq^f dp^f e^{-\beta\varepsilon(q^f, p^f)} \quad , \quad (3.1.29)$$

in termen van de f gegeneraliseerde coördinaten q_1, \dots, q_f en de f gegeneraliseerde impulsen p_1, \dots, p_f voor het meer-atomig molecuul. Een voorbeeld is het twee-atomig molecuul waarvoor $f = 6$.

3.2 Bepaling van thermodynamische functies

Ter bepaling van de thermodynamische grootheden van een ideaal gas van één-atomige moleculen gaan we uit van (3.1.28) voor de vrije energie. Met behulp van de Stirling-benadering (2.2.3) kunnen we deze relatie schrijven als:

$$F = -NkT \left(\log \frac{Z_1}{N} + 1 \right) \quad . \quad (3.2.1)$$

Wegens het extensieve karakter van F is het nuttig de vrije energie per deeltje $f = F/N$ in te voeren. We zullen zien dat deze afhangt van het volume per deeltje $v = V/N$ en van de temperatuur T . Uit (3.2.1) volgt:

$$f = -kT \log \frac{Z_1}{N} - kT \quad . \quad (3.2.2)$$

Na substitutie van (2.4.17) in (3.1.26) blijkt dat de één-deeltjes-partitiefunctie Z_1 voor een ideaal gas van één-atomige moleculen luidt:

$$Z_1 = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \quad . \quad (3.2.3)$$

Invullen van deze uitdrukking in (3.2.2) geeft voor de vrije energie per deeltje van een ideaal gas van één-atomige moleculen:

$$f = -kT \log v - \frac{3}{2}kT \log \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) - kT \quad . \quad (3.2.4)$$

Uit deze uitdrukking voor f als functie van v en T kunnen alle andere thermodynamische grootheden worden afgeleid. We vinden bij voorbeeld de entropie per

deeltje s algemeen door differentiatie naar T , daar geldt $s = -(\partial f/\partial T)_v$. Uit (3.2.2) volgt:

$$s = kT \left(\frac{\partial}{\partial T} \left[\log \frac{Z_1}{N} \right] \right)_v + k \log \frac{Z_1}{N} + k \quad . \quad (3.2.5)$$

Een expliciete uitdrukking voor de entropie per deeltje van een ideaal gas van één-atomige moleculen volgt door substitutie van (3.2.3) en uitwerken van het resultaat. We kunnen natuurlijk ook direkt (3.2.4) differentiëren naar T bij constant houden van v . Langs elk van beide wegen vinden we:

$$s = k \log v + \frac{3}{2} k \log \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right) + \frac{5}{2} k \quad . \quad (3.2.6)$$

Dit is de formule van *Sackur en Tetrode* voor de entropie van een ideaal gas van één-atomige moleculen, met volume per deeltje v en temperatuur T . In plaats van v kan men in de eerste term ook de druk p introduceren, door te schrijven $v = kT/p$. Dan ontstaat:

$$\begin{aligned} s &= -k \log p + \frac{5}{2} k \log kT + \frac{3}{2} k \log \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) + \frac{5}{2} k = \\ &= -k \log p + \frac{5}{2} k \log T + i \quad . \end{aligned} \quad (3.2.7)$$

Hierin wordt i de chemische constante per deeltje genoemd; deze constante hangt alleen af van de aard van de stof.

De hier gevonden uitdrukking voor de entropie per deeltje is equivalent met (3.1.21). We kunnen dit als volgt nagaan. Eerst substitueren we in (3.1.21) voor C de gekozen waarde $k \log(\Delta\omega/h^3)$. Dan wordt (3.1.21):

$$S = Nk \left[\frac{3}{2} \log \left(\frac{E}{N} \right) + \log \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \log \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \right) + \frac{5}{2} \right] \quad , \quad (3.2.8)$$

Vervolgens elimineren we E ten gunste van T , door gebruik te maken van (2.4.23). Na overgaan op grootheden per deeltje vinden we (3.2.6) terug.

Een andere grootheid die door differentiatie volgt uit f is de inwendige energie per deeltje e . Er geldt namelijk:

$$e = f + Ts = f - T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_v = -T^2 \left(\frac{\partial f/T}{\partial T} \right)_v \quad . \quad (3.2.9)$$

Uit (3.2.2) vinden we:

$$e = kT^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \left[\log \frac{Z_1}{N} \right] \right)_v \quad . \quad (3.2.10)$$

Een expliciete uitdrukking voor de inwendige energie per deeltje van een ideaal gas van één-atomige moleculen volgt door substitutie van (3.2.3), of door invullen van (3.2.4) en (3.2.6) in het tweede lid van (3.2.9). We vinden:

$$e = \frac{3}{2} kT \quad , \quad (3.2.11)$$

een resultaat dat uiteraard reeds was verwacht, gezien (2.4.23).

Voorts leiden we een uitdrukking voor de druk p af. Deze volgt door differentiatie van f naar v bij vaste T , daar geldt $p = -(\partial f/\partial v)_T$. Invullen van (3.2.2) geeft:

$$p = kT \left(\frac{\partial}{\partial v} \left[\log \frac{Z_1}{N} \right] \right)_T . \quad (3.2.12)$$

De druk voor een ideaal gas van één-atomige moleculen volgt hieruit door substitutie van (3.2.3) of direkt door differentiatie van (3.2.4). Dit leidt onmiddellijk tot het bekende resultaat:

$$p = \frac{kT}{v} . \quad (3.2.13)$$

Andere thermodynamische grootheden waarin men soms is geïnteresseerd zijn de enthalpie per deeltje $h = H/N = e + pv$ en de thermodynamische potentiaal (of de vrije enthalpie per deeltje) $\mu = G/N = e - Ts + pv$. De formele uitdrukkingen voor deze grootheden in termen van de één-deeltjes-partitiefunctie luiden:

$$h = kT^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \left[\log \frac{Z_1}{N} \right] \right)_v + kTv \left(\frac{\partial}{\partial v} \left[\log \frac{Z_1}{N} \right] \right)_T , \quad (3.2.14)$$

$$\mu = kTv \left(\frac{\partial}{\partial v} \left[\log \frac{Z_1}{N} \right] \right)_T - kT \log \frac{Z_1}{N} - kT . \quad (3.2.15)$$

De hieruit volgende expliciete uitdrukkingen voor een ideaal gas van één-atomige moleculen luiden:

$$h = \frac{5}{2}kT , \quad (3.2.16)$$

$$\mu = -kT \log v - \frac{3}{2}kT \log \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) . \quad (3.2.17)$$

Uit het bovenstaande zal duidelijk zijn geworden dat in principe elke thermodynamische grootheid (dus bv. ook responsfuncties zoals de soortelijke warmte of de compressibiliteit) uitgedrukt kan worden in de één-deeltjes-partitiefunctie Z_1 en zijn afgeleiden. Blijkbaar is deze één-deeltjes-partitiefunctie de centrale grootheid in de hier gegeven statistische theorie voor systemen in evenwicht. Als uitgangspunt voor de formulering van deze theorie hebben we het speciale geval gekozen van het ideale gas van één-atomige moleculen in een vat met volume V . Voor de in de volgende hoofdstukken te behandelen theorie is het nodig ook even te kijken naar een samengesteld systeem, zoals besproken in paragraaf 2.6.

3.3 Thermodynamica voor een samengesteld systeem

We bezien opnieuw, net als in paragraaf 2.6, een systeem bestaande uit een ideaal gas van één-atomige moleculen in een vat dat door een energiedoorlatende scheidingswand in twee compartimenten is verdeeld. De totale entropie S van zo'n systeem is de som van de entropieën S' en S'' van de twee deelsystemen:

$$S = S' + S'' . \quad (3.3.1)$$

De entropieën van de twee deelsystemen kunnen volgens (3.1.24) worden berekend uit de aantallen microtoestanden Ω' en Ω'' van de twee deelsystemen, behorend bij de evenwichtsdistibuties. We kunnen schrijven:

$$S' = k \log \frac{\Omega'}{N'!} \quad , \quad S'' = k \log \frac{\Omega''}{N''!} \quad , \quad (3.3.2)$$

waar we de celgrootte $\Delta\omega$ gelijk aan h^3 hebben gesteld. De totale entropie S is nu dus uit te drukken in Ω' en Ω'' :

$$S = k \log(\Omega' \Omega'') - k \log N'! - k \log N''! \quad . \quad (3.3.3)$$

Nu is in (2.6.4) het totaal aantal microtoestanden Ω , behorend bij de distributiegetallen $\{N_{m'}\}, \{N_{m''}\}$, berekend voor een samengesteld systeem. We zien uit die formule dat geldt:

$$\Omega = \Omega' \Omega'' \quad . \quad (3.3.4)$$

Invullen van deze formule in (3.3.3) geeft direkt de relatie tussen de totale entropie S van het samengesteld systeem en het totaal aantal microtoestanden Ω :

$$\boxed{S = k \log \frac{\Omega}{N'! N''!}} \quad . \quad (3.3.5)$$

Deze relatie is de generalisatie naar een samengesteld systeem van formule (3.1.24), die geldt voor een enkelvoudig systeem. We merken op dat het verband tussen de entropie en het aantal microtoestanden iets subtieler is voor een samengesteld systeem: hier treedt een produkt van twee faculteiten op, voor elk subsysteem één.

Ook het verband (3.1.28) tussen de vrije energie en de één-deeltjes-partitiefunctie kan worden gegeneraliseerd voor een samengesteld systeem. We bedenken daartoe dat de totale vrije energie F van het samengestelde systeem de som is van de twee vrije energieën van de deelsystemen:

$$F = F' + F'' \quad . \quad (3.3.6)$$

Voor de vrije energieën van de deelsystemen gebruiken we (3.1.28), die het verband geeft met de één-deeltjes-partitiefunctie Z_1 :

$$F' = -kT \log \frac{(Z'_1)^{N'}}{N'!} \quad , \quad F'' = -kT \log \frac{(Z''_1)^{N''}}{N''!} \quad . \quad (3.3.7)$$

De één-deeltjes-partitiefuncties Z'_1 en Z''_1 volgen uit (3.1.26):

$$\begin{aligned} Z'_1 &= \frac{1}{h^3} \int_{\mu} d\mathbf{r}' d\mathbf{p}' e^{-\beta\varepsilon(\mathbf{r}', \mathbf{p}')} \quad , \\ Z''_1 &= \frac{1}{h^3} \int_{\mu} d\mathbf{r}'' d\mathbf{p}'' e^{-\beta\varepsilon(\mathbf{r}'', \mathbf{p}'')} \quad . \end{aligned} \quad (3.3.8)$$

We moeten hier bedenken dat de integralen over de posities \mathbf{r}' en \mathbf{r}'' verschillend zijn, omdat ze zich uitstrekken over, respectievelijk, de volumina V' en V'' . De

twee één-deeltjes-partitiefuncties zijn dus ook verschillend. Als we (3.3.7) invullen in (3.3.6) dan vinden we:

$$F = -kT \log \left[\frac{(Z'_1)^{N'} (Z''_1)^{N''}}{N'! N''!} \right] . \quad (3.3.9)$$

Deze formule generaliseert de relatie (3.1.28), die geldt voor een enkelvoudig systeem.

We hebben nu gevonden hoe voor een samengesteld systeem de entropie en de vrije energie kunnen worden berekend met behulp van de statistische thermodynamica. Ook de andere thermodynamische functies kunnen aldus worden bepaald.

Vraagstukken

V.3.1 De methode van de variatie der constante I

Vind, met behulp van de methode van de variatie der constante, de algemene oplossing van de differentiaalvergelijking

$$y' + \frac{y}{x} = C \quad , \quad (\text{V.3.1.1})$$

met reële constante C .

V.3.2 De methode van de variatie der constante II

Vind, met behulp van de methode van de variatie der constante, de algemene oplossing van de differentiaalvergelijking

$$y' + \frac{y}{x^p} = \frac{C}{x^p} \quad , \quad (\text{V.3.2.1})$$

met reële constante C en $p > 1$. Hoe kan deze algemene oplossing sneller worden gevonden?

V.3.3 Thermodynamische grootheden voor een ideaal gas

a) Bewijs (3.2.16)–(3.2.17) uit (3.2.14)–(3.2.15).

b) Bereken de soortelijke warmten c_v en c_p voor een ideaal gas van één-atomige moleculen.

c) Bereken de isotherme compressibiliteit en de thermische uitzettingscoëfficiënt voor een ideaal gas van één-atomige moleculen. Controleer de relatie (V.1.4.4).

V.3.4 Ideaal gas van twee-atomige moleculen

De Hamiltoniaan van een twee-atomig molecuul luidt (zie (1.3.14)):

$$H = \frac{1}{2M}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2\mu}p_r^2 + \frac{1}{2\mu r^2} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta} p_\phi^2 \right) + \Phi(r) \quad , \quad (\text{V.3.4.1})$$

met de totale massa $M = m_1 + m_2$ en de gereduceerde massa $\mu = m_1 m_2 / M$. Deze Hamiltoniaan geeft de energie ε van een molecuul als functie van de gegeneraliseerde coördinaten x, y, z, r, θ, ϕ en de bijbehorende gegeneraliseerde impulsen $p_x, p_y, p_z, p_r, p_\theta, p_\phi$. De één-deeltjes-partitiefunctie van een ideaal gas van twee-atomige moleculen volgt uit (3.1.29):

$$Z_1 = \frac{1}{h^6} \int_{\mu} dx dy dz dr d\theta d\phi dp_x dp_y dp_z dp_r dp_\theta dp_\phi e^{-\beta\varepsilon(x,y,z,r,\theta,\phi,p_x,p_y,p_z,p_r,p_\theta,p_\phi)} \quad . \quad (\text{V.3.4.2})$$

a) Laat zien dat de één-deeltjes-partitiefunctie is te schrijven als het product van een translatie-bijdrage (de ‘translatie-partitiefunctie’):

$$Z_{1,\text{tr}} = V \left(\frac{2\pi M k T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{V.3.4.3})$$

en een interne bijdrage

$$Z_{1,\text{int}} = \frac{1}{h^3} \int dr d\theta d\phi dp_r dp_\theta dp_\phi \exp \left\{ -\beta \left[\frac{1}{2\mu} p_r^2 + \frac{1}{2\mu r^2} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta} p_\phi^2 \right) + \Phi(r) \right] \right\} \quad (\text{V.3.4.4})$$

Hoe luiden de integratiegrenzen van de integraties over $r, \theta, \phi, p_r, p_\theta, p_\phi$?

b) Voer de integralen over ϕ en p_ϕ in (V.3.4.4) uit, vervolgens de integralen over θ en p_θ , en tenslotte de integraal over p_r . Toon aldus aan dat (V.3.4.4) is te schrijven als

$$Z_{1,\text{int}} = 4\pi \left(\frac{2\pi\mu k T}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty dr r^2 \exp[-\beta\Phi(r)] \quad . \quad (\text{V.3.4.5})$$

c) Veronderstel dat de potentiaal $\Phi(r)$ kan worden benaderd als een harmonische potentiaal:

$$\Phi(r) = \frac{1}{2} \mu \omega_0^2 (r - r_0)^2 \quad , \quad (\text{V.3.4.6})$$

met r_0 de evenwichtsafstand tussen de twee atomen in het molecuul. Neem voorts aan dat geldt

$$kT \ll \mu \omega_0^2 r_0^2 \quad . \quad (\text{V.3.4.7})$$

Bewijs dat de integraal in (V.3.4.5) dan in goede benadering gelijk wordt aan

$$\frac{r_0^2}{\omega_0} \left(\frac{2\pi k T}{\mu} \right)^{1/2} \quad . \quad (\text{V.3.4.8})$$

Laat zien dat (V.3.4.5) nu kan worden geschreven als

$$Z_{1,\text{int}} = Z_{1,\text{rot}} Z_{1,\text{vib}} \quad , \quad (\text{V.3.4.9})$$

met de bijdrage

$$Z_{1,\text{rot}} = \frac{2\mu r_0^2 k T}{\hbar^2} \quad , \quad (\text{V.3.4.10})$$

$$Z_{1,\text{vib}} = \frac{k T}{\hbar \omega_0} \quad . \quad (\text{V.3.4.11})$$

De eerste bijdrage heet de rotatie-bijdrage tot de één-deeltjes-partitiefunctie (of de ‘rotatie-partitiefunctie’), de tweede de vibratie-bijdrage (de ‘vibratie-partitiefunctie’). Verklaar deze namen.

Aanwijzing: wat is de fysische betekenis van μr_0^2 en van ω_0 ?

d) Bereken de inwendige energie e per molecuul voor het ideale gas van twee-atomige moleculen. Laat vervolgens zien dat de soortelijke warmte c_v per molecuul luidt

$$c_v = \frac{7}{2} k \quad . \quad (\text{V.3.4.12})$$

Splits tenslotte de inwendige energie en de soortelijke warmte in bijdragen van de translatie-, de rotatie- en de vibratie-partitiefunctie. Wat is de fysische reden waarom de bijdrage van de rotatie-partitiefunctie gelijk is aan $2/3$ van die van de translatie-partitiefunctie?

V.3.5 Twee-atomig ideaal gas in magneetveld

We bezien een ideaal gas van twee-atomige moleculen met een magnetisch dipoolmoment, dat is geplaatst in een uniform magneetveld. De twee-atomige moleculen worden star verondersteld, d.w.z. de twee atomen hebben een vaste afstand (er zijn geen vibraties). Dit wordt wel het *haltermodel* genoemd. Het magnetisch dipoolmoment staat in de richting van de halter. De Hamiltoniaan voor een dergelijk molecuul luidt

$$H = \frac{1}{2M}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta} p_\phi^2 \right) - \nu B \cos \theta \quad , \quad (\text{V.3.5.1})$$

met I het traagheidsmoment, B het magnetisch veld en ν het magnetisch dipoolmoment. De één-deeltjes-partitiefunctie van het gas is in dit geval een tienvoudige integraal van de vorm

$$Z_1 = \frac{1}{h^5} \int_{\mu} dx dy dz d\theta d\phi dp_x dp_y dp_z dp_\theta dp_\phi e^{-\beta \varepsilon(x,y,z,\theta,\phi,p_x,p_y,p_z,p_\theta,p_\phi)} \quad . \quad (\text{V.3.5.2})$$

a) Laat zien dat de één-deeltjes-partitiefunctie is te schrijven als het product van een translatie-bijdrage

$$Z_{1,\text{tr}} = V \left(\frac{2\pi M k T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{V.3.5.3})$$

en een rotatie-bijdrage

$$Z_{1,\text{rot}} = \frac{1}{h^2} \int d\theta d\phi dp_\theta dp_\phi \exp \left\{ -\beta \left[\frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta} p_\phi^2 \right) - \nu B \cos \theta \right] \right\} \quad . \quad (\text{V.3.5.4})$$

Hoe luiden de integratiegrenzen van de overgebleven integraties over $\theta, \phi, p_\theta, p_\phi$?

b) Voer de integralen over ϕ en p_ϕ uit, en vervolgens ook die over p_θ en θ . Toon aan dat de rotatie-partitiefunctie dan wordt

$$Z_{1,\text{rot}} = \frac{2IkT}{h^2} \frac{\sinh(\beta\nu B)}{\beta\nu B} \quad . \quad (\text{V.3.5.5})$$

c) Bereken de vrije energie f per molecuul, als functie van T, v, B . Bepaal vervolgens ook de druk p en de inwendige energie e per molecuul.

d) De totale magnetisatie M_{magn} wordt gegeven door $-(\partial F/\partial B)_{T,V,N}$. Bewijs dat de magnetisatie per molecuul wordt gegeven door

$$\frac{M_{\text{magn}}}{N} = \nu \left[\coth \left(\frac{\nu B}{kT} \right) - \frac{kT}{\nu B} \right] \quad . \quad (\text{V.3.5.6})$$

Bepaal tenslotte de isotherme susceptibiliteit $\chi_T = (\partial M_{\text{magn}}/\partial B)_T$ voor veld 0.

V.3.6 Relativistisch ideaal gas van één-atomige moleculen

De energie van een relativistisch deeltje met impuls \mathbf{p} wordt gegeven door $\varepsilon(\mathbf{p}) = (p^2c^2 + m^2c^4)^{1/2}$, met m de rustmassa en c de lichtsnelheid.

a) Schrijf de klassieke één-deeltjes-partitiefunctie Z_1 op. Voer de integratie over de deeltjespositie uit en reduceer de impuls-integratie tot een één-dimensionale integraal.

b) Laat zien, door de substitutie $\tau = \beta(p^2c^2 + m^2c^4)^{1/2}$ in de integraal, dat Z_1 kan worden geschreven als:

$$Z_1 = \frac{4\pi V}{(hc)^3} (kT)^3 \int_z^\infty d\tau \tau \sqrt{\tau^2 - z^2} e^{-\tau} \quad , \quad (\text{V.3.6.1})$$

met $z = mc^2/(kT)$ en V het volume van het vat.

c) Leid de toestandsvergelijking voor de druk p af als functie van de deeltjesdichtheid n en de temperatuur T .

d) Bewijs door een partiële integratie dat Z_1 is te schrijven als:

$$Z_1 = 4\pi V \left(\frac{mc}{h} \right)^3 \frac{K_2(z)}{z} \quad , \quad (\text{V.3.6.2})$$

met $K_n(z)$ gedefinieerd door de integraalrepresentatie:

$$K_n(z) = \frac{2^n n!}{(2n)!} \frac{1}{z^n} \int_z^\infty d\tau (\tau^2 - z^2)^{n-1/2} e^{-\tau} \quad , \quad (\text{V.3.6.3})$$

voor gehele positieve n .

e) Bewijs de uitdrukking voor de energie per deeltje e :

$$e = mc^2 \frac{K_1(z)}{K_2(z)} + 3kT \quad . \quad (\text{V.3.6.4})$$

Hint: gebruik $K'_n(z) = -z^{-1}nK_n(z) - K_{n-1}(z)$ voor $n \geq 1$.

V.3.7 Thermodynamische eigenschappen van een mengsel van twee ideale gassen

Beschouw een mengsel van twee ideale gassen. Het volume van dit gasmengsel is V en het bevat N_1 één-atomige moleculen van soort 1 en N_2 één-atomige moleculen van soort 2.

a) Geef de vrije energie F van het gehele systeem in termen van de één-deeltjes-partitiefuncties van elk der twee componenten. Geef de uitdrukkingen voor deze partitiefuncties en vervolgens de vrije energie als functie van V, T, N_1 en N_2 .

b) Hoe kan de additiviteitseigenschap voor F in dit geval worden geformuleerd op een manier analoog aan (1.2.10)? Hoe vindt men hieruit de relatie van Euler voor een mengsel?

Hint: De thermodynamische potentialen μ_i voor een mengsel volgen uit F door $\mu_i = (\partial F / \partial N_i)_{V,T}$.

c) Bereken de toestandsvergelijking en bedenk een logische keuze voor de partiële drukken p_i van de componenten van een gasmengsel.

d) Bereken de soortelijke warmte C_V (bij constant volume V en constante samenstelling van het mengsel) voor het systeem als geheel. Wat is de soortelijke warmte c_v per deeltje?

V.3.8 Meng-entropie

Beschouw een systeem bestaande uit twee compartimenten die door een wand van elkaar zijn gescheiden en elk zijn gevuld met een ideaal gas van één-atomige moleculen. Compartiment 1 heeft een volume V_1 en bevat N_1 deeltjes van soort 1, en compartiment 2 heeft een volume V_2 en bevat N_2 deeltjes van soort 2. De temperatuur en de dichtheid is gelijk in beide compartimenten.

Volgens de statistische mechanica wordt de totale entropie S van het systeem gegeven door

$$S = k \log \frac{\Omega}{N_1! N_2!} \quad , \quad (\text{V.3.8.1})$$

waarin Ω het totale aantal microtoestanden voorstelt.

a) Controleer dat geldt $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$ en laat vervolgens zien dat $S = S_1 + S_2$ met

$$S_i = -k N_i \log \frac{N_i}{V_i} + \frac{3}{2} k N_i \log \left(\frac{2\pi m_i k T}{h^2} \right) + \frac{5}{2} k N_i \quad , \quad (\text{V.3.8.2})$$

voor $i=1,2$ en m_i de massa van de moleculen in compartiment i .

b) We verwijderen nu de wand die de compartimenten van elkaar scheidt. Alle deeltjes kunnen zich dan vrij bewegen door het gehele systeem. Dit heeft tot gevolg dat in (V.3.8.1) het aantal microtoestanden toeneemt en dus de totale entropie S .

Laat zien dat de entropie-toename door het verwijderen van de scheidingswand bedraagt:

$$S_{\text{meng}} = R \nu_1 \log \left(1 + \frac{\nu_2}{\nu_1} \right) + R \nu_2 \log \left(1 + \frac{\nu_1}{\nu_2} \right) \quad . \quad (\text{V.3.8.3})$$

Hierin is $R = k N_A$ de gasconstante (met N_A het getal van Avogadro) en ν_i het aantal molen deeltjes van soort i voor $i=1,2$, zodat het aantal deeltjes van soort i gelijk is aan $\nu_i N_A$.

c) Waarom is het laatste resultaat wel geldig voor het geval $\nu_1=0$ maar niet voor het geval dat de deeltjes van soort 1 gelijk zijn aan die van soort 2?

Hoofdstuk 4

Het kanoniek ensemble in de faseruimte

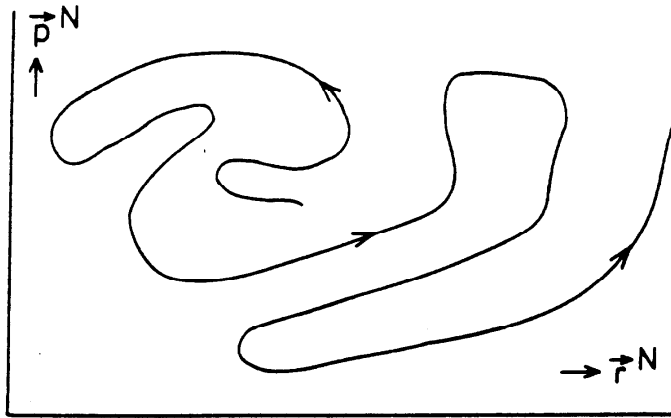
4.1 Faseruimte en fasedichtheid

In de hoofdstukken 2 en 3 hebben we de statistische eigenschappen van ideale gassen van één-atomige moleculen bestudeerd met behulp van distributies, die zijn gedefinieerd in de μ -ruimte. Deze ruimte is 6-dimensionaal en wordt opgespannen door de drie coördinaten (x, y, z) en de drie impulscomponenten (p_x, p_y, p_z) . Een configuratie van het systeem van N moleculen (een microtoestand) wordt vastgelegd door de coördinaten en de impulscomponenten van alle deeltjes. Zo'n configuratie wordt in de μ -ruimte weergegeven door een wolk van N punten.

We willen nu een iets andere formulering van de statistische mechanica opzetten. Zoals we zullen zien zal deze nieuwe formulering ons in staat stellen om ook niet-ideale systemen te behandelen. We zullen in plaats van de μ -ruimte een hoog-dimensionale ruimte beschouwen, die wordt opgespannen door de coördinaten en de impulscomponenten van *alle* deeltjes. Deze ruimte wordt de *faseruimte* of Γ -ruimte genoemd. Voor een systeem van N één-atomige moleculen is de dimensie van de faseruimte gelijk aan $6N$. Voor een macroscopisch systeem is de faseruimte dus inderdaad *hoog*-dimensionaal!

Een configuratie van een systeem (een microtoestand) wordt in de Γ -ruimte voorgesteld door slechts *één* punt, het *fasepunt* van het systeem, waarvan de positie wordt vastgelegd door de collectie van alle plaatsvectoren $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ en alle impulsvectoren $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N$ van de deeltjes, dus door één $6N$ -dimensionale vector $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N$, die we kort zullen noteren als $(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$. (Steeds zullen plaats- of impulsvectoren met onder-indices op individuele deeltjes betrekking hebben, terwijl boven-indices zullen aangeven dat een hele collectie van zulke vectoren wordt bedoeld.) In de loop van de tijd beschrijft het fasepunt van een systeem een baan in de faseruimte, die wordt bepaald door de bewegingsvergelijkingen (zie figuur 4.1).

De macroscopische eigenschappen van een systeem in evenwicht zijn nu te vinden door op een groot aantal tijdstippen de configuratie van het systeem, gegeven door de coördinaten en de impulscomponenten van alle deeltjes, dus door het fasepunt, te



Figuur 4.1: De baan van een fasepunt in de faseruimte.

bepalen en vervolgens te middelen over al deze configuraties. Hierbij kan men zich beperken tot een deelcollectie van alle configuraties, namelijk tot die configuraties die het meest frequent voorkomen tijdens de evolutie van het systeem. Deze deelcollectie van configuraties (of van fasepunten) is dan representatief voor het systeem. We noemen zo'n geschikt gekozen deelcollectie van configuraties een *ensemble*. Een ensemble representeert, mits geschikt gekozen, een systeem in evenwicht in de zin dat alle macroscopische eigenschappen van het systeem door middeling over de in het ensemble bevatte configuraties kunnen worden gevonden.

Een ensemble is een collectie van configuraties en is dus in de faseruimte voor te stellen door een wolk van fasepunten. Als het ensemble \mathcal{N} configuraties bevat, dan bestaat de wolk uit \mathcal{N} fasepunten. Hier blijkt één der voordelen van het gebruik van de Γ -ruimte. In de μ -ruimte is elke configuratie van het systeem zelf al een wolk van N punten. Een collectie van configuraties (een ensemble) is in de μ -ruimte lastig voor te stellen (het zou een wolk van wolken worden). In de Γ -ruimte is dit geen probleem.

Net als eerder in de μ -ruimte gebeurde gebruiken we ter beschrijving van een wolk punten een dichtheidsfunctie. We definiëren de *fasedichtheid* $\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ in de Γ -ruimte zodanig dat

$$\mathcal{N} \rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \quad (4.1.1)$$

het aantal fasepunten aangeeft in het fasegebiedje $d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$ ter plaatse $(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$. De fasedichtheid ρ legt de wolk fasepunten en dus het ensemble geheel vast. Natuurlijk moet de fasedichtheid niet worden verward met de massadichtheid van een systeem, die soms ook wel als ρ wordt genoteerd.

Omdat het totaal aantal fasepunten in de wolk punten die een ensemble beschrijft gelijk is aan \mathcal{N} , moet (4.1.1) bij integratie over de gehele Γ -ruimte juist \mathcal{N} opleveren. Blijkbaar is dus ρ genormeerd op 1:

$$\int_{\Gamma} \rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = 1 \quad . \quad (4.1.2)$$

Zodra ρ bekend is kunnen we de macroscopische eigenschappen van een systeem

in evenwicht berekenen. Immers, deze eigenschappen volgen door middeling over alle configuraties van het ensemble waarmee het systeem in evenwicht kan worden beschreven, en dus door middeling over de gehele Γ -ruimte met het gewicht $\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$. Een macroscopische grootheid, die op microscopisch niveau wordt voorgesteld door $a(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$, wordt aldus bepaald door de uitdrukking

$$\langle a \rangle = \int_{\Gamma} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N a(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) . \quad (4.1.3)$$

(vergelijk deze uitdrukking met (2.4.6)).

We kunnen de uitdrukking (4.1.3) als volgt interpreteren. Volgens (4.1.1) geeft $\mathcal{N} \rho d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$ het aantal configuraties in het ensemble gelegen binnen het fasegebiedje $d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$. Voor alle configuraties binnen dat gebiedje is de waarde van a gegeven door $a(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$. Integreren over alle fasegebiedjes en delen door het totaal aantal configuraties \mathcal{N} moet dan de macroscopische waarde van a , dus $\langle a \rangle$ opleveren.

Een iets andere uitleg van (4.1.3) is de volgende. Als we een willekeurige configuratie uit het ensemble kiezen, dan is de kans dat deze configuratie wordt voorgesteld door een fasepunt gelegen binnen $d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$ gelijk aan

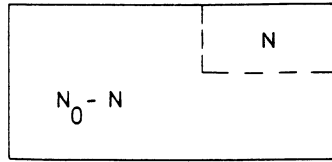
$$\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N . \quad (4.1.4)$$

(Deze kans is genormeerd op 1, zoals het hoort, zie (4.1.2).) Als het ensemble inderdaad het systeem in evenwicht beschrijft, dan moet dit tevens de kans geven dat we, als we op een willekeurig tijdstip naar het systeem kijken, dit aantreffen in een configuratie gegeven door een fasepunt binnen $d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$. De bijbehorende waarde van de grootheid a is dan $a(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$. Na vermenigvuldigen met de kans (4.1.4) en integreren over de faseruimte volgt opnieuw (4.1.3). De hier geformuleerde interpretatie in termen van kansen om het systeem op een willekeurig tijdstip aan te treffen in een bepaalde configuratie zal ons in de volgende paragraaf van dienst zijn bij het zoeken van een aansluiting bij de in de eerdere hoofdstukken gegeven beschrijving.

4.2 Afleiding van de kanonieke fasedichtheid voor een ideaal gas van één-atomige moleculen

We bezien een ideaal gas van N_0 één-atomige moleculen in een volume V_0 . Dit systeem is door middel van een scheidingswand opgedeeld in twee deelsystemen met elk een vast aantal deeltjes: een systeem van N deeltjes in een volume V en een systeem van $N_0 - N$ deeltjes in een volume $V_0 - V$, zoals is aangegeven in figuur 4.2. Een dergelijk systeem met een scheidingswand hebben we reeds besproken in paragraaf 2.6. In het vervolg zijn we geïnteresseerd in de eigenschappen van het deelsysteem met deeltjesaantal N . We kiezen dit deelsysteem veel kleiner dan het totale systeem, dus het aantal deeltjes N is veel kleiner dan het totaal aantal deeltjes N_0 (m.a.w. $N \ll N_0$); tevens nemen we $V \ll V_0$.

De scheidingswand laat geen deeltjes door, maar wèl energie. Dank zij deze energie-uitwisseling heeft het gehele systeem dezelfde temperatuur T , zoals we zagen in paragraaf 2.6. Omdat $N \ll N_0$ is verondersteld, is ook de energie E van het



Figuur 4.2: Een systeem in een warmtebad.

ons interesserende deelsysteem klein ten opzichte van die van het totale systeem, dus $E \ll E_0$. Juist omdat het grote deelsysteem zo groot is (en dus veel energie bevat) kan het naar behoefte energie afstaan aan of opnemen van het kleine deelsysteem zonder zelf van temperatuur te veranderen. Het kan daardoor de temperatuur van dat kleine deelsysteem nauwkeurig constant houden, ook indien andere fysische parameters van dat kleine deelsysteem (bv. de druk of het volume) veranderen. Het grote deelsysteem, met energie $E_0 - E$, fungeert aldus als een *warmtebad* (een *thermostaat*) voor het kleine deelsysteem met energie E .

We kunnen het deelsysteem van N deeltjes in evenwicht beschrijven met behulp van een Boltzmann-distributiefunctie. Immers, in paragraaf 2.6 is aangetoond dat ook voor een samengesteld systeem, zoals hier beschouwd, de evenwichtsverdeling een Boltzmann-distributie is. Het aantal deeltjes in het deelsysteem met een plaatsvector \mathbf{r} in een gebiedje $d\mathbf{r}$ en een impulsvector \mathbf{p} in een gebiedje $d\mathbf{p}$ wordt dus gegeven door:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r}d\mathbf{p} = N \frac{e^{-\beta\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p})}}{\int_{\mu} d\mathbf{r}d\mathbf{p} e^{-\beta\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p})}} d\mathbf{r}d\mathbf{p} \quad , \quad (4.2.1)$$

met $\beta = 1/(kT)$ zoals gebruikelijk.

Uitgaande van de Boltzmann-distributiefunctie kunnen we nu de fasedichtheid $\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ voor het deelsysteem van N deeltjes gaan bepalen. Uit (4.2.1) volgt direct hoe groot de kans is om een bepaald molecuul, bv. molecuul 1, aan te treffen met een plaatsvector \mathbf{r}_1 in een gebiedje $d\mathbf{r}_1$ en een impulsvector \mathbf{p}_1 in een gebiedje $d\mathbf{p}_1$. Immers, we moeten dan het door het rechterlid van (4.2.1) gegeven aantal moleculen delen door het totaal aantal moleculen, dus door N . De zojuist genoemde kans is dus:

$$\frac{e^{-\beta\varepsilon(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)}}{\int_{\mu} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1 e^{-\beta\varepsilon(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1 \quad . \quad (4.2.2)$$

De kans om een tweede molecuul, bv. molecuul 2, aan te treffen met een plaatsvector \mathbf{r}_2 in een gebiedje $d\mathbf{r}_2$ en een impulsvector \mathbf{p}_2 in een gebiedje $d\mathbf{p}_2$ wordt gegeven door een soortgelijke uitdrukking als (4.2.2). Omdat het gas ideaal is “voelen” de moleculen elkaar niet. De kans voor een molecuul op een bepaalde plaats- en impulsvector is dus onafhankelijk van de plaats- en impulsvectoren van alle andere moleculen. Daaruit volgt dat de kans om tegelijkertijd molecuul 1 met plaats- en impulsvectoren $(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)$ binnen het gebiedje $d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1$ en tevens molecuul 2 met plaats- en impulsvectoren $(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2)$ binnen het gebiedje $d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2$ aan te treffen gelijk is aan het product van twee kansen, voor elk molecuul één. We vinden voor deze simultane

kans:

$$\frac{e^{-\beta\varepsilon(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)}}{\int_{\mu} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1 e^{-\beta\varepsilon(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)}} \frac{e^{-\beta\varepsilon(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2)}}{\int_{\mu} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 e^{-\beta\varepsilon(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2)}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 \quad . \quad (4.2.3)$$

We kunnen de simultane kans op bepaalde plaats- en impulsvectoren van twee moleculen eenvoudiger schrijven door de de totale energie $\varepsilon(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) + \varepsilon(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2)$ van het twee-deeltjessysteem van de moleculen 1 en 2 in te voeren. We zullen deze energie noteren als $\varepsilon_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2)$. De kans (4.2.3) krijgt dan de vorm:

$$\frac{e^{-\beta\varepsilon_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2)}}{\int_{\mu} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1 \int_{\mu} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 e^{-\beta\varepsilon_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2)}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 \quad . \quad (4.2.4)$$

We kunnen dit resultaat gemakkelijk uitbreiden tot drie of meer deeltjes. Steeds blijven de kansen voor elk molecuul onafhankelijk, zodat de simultane kans een product van de kansen voor elk der deeltjes is. Dit blijft zelfs waar, als we de simultane kans op bepaalde plaats- en impulsvectoren voor *alle* N deeltjes tegelijk beschouwen. Immers, dankzij de aanwezigheid van het warmtebad is de totale energie van het systeem van N deeltjes onbepaald; de impulsen van de deeltjes blijven dus *ongecorreleerd*. We kunnen nu dus ook de kans opschrijven dat de vector $(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ van alle plaats- en impulsvectoren gelegen is binnen $d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$. Deze kans luidt:

$$\frac{e^{-\beta\varepsilon_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}}{\int_{\Gamma} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N e^{-\beta\varepsilon_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \quad . \quad (4.2.5)$$

We voerden hier de energie $\varepsilon_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ van het N -deeltjessysteem in. Voorts vervangen we in de noemer de herhaalde integraal over de μ -ruimte voor elk der deeltjes door één integraal over de faseruimte. De hier berekende kans is de kans om het systeem in een bepaalde configuratie, gegeven door een punt $(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ binnen een gebiedje $d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$ in de faseruimte, aan te treffen. Zoals we aan het slot van de vorige paragraaf opmerkten is dit gelijk aan de kans (4.1.4) dat een willekeurige configuratie uit het ensemble voor het systeem in evenwicht wordt voorgesteld door een fasepunt gelegen binnen $d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$. We hebben dus een uitdrukking gevonden voor de fasedichtheid ρ van dit ensemble:

$$\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{e^{-\beta\varepsilon_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}}{\int_{\Gamma} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N e^{-\beta\varepsilon_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}} \quad . \quad (4.2.6)$$

Deze fasedichtheid is voor het eerst ingevoerd door Gibbs en heet daarom ook wel de *Gibbs-distributie*. Het bijbehorende ensemble heet het *kanoniek ensemble*. Dit ensemble beschrijft, zoals we zagen, een systeem in evenwicht dat door een warmtebad op een vaste temperatuur $T = 1/(k\beta)$ wordt gehouden.

Vaak voert men in plaats van de energie ε_N liever de Hamiltoniaan H_N in. Deze is voor het hier beschouwde geval van een ideaal gas van één-atomige moleculen gelijk aan ε_N . De fasedichtheid van het kanoniek ensemble kan dus ook worden geschreven als:

$$\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{e^{-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}}{\int_{\Gamma} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N e^{-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}} \quad . \quad (4.2.7)$$

Dit is de eind-uitdrukking voor de kanonieke fasedichtheid voor een één-atomig ideaal gas in evenwicht, dat door een warmtebad op een vaste temperatuur wordt gehouden.

4.3 Berekening van thermodynamische functies in het kanoniek ensemble

In hoofdstuk 3 hebben we gezien hoe we thermodynamische functies van een ideaal gas van één-atomige moleculen langs statistische weg kunnen berekenen. In het bijzonder laat (3.1.28) zien hoe we de vrije energie F kunnen vinden uit de één-deeltjes-partitiefunctie Z_1 , die is gedefinieerd in (3.1.26). We zullen nu laten zien hoe een soortgelijke formule is af te leiden voor een gas beschreven door het kanoniek ensemble.

Het kanoniek ensemble beschrijft een systeem dat deel is van een samengesteld systeem waarin ook een warmtebad is opgenomen. Dit warmtebad zorgt voor een vaste temperatuur die constant wordt gehouden door een voortdurende uitwisseling van energie door een energiedoorlatende scheidingswand. In paragraaf 3.3 hebben we laten zien hoe de statistische thermodynamica er uit ziet voor zo'n samengesteld systeem. De totale vrije energie van het samengesteld systeem, met inbegrip van het warmtebad, kan worden berekend met behulp van (3.3.9). Meestal zijn we echter alleen geïnteresseerd in de thermodynamische functies (zoals de vrije energie) voor het deelsysteem van N deeltjes, zonder het warmtebad. De vrije energie daarvan volgt uit één der formules (3.3.7), die elk dezelfde vorm hebben als (3.1.28). We zullen daarom (3.1.28) als uitgangspunt nemen voor de bepaling van de vrije energie van een door het kanoniek ensemble beschreven systeem in een warmtebad.

Volgens (3.1.28) is de vrije energie van een ideaal gas van N één-atomige moleculen gegeven door:

$$F = -kT \log \frac{Z_1^N}{N!} \quad , \quad (4.3.1)$$

met de één-deeltjes-partitiefunctie:

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int_{\mu} d\mathbf{r} d\mathbf{p} e^{-\beta \varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p})} \quad . \quad (4.3.2)$$

Het produkt van N één-deeltjes-partitiefuncties Z_1 kan nu als een meervoudige integraal worden geschreven op dezelfde manier als in de noemers van (4.2.5)–(4.2.7). Immers, we kunnen schrijven:

$$\begin{aligned} Z_1^N &= \frac{1}{h^{3N}} \int_{\Gamma} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N e^{-\beta \varepsilon_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)} = \\ &= \frac{1}{h^{3N}} \int_{\Gamma} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N e^{-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)} \quad . \end{aligned} \quad (4.3.3)$$

We voeren nu de N -deeltjes-partitiefunctie (of de *kanonieke partitiefunctie*) in als:

$$\boxed{Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N e^{-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}} \quad . \quad (4.3.4)$$

Dan kunnen we (4.3.1) schrijven als:

$$F = -kT \log Z_N \quad . \quad (4.3.5)$$

De vrije energie per deeltje volgt na deling door N :

$$\boxed{f = -\frac{kT}{N} \log Z_N} \quad . \quad (4.3.6)$$

Omdat de partitiefunctie Z_N afhangt van N , T en (via de integratiegrenzen) van V is het rechterlid een functie van die drie variabelen. Als we in plaats van V het volume per deeltje $v = V/N$ invoeren, dan is dus f een functie van N , T en v . Men kan echter eenvoudig inzien dat de afhankelijkheid van N slechts schijn is: f is een functie van alleen T en v .

Terzijde merken we op dat de introductie van de N -deeltjes-partitiefunctie het mogelijk maakt de uitdrukking (4.2.7) in een verkorte vorm te schrijven:

$$\boxed{\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{h^{3N} N! Z_N} e^{-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}} \quad . \quad (4.3.7)$$

De kanonieke fasedichtheid wordt blijkbaar gegeven door een exponentiaalfunctie met een voorfactor die bepaald wordt door de kanonieke partitiefunctie.

Andere thermodynamische grootheden volgen door f partieel te differentiëren naar T of v . Als resultaat vindt men de entropie per deeltje s en de druk p (zie (1.2.18)):

$$s = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v \quad , \quad p = -\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T \quad . \quad (4.3.8)$$

Het schema ter berekening van thermodynamische eigenschappen met behulp van het kanoniek ensemble is nu het volgende: eerst berekent men de kanonieke partitiefunctie als een integraal over de faseruimte, vervolgens bepaalt men hieruit de vrije energie per deeltje en tot slot vindt men door differentiatie daaruit alle andere thermodynamische grootheden.

Ten overvloede controleren we het zojuist beschreven schema door het toe te passen op het inmiddels welbekende ideale gas van één-atomige moleculen. We schrijven eerst de N -deeltjes-Hamiltoniaan voor dit gas op:

$$H_N = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \quad . \quad (4.3.9)$$

Substitutie hiervan in de uitdrukking (4.3.4) voor Z_N leidt tot een integraal die herschreven kan worden als een N -voudig herhaalde integraal:

$$Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\mathbf{p}_1 e^{-p_1^2/(2mkT)} \int_V d\mathbf{r}_1 \cdots \int d\mathbf{p}_N e^{-p_N^2/(2mkT)} \int_V d\mathbf{r}_N \quad . \quad (4.3.10)$$

Door uitvoeren van de integralen [zie (2.4.16)] vinden we:

$$\begin{aligned} Z_N &= \frac{1}{h^{3N} N!} \left[(2\pi mkT)^{3/2} V \right]^N = \\ &= \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} V^N \quad . \end{aligned} \quad (4.3.11)$$

Nu de kanonieke partitiefunctie is gevonden, is de moeilijkste stap genomen. De berekening van de vrije energie per deeltje is simpel:

$$\begin{aligned}
 f &= -\frac{kT}{N} \log Z_N = \\
 &= -\frac{kT}{N} \left\{ -N \log N + N + N \log \left[\left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V \right] \right\} = \\
 &= -kT \left[\log v + \frac{3}{2} \log \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right) + 1 \right] \quad , \quad (4.3.12)
 \end{aligned}$$

met het volume per deeltje $v = V/N$. Door de vrije energie per deeltje f te differentiëren naar v bij constante temperatuur T volgt de druk p :

$$p = - \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T = kT \frac{1}{v} = nkT \quad , \quad (4.3.13)$$

met $n = 1/v$ de deeltjesdichtheid. Anderzijds, door differentiëren van f naar T bij constante v vinden we de entropie per deeltje s :

$$\begin{aligned}
 s &= - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_v = \\
 &= k \left[\log v + \frac{3}{2} \log \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right) + 1 \right] + kT \frac{3}{2} \frac{1}{T} = \\
 &= k \left[\log v + \frac{3}{2} \log \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right) + \frac{5}{2} \right] \quad . \quad (4.3.14)
 \end{aligned}$$

De inwendige energie per deeltje e volgt nu als:

$$e = f + Ts = \frac{3}{2} kT \quad . \quad (4.3.15)$$

Zoals te verwachten was hebben we hier dezelfde resultaten gevonden als die welke eerder werden afgeleid met behulp van de Boltzmann-distributie, namelijk (3.2.4) voor de vrije energie, (3.2.13) voor de druk (de ideale-gaswet), (3.2.6) voor de entropie (de formules van Sackur en Tetrode) en (3.2.11) voor de energie.

4.4 Het kanoniek ensemble voor niet-ideale systemen

In de voorafgaande paragrafen van dit hoofdstuk hebben we laten zien hoe men, uitgaande van de Boltzmann-distributie in de μ -ruimte, de kanonieke fasedichtheid ρ in de faseruimte kan invoeren. We hebben ons beperkt tot ideale gassen van één-atomige moleculen, omdat we de Boltzmann-distributie alleen voor dat geval ter beschikking hadden. De ingevoerde kanonieke fasedichtheid ρ voor een ideaal gas van één-atomige moleculen is in feite (afgezien van een factor) gelijk aan een produkt van N Boltzmann-distributiefuncties. De in de fasedichtheid (4.2.7) of (4.3.7) optredende N -deeltjes-Hamiltoniaan H_N is immers gelijk aan de som van N bijdragen, voor elk molecuul één. Ook de één-deeltjes-partitiefunctie Z_1 en de N -deeltjes-partitiefunctie Z_N , die een centrale rol spelen bij de berekening van thermodynamische grootheden

in de twee theoretische beschrijvingen, hangen eenvoudig samen: Z_N is (afgezien van een factor) het produkt van N factoren Z_1 . Het is duidelijk dat het invoeren van het kanoniek ensemble ons niets nieuws heeft geleerd: de verkregen resultaten voor het ideale gas van één-atomige moleculen zijn ontstaan door herschrijven van reeds eerder bekende formules.

Toch heeft het formalisme van het kanoniek ensemble in de Γ -ruimte een essentieel voordeel boven dat van de Boltzmann-distributie in de μ -ruimte: het is een goed uitgangspunt voor het *generaliseren* van de theorie tot meer algemene systemen. Daartoe bezien we de centrale formules van de vorige paragrafen opnieuw, namelijk (4.3.7) voor de fasedichtheid en (4.3.4) voor de kanonieke partitiefunctie, die volgens (4.3.6) de vrije energie per deeltje bepaalt. Zowel de fasedichtheid als de kanonieke partitiefunctie zijn uitgedrukt in de totale N -deeltjes-Hamiltoniaan. Deze grootheid heeft niet alleen betekenis voor een *ideaal* gas, maar kan ook worden beschouwd voor een *willekeurig* systeem van N deeltjes, waarvan de beweging wordt bepaald door de vergelijkingen van Hamilton. Voor een reëel gas bijvoorbeeld is H_N de som van de kinetische energieën van de moleculen en van een potentiële energie, die de wisselwerking tussen de deeltjes in rekening brengt. Juist omdat de formules voor de fasedichtheid en de kanonieke partitiefunctie alleen de totale N -deeltjes-Hamiltoniaan bevatten kunnen we de theorie generaliseren door *bij postulaat* te declareren dat ze ook geldig zijn voor een willekeurig N -deeltjessysteem. Het is duidelijk dat het niet goed mogelijk is om zo'n generalisatie uit te voeren op basis van de Boltzmann-distributie, die immers afhangt van één-deeltjes-energieën.

De hier gevolgde weg om de geldigheid van het kanoniek ensemble voor een systeem met wisselwerking eenvoudigweg te postuleren is gekozen voor de eenvoud van de presentatie. Het is mogelijk het kanoniek ensemble voor een algemeen systeem met wisselwerking netjes af te leiden. De afleiding maakt gebruik van een specifieke eigenschap van de banen van fasepunten in de faseruimte, namelijk dat deze voor een energetisch geïsoleerd systeem gelegen zijn op een (hoog-dimensionaal) oppervlak van constante energie (een “energie-oppervlak”). Wegens dit feit voert men ter afleiding van het kanoniek ensemble eerst een fasedichtheid behorend bij een zogenaamd “microkanoniek” ensemble in. Deze verschilt slechts van nul op een vast energie-oppervlak. Als nu de energie-uitwisseling met een warmtebad wordt geïntroduceerd dan vindt men uitgaande van het microkanoniek ensemble het kanoniek ensemble terug.

Voor latere referentie schrijven we nogmaals de centrale formules van het kanoniek ensemble voor een algemeen systeem van N wisselwerkende één-atomige moleculen op;

- de fasedichtheid is:

$$\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{h^{3N} N! Z_N} e^{-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)} \quad ; \quad (4.4.1)$$

- het macroscopische gemiddelde van een microscopische grootheid is:

$$\langle a \rangle = \int_{\Gamma} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N a(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \quad ; \quad (4.4.2)$$

- de partitiefunctie luidt:

$$\boxed{Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N e^{-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}} \quad ; \quad (4.4.3)$$

- de vrije energie per deeltje is:

$$\boxed{f = -\frac{kT}{N} \log Z_N} \quad ; \quad (4.4.4)$$

- de entropie per deeltje en de druk luiden:

$$\boxed{s = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v} \quad , \quad \boxed{p = -\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T} \quad . \quad (4.4.5)$$

Veel toepassingen van de (klassieke) statistische fysica vinden hun oorsprong in deze formules.

Tot slot van deze paragraaf merken we op dat het bovenstaande formalisme eenvoudig is uit te breiden tot systemen bestaande uit N meer-atomige moleculen. De moleculen zijn dan niet langer te beschrijven door één positievector \mathbf{r} en één impulsvector \mathbf{p} . In plaats daarvan heeft men nu per molecuul in het algemeen f gegeneraliseerde coördinaten q_j en f gegeneraliseerde impulsen p_j nodig. Voor een twee-atomig molecuul is $f = 6$, zoals men uit (1.3.14) ziet. Voor een p -atomig molecuul is $f = 3p$. De faseruimte voor het systeem van N meer-atomige moleculen is nu opgespannen door fN gegeneraliseerde coördinaten en fN gegeneraliseerde impulsen. De Hamiltoniaan H_N is een functie van al deze coördinaten en impulsen. De hierboven gegeven formules (4.4.1)–(4.4.3) worden nu:

$$\rho(q^{fN}, p^{fN}) = \frac{1}{h^{fN} N! Z_N} e^{-\beta H_N(q^{fN}, p^{fN})} \quad , \quad (4.4.6)$$

$$\langle a \rangle = \int_{\Gamma} dq^{fN} dp^{fN} a(q^{fN}, p^{fN}) \rho(q^{fN}, p^{fN}) \quad , \quad (4.4.7)$$

$$Z_N = \frac{1}{h^{fN} N!} \int_{\Gamma} dq^{fN} dp^{fN} e^{-\beta H_N(q^{fN}, p^{fN})} \quad , \quad (4.4.8)$$

terwijl de uitdrukkingen (4.4.4) en (4.4.5) voor de vrije energie per deeltje, de entropie per deeltje en de druk geldig blijven.

4.5 De energieverdeling in het kanoniek ensemble

Het kanoniek ensemble beschrijft een systeem van N deeltjes dat op een vaste temperatuur wordt gehouden door een warmtebad. Deze temperatuur wordt vastgehouden doordat het warmtebad energie uitwisselt met het systeem. Het gevolg is dat de energie van het systeem niet vastligt. Dit is ook direct te zien aan de fase-dichtheid (4.4.1): deze is ongelijk 0 voor fasepunten die corresponderen met allerlei verschillende energieën. De wolk punten in de faseruimte die het kanoniek ensemble

representeert bevat dus fasepunten met verschillende energie. Anders gezegd, het kanoniek ensemble bevat configuraties met variabele energie.

In deze paragraaf zullen we de spreiding in de energie voor het kanoniek ensemble bepalen. De gemiddelde energie wordt gevonden door het kanoniek gemiddelde van de Hamiltoniaan H_N te nemen:

$$E = \langle H_N \rangle \quad . \quad (4.5.1)$$

De *dispersie* in de energie, die we noteren als $(\Delta E)^2$, is nu gedefinieerd als:

$$(\Delta E)^2 = \langle [H_N - \langle H_N \rangle]^2 \rangle \quad . \quad (4.5.2)$$

Een andere vorm voor de dispersie volgt door uitwerken van de haakjes:

$$\begin{aligned} (\Delta E)^2 &= \langle \{ H_N^2 - 2 H_N \langle H_N \rangle + [\langle H_N \rangle]^2 \} \rangle = \\ &= \langle H_N^2 \rangle - 2 \langle H_N \rangle \langle H_N \rangle + [\langle H_N \rangle]^2 = \\ &= \langle H_N^2 \rangle - [\langle H_N \rangle]^2 \quad . \end{aligned} \quad (4.5.3)$$

Nu is het gemiddelde van H_N als volgt te berekenen uit de kanonieke partitiefunctie:

$$\begin{aligned} \langle H_N \rangle &= \int_{\Gamma} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \\ &= \frac{1}{h^{3N} N! Z_N} \int_{\Gamma} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) e^{-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)} = \\ &= \frac{1}{h^{3N} N! Z_N} \int_{\Gamma} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) e^{-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)} = \\ &= \frac{1}{Z_N} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N e^{-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)} = \\ &= -\frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} \quad . \end{aligned} \quad (4.5.4)$$

Terzijde merken we op dat deze relatie ook anders kan worden bewezen, namelijk door uit te gaan van het verband $E = F + TS = N(f + Ts)$; berekening van f en s met behulp van (4.4.4) en (4.4.5) geeft opnieuw (4.5.4).

Op een analoge manier berekent men de eerste term uit het rechterlid van (4.5.3):

$$\begin{aligned} \langle H_N^2 \rangle &= \frac{1}{h^{3N} N! Z_N} \int_{\Gamma} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N [H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)]^2 e^{-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)} = \\ &= \frac{1}{Z_N} \frac{\partial^2 Z_N}{\partial \beta^2} \quad . \end{aligned} \quad (4.5.5)$$

Voor de dispersie vinden we dan:

$$\begin{aligned} (\Delta E)^2 &= \frac{1}{Z_N} \frac{\partial^2 Z_N}{\partial \beta^2} - \left(-\frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} \right)^2 = \\ &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} \right) = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\partial}{\partial \beta} (-\langle H_N \rangle) = \\
&= kT^2 \frac{\partial \langle H_N \rangle}{\partial T} = \\
&= kT^2 \frac{\partial E}{\partial T} \quad , \tag{4.5.6}
\end{aligned}$$

waar we in de laatste regel (4.5.1) gebruikten. Nu is de afgeleide van E naar T evenredig aan de soortelijke warmte per deeltje c_v bij constant volume:

$$\frac{\partial E}{\partial T} = N \frac{\partial e}{\partial T} = N c_v \quad , \tag{4.5.7}$$

zodat we voor de dispersie hebben gevonden:

$$(\Delta E)^2 = N k T^2 c_v \quad . \tag{4.5.8}$$

De *standaardafwijking* van de energieverdeling is nu:

$$\Delta E = \sqrt{N} \sqrt{k T^2 c_v} \quad . \tag{4.5.9}$$

Voor de relatieve standaardafwijking wordt tenslotte gevonden:

$$\boxed{\frac{\Delta E}{E} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\sqrt{k T^2 c_v}}{e}} \quad , \tag{4.5.10}$$

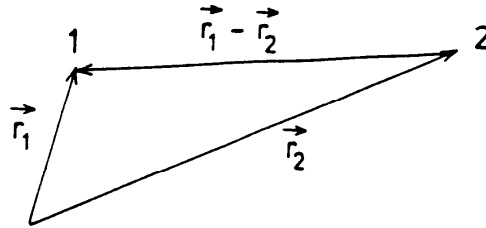
met $e = E/N$ de energie per deeltje, zoals tevoren. De relatieve standaardafwijking is dus omgekeerd evenredig met de wortel uit het deeltjesaantal N . De overige factoren in het rechterlid zijn intensieve grootheden (nl. T) of grootheden per deeltje (nl. e en c_v). Voor macroscopische systemen is $N \approx 10^{23}$. De relatieve standaardafwijking is dan van de orde van 10^{-11} . Blijkbaar is de relatieve standaardafwijking klein voor grote systemen: de energiefuctuaties zijn voor zulke systemen relatief onbelangrijk. Om die reden kan het kanoniek ensemble ook heel goed gebruikt worden voor de berekening van de thermodynamische eigenschappen van een energetisch geïsoleerd systeem met constante energie, hoewel het daar in eerste instantie niet voor was ontworpen.

4.6 Het niet-ideale gas van één-atomige moleculen in het kanoniek ensemble

In de volgende drie paragrafen zullen we de eigenschappen van een reëel (niet-ideaal) gas van één-atomige moleculen afleiden met behulp van het kanoniek ensemble. Eerst zullen we het algemene formalisme bespreken. Daarna komt de snelheidsverdeling van de moleculen aan de orde. Tenslotte zullen we laten zien hoe de toestandsvergelijking van een reëel gas kan worden afgeleid.

In een reëel gas hebben de moleculen een niet te verwaarlozen potentiële energie. Deze potentiële energie treedt op in de Hamiltoniaan, die voor een gas van N moleculen luidt:

$$H_N = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \Phi_N(\mathbf{r}^N) \quad , \tag{4.6.1}$$



Figuur 4.3: Centrale wisselwerking tussen twee deeltjes.

waarin Φ_N staat voor de potentiële energie. Deze hangt af van de positievectoren van alle moleculen. Indien het gas niet al te zeer verdicht is, dan is in goede benadering de potentiële energie te schrijven als een som van *paarwisselwerkingen*:

$$\Phi_N(\mathbf{r}^N) = \sum_{i < j} \phi_{ij} \quad , \quad (4.6.2)$$

waarin ϕ_{ij} de wisselwerkingsenergie tussen het paar van de moleculen i en j aangeeft. Door de conditie $i < j$ wordt bereikt dat elk paar slechts één keer voorkomt in de som. De wisselwerkingsenergie ϕ_{ij} hangt af van de relatieve positievector $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ van de twee moleculen. Omdat alle moleculen identiek zijn, is de functionele afhankelijkheid steeds dezelfde, zodat we kunnen schrijven $\phi_{ij} = \phi(\mathbf{r}_{ij})$, met de *wisselwerkingspotentiaal* $\phi(\mathbf{r})$. Omdat de één-atomige moleculen als punten zonder structuur worden beschouwd hang positievector \mathbf{r} , maar alleen van de absolute waarde $r = |\mathbf{r}|$ (de wisselwerking wordt *centraal* genoemd). De wisselwerkingsenergie tussen het paar van de moleculen i en j hangt dan dus af van $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$. De intermoleculaire kracht, die wordt gegeven door $-\partial\phi/\partial\mathbf{r}$, is dan gericht langs de verbindingslijn tussen de deeltjes (zie figuur 4.3).

De vorm van de wisselwerkingspotentiaal $\phi(r)$ is sterk repulsief voor kleine intermoleculaire afstanden r en zwak attractief voor grote afstanden. Dit houdt in dat $\phi(r)$ voor kleine r een snel dalende functie van r is, terwijl voor grotere r de potentiaal langzaam stijgt naar een (voor $r = \infty$ bereikte) constante waarde waarvoor bij conventie 0 wordt gekozen. Omdat de attractieve staart van de potentiaal relatief onbelangrijk is, althans voor verdunde gassen, wordt deze soms geheel weggelaten. De aldus ontstane potentiaal is een voorbeeld van een *modelpotentiaal*, die weliswaar niet geheel realistisch is, maar in de praktijk vaak voldoende.

Enkele bekende modelpotentialen zijn:

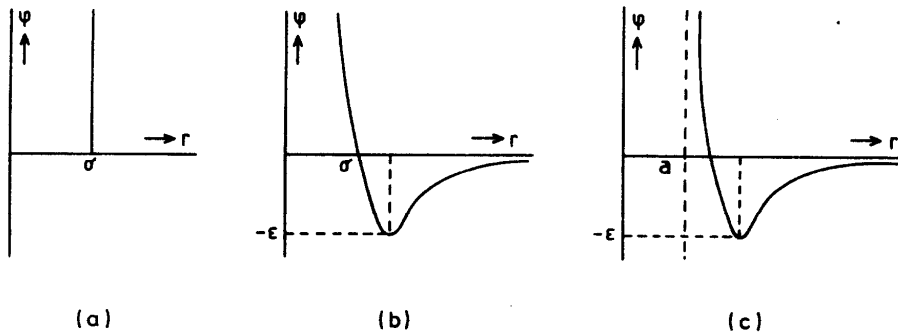
a *Harde-bollen-potentiaal*

In dit model worden de moleculen gezien als ondoordringbare biljartballen met diameter $\sigma > 0$:

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty & \text{voor } r < \sigma \quad , \\ 0 & \text{voor } r > \sigma \quad . \end{cases} \quad (4.6.3)$$

b *Lennard-Jones-potentiaal*

Dit is een potentiaal met zowel een repulsief als een attractief deel. Beide delen



Figuur 4.4: Enkele modelpotentialen.

hebben de vorm van een macht van de intermoleculaire afstand r :

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] , \quad (4.6.4)$$

met $\epsilon > 0$ en $\sigma > 0$.

c *Kihara-potentiaal*

Dit is een over een afstand a verschoven Lennard-Jones-potentiaal. De potentiaal wordt dus oneindig groot voor $r = a$:

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r-a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r-a} \right)^6 \right] , \quad (4.6.5)$$

met $\epsilon > 0$, $\sigma > 0$ en $a > 0$.

De hier als voorbeeld vermelde modelpotentialen zijn geschetst in figuur 4.4. We zien uit deze grafieken dat de potentialen vrijwel nul zijn als de intermoleculaire afstand een karakteristieke afstand overschrijdt. Deze afstand wordt gewoonlijk de *dracht* van de potentiaal genoemd. De potentialen die we hier beschouwen hebben dus een *eindige dracht*. Alle realistische potentialen voor de wisselwerking tussen neutrale moleculen hebben deze eigenschap.

Voor het in deze paragraaf op te zetten algemene formalisme is het niet nodig de vorm van de wisselwerkingspotentiaal $\phi(r)$ precies vast te leggen. We kunnen voorlopig nog volstaan met de algemene vorm $\Phi_N(\mathbf{r}^N)$ van de totale potentiële energie.

Voor de berekening van de thermodynamische eigenschappen gaan we uit van de kanonieke partitiefunctie (4.4.3). Deze wordt na substitutie van (4.6.1):

$$\begin{aligned} Z_N &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N e^{-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)} = \\ &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N e^{-\beta [\sum_{i=1}^N p_i^2/(2m) + \Phi_N(\mathbf{r}^N)]} . \end{aligned} \quad (4.6.6)$$

De integratie over de impulsen wordt op dezelfde wijze uitgevoerd als in (4.3.10)–(4.3.11):

$$\int d\mathbf{p}^N e^{-\beta \sum_{i=1}^N p_i^2/(2m)} = (2\pi mkT)^{3N/2} . \quad (4.6.7)$$

De partitiefunctie wordt dan:

$$\begin{aligned} Z_N &= \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} \int_V d\mathbf{r}^N e^{-\beta\Phi_N(\mathbf{r}^N)} = \\ &= \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} Q_N \quad , \end{aligned} \quad (4.6.8)$$

met de *configurationele partitiefunctie* :

$$\boxed{Q_N = \int_V d\mathbf{r}^N e^{-\beta\Phi_N(\mathbf{r}^N)}} \quad . \quad (4.6.9)$$

Duidelijk zien we uit het voorafgaande, dat het feit, dat de Hamiltoniaan een som is van een impulsafhankelijk en een plaatsafhankelijk deel, ons in staat heeft gesteld de partitiefunctie te schrijven als een product van twee factoren, één afkomstig uit de impulsintegraal en één afkomstig uit de plaatsintegraal. Alle informatie over de intermoleculaire wisselwerkingspotentialiaal ϕ is vervat in de configurationele partitiefunctie Q_N . Het berekenen daarvan is het niet-triviale deel van het karwei.

De vrije energie per deeltje volgt door substitutie van (4.6.8) in (4.4.4):

$$\begin{aligned} f &= -\frac{kT}{N} \log Z_N = \\ &= -\frac{3}{2}kT \log \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) - kT - kT \left[\frac{1}{N} \log Q_N - \log N \right] \quad . \end{aligned} \quad (4.6.10)$$

De laatste term lijkt nog af te hangen van het deeltjesaantal N . Dit is echter schijn: als Q_N expliciet wordt berekend dan zal blijken dat $\log Q_N$ juist zó van N afhangt dat het deeltjesaantal uit de laatste term van (4.6.10) wegvalt.

De toestandsvergelijking van het reële gas volgt nu door differentiatie naar v bij constante T . Men vindt uit (4.6.10):

$$p = kT \left(\frac{\partial(N^{-1} \log Q_N - \log N)}{\partial v} \right)_T \quad . \quad (4.6.11)$$

Tot slot merken we op dat voor een ideaal gas de configurationele partitiefunctie eenvoudig wordt, omdat dan Φ_N gelijk aan 0 is:

$$Q_N = \int_V d\mathbf{r}^N e^0 = \int_V d\mathbf{r}^N = V^N \quad . \quad (4.6.12)$$

Er geldt dus:

$$p = kT \left(\frac{\partial \log v}{\partial v} \right)_T = \frac{kT}{v} = nkT \quad , \quad (4.6.13)$$

zoals natuurlijk al bekend was.

4.7 De snelheidsverdeling van Maxwell voor een niet-ideaal gas

In paragraaf 2.5 is de snelheidsverdeling van Maxwell afgeleid voor een ideaal gas van één-atomige moleculen. Het aantal moleculen met een snelheid tussen v en $v + dv$

wordt voor dit systeem gegeven door de uitdrukking (2.5.5). In het vervolg van deze paragraaf zullen we laten zien dat precies dezelfde uitdrukking ook geldt voor de snelheidsverdeling van de moleculen in een niet-ideaal gas.

We gaan uit van de formule (4.4.1) voor de fase-dichtheid van het kanoniek ensemble. Zoals we reeds opmerkten onder (4.1.4) geeft de fase-dichtheid ρ , na vermenigvuldiging met een volume-elementje $d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$ in de faseruimte, de kans om het systeem in een bepaalde configuratie, met een fasepunt gelegen binnen het volume-elementje, aan te treffen. Als we integreren over alle waarden van de plaatsvectoren binnen het volume V van het vat, dan volgt hieruit dat

$$\left[\int_V d\mathbf{r}^N \rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \right] d\mathbf{p}^N \quad (4.7.1)$$

de kans geeft om het systeem aan te treffen in een configuratie met impuls \mathbf{p}_1 van deeltje 1 binnen $d\mathbf{p}_1$, met impuls \mathbf{p}_2 van deeltje 2 binnen $d\mathbf{p}_2$, enz., en met arbitraire posities (binnen V) voor de deeltjes. We kunnen deze kans verder uitwerken door de in (4.4.1) gegeven uitdrukking voor ρ in te vullen. Wegens (4.6.1) is ρ een produkt van een impulsafhankelijk en een plaatsafhankelijk deel, zodat we vinden:

$$\left[\frac{1}{h^{3N} N! Z_N} e^{-\beta \sum_{i=1}^N p_i^2/(2m)} \int_V d\mathbf{r}^N e^{-\beta \Phi_N(\mathbf{r}^N)} \right] d\mathbf{p}^N \quad (4.7.2)$$

De integraal over de plaatsvectoren geeft juist de configurationele partitiefunctie Q_N , zoals gedefinieerd in (4.6.9). Volgens (4.6.8) treedt Q_N ook als factor op in Z_N , zodat hij wegvalt uit (4.7.2). We vinden aldus voor de kans om het systeem aan te treffen in een configuratie met impulsen binnen $d\mathbf{p}^N$:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3N/2} e^{-\beta \sum_{i=1}^N p_i^2/(2m)} d\mathbf{p}^N = \\ & = \left[\left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{-\beta p_1^2/(2m)} d\mathbf{p}_1 \right] \left[\left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{-\beta p_2^2/(2m)} d\mathbf{p}_2 \right] \dots \\ & \dots \left[\left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{-\beta p_N^2/(2m)} d\mathbf{p}_N \right] \quad (4.7.3) \end{aligned}$$

De kans op bepaalde impulsen voor de moleculen is een produkt van factoren, voor elk molecuul één factor. De interpretatie van deze factoren volgt door te vragen naar de kans op een configuratie waarin molecuul 1 een impuls heeft binnen $d\mathbf{p}$, terwijl de impulsen van alle andere moleculen ongespecificeerd worden gelaten. Die kans ontstaat door (4.7.3) te integreren over de impulsen van de deeltjes 2, ..., N . Dit levert $N - 1$ factoren $(2\pi m/\beta)^{3/2}$ op [vgl. (4.6.7)]. We vinden aldus voor de kans op een configuratie waarin molecuul 1 een impuls heeft die is gelegen binnen $d\mathbf{p}$:

$$\left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{-\beta p^2/(2m)} d\mathbf{p} \quad (4.7.4)$$

Omdat alle moleculen identiek zijn geldt natuurlijk hetzelfde resultaat als we in plaats van molecuul 1 een willekeurig ander molecuul beschouwen. Volgens (4.7.3) is de kans op een configuratie met compleet gespecificeerde impulsen het produkt

van de kansen om elk der moleculen afzonderlijk met een bepaalde impuls aan te treffen. De kansen op bepaalde impulsen van de individuele moleculen zijn dus ongecorrleerd.

De uitspraak, dat de kansen op bepaalde moleculaire impulsen ongecorrleerd zijn, geldt voor een willekeurig systeem dat wordt beschreven door een Hamiltoniaan van het type (4.6.1). Voor een ideaal systeem is deze eigenschap intuïtief duidelijk, omdat de deeltjes elkaar dan niet “voelen”. Dat ook niet-ideale systemen deze eigenschap hebben stond niet a priori vast.

De uitdrukking (4.7.4) geeft de kans dat een bepaald molecuul een impuls heeft, die is gelegen binnen een zeker interval. Het totaal aantal moleculen met een impuls gelegen binnen dit interval wordt gevonden door vermenigvuldiging met N . Dit aantal noteren we net als vroeger, in hoofdstuk 2, als $f(\mathbf{p})d\mathbf{p}$, met $f(\mathbf{p})$ de impuls-distributiefunctie. Uit (4.7.4) volgt onmiddellijk dat deze impuls-distributiefunctie dezelfde vorm heeft als (2.5.1), namelijk:

$$f(\mathbf{p}) = N \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{-\beta p^2/(2m)} \quad . \quad (4.7.5)$$

De impuls-distributiefunctie is dus voor ideale en niet-ideale gassen in evenwicht *identiek gelijk*.

Net als in paragraaf 2.5 kunnen we nu ook de snelheidsdistributiefunctie $f(v)$ afleiden. Deze heeft inderdaad opnieuw de vorm (2.5.5):

$$\boxed{f(v)dv = 4\pi v^2 N \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-(1/2)\beta m v^2} dv} \quad , \quad (4.7.6)$$

de bekende snelheidsverdeling van Maxwell.

4.8 De toestandsvergelijking voor een verdund niet-ideaal gas

De toestandsvergelijking geeft de druk p als functie van de deeltjesdichtheid n en de temperatuur T . Voor een ideaal gas heeft deze vergelijking de bekende vorm $p = nkT$. Als de wisselwerking tussen de moleculen in het gas niet verwaarloosbaar is, dus als het gas niet-ideaal is, dan hangt p op een ingewikkelde, door de wisselwerkingspotentiaal bepaalde, manier af van n en T . Het bepalen van de toestandsvergelijking voor een algemeen niet-ideaal gas is een interessant doch moeilijk probleem in de statistische fysica.

Ook als de toestandsvergelijking voor een niet-ideaal gas onbekend is, is het mogelijk een uitspraak te doen over het gedrag van de vergelijking in de limiet van oneindige verdunning, dus voor $n \rightarrow 0$. In die limiet kan immers de bijdrage van de wisselwerking verwaarloosd worden, zodat de toestandsvergelijking dan dezelfde vorm als voor een ideaal gas moet krijgen. Als de dichtheid n klein is, maar niet geheel 0, dus als het gas verdund is, dan kan men verwachten dat de toestandsvergelijking is te schrijven als een machtreeks in n , waarvan de hogere-orde termen

kunnen worden verwaarloosd. Men schrijft daarom voor zulke verdunde gassen de toestandsvergelijking in de vorm van een *viriaalreeks*:

$$p = nkT \left[1 + B(T)n + C(T)n^2 + \dots \right] . \quad (4.8.1)$$

Deze vorm voor de toestandsvergelijking is voor het eerst opgeschreven door Kamerlingh Onnes (1901). De coëfficiënten $B(T)$, $C(T)$, enz., heten de tweede, derde, enz., *viriaalcoëfficiënt*. (De “eerste viriaalcoëfficiënt” heeft de triviale waarde 1.) Als het gas voldoende verdund is dan speelt alleen de tweede viriaalcoëfficiënt een rol. In deze paragraaf zullen we laten zien hoe men langs statistische weg een uitdrukking voor deze tweede viriaalcoëfficiënt kan vinden door gebruik te maken van de in paragraaf 4.6 afgeleide configurationele partitiefunctie. Een algemenere manier om ook de hogere viriaalcoëfficiënten te bepalen zal worden besproken in het volgende hoofdstuk.

Ter bepaling van de tweede viriaalcoëfficiënt gaan we uit van de uitdrukking (4.6.9) voor de configurationele partitiefunctie. We substitueren daarin de vorm (4.6.2) voor de potentiële energie Φ_N . Dan ontstaat:

$$Q_N = \int_V d\mathbf{r}^N e^{-\beta \sum_{i<j} \phi_{ij}} . \quad (4.8.2)$$

Als tevoren nemen we aan dat de wisselwerking tussen de deeltjes “centraalis, d.w.z. alleen afhangt van de afstand tussen de deeltjes. Dan hangt ϕ_{ij} af van de afstand $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ tussen de deeltjes i en j . Hetzelfde geldt dan voor de in (4.8.2) voorkomende exponentiaalfuncties $\exp(-\beta\phi_{ij})$. Nu weten we dat $\phi_{ij} = \infty$ als $r_{ij} = 0$ en $\phi_{ij} = 0$ als $r_{ij} = \infty$. Dat houdt in dat de exponentiaalfuncties 0 zijn als $r_{ij} = 0$, en 1 als r_{ij} naar ∞ gaat. Om het gedrag op ∞ goed uit te laten komen voeren we een functie $f(r)$ in door te schrijven:

$$e^{-\beta\phi(r)} = 1 + f(r) . \quad (4.8.3)$$

De functie $f(r)$ heet de *Mayer-functie* behorend bij de potentiaal $\phi(r)$. De functie $f(r)$ is -1 voor $r = 0$ en gaat naar 0 voor $r \rightarrow \infty$. De vorm van $f(r)$ voor de Lennard-Jones-potentiaal is getekend in figuur 4.5. We zien dat $f(r)$ vrijwel nul is zodra de afstand r groter is dan de dracht van de potentiaal. Net zoals we $\phi(r_{ij})$ kort schrijven als ϕ_{ij} zullen we ook $f(r_{ij})$ vaak noteren als f_{ij} .

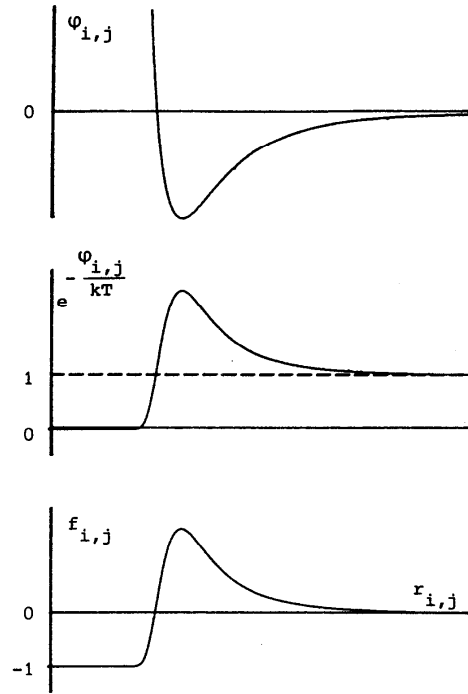
De configurationele partitiefunctie Q_N kan nu worden geschreven als:

$$Q_N = \int_V d\mathbf{r}^N \prod_{i<j} (1 + f_{ij}) . \quad (4.8.4)$$

We kunnen de integrand uitwerken door de haakjes te verdrijven. Voor het vervolg is het nuttig de optredende termen op een speciale manier te ordenen. De leidende term bevat geen functies f_{ij} en is eenvoudig gelijk aan 1.

Voorts bekijken we de termen met één of meer factoren f_{ij} , en wel die termen waarin alle moleculaire labels verschillend zijn. De eerste termen uit deze verzameling zijn:

$$\sum_{i<j} f_{ij}$$



Figuur 4.5: De Mayer-functie f_{ij} voor de Lennard-Jones-potentiaal.

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{i < j < k < l} (f_{ij}f_{kl} + f_{ik}f_{jl} + f_{il}f_{jk}) \\
 & + \sum_{i < j < k < l < m < n} (f_{ij}f_{kl}f_{mn} + \dots) \\
 & + \dots \quad .
 \end{aligned} \tag{4.8.5}$$

In de derde regel bedoelen we met \dots alle 14 termen die door verwisseling van de labels ontstaan. In totaal zijn er immers 15 termen van dit type. Dat ziet men in door te bedenken dat voor de compagnon van i in totaal $6 - 1 = 5$ keuzen kunnen worden gemaakt; de overige 4 labels kunnen op 3 manieren worden gedistribueerd, zoals we al in de tweede regel zagen. Algemeen zijn er $1 \times 3 \times 5 \cdots \times (2p - 1)$ manieren om aan p Mayer-functies labels i, j, k, l, \dots te hangen.

Het wordt ingewikkelder als we de termen gaan bezien met produkten van Mayer-functies waarin één of meer moleculaire labels gelijk zijn. We geven een paar termen als voorbeeld:

$$\begin{aligned}
 & \sum_{i < j < k} (f_{ij}f_{ik} + f_{ij}f_{jk} + f_{ik}f_{jk}) \\
 & + \sum_{i < j < k} f_{ij}f_{ik}f_{jk} \quad .
 \end{aligned} \tag{4.8.6}$$

Gelukkig zullen we straks zien dat we deze termen kunnen verwaarlozen als we ons

tot een verdund niet-ideaal gas beperken en dus alleen geïnteresseerd zijn in de tweede viriaalcoëfficiënt.

Na substitutie van (4.8.5) en (4.8.6) in (4.8.4) wordt de configuratie-partitiefunctie een som van termen. In elk van deze termen (behalve de eerste) wordt een produkt van één of meer Mayer-functies geïntegreerd over alle mogelijke waarden van de moleculaire positievectoren \mathbf{r}^N . Alleen de integratie over de positievectoren van de moleculen waarvan de labels in de Mayer-functies voorkomen is niet-triviaal; de overige integraties leveren telkens een factor V op. Omdat de Mayer-functies snel 0 worden als de intermoleculaire afstand groeit (zie figuur 4.5) dragen aan de integralen alleen configuraties bij waarin de moleculen in groepjes (of “clusters”) samenscholen. De grootte van die clusters is telkens verschillend. De termen uit (4.8.5) geven alleen een bijdrage voor configuraties waarin een aantal moleculen zich in clusters van twee hebben gegroepeerd. Als voorbeeld bezien we de derde regel van (4.8.5). De expliciet geschreven term $f_{ij}f_{kl}f_{mn}$ is alleen ongelijk nul als de moleculen i en j dicht bij elkaar zijn, terwijl ook molecuul k dicht bij molecuul l en molecuul m dicht bij molecuul n moet zijn. Configuraties waarin deze moleculen i, j, k, l, m, n niet op die manier zijn gegroepeerd dragen niet bij aan de in de configuratie-partitiefunctie optredende integraal over alle positievectoren. De termen uit (4.8.6) dragen alleen bij voor configuraties met een cluster van drie moleculen. De hier niet opgeschreven hogere orde termen zijn op analoge wijze te karakteriseren.

Voor een verdund gas is het nu duidelijk dat de belangrijkste bijdrage in de druk, afgezien van de ideale-gas-term, moet komen van de termen die corresponderen met clusters van een klein aantal moleculen. Immers, in een verdund gas vinden samenscholingen van een groter aantal moleculen nauwelijks plaats. De belangrijkste correctie op de ideale-gaswet zal dus komen van de clusters van twee moleculen, dus juist van de termen die in (4.8.5) zijn opgeschreven. In het vervolg zullen we daarom (naast de triviale term 1 uit (4.8.4)) alleen de bijdragen van (4.8.5) meenemen.

Voor een verdund gas schrijven we dus nu bij benadering:

$$\begin{aligned}
 \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) &= 1 \\
 &+ \sum_{i < j} f_{ij} \\
 &+ \sum_{i < j < k < l} (f_{ij}f_{kl} + f_{ik}f_{jl} + f_{il}f_{jk}) \\
 &+ \sum_{i < j < k < l < m < n} (f_{ij}f_{kl}f_{mn} + \dots) \\
 &+ \dots \quad .
 \end{aligned} \tag{4.8.7}$$

Voor we dit substitueren in (4.8.4) bepalen we eerst uit hoeveel termen de sommen in de tweede, de derde en de vierde regel bestaan. Het aantal manieren om twee verschillende labels i en j , met $i < j$, te kiezen uit de N moleculaire labels is gegeven door $N(N-1)/2$. Immers, voor i hebben we N mogelijkheden en voor j dan nog slechts $N-1$; de helft van de keuzes voldoet aan de conditie $i < j$. Het totaal aantal termen in de tweede regel van (4.8.7) is dus in goede benadering $N^2/2$. Evenzo is het aantal manieren om vier verschillende labels i, j, k en l , met $i < j < k < l$, te kiezen

gelijk aan $N(N-1)(N-2)(N-3)/4!$. Het totaal aantal termen in de derde regel is dus in goede benadering $3N^4/24 = N^4/8$. Verdergaande vinden we in de vierde regel een totaal aantal termen gelijk aan $15N^6/6!$. Omdat $3 \times 5/6! = 1/(2 \times 4 \times 6) = 1/(2^3 3!)$ kunnen we dit schrijven als $N^6/(2^3 3!)$. Algemeen vinden we voor het totaal aantal termen in de regel met p Mayer-functies $N^{2p}/(2^p p!)$.

We vullen nu (4.8.7) in in (4.8.4) en bedenken dat alle termen uit één regel in (4.8.7) dezelfde bijdrage geven, daar de integratie symmetrisch over alle \mathbf{r}^N plaats vindt. Aldus ontstaat voor een verdund gas:

$$\begin{aligned} Q_N &= V^N + \frac{1}{2}N^2V^{N-2} \int_V d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f_{12} \\ &\quad + \frac{1}{8}N^4V^{N-4} \int_V d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_4 f_{12}f_{34} \\ &\quad + \frac{1}{2^3 3!}N^6V^{N-6} \int_V d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_6 f_{12}f_{34}f_{56} + \cdots \quad . \end{aligned} \quad (4.8.8)$$

De integralen in de tweede en derde regel zijn te schrijven als herhaalde produkten van integralen van dezelfde vorm als in de eerste regel voorkomt. We vinden:

$$\begin{aligned} Q_N &= V^N \left[1 + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V^2} \int_V d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f_{12} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \frac{N^2}{V^2} \int_V d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f_{12} \right)^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{3!} \left(\frac{1}{2} \frac{N^2}{V^2} \int_V d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f_{12} \right)^3 + \cdots \right] = \\ &= V^N \exp \left[\frac{1}{2} \frac{N^2}{V^2} \int_V d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f_{12} \right] \quad , \end{aligned} \quad (4.8.9)$$

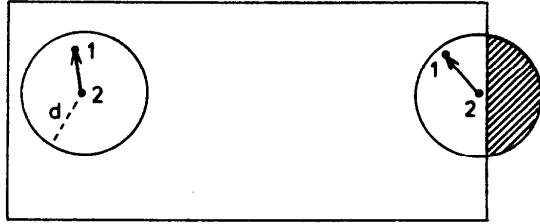
waar we in de laatste regel de reeksontwikkeling voor de exponentiaalfunctie gebruikten om de reeks te sommeren.

Volgens (4.6.11) hebben we ter berekening van de druk de logaritme van Q_N nodig. We vinden voor de in (4.6.11) optredende combinatie:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \log Q_N - \log N &= \frac{1}{N} \left[\log V^N + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V^2} \int_V d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f(r_{12}) \right] - \log N = \\ &= \log v + \frac{1}{2vV} \int_V d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f(r_{12}) \quad , \end{aligned} \quad (4.8.10)$$

waar we het volume per deeltje v introduceerden.

De integraal over \mathbf{r}_1 en \mathbf{r}_2 moet worden uitgevoerd over alle posities binnen het volume V . Ter berekening van de integraal voeren we nu als nieuwe integratievariabele $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ in plaats van \mathbf{r}_1 in. De tweede variabele blijft \mathbf{r}_2 . We moeten nu aangeven wat de integratiegrenzen voor de integratie over \mathbf{r}_{12} zijn. Daartoe bedenken we dat de Mayer-functie $f(r_{12})$ nul wordt zodra r_{12} groter wordt dan de dracht d van de potentiaal. De integratie over \mathbf{r}_{12} behoeft dus in ieder geval slechts te worden uitgestrekt over een bol met straal d . We merken nu op dat d een microscopische



Figuur 4.6: Configuraties met molecuul 2 dichtbij en ver van de wand.

afstand is (bv. van de orde van 10 \AA) en dus zeer veel kleiner dan de afmetingen van het vat. Alleen voor positievectoren \mathbf{r}_2 die zeer dicht bij de wand zijn gelegen moet de integraal over \mathbf{r}_{12} verder worden beperkt tot slechts een deel van de bol met straal d (zie figuur 4.6). Voor alle overige waarden van de positievectoren \mathbf{r}_2 (ver van de wand) strekt de integraal over \mathbf{r}_{12} zich uit over de gehele bol met straal d . Omdat de integrand alleen van r_{12} afhangt is de uitkomst van de integraal over \mathbf{r}_{12} telkens hetzelfde. Daarom vinden we, als we het (kleine) wand-effect verwaarlozen, dat de integratie over \mathbf{r}_2 slechts een triviale factor V oplevert. Op deze wijze hebben we aangetoond dat de uitdrukking (4.8.10) gelijk is aan:

$$\frac{1}{N} \log Q_N - \log N = \log v + \frac{1}{2v} \int d\mathbf{r}_{12} f(r_{12}) \quad . \quad (4.8.11)$$

We lieten de integratiegrens van de integraal over \mathbf{r}_{12} hier weer weg. De reden is dat we de integraal net zo goed formeel over de gehele ruimte kunnen nemen, omdat de integrand zorgt voor het afkappen van de integraal bij $r_{12} = d$.

De integrand in (4.8.11) hangt alleen af van de absolute waarde van \mathbf{r}_{12} . Daarom voeren we voor het gemak bolcoördinaten in. De integratie over de hoeken geeft dan een factor 4π , zodat er komt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \log Q_N - \log N &= \log v + \frac{2\pi}{v} \int_0^\infty dr r^2 f(r) = \\ &= \log v + \frac{2\pi}{v} \int_0^\infty dr r^2 \left(e^{-\beta\phi(r)} - 1 \right) \quad , \quad (4.8.12) \end{aligned}$$

waar we de expliciete uitdrukking voor de Mayer-functie weer invoerden en bovendien als integratievariabele r in plaats van r_{12} introduceerden.

De druk p volgt nu volgens (4.6.11) door differentiatie van (4.8.12) naar v bij constante T . We merken op dat de temperatuur alleen voorkomt in de exponentiaalfunctie in de integrand. De differentiatie naar v is eenvoudig en leidt tot het resultaat:

$$\begin{aligned} p &= \frac{kT}{v} - \frac{2\pi kT}{v^2} \int_0^\infty dr r^2 \left(e^{-\beta\phi(r)} - 1 \right) = \\ &= nkT - 2\pi n^2 kT \int_0^\infty dr r^2 \left(e^{-\beta\phi(r)} - 1 \right) \quad , \quad (4.8.13) \end{aligned}$$

waar in de tweede regel de deeltjesdichtheid $n = 1/v$ is geïntroduceerd.

De hier gevonden uitdrukking voor de druk geldt alleen voor een verdund niet-ideaal gas. Door vergelijken met (4.8.1) zien we dat we de term met de tweede viriaalcoëfficiënt $B(T)$ uit de viriaalreeks hebben teruggevonden. De beperking tot clusters van twee moleculen bij het uitwerken van Q_N heeft er toe geleid dat we alleen de termen kwadratisch in de dichtheid uit de viriaalreeks hebben teruggevonden. De hogere-orde termen uit de viriaalreeks volgen door clusters van meer moleculen mee te nemen. De waarde van $B(T)$ blijkt te worden gegeven door een eenvoudige integraal in termen van de wisselwerkingspotentiaal:

$$\boxed{B(T) = -2\pi \int_0^\infty dr r^2 \left(e^{-\beta\phi(r)} - 1 \right)} . \quad (4.8.14)$$

Voor verschillende intermoleculaire potentialen ϕ kan de tweede viriaalcoëfficiënt nu expliciet worden bepaald. Eenvoudige voorbeelden zijn de eerder gegeven harde-bollen-potentiaal en de Lennard-Jones-potentiaal. Omgekeerd kan de tweede viriaalcoëfficiënt worden gebruikt om experimenteel informatie over de intermoleculaire potentiaal van een reëel gas te verkrijgen.

Tot slot merken we op dat de hier gegeven afleiding ook kan worden gebruikt om andere thermodynamische grootheden voor een verdund niet-ideaal gas te berekenen. Immers, volgens (4.6.10) wordt ook de vrije energie per deeltje bepaald door de combinatie die in (4.8.12) is berekend. We vinden voor deze vrije energie:

$$\begin{aligned} f &= -\frac{3}{2}kT \log \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) - kT \\ &\quad - kT \left[\log v + \frac{2\pi}{v} \int_0^\infty dr r^2 \left(e^{-\beta\phi(r)} - 1 \right) \right] . \end{aligned} \quad (4.8.15)$$

Door differentiatie naar T volgt hieruit de entropie per deeltje. Verder differentiërend vindt men de soortelijke warmte.

Vraagstukken

V.4.1 Berekening gemiddelde energie

Bewijs (4.5.4) door gebruik te maken van (4.4.4) en (4.4.5).

V.4.2 Het principe van de minimale vrije energie

Gegeven twee positieve functies op de faseruimte, $\rho(\Gamma)$ en $\tilde{\rho}(\Gamma)$, waar Γ symbolisch alle coördinaten van de faseruimte (dus alle coördinaten en alle impulsen van de deeltjes) weergeeft. Beide functies zijn op 1 genormeerd.

a) Bewijs, uitgaande van de ongelijkheid $\log x \geq 1 - x^{-1}$ voor $x \geq 0$, dat

$$\int d\Gamma \tilde{\rho}(\Gamma) \log \tilde{\rho}(\Gamma) \geq \int d\Gamma \tilde{\rho}(\Gamma) \log \rho(\Gamma) \quad . \quad (\text{V.4.2.1})$$

We kunnen dit resultaat gebruiken om een afschatting te vinden voor de vrije energie F .

b) Laat een systeem beschreven worden door de Hamiltoniaan $H(\Gamma)$. Daarbij hoort een genormeerde kanonieke verdeling $\rho(\Gamma) = e^{-\beta H(\Gamma)} / (h^{3N} N! Z)$ en een vrije energie $F = -\beta^{-1} \log Z$. Introduceer nu een functie $\tilde{H}(\Gamma)$ (op te vatten als een 'probeer-Hamiltoniaan', die ook mag afhangen van N, V, T, \dots). Definieer daarbij een 'probeer-verdeling' $\tilde{\rho}(\Gamma) = e^{-\beta \tilde{H}(\Gamma)} / (h^{3N} N! \tilde{Z})$ en een bijbehorende 'probeer-vrije-energie' $\tilde{F} = -\beta^{-1} \log \tilde{Z}$. We construeren \tilde{H} zodanig dat de gemiddelden van \tilde{H} en H , berekend met de 'probeer-verdeling' $\tilde{\rho}$, gelijk zijn, d.w.z.

$$\langle H \rangle_{\tilde{\rho}} = \langle \tilde{H} \rangle_{\tilde{\rho}} \quad , \quad (\text{V.4.2.2})$$

ofwel

$$\int d\Gamma \tilde{\rho}(\Gamma) H(\Gamma) = \int d\Gamma \tilde{\rho}(\Gamma) \tilde{H}(\Gamma) \quad . \quad (\text{V.4.2.3})$$

Bewijs dat voor de vrije energie geldt $F \leq \tilde{F}$.

De vrije energie F van een systeem, die wordt berekend met de kanonieke verdeling ρ is dus altijd kleiner dan de 'probeer-vrije-energie' (\tilde{F}) uitgerekend met een andere verdeling $\tilde{\rho}$, mits aan de voorwaarde (V.4.2.2) voldaan is.

Als laatste merken we nog op dat de functie \tilde{F} afhangt van alle gekozen parameters in de functie $\tilde{H}(\Gamma)$. Varieert men die parameters zodanig dat \tilde{F} minimaal wordt, dan vindt men een zo goed mogelijke benadering voor F .

V.4.3 De methode van het gemiddelde veld

Gegeven een systeem met Hamiltoniaan

$$H(\Gamma) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j}^N \phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad , \quad (\text{V.4.3.1})$$

met $\phi(r)$ een potentiaal van korte dracht. Definieer nu (zie het vorige vraagstuk) een ‘probeer-Hamiltoniaan’:

$$\tilde{H}(\Gamma) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + Nu \quad , \quad (\text{V.4.3.2})$$

met nog nader te bepalen u .

a) Bereken hoe u afhangt van de wisselwerking ϕ door te eisen dat aan de voorwaarde (V.4.2.3) is voldaan, d.w.z.

$$\int d\Gamma \tilde{\rho}(\Gamma) H(\Gamma) = \int d\Gamma \tilde{\rho}(\Gamma) \tilde{H}(\Gamma) \quad . \quad (\text{V.4.3.3})$$

b) Hangt u ook af van thermodynamische variabelen, zoals v of T ? Verklaar waarom de op deze wijze geïntroduceerde probeer-Hamiltoniaan de ‘gemiddelde-veld-Hamiltoniaan’ wordt genoemd (‘mean field Hamiltonian’).

c) Bereken de ‘probeer-vrije-energie’ \tilde{F} . Beschouw deze uitdrukking in het vervolg als een benadering voor de vrije energie van het systeem F .

d) Bereken de uit \tilde{F} volgende druk. (We nemen daarbij aan dat in dit geval de afgeleide van een benaderde vorm van een functie op zijn beurt een goede benadering is voor de afgeleide van de exacte functie, is dat altijd waar?) Bewijs dat de toestandsvergelijking (in deze benadering) gelijk is aan

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) v = kT \quad , \quad (\text{V.4.3.4})$$

waarbij $v = V/N$. Bepaal de constante a .

e) Geef aan op welke wijze de onder d) gevonden toestandsvergelijking verschilt van de van-der-Waals-vergelijking. Schets de isothermen in het p - v -diagram, zowel voor een aantrekkende als voor een afstotende potentiaal. Waarom werkt de methode niet als $\phi(|\mathbf{r}|)$ een ‘harde pit’ (zoals bij een harde-bollen-potentiaal) bevat?

V.4.4 De kanonieke energieverdeling voor een ideaal gas van één-atomige moleculen

Voor een ideaal gas is de energieverdeling in het kanoniek ensemble compleet te berekenen, zoals in het volgende zal worden getoond.

a) De kans om het systeem aan te treffen met een energie tussen E en $E + dE$ wordt gegeven door $P(E) dE$ met

$$P(E) dE = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta E} \Omega(E) dE \quad . \quad (\text{V.4.4.1})$$

Hierbij introduceerden we de functie

$$\Omega(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\Gamma \delta(E - H_N) \quad , \quad (\text{V.4.4.2})$$

met Γ een volume-element in de faseruimte. Maak dit plausibel door het gemiddelde van een willekeurige functie $f(H_N)$ enerzijds formeel als integraal over de faseruimte te schrijven, en anderzijds als een integraal over de energie E , met gewicht $P(E)$.

b) Voor de berekening van de integraal $\Omega(E)$ bezien we nu eerst de integraal

$$\tilde{\Omega}(E) = \int_0^E dE' \Omega(E') \quad . \quad (\text{V.4.4.3})$$

Duidelijk zien we dat geldt $d\tilde{\Omega}(E)/dE = \Omega(E)$. Bewijs dat geldt

$$\tilde{\Omega}(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\Gamma \Theta(E - H_N) \quad , \quad (\text{V.4.4.4})$$

met $\Theta(x)$ de stapfunctie die 0 is voor $x < 0$ en 1 voor $x > 0$.

c) We werken nu $\tilde{\Omega}(E)$ uit. Laat zien dat deze functie is te schrijven als

$$\tilde{\Omega}(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} V^N (2mE)^{3N/2} \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dx_{3N} \Theta \left(1 - \sum_{i=1}^{3N} x_i^2 \right) \quad . \quad (\text{V.4.4.5})$$

De hier optredende integraal is het volume van een eenheidsbol in d dimensies, met $d = 3N$. We noemen dit getal C_d .

d) Gebruik zonder bewijs dat geldt $C_d = \pi^{d/2}/\Gamma(1+d/2)$, met $\Gamma(x)$ de gammafunctie (zie (V.2.3.1)). Bewijs nu

$$P(E) = \frac{V^N (2\pi m)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2) h^{3N} N! Z_N} E^{3N/2-1} e^{-\beta E} \quad . \quad (\text{V.4.4.6})$$

Vul tenslotte de bekende uitdrukking voor de partitiefunctie in en bewijs aldus

$$P(E) = \frac{\beta^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} E^{3N/2-1} e^{-\beta E} \quad . \quad (\text{V.4.4.7})$$

e) Bereken als controle het gemiddelde van E en E^2 en de standaardafwijking ΔE . Vergelijk het resultaat met (4.5.9) voor een ideaal gas.

V.4.5 Het equipartitietheorema

We bezien een systeem van N moleculen, die meer-atomig kunnen zijn. De Hamiltoniaan H_N is dan in het algemeen een functie van alle gegeneraliseerde coördinaten

q_j en gegeneraliseerde impulsen p_j , met $j = 1, \dots, fN$. Vaak bevat de Hamiltoniaan echter een aantal (bv. M) termen die kwadratisch in de impulsen zijn:

$$H_N = \sum_{i=1}^M b_i p_i^2 + H'_N(p_{M+1}, \dots, p_{fN}, q_1, \dots, q_{fN}) \quad , \quad (\text{V.4.5.1})$$

met constanten b_i , die niet afhangen van de coördinaten en de impulsen.

a) Ga na dat de algemene vorm (V.4.5.1) van toepassing is voor een systeem van N twee-atomige moleculen. Wat is in dat geval de waarde van M ?

b) De inwendige energie $E = \langle H_N \rangle$ bevat wegens (V.4.5.1) een term

$$E_0 = \left\langle \sum_{i=1}^M b_i p_i^2 \right\rangle \quad . \quad (\text{V.4.5.2})$$

Laat zien dat deze term is te schrijven als

$$E_0 = \sum_{i=1}^M \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dp_i b_i p_i^2 \exp(-\beta b_i p_i^2)}{\int_{-\infty}^{\infty} dp_i \exp(-\beta b_i p_i^2)} \quad . \quad (\text{V.4.5.3})$$

c) Bewijs, *zonder* een integraal uit te rekenen, dat geldt:

$$E_0 = -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{i=1}^M \log \left[\int_{-\infty}^{\infty} dp_i \exp(-\beta b_i p_i^2) \right] \quad . \quad (\text{V.4.5.4})$$

d) Bewijs voorts, door een nieuwe integratievariabele in te voeren zodanig dat de integraal de vorm krijgt van een constante maal een eenvoudige functie van β (dus nog steeds *zonder* de integraal helemaal uit te rekenen), dat geldt:

$$E_0 = \frac{1}{2} M k T \quad . \quad (\text{V.4.5.5})$$

e) Laat zien dat de stelling (V.4.5.5) ook geldt als b_i afhangt van coördinaten q_j, q_k, \dots , mits deze coördinaten niet voorkomen in H'_N .

Het resultaat (V.4.5.5) is het zogenaamde “equipartitietheorema” van de klassieke statistische mechanica, volgens welke elke onafhankelijke kwadratische term in de Hamiltoniaan een bijdrage $\frac{1}{2}kT$ geeft aan de inwendige energie. De stelling geldt *niet* zonder meer in de quantumstatistische mechanica.

V.4.6 Wet van de overeenstemmende toestanden

Voor bepaalde groepen gassen wordt de intermoleculaire potentiaal gegeven door een universele functie, die per gassoort verschillende schaalparameters bevat. Neem bijvoorbeeld

$$\phi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}/\sigma) \quad . \quad (\text{V.4.6.1})$$

Hierin is ψ universeel voor de groep en zijn de constanten ϵ en σ specifiek voor het soort gas. Door over te gaan op gereduceerde, dimensieloze variabelen p^* , v^* en T^* worden de toestandsvergelijkingen voor alle gassen van de groep hetzelfde. Men noemt dit de wet van de overeenstemmende toestanden.

a) Schrijf de kanonieke partitiefunctie Z_N op. Voer de integraties over de impulsen uit en ga bij de integralen over $\{\mathbf{r}_i\}$ over op nieuwe variabelen. Bewijs op deze manier dat de partitiefunctie Z_N kan worden omgewerkt tot

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k T \sigma^2}{h^2} \right)^{3N/2} Q_N^*(V^*, T^*) \quad , \quad (\text{V.4.6.2})$$

met Q_N^* een universele functie, die afhangt van de gereduceerde temperatuur T^* en het gereduceerde volume V^* , gedefinieerd als

$$T^* = \frac{kT}{\epsilon} \quad , \quad V^* = \frac{V}{\sigma^3} \quad . \quad (\text{V.4.6.3})$$

Wat is de dimensie van de aldus ingevoerde grootheden?

b) Bereken uit de partitiefunctie Z_N de druk p . Voer nu de gereduceerde druk

$$p^* = \frac{p\sigma^3}{\epsilon} \quad . \quad (\text{V.4.6.4})$$

in. Bewijs dat p^* een universele functie is van T^* en $v^* = V^*/N$.

c) Als de gassen in de groep een kritiek punt hebben, dan is de *kritieke verhouding*

$$K_c = \frac{p_c v_c}{kT_c} \quad (\text{V.4.6.5})$$

voor alle gelijk. Bewijs dit.

V.4.7 Toestandsvergelijking voor een klassiek niet-ideaal gas

Voor een niet-ideaal gas is het mogelijk een formele toestandsvergelijking af te leiden. Deze toestandsvergelijking laat duidelijk zien dat voor een niet-ideaal gas de druk is opgebouwd uit een ideale bijdrage en een correctie ten gevolge van de wisselwerking.

a) We gaan uit van de uitdrukking $p = -(\partial f / \partial v)_T$. Gebruik nu het verband tussen de vrije energie per deeltje f en de kanonieke partitiefunctie Z_N om te bewijzen

$$p = \frac{kT}{Z_N h^{3N} N!} \frac{\partial}{\partial V} \int_{\Gamma} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N e^{-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)} \quad , \quad (\text{V.4.7.1})$$

waarbij

$$Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N e^{-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)} \quad (\text{V.4.7.2})$$

de kanonieke partitiefunctie is.

b) Bewijs dat de afgeleide $\partial I/\partial V$ van een integraal van de vorm

$$I(V) = \int_V f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{V.4.7.3})$$

gegeven wordt door

$$\frac{\partial I}{\partial V} = \frac{1}{V} \int_V f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{3V} \int_V \mathbf{r} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad , \quad (\text{V.4.7.4})$$

door gebruik te maken van de schaaltransformatie

$$\mathbf{r} = \lambda \mathbf{r}_0 \quad , \quad V = \lambda^3 V_0 \quad (\text{V.4.7.5})$$

en I als een functie van λ te beschouwen.

Hint: laat eerst zien dat

$$I(\lambda) = \lambda^3 \int_{V_0} f(\lambda \mathbf{r}_0) d\mathbf{r}_0 \quad . \quad (\text{V.4.7.6})$$

c) Laat nu zien dat de afgeleide $\partial I_N/\partial V$ van een integraal van de vorm

$$I_N(V) = \int_V f(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}^N \quad (\text{V.4.7.7})$$

gegeven wordt door

$$\frac{\partial I_N}{\partial V} = \frac{N}{V} \int_V f(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}^N + \frac{1}{3V} \int_V \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}_i} d\mathbf{r}^N \quad . \quad (\text{V.4.7.8})$$

d) Bewijs door (V.4.7.8) toe te passen op de uitdrukking (V.4.7.1) voor de druk dat

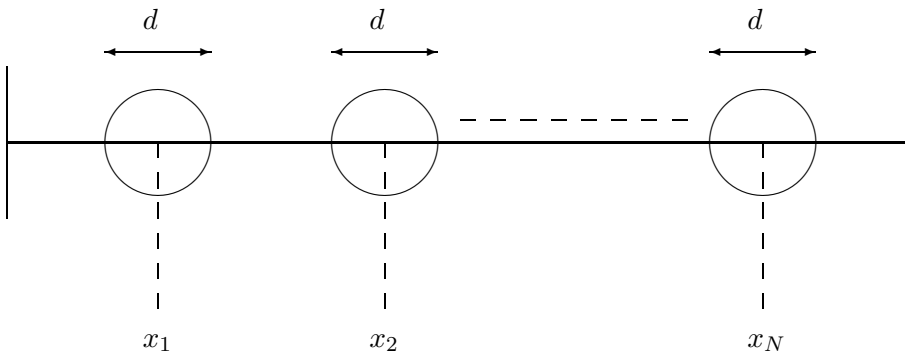
$$p = \frac{kT}{v} - \frac{1}{3vN} \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial \Phi_N}{\partial \mathbf{r}_i} \rangle \quad , \quad (\text{V.4.7.9})$$

waarbij Φ_N de potentiële energie van het gas en $\langle \quad \rangle$ het kanoniek gemiddelde is.

De druk bestaat dus uit twee bijdragen: een kinetische bijdrage die ook (en als enige) optreedt voor een ideaal gas (waarvoor $\Phi = 0$) en een potentiële bijdrage die evenredig is met de zogenaamde gemiddelde viriaal van de intermoleculaire wisselwerking Φ .

V.4.8 Het éédimensionale harde-bollen-gas

Gegeven zijn N harde bollen met diameter d , die zich vrij over een lijnstuk met lengte V kunnen bewegen, met dien verstande dat ze elkaar niet kunnen passeren (zie figuur). Van dit systeem berekenen we de configuratieve partitiefunctie, de toestandsvergelijking en de soortelijke warmte.



Figuur 4.7: Harde bollen op een lijn

a) Neem voor het lijnstuk de x -as van 0 tot V . Schrijf een uitdrukking op voor de configurationele partitiefunctie $Q_N(V, T)$.

Aanwijzing: bekijk eerst het geval $N = 1$, dan $N = 2$, $N = 3$ en vervolgens algemene N .)

b) Laat zien dat de in a) gevonden uitdrukking na transformatie van variabelen geschreven kan worden als:

$$Q_N = \int_0^{V-Nd} dy_N \int_0^{y_N} dy_{N-1} \dots \int_0^{y_3} dy_2 \int_0^{y_2} dy_1 \quad . \quad (\text{V.4.8.1})$$

c) Bewijs

$$Q_N = \frac{1}{N!} (V - Nd)^N \quad . \quad (\text{V.4.8.2})$$

d) Gebruik nu de identiteit

$$p = kT \left(\frac{N^{-1} \log Q_N}{\partial v} \right)_T \quad . \quad (\text{V.4.8.3})$$

(Deze verschilt van de in (4.6.11) gegeven uitdrukking door een term die wegvalt bij het differentiëren.) Laat zien dat de toestandsvergelijking van het ééndimensionale harde-bollen-gas gegeven wordt door

$$p(v - b) = kT \quad , \quad (\text{V.4.8.4})$$

met v het volume per deeltje en b een constante. Interpreteer deze constante.

e) Bereken de soortelijke warmte c_v . Waarom is de uitkomst niet verbazingwekkend?

V.4.9 Het verdunde driedimensionale harde-bollen-gas

Gegeven zijn N harde bollen in een volume V in evenwicht bij een temperatuur T . Elke bol heeft een volume v_0 .

a) Geef de algemene uitdrukking voor de configurationele partitiefunctie Q_N . Bepaal, zonder Q_N te berekenen, de soortelijke warmte c_v . Interpreteer het resultaat.

We gaan de configurationele partitiefunctie Q_N uitrekenen. We doen dit stapje voor stapje en zullen hier en daar een paar benaderingen moeten maken.

b) Laat voor $N = 1$ zien dat

$$Q_1 = V \quad , \quad (\text{V.4.9.1})$$

en voorts voor $N = 2$:

$$Q_2 = V(V - 8v_0) \quad . \quad (\text{V.4.9.2})$$

c) Bepaal een benaderende uitdrukking voor Q_3 , indien het harde-bollen-gas een lage dichtheid heeft. Verwaarloos daarbij situaties waarin meer dan twee deeltjes zich dicht bij elkaar bevinden.

d) Bepaal nu een benaderende uitdrukking voor Q_N .

e) Leid af, uitgaande van het resultaat onder d):

$$Q_N \approx (V - 4Nv_0)^N \quad . \quad (\text{V.4.9.3})$$

Gebruik hierbij dat $N \gg 1$ en dat $Nv_0/V \ll 1$.

f) Leid een benaderende vorm voor de toestandsvergelijking van het harde-bollen-gas af. Was dit resultaat te verwachten?

V.4.10 Roostergas

Beschouw het volgende model voor een gas. Een aantal (N) deeltjes bewegen zich in een volume V dat is opgedeeld in ν cellen, elk met een volume b . De potentiële energie van een tweetal deeltjes is ∞ als beide deeltjes zich in één cel bevinden, en 0 als de deeltjes zich in verschillende cellen bevinden.

a) Geef de algemene uitdrukking voor de configurationele partitiefunctie Q_N van een N -deeltjes-systeem.

b) Op hoeveel verschillende manieren kunnen p genummerde deeltjes over q genummerde cellen verdeeld worden?

c) Welke configuraties dragen bij tot Q_N ? Hoeveel van dergelijke configuraties zijn er? Laat zien dat elk van deze configuraties dezelfde bijdrage tot Q_N geeft. Hoe groot is deze bijdrage?

d) Bewijs

$$Q_N = \frac{\nu! b^N}{(\nu - N)!} \quad , \quad (\text{V.4.10.1})$$

met ν het aantal cellen.

e) Toon aan dat voor $N \gg 1$ en $\nu \gg N$ geldt:

$$Q_N = V(V - b)(V - 2b) \cdots [V - (N - 1)b] \cong (V - \frac{1}{2}Nb)^N \quad . \quad (\text{V.4.10.2})$$

f) Bepaal de toestandsvergelijking $p = p(v, T)$, met $v = V/N$, voor dit roostergas.

V.4.11 Toestandsvergelijking van het harde-bollen-gas volgens Carnahan-Starling

In een eerdere opgave werd de toestandsvergelijking van een verdund harde-bollen-gas afgeleid. Voor een algemeen harde-bollen-gas is het mogelijk om af te leiden:

$$\frac{pv}{kT} = 1 + 4y + 10y^2 + 18.365y^3 + 28.24y^4 + 39.5y^5 + \dots \quad , \quad (\text{V.4.11.1})$$

met

$$y = \frac{v_0}{v} \quad . \quad (\text{V.4.11.2})$$

Carnahan en Starling benaderden deze uitdrukking door:

$$\frac{pv}{kT} = 1 + 4y + 10y^2 + 18y^3 + 28y^4 + 40y^5 + \dots \quad , \quad (\text{V.4.11.3})$$

a) Schrijf

$$\frac{pv}{kT} = 1 + \sum_{n=2}^{\infty} C_n y^{n-1} \quad , \quad (\text{V.4.11.4})$$

en vind een uitdrukking voor C_n .

b) Bewijs, uitgaande van de formule voor een oneindige meetkundige reeks, dat uit het onder a) gevonden resultaat volgt:

$$\frac{pv}{kT} = \frac{1 + y + y^2 - y^3}{(1 - y)^3} \quad . \quad (\text{V.4.11.5})$$

V.4.12 Tellen van paren

In paragraaf 4.8 van dit hoofdstuk worden tellingen uitgevoerd van aantallen paren. Het betreffende probleem komt overeen met de volgende situatie. Een quizmaster wil uit N kandidaten p koppels vormen.

- a) Bereken hoeveel mogelijkheden de quizmaster heeft als $N=6$ en $p=2$.
- b) Leid het aantal mogelijkheden voor het algemene geval af.

V.4.13 Tweede viriaalcoëfficiënt van een Van-der-Waals-gas

- a) Laat zien dat uit de Van-der-Waals-vergelijking

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = kT \quad (\text{V.4.13.1})$$

volgt dat de tweede viriaalcoëfficiënt gegeven wordt door

$$B(T) = b - \frac{a}{kT} \quad . \quad (\text{V.4.13.2})$$

- b) Wat is de betekenis van de coëfficiënten a en b en interpreteer het gevonden resultaat voor $B(T)$, in het bijzonder ook de temperatuurafhankelijkheid.

V.4.14 Het inversieprobleem voor de tweede viriaalcoëfficiënt

Uit de intermoleculaire potentiaal volgt de tweede viriaalcoëfficiënt op eenduidige wijze. Men kan zich afvragen of omgekeerd ook uit de viriaalcoëfficiënt de potentiaal is te reconstrueren. Om dat na te gaan is het volgende voorbeeld nuttig.

- a) Beschouw de potentialen $\phi_1(r)$ en $\phi_2(r)$:

$$\phi_1(r) = \begin{cases} \infty & \text{voor } 0 < r < d \quad , \\ \varepsilon(r^3 - R^3) & \text{voor } d \leq r \leq R \quad , \\ 0 & \text{voor } r > R \quad . \end{cases} \quad (\text{V.4.14.1})$$

$$\phi_2(r) = \begin{cases} \infty & \text{voor } 0 < r < d \quad , \\ \varepsilon(d^3 - r^3) & \text{voor } d \leq r \leq R \quad , \\ 0 & \text{voor } r > R \quad . \end{cases} \quad (\text{V.4.14.2})$$

Maak een grafiek van zowel ϕ_1 als ϕ_2 als functie van r .

- b) Bereken $B(T)$ voor de potentiaal ϕ_1 .
- c) Bereken $B(T)$ voor de potentiaal ϕ_2 .

We zien aldus dat uit de tweede viriaalcoëfficiënt $B(T)$ de intermoleculaire potentiaal niet éénduidig is te reconstrueren, zelfs niet als $B(T)$ bekend is voor alle waarden van T (hetgeen experimenteel nooit het geval is).

V.4.15 Viriaalreeksen voor thermodynamische grootheden

Uitgaande van de viriaalreeks voor de druk

$$p = nkT[1 + B_2(T)n + B_3(T)n^2 + \dots] \quad , \quad (\text{V.4.15.1})$$

kan een uitdrukking gevonden worden voor de vrije energie per deeltje f uit de relatie:

$$p = - \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T \quad . \quad (\text{V.4.15.2})$$

Met deze uitdrukking voor f kunnen dan de viriaalreeksen voor de andere thermodynamische grootheden worden bepaald.

a) Laat zien dat de viriaalreeks voor de entropie per deeltje luidt:

$$s = s_{id} - k \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j} \frac{d}{dT} (TB_{j+1})n^j \quad , \quad (\text{V.4.15.3})$$

waarin s_{id} de entropie per deeltje van een ideaal gas is.

b) Bewijs dat de viriaalreeks voor de inwendige energie is:

$$e = \frac{3}{2}kT - kT^2 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j} \frac{d}{dT} (B_{j+1})n^j \quad . \quad (\text{V.4.15.4})$$

Hoofdstuk 5

Het groot-kanoniek ensemble

5.1 Afleiding van de groot-kanonieke fasedichtheid

We beginnen deze paragraaf, waarin een nieuw ensemble aan de orde komt, met een herhaling van enkele formules en eigenschappen van het kanoniek ensemble. Het kanoniek ensemble beschrijft een systeem met een vast aantal, N , deeltjes, dat zich, opgesloten in een volume ter grootte V , in thermisch contact bevindt met een warmtebad bij een temperatuur T .

De kanonieke fasedichtheid wordt genoteerd als $\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$. Het product

$$\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \quad (5.1.1)$$

van de fasedichtheid $\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ en het $6N$ -dimensionale volume-element

$$d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N \quad (5.1.2)$$

geeft de kans aan dat deeltje 1 een plaatsvector in het hokje $d\mathbf{r}_1$ bij \mathbf{r}_1 en een impulsvector in het hokje $d\mathbf{p}_1$ bij \mathbf{p}_1 heeft, terwijl tegelijkertijd deeltje 2 een plaatsvector in het hokje $d\mathbf{r}_2$ bij \mathbf{r}_2 en een impulsvector in het hokje $d\mathbf{p}_2$ bij \mathbf{p}_2 heeft, terwijl tegelijkertijd deeltje 3, etcetera, zo doorgaand tot en met deeltje N . Voor een systeem met Hamiltoniaan $H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ ziet de kanonieke fasedichtheid er als volgt uit:

$$\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{h^{3N} N! Z_N} e^{-\beta H_N} \quad , \quad (5.1.3)$$

met Z_N de kanonieke partitiefunctie van het beschouwde systeem.

De kans dat deeltje 1 zich op een *willekeurige* plaats (binnen het volume V) bevindt met een *willekeurige* impuls wordt verkregen door (5.1.1) te integreren over alle waarden van \mathbf{r}_1 en \mathbf{p}_1 . Evenzo wordt de totale kans dat deeltjes 1 tot en met N zich ergens in het vat ophouden en elk een of andere impuls hebben gegeven door over alle waarden van $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ en $\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N$ te integreren. Anderzijds is deze kans natuurlijk gelijk aan 1, zodat de fasedichtheid voldoet aan de normeringsconditie:

$$\int_{\Gamma} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = 1 \quad . \quad (5.1.4)$$

Invullen van (5.1.3) leidt tot de uitdrukking

$$Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N e^{-\beta H_N} \quad (5.1.5)$$

voor de kanonieke partitiefunctie. Voor later gemak definiëren we nog de nul-deeltjes-partitiefunctie

$$Z_0 = 1 \quad . \quad (5.1.6)$$

Het verband met de thermodynamica kan gevonden worden met behulp van de relatie

$$F_N = -kT \log Z_N \quad , \quad (5.1.7)$$

met F_N de vrije energie. Voor het vervolg is het nuttig via een onder-index N expliciet aan te geven dat deze vrije energie betrekking heeft op een N -deeltjessysteem.

De relatie (5.1.7) kan gebruikt worden om de fasedichtheid ρ in een andere vorm te schrijven. Elimineren we Z_N ten gunste van F_N in (5.1.3) dan vinden we

$$\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{e^{\beta F_N}}{h^{3N} N!} e^{-\beta H_N} \quad . \quad (5.1.8)$$

In plaats van de partitiefunctie Z_N treedt nu dus de vrije energie F_N op in de kanonieke fasedichtheid.

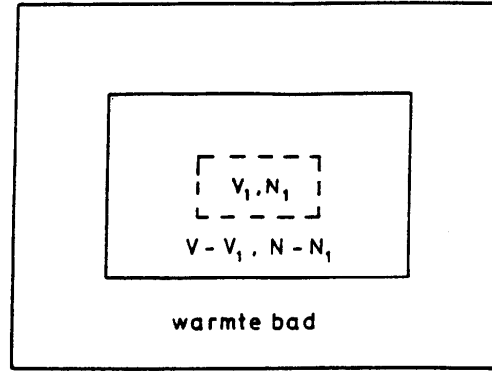
We gaan nu, uitgaande van de kanonieke fasedichtheid ρ , een nieuwe fasedichtheid bepalen behorend bij het zogenaamde *groot-kanonieke ensemble*. Dit ensemble is van toepassing op een iets ander systeem dan het kanonieke ensemble. Het heeft een breder toepassingsgebied en is met name van belang voor de quantumstatistische mechanica.

We beschouwen hiertoe een systeem van N deeltjes in een vat met volume V . Dit systeem is opgedeeld in een klein en een groot deelsysteem, met respectievelijk N_1 en $N - N_1$ deeltjes (waar $N_1 \ll N$). De volumina van deze deelsystemen zijn respectievelijk V_1 en $V - V_1$. Het geheel bevindt zich in een warmtebad met vaste temperatuur T (zie figuur 5.1). We zullen in het volgende korthedshalve spreken over het systeem V , V_1 of $V - V_1$ als we aan de systemen met deze volumina willen refereren.

Het systeem V kan wel energie, maar geen deeltjes uitwisselen met zijn omgeving (het warmtebad), in tegenstelling tot het systeem V_1 , waarvan we aannemen dat het zowel energie als deeltjes met zijn omgeving (namelijk het systeem $V - V_1$) kan uitwisselen. Als gevolg hiervan ligt het aantal deeltjes N_1 niet vast. We willen nu de kans gaan berekenen dat zich N_1 deeltjes binnen het systeem V_1 bevinden. Kies hiertoe nu N_1 vectoren $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_1}$ met hun pijlpunten binnen het systeem V_1 . Kies vervolgens volume-elementjes $d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_{N_1}$ om $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_1}$, eveneens binnen het systeem V_1 . Kies tenslotte impulsen $\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_{N_1}$ in impulsbusjes $d\mathbf{p}_1, \dots, d\mathbf{p}_{N_1}$.

De kans dat deeltje 1 plaats en impuls in $d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1$ heeft, terwijl tegelijkertijd deeltje 2 plaats en impuls in $d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2$ heeft, etc., tot en met deeltje N_1 , wordt gevonden door de kans (5.1.1) te integreren over de plaatsen en impulsen van de overige deeltjes, dus over $\mathbf{r}_{N_1+1}, \dots, \mathbf{r}_N$ en $\mathbf{p}_{N_1+1}, \dots, \mathbf{p}_N$. We vinden zo

$$d\mathbf{r}^{N_1} d\mathbf{p}^{N_1} \int \int_{V-V_1} d\mathbf{r}^{N-N_1} d\mathbf{p}^{N-N_1} \rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \quad (5.1.9)$$



Figuur 5.1: Een systeem van N deeltjes in een vat met volume V dat zich bevindt in een warmtebad. De stippellijnen geven de randen aan van een deelsysteem van N_1 deeltjes met volume V_1 .

voor de kans de deeltjes $1, \dots, N_1$ aan te treffen binnen $d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_{N_1}$ met impulsen in de intervallen $d\mathbf{p}_1, \dots, d\mathbf{p}_{N_1}$, terwijl de overige deeltjes zich buiten V_1 bevinden. De meervoudige integraal strekt zich uit over alle mogelijke waarden van \mathbf{r}^{N-N_1} en \mathbf{p}^{N-N_1} . In het bijzonder moet de integraal over de plaatscoördinaten worden genomen over alle mogelijke waarden voor de positievectoren binnen het systeem $V - V_1$. Verder gebruikten we de notatie $d\mathbf{r}^{N-N_1}$ voor $d\mathbf{r}_{N_1+1} \cdots d\mathbf{r}_N$ en $d\mathbf{p}^{N-N_1}$ voor $d\mathbf{p}_{N_1+1} \cdots d\mathbf{p}_N$. De kans om andere dan de gekozen deeltjes $1, 2, \dots, N_1$ op dezelfde plaatsen en met dezelfde impulsen aan te treffen is even groot als de kans (5.1.9). Er zijn

$$\frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} = \binom{N}{N_1} \quad (5.1.10)$$

verschillende mogelijkheden om N_1 genummerde deeltjes uit een verzameling van N deeltjes te kiezen. De kans om een willekeurig (genummerd) deeltje met plaats en impuls in $d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1$ aan te treffen en tegelijkertijd een ander willekeurig (genummerd) deeltje met plaats en impuls in $d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2$ te vinden, etc., tot en met een deeltje met plaats en impuls in $d\mathbf{r}_{N_1} d\mathbf{p}_{N_1}$, wordt dus gegeven door het produkt van (5.1.9) en (5.1.10):

$$d\mathbf{r}^{N_1} d\mathbf{p}^{N_1} \binom{N}{N_1} \int \int_{V-V_1} d\mathbf{r}^{N-N_1} d\mathbf{p}^{N-N_1} \rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \quad (5.1.11)$$

We gaan nu de kans (5.1.11) in benadering uitrekenen. De Hamiltoniaan H_N is de som van drie bijdragen, namelijk van de Hamiltoniaan H_{N_1} van systeem V_1 , van de Hamiltoniaan H_{N-N_1} van systeem $V - V_1$ en van de Hamiltoniaan H_{int} , die de wisselwerking tussen de twee systemen V_1 en $V - V_1$ in rekening brengt. Deze laatste bijdrage treedt op doordat moleculen aan weerszijden van de scheidingswand tussen de systemen V_1 en $V - V_1$ elkaar voelen. Alleen moleculen die zich dicht bij deze scheidingswand bevinden geven een bijdrage tot H_{int} . Omdat in grote systemen slechts een geringe fractie van het totaal aantal moleculen zich dicht bij de wand

kan bevinden is de bijdrage H_{int} een ‘‘oppervlakte-effect’’ dat verwaarloosbaar is vergeleken met de bijdragen H_{N_1} en H_{N-N_1} . Om die reden zullen we in het vervolg alleen deze laatste bijdragen in rekening nemen en dus schrijven:

$$H_N = H_{N_1} + H_{N-N_1} + H_{\text{int}} \simeq H_{N_1} + H_{N-N_1} \quad . \quad (5.1.12)$$

Met (5.1.8) en (5.1.12) vinden we voor de kans (5.1.11):

$$d\mathbf{r}^{N_1} d\mathbf{p}^{N_1} \frac{1}{h^{3N} N_1! (N - N_1)!} e^{-\beta H_{N_1}} e^{\beta F_N} \int \int_{V-V_1} d\mathbf{r}^{N-N_1} d\mathbf{p}^{N-N_1} e^{-\beta H_{N-N_1}} \quad . \quad (5.1.13)$$

De integraal die hierin voorkomt is, op een factor na, gelijk aan de partitiefunctie van een systeem van $N - N_1$ deeltjes

$$Z_{N-N_1} = \frac{1}{h^{3(N-N_1)} (N - N_1)!} \int \int_{V-V_1} d\mathbf{r}^{N-N_1} d\mathbf{p}^{N-N_1} e^{-\beta H_{N-N_1}} \quad . \quad (5.1.14)$$

De kans (5.1.13) wordt hiermee

$$d\mathbf{r}^{N_1} d\mathbf{p}^{N_1} \frac{1}{h^{3N_1} N_1!} e^{-\beta H_{N_1}} e^{\beta F_N} Z_{N-N_1} \quad . \quad (5.1.15)$$

Gebruiken we het analogon van (5.1.7) voor het systeem $V - V_1$, namelijk

$$F_{N-N_1} = -kT \log Z_{N-N_1} \quad (5.1.16)$$

om de partitiefunctie Z_{N-N_1} uit (5.1.15) te elimineren, dan vinden we voor de kans (5.1.11):

$$d\mathbf{r}^{N_1} d\mathbf{p}^{N_1} \frac{1}{h^{3N_1} N_1!} e^{\beta(F_N - F_{N-N_1})} e^{-\beta H_{N_1}} \quad . \quad (5.1.17)$$

De vrije energie van het systeem $V - V_1$ kan in benadering worden uitgedrukt in thermodynamische grootheden die gerelateerd zijn aan het systeem V . Immers, Taylor-ontwikkeling geeft:

$$F_{N-N_1}(V - V_1, T) = F_N(V, T) + \left[-N_1 \left(\frac{\partial F_N}{\partial N} \right)_{V,T} - V_1 \left(\frac{\partial F_N}{\partial V} \right)_{N,T} \right] \quad , \quad (5.1.18)$$

waarbij we hogere orde afgeleiden hebben weggelaten. Gebruiken we nu

$$\left(\frac{\partial F_N}{\partial N} \right)_{V,T} = \mu \quad , \quad (5.1.19)$$

$$\left(\frac{\partial F_N}{\partial V} \right)_{N,T} = -p \quad , \quad (5.1.20)$$

dan komt er voor (5.1.18):

$$F_{N-N_1} = F_N - \mu N_1 + p V_1 \quad . \quad (5.1.21)$$

De Taylor-ontwikkeling, en dus (5.1.21), is een goede benadering als N_1 en V_1 klein zijn ten opzichte van N en V . Als we (5.1.21) in (5.1.17) substitueren dan vinden

we tenslotte voor de kans (5.1.11) om N_1 willekeurige (genummerde) deeltjes aan te treffen met plaats en impuls in $d\mathbf{r}^{N_1} d\mathbf{p}^{N_1}$:

$$d\mathbf{r}^{N_1} d\mathbf{p}^{N_1} \frac{1}{h^{3N_1} N_1!} e^{\beta(\mu N_1 - pV_1)} e^{-\beta H_{N_1}} \quad . \quad (5.1.22)$$

De fasedichtheid

$$\rho_{\text{gr}}(\mathbf{r}^{N_1}, \mathbf{p}^{N_1}, N_1) = \frac{1}{h^{3N_1} N_1!} e^{\beta(\mu N_1 - pV_1)} e^{-\beta H_{N_1}} \quad (5.1.23)$$

is de fasedichtheid behorend bij het *groot-kanoniek ensemble*.

We hebben nu gevonden dat

$$\rho_{\text{gr}}(\mathbf{r}^{N_1}, \mathbf{p}^{N_1}, N_1) d\mathbf{r}^{N_1} d\mathbf{p}^{N_1} \quad (5.1.24)$$

de kans is op N_1 willekeurige genummerde deeltjes met plaats en impuls in $d\mathbf{r}^{N_1} d\mathbf{p}^{N_1}$. De kans op het aantreffen van N_1 deeltjes binnen het systeem V_1 (en de overige daarbuiten) wordt gevonden door (5.1.24) over alle plaatsen en impulsen te integreren:

$$\int_{V_1} \int d\mathbf{r}^{N_1} d\mathbf{p}^{N_1} \rho_{\text{gr}}(\mathbf{r}^{N_1}, \mathbf{p}^{N_1}, N_1) \quad . \quad (5.1.25)$$

De totale kans om 0, 1, 2, ..., of N deeltjes binnen het systeem V_1 aan te treffen is 1. Dus:

$$\sum_{N_1=0}^N \int_{V_1} \int d\mathbf{r}^{N_1} d\mathbf{p}^{N_1} \rho_{\text{gr}}(\mathbf{r}^{N_1}, \mathbf{p}^{N_1}, N_1) = 1 \quad , \quad (5.1.26)$$

waarbij H_{N_1} voor $N_1 = 0$ per definitie gelijk aan 0 wordt gesteld. Evenzo vinden we voor het gemiddelde van een microscopische grootheid $a(\mathbf{r}^{N_1}, \mathbf{p}^{N_1}, N_1)$, die afhangt van de plaats- en impulsvectoren van de deeltjes in het systeem V_1 , en van het deeltjesaantal N_1 , de uitdrukking:

$$\langle a \rangle = \sum_{N_1=0}^N \int_{V_1} \int d\mathbf{r}^{N_1} d\mathbf{p}^{N_1} a(\mathbf{r}^{N_1}, \mathbf{p}^{N_1}, N_1) \rho_{\text{gr}}(\mathbf{r}^{N_1}, \mathbf{p}^{N_1}, N_1) \quad . \quad (5.1.27)$$

In de limiet dat het systeem V oneindig groot wordt bij vaste deeltjesdichtheid (in de zogenaamde thermodynamische limiet) nadert N in (5.1.26) en (5.1.27) naar oneindig. Voorts strekt de meervoudige integraal in deze formules zich in feite uit over de faseruimte Γ_{N_1} van het systeem V_1 . We noteren de integraal daarom in het vervolg met een enkel integraalteken voorzien van het symbool Γ_{N_1} , op een analoge manier als in paragraaf 4.4. Dan gaat (5.1.26) over in

$$\sum_{N_1=0}^{\infty} \int_{\Gamma_{N_1}} d\mathbf{r}^{N_1} d\mathbf{p}^{N_1} \rho_{\text{gr}}(\mathbf{r}^{N_1}, \mathbf{p}^{N_1}, N_1) = 1 \quad . \quad (5.1.28)$$

Als we hier de uitdrukking (5.1.23) invullen dan komt er:

$$e^{-\beta pV_1} \sum_{N_1=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N_1}}{h^{3N_1} N_1!} \int_{\Gamma_{N_1}} d\mathbf{r}^{N_1} d\mathbf{p}^{N_1} e^{-\beta H_{N_1}} = 1 \quad . \quad (5.1.29)$$

We definiëren nu de *groot-kanonieke partitiefunctie* als:

$$Z_{\text{gr}} = \sum_{N_1=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu N_1}}{h^{3N_1} N_1!} \int_{\Gamma_{N_1}} d\mathbf{r}^{N_1} d\mathbf{p}^{N_1} e^{-\beta H_{N_1}} \quad . \quad (5.1.30)$$

Dan volgt uit (5.1.29) voor deze partitiefunctie:

$$Z_{\text{gr}} = e^{\beta p V_1} \quad , \quad (5.1.31)$$

of

$$p = \frac{kT}{V_1} \log Z_{\text{gr}} \quad . \quad (5.1.32)$$

Merk op dat geldt:

$$Z_{\text{gr}} = \sum_{N_1=0}^{\infty} e^{\beta\mu N_1} Z_{N_1} \quad , \quad (5.1.33)$$

met Z_{N_1} de kanonieke partitiefunctie van systeem V_1 bestaande uit N_1 deeltjes. We spreken in het vervolg in feite alleen nog over het kleine deelsysteem V_1 . We laten daarom de index 1 bij N en V voortaan weg.

We vatten nu de zojuist gevonden resultaten voor het groot-kanoniek ensemble samen. Dit ensemble beschrijft een systeem dat niet alleen energie maar ook deeltjes met zijn omgeving kan uitwisselen. Die omgeving wordt, evenals het systeem zelf, gekarakteriseerd door de thermodynamische variabelen μ en T . De belangrijkste formules die hierboven zijn afgeleid worden hieronder nogmaals opgesomd.

- De fasedichtheid is:

$$\rho_{\text{gr}}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} e^{\beta(\mu N - pV - H_N)} \quad ; \quad (5.1.34)$$

- de combinatie

$$\rho_{\text{gr}}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \quad (5.1.35)$$

geeft de kans om N willekeurige (genummerde) deeltjes aan te treffen met plaats en impuls in $d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$;

- het gemiddelde $\langle a \rangle$ van een microscopische grootheid $a(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, N)$ die afhangt van de coördinaten en/of impulsen van de deeltjes en van het deeltjesaantal kan worden berekend met behulp van de formule:

$$\langle a \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma_N} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N a(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, N) \rho_{\text{gr}}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, N) \quad ; \quad (5.1.36)$$

- de groot-kanonieke partitiefunctie luidt:

$$Z_{\text{gr}} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu N}}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma_N} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N e^{-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)} \quad ; \quad (5.1.37)$$

- de druk wordt gegeven door:

$$\boxed{p = \frac{kT}{V} \log Z_{\text{gr}}} \quad . \quad (5.1.38)$$

Een voorbeeld van het gebruik van de formule (5.1.36) is de berekening van de inwendige energie E , die het gemiddelde is van de Hamiltoniaan H_N . Daarvoor vinden we:

$$E = \langle H_N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta(\mu N - pV)}}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma_N} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N H_N e^{-\beta H_N} \quad . \quad (5.1.39)$$

Een ander voorbeeld is de berekening van het gemiddeld aantal deeltjes $\langle N \rangle$. Er komt:

$$\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta(\mu N - pV)}}{h^{3N} N!} N \int_{\Gamma_N} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N e^{-\beta H_N} \quad . \quad (5.1.40)$$

Een andere manier om de groot-kanonieke partitiefunctie te schrijven volgt uit (5.1.37) door de kanonieke partitiefunctie Z_N te introduceren, zoals in (5.1.33). Als we bovendien de *fugaciteit* y invoeren volgens:

$$y = e^{\beta\mu} \quad , \quad (5.1.41)$$

dan wordt de partitiefunctie:

$$\boxed{Z_{\text{gr}} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} y^N Z_N} \quad , \quad (5.1.42)$$

met de kanonieke partitiefunctie

$$Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma_N} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N e^{-\beta H_N} \quad , \quad (5.1.43)$$

zoals tevoren.

Het verband (5.1.38) neemt in het groot-kanonieke ensemble de rol over van de connectie $f = -(kT/N) \log Z_N$ in het kanoniek ensemble. Zodra Z_{gr} voor een of ander systeem beschreven door een of andere Hamiltoniaan bekend is, volgt uit (5.1.38) de druk. Bij uitwerken van het rechterlid zal steeds blijken dat de afhankelijkheid van V wegvalt: de druk hangt alleen af van T en μ . Door differentiatie volgen dan andere thermodynamische grootheden. Immers, volgens de Gibbs-Duhem-relatie (1.2.17) geldt:

$$dp = nsdT + nd\mu \quad , \quad (5.1.44)$$

met $n = v^{-1}$ de deeltjesdichtheid en s de entropie per deeltje. Hieruit volgt [zie ook (1.2.19)]:

$$n = \left(\frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_T \quad , \quad (5.1.45)$$

$$ns = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\mu \quad . \quad (5.1.46)$$

Verder geldt:

$$f = \mu - pv \quad , \quad (5.1.47)$$

$$e = f + Ts \quad . \quad (5.1.48)$$

Deze formules stellen ons in staat om, uitgaande van $p = (kT/V) \log Z_{\text{gr}}$, alle thermodynamische toestandsfuncties te berekenen. Via de bekende thermodynamische relaties volgen dan de andere grootheden. Daarbij moet worden bedacht dat in de thermodynamica uitsluitend macroscopische grootheden voorkomen. Zo wordt in de thermodynamica met deeltjesaantal altijd bedoeld het gemiddelde deeltjesaantal, maar schrijft men N zonder middelingshaken. In de statistische mechanica spelen zowel het exacte deeltjesaantal, N , als het gemiddelde deeltjesaantal, $\langle N \rangle$, een rol. De deeltjesdichtheid n hangt samen met $\langle N \rangle$ volgens $n = \langle N \rangle / V$. Men kan eenvoudig bewijzen dat (5.1.40) en (5.1.45) tot dezelfde uitdrukking voor n leiden.

Het groot-kanoniek ensemble is het meest gebruikte ensemble uit de statistische mechanica. Het kan vaak ook toegepast worden in situaties die eigenlijk door het kanoniek ensemble zouden moeten worden beschreven, namelijk als er géén uitwisseling van deeltjes met de omgeving plaats vindt en het deeltjesaantal dus vast is. Dit is een gevolg van het feit dat in het groot-kanoniek ensemble de relatieve standaardafwijking

$$\frac{\Delta N}{\langle N \rangle} = \frac{[\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle]^{1/2}}{\langle N \rangle} \quad (5.1.49)$$

heel klein is voor macroscopische systemen met een groot aantal deeltjes. Omdat bij de berekening van thermodynamische functies de thermodynamische limiet wordt genomen (waarbij het deeltjesaantal naar ∞ gaat) zijn de resultaten voor de thermodynamische grootheden dezelfde in kanoniek en groot-kanoniek ensemble. De keus voor het ene of het andere ensemble kan dan naar eigen goeddunken worden gemaakt. Het zal in het vervolg blijken dat het gebruik van het groot-kanoniek ensemble voordelen van technische aard heeft: de berekeningen worden vaak eenvoudiger dan in het kanoniek ensemble.

In de volgende paragrafen wordt het gebruik van het groot-kanoniek ensemble geïllustreerd. We zullen als voorbeeld bespreken de afleiding van de eigenschappen van het ideale gas en van de viriaalreeks voor het niet-ideale gas.

5.2 Het ideale gas

In paragraaf 4.3 hebben we gezien hoe in het kanoniek ensemble de thermodynamische functies van een ideaal gas van één-atomige moleculen kan worden berekend. In deze paragraaf zullen we laten zien dat het groot-kanoniek ensemble tot dezelfde resultaten leidt. Daarmee vinden we dan tevens een bevestiging van de opmerking aan het einde van de vorige paragraaf.

We zullen de druk p , de deeltjesdichtheid n en de entropie per deeltje s bepalen voor een ideaal gas met temperatuur T en thermodynamische potentiaal μ . Daartoe berekenen we eerst de groot-kanonieke partitiefunctie. Deze luidt volgens (5.1.42):

$$Z_{\text{gr}} = \sum_{N=0}^{\infty} y^N Z_N \quad . \quad (5.2.1)$$

Hierin is

$$y = e^{\mu/(kT)} \quad (5.2.2)$$

de fugaciteit. De kanonieke partitiefunctie wordt voor het ideale gas volgens (4.3.11) gegeven door

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} V^N \quad . \quad (5.2.3)$$

Invullen van (5.2.2) en (5.2.3) in (5.2.1) geeft

$$\begin{aligned} Z_{\text{gr}} &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left\{ V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\mu/kT} \right\}^N = \\ &= \exp \left\{ V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\mu/kT} \right\} \quad . \end{aligned} \quad (5.2.4)$$

Het verband met de thermodynamica volgt via (5.1.38):

$$p = \frac{kT}{V} \left\{ V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\mu/kT} \right\} \quad , \quad (5.2.5)$$

ofwel

$$p = kT \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\mu/kT} \quad . \quad (5.2.6)$$

We merken op dat het volume V inderdaad volgens verwachting uit deze uitdrukking is weggevallen: de druk p hangt alleen af van T en μ .

De deeltjesdichtheid n volgt met behulp van (5.1.45):

$$n = \left(\frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_T = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\mu/kT} \quad . \quad (5.2.7)$$

De deeltjesdichtheid is dus een tamelijk gecompliceerde functie van T en μ . Door invullen van (5.2.7) in (5.2.6) vinden we echter een welbekend resultaat:

$$p = nkT \quad , \quad (5.2.8)$$

de ideale-gaswet.

Tenslotte berekenen we de entropie per deeltje s met behulp van (5.1.46) en (5.2.6):

$$ns = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\mu = \frac{5}{2} \frac{p}{T} - \frac{\mu}{kT^2} p \quad , \quad (5.2.9)$$

of met (5.2.8):

$$s = \frac{5}{2} k - \frac{\mu}{T} \quad . \quad (5.2.10)$$

Door eliminatie van μ met behulp van (5.2.7) kan s in n en T worden uitgedrukt. Op die manier vinden we de formule van Sackur en Tetrode (4.3.14) weer terug. Ook andere thermodynamische functies zoals de vrije energie per deeltje f en de inwendige energie per deeltje e blijken na berekening in het huidige formalisme van het

groot-kanoniek ensemble dezelfde vorm te hebben als de in paragraaf 4.3 gevonden uitdrukkingen.

Voor een ideaal gas van één-atomige moleculen hebben we aldus de eerder gevonden resultaten teruggevonden. De berekening met behulp van het groot-kanoniek ensemble bleek niet moeilijker, maar ook niet eenvoudiger, te zijn dan met het kanoniek ensemble. De werkelijke voordelen van het groot-kanonieke ensemble blijken pas bij de studie van ingewikkelder systemen, zoals niet-ideale gassen en quantum-systemen.

5.3 Het niet-ideale gas en de viriaalreeks

In het vorige hoofdstuk hebben we een uitdrukking voor de tweede viriaalcoëfficiënt van een niet-ideaal gas gevonden, namelijk (4.8.14). Het is niet zo eenvoudig om met behulp van het daar gebruikte formalisme van het kanoniek ensemble de hogere viriaalcoëfficiënten, die voorkomen in de viriaalreeks:

$$p = nkT \left[1 + B(T)n + C(T)n^2 + \dots \right] , \quad (5.3.1)$$

te vinden. In het vervolg zullen we zien dat een systematische berekening van de viriaalcoëfficiënten van willekeurig hoge orde in principe vlot kan gebeuren met het groot-kanoniek ensemble.

We gaan uit van de uitdrukking (5.1.38):

$$p = \frac{kT}{V} \log Z_{\text{gr}} . \quad (5.3.2)$$

De groot-kanonieke partitiefunctie wordt volgens (5.1.42) gegeven door een reeks in de fugaciteit $y = \exp(\mu/kT)$:

$$Z_{\text{gr}} = \sum_{N=0}^{\infty} y^N Z_N = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_N \quad (5.3.3)$$

met

$$Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma_N} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N e^{-\beta H_N} \quad (5.3.4)$$

de kanonieke partitiefunctie voor een N -deeltjessysteem. Voor een Hamiltoniaan van de algemene vorm

$$H_N = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \Phi_N(\mathbf{r}^N) \quad (5.3.5)$$

kan de integratie over de impulsen eenvoudig worden uitgevoerd. Het resultaat is [zie (4.6.8)]:

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} Q_N \quad (5.3.6)$$

met

$$Q_N = \int_V d\mathbf{r}^N e^{-\beta\Phi_N(\mathbf{r}^N)} \quad (5.3.7)$$

de configurationele partitiefunctie voor een N -deeltjessysteem. Vullen we (5.3.7) in in (5.3.3) dan vinden we

$$Z_{\text{gr}} = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{Q_N}{N!} z^N \quad , \quad (5.3.8)$$

waarin

$$z = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\beta\mu} \quad (5.3.9)$$

een nieuwe hulpgrootheid is die, net als de fugaciteit y , nauw samenhangt met de thermodynamische potentiaal μ . De toestandsvariabele z wordt de *activiteit* van het gas genoemd. Voor een ideaal gas is de deeltjesdichtheid n volgens (5.2.7) gelijk aan de activiteit; dit is voor een niet-ideaal systeem niet langer het geval.

De vergelijking (5.3.8) laat zien dat de groot-kanonieke partitiefunctie Z_{gr} is te schrijven als een machtreeks in de activiteit. Invullen van (5.3.8) in (5.3.2) geeft voor de druk:

$$p = \frac{kT}{V} \log \left(1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{Q_N}{N!} z^N \right) \quad . \quad (5.3.10)$$

Via de reeksontwikkeling voor de logaritme,

$$\log(1+x) = \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m+1} \frac{x^m}{m} \quad , \quad (5.3.11)$$

vinden we de druk als machtreeks in de activiteit:

$$p = kT \sum_{j=1}^{\infty} b_j z^j \quad , \quad (5.3.12)$$

waarin we de volgende afkortingen invoerden:

$$1! V b_1 = Q_1 \quad , \quad (5.3.13)$$

$$2! V b_2 = Q_2 - Q_1^2 \quad , \quad (5.3.14)$$

$$3! V b_3 = Q_3 - 3Q_2Q_1 + 2Q_1^3 \quad , \quad (5.3.15)$$

en analoge formules voor de hogere b_j . De coëfficiënten b_j hangen af van T en V . Bij uitwerking zal echter blijken (en dit kan men ook netjes bewijzen voor willekeurige j) dat de afhankelijkheid van V precies wegvalt doordat we met voorbedachte rade een factor V in de linkerleden van (5.3.13)–(5.3.15) hebben afgesplitst. Terzijde merken we op dat voor een systeem van één deeltje $\Phi(\mathbf{r}_1) \equiv 0$, zodat volgens (5.3.7) geldt:

$$Q_1 = V \quad (5.3.16)$$

en dus

$$b_1 = 1 \quad (5.3.17)$$

Om nu tot de viriaalreeks (5.3.1) te komen moet de machtreeks (5.3.12) in de activiteit z worden omgevormd tot een machtreeks in de deeltjesdichtheid n . Dit

gaat als volgt. Eerst schrijven we de deeltjesdichtheid n zelf als een machtreeks in de activiteit. Daartoe werken we n om tot een afgeleide van p naar z :

$$\begin{aligned}
 n &= \left(\frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_T = \\
 &= \left(\frac{\partial p}{\partial z} \right)_T \left(\frac{\partial z}{\partial \mu} \right)_T = \\
 &= \left(\frac{\partial p}{\partial z} \right)_T \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{1}{kT} e^{\mu/kT} = \\
 &= \left(\frac{\partial p}{\partial z} \right)_T \frac{z}{kT} .
 \end{aligned} \tag{5.3.18}$$

Substitutie van (5.3.12) voor p geeft

$$n = \left(kT \sum_{j=1}^{\infty} j b_j z^{j-1} \right) \frac{z}{kT} = \sum_{j=1}^{\infty} j b_j z^j . \tag{5.3.19}$$

Nu is dus inderdaad n gevonden als een machtreeks in z . De coëfficiënten $j b_j$ hangen af van T .

Als tweede stap gaan we nu uitgaande van (5.3.19) de activiteit z schrijven als een machtreeks in n . Dit komt neer op het inverteren van een machtreeks. Daartoe stellen we eerst formeel:

$$z = \sum_{k=0}^{\infty} a_k n^k , \tag{5.3.20}$$

met nog te bepalen coëfficiënten a_k . We vullen dit in in het rechterlid van (5.3.19) en vergelijken links en rechts de coëfficiënten van n . Dat leidt tot de relaties:

$$a_0 = 0 , \tag{5.3.21}$$

$$a_1 = b_1^{-1} = 1 , \tag{5.3.22}$$

$$a_2 = -2b_2 , \tag{5.3.23}$$

$$a_3 = -3b_3 + 8b_2^2 , \tag{5.3.24}$$

en zo voorts. De reeks van z als functie van n is nu bekend. De coëfficiënten a_k hangen weer af van T .

De viriaalreeks die de druk p geeft als een machtreeks in de deeltjesdichtheid n , met coëfficiënten afhankelijk van de temperatuur T , volgt nu door (5.3.20) te substitueren in (5.3.12). Er ontstaat inderdaad:

$$p = nkT \left[1 + B(T)n + C(T)n^2 + \dots \right] \tag{5.3.25}$$

met expliciete uitdrukkingen voor de viriaalcoëfficiënten $B(T)$, $C(T)$ en volgende. We vinden voor de eerste paar viriaalcoëfficiënten:

$$B(T) = -b_2 , \tag{5.3.26}$$

$$C(T) = 4b_2^2 - 2b_3 , \tag{5.3.27}$$

ofwel na invullen van (5.3.14) en (5.3.15):

$$B(T) = -\frac{1}{2V} (Q_2 - Q_1^2) \quad , \quad (5.3.28)$$

$$C(T) = -\frac{1}{3V^2} \left\{ (Q_3 - 3Q_2Q_1 + 2Q_1^3) V - 3(Q_2 - Q_1^2)^2 \right\} \quad . \quad (5.3.29)$$

In principe is nu het probleem van de afleiding van de viriaalreeks voor de druk van een niet-ideaal gas opgelost. De enige taak die overblijft is het berekenen van de configuratieve partitiefuncties Q_N voor lage waarden van N .

Als een voorbeeld werken we de uitdrukking voor $B(T)$ nog wat verder uit. Voor de derde en de hogere viriaalcoëfficiënten kan men op analoge wijze te werk gaan. We weten al [zie (5.3.16)]:

$$Q_1 = V = \int d\mathbf{r}_1 \quad , \quad (5.3.30)$$

en dus

$$Q_1^2 = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad . \quad (5.3.31)$$

Verder is

$$Q_2 = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 e^{-\beta\Phi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} \quad , \quad (5.3.32)$$

zodat we vinden:

$$B(T) = -\frac{1}{2V} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 (e^{-\beta\Phi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} - 1) \quad . \quad (5.3.33)$$

De potentiële energie $\Phi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ van twee moleculen is gelijk aan de potentiaal $\phi_{12} = \phi(r_{12})$, zoals we ook kunnen zien uit (4.6.2). De factor tussen haken is dus precies gelijk aan de in (4.8.3) ingevoerde Mayer-functie:

$$f(r_{12}) = e^{-\beta\phi(r_{12})} - 1 \quad . \quad (5.3.34)$$

Deze Mayer-functie is voor potentialen van korte dracht gelijk aan 0 zodra de intermoleculaire afstand groter dan de dracht wordt. Net als onder (4.8.10) kunnen we de integraal in (5.3.33) uitwerken door als integratievariabele in plaats van \mathbf{r}_1 te kiezen $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. Dan komt er:

$$B(T) = -\frac{1}{2V} \int d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_2 f(r_{12}) \quad . \quad (5.3.35)$$

De integraal over \mathbf{r}_2 levert nu in goede benadering slechts een factor V op. Zo ontstaat, als we ook op bolcoördinaten overgaan:

$$B(T) = -2\pi \int_0^\infty dr r^2 f(r) = -2\pi \int_0^\infty dr r^2 (e^{-\beta\phi(r)} - 1) \quad , \quad (5.3.36)$$

waar we de integratievariabele r_{12} vervangen door r . Dit is het bekende eerder reeds afgeleide resultaat voor de tweede viriaalcoëfficiënt.

De hierboven gegeven afleiding van de viriaalreeks voor de druk van een niet-ideaal gas laat zien hoe groot het voordeel kan zijn van het gebruik van het grootkanoniek ensemble. De systematische manier van afleiden, door manipulatie van machtreeksen in de activiteit en de deeltjesdichtheid, is aanzienlijk helderder dan de meer intuïtieve aanpak die in het vorige hoofdstuk onder (4.8.4) werd gebruikt om de belangrijkste termen uit de ontwikkeling van de integrand van de configuratieve partitiefunctie Q_N naar produkten van factoren f op te sporen.

Vraagstukken

V.5.1 Oppervlakte-effecten

Geef een schatting van het aantal moleculen dat zich bevindt in een kubus van 1 m^3 lucht (bij standaardomstandigheden, d.i. kamertemperatuur en atmosferische druk). Geef voorts een schatting van het (gemiddeld) aantal moleculen dat zich op een willekeurig moment minder dan 10 \AA van de wand bevindt. Verifieer de juistheid van de boven (5.1.12) gemaakte veronderstelling over het verwaarloosbaar zijn van oppervlakte-effecten.

V.5.2 Thermodynamische grootheden en het groot-kanoniek ensemble

De fasedichtheid voor het groot-kanoniek ensemble wordt gegeven door

$$\rho_{\text{gr}}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, N) = \frac{1}{h^{3N} N! Z_{\text{gr}}} e^{\beta(\mu N - H_N)} \quad , \quad (\text{V.5.2.1})$$

waarin de Hamiltoniaan H_N een functie is van \mathbf{r}^N en \mathbf{p}^N . De groot-kanonieke partitiefunctie kan worden geschreven als

$$Z_{\text{gr}} = e^{\beta p V} \quad , \quad (\text{V.5.2.2})$$

zodat volgt:

$$p = \frac{kT}{V} \log Z_{\text{gr}} \quad . \quad (\text{V.5.2.3})$$

a) Bewijs dat

$$\langle N \rangle \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N N \rho_{\text{gr}}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, N) \quad (\text{V.5.2.4})$$

kan worden geschreven als

$$\langle N \rangle = \frac{kT}{Z_{\text{gr}}} \left(\frac{\partial Z_{\text{gr}}}{\partial \mu} \right)_{T, V} \quad , \quad (\text{V.5.2.5})$$

of, met (V.5.2.3), als

$$\langle N \rangle = V \left(\frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_T \quad . \quad (\text{V.5.2.6})$$

Laat zien dat dit in overeenstemming is met de Gibbs-Duhem-relatie $d\mu = -s dT + v dp$.

b) De inwendige energie E is gedefinieerd als

$$E \equiv \langle H_N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \rho_{\text{gr}}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, N) \quad . \quad (\text{V.5.2.7})$$

Laat zien dat E kan worden geschreven als:

$$E = -\frac{1}{Z_{\text{gr}}} \left(\frac{\partial Z_{\text{gr}}}{\partial \beta} \right)_{\beta, \mu, V}, \quad (\text{V.5.2.8})$$

of, met (V.5.2.3), als

$$E = -V \left(\frac{\partial(\beta p)}{\partial \beta} \right)_{\beta, \mu} = -V \left[p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\mu/T} \right]. \quad (\text{V.5.2.9})$$

Laat zien dat uit de Gibbs-Duhem-relatie volgt:

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\mu/T} = \frac{Ts + \mu}{v}. \quad (\text{V.5.2.10})$$

Hoe wordt (V.5.2.9) na invullen van deze betrekking. Interpreteer het resultaat.

c) Geef aan welke stappen moeten worden ondernomen om uit (V.5.2.8), waar $E = E(\mu, T, V)$ is bepaald, de soortelijke warmte

$$c_v = \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_v \quad (\text{V.5.2.11})$$

te berekenen.

V.5.3 Fluctuaties in het deeltjesaantal in het groot-kanoniek ensemble

Systemen met een vast aantal deeltjes worden beschreven met het kanoniek ensemble. Toch wordt hiervoor ook vaak het groot-kanoniek ensemble gebruikt. In deze opgave laten we zien dat dit mag, als het aantal deeltjes in het systeem (dus ook het volume) groot is. De reden is dat dan de spreiding rond het gemiddeld aantal deeltjes in het systeem relatief erg klein is.

a) Bewijs dat de dispersie $(\Delta N)^2 = \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle$ kan worden geschreven als $(\Delta N)^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$.

b) In (V.5.2.5) is een uitdrukking voor $\langle N \rangle$ afgeleid. Leid een analoge uitdrukking af voor $\langle N^2 \rangle$ en bewijs vervolgens

$$(\Delta N)^2 = \frac{1}{Z_{\text{gr}} \beta^2} \left(\frac{\partial^2 Z_{\text{gr}}}{\partial \mu^2} \right)_{T, V} - \left[\frac{1}{Z_{\text{gr}} \beta} \left(\frac{\partial Z_{\text{gr}}}{\partial \mu} \right)_{T, V} \right]^2. \quad (\text{V.5.3.1})$$

Toon aan dat dit kan worden geschreven als

$$(\Delta N)^2 = \frac{1}{\beta^2} \left(\frac{\partial^2 \log Z_{\text{gr}}}{\partial \mu^2} \right)_{T, V}. \quad (\text{V.5.3.2})$$

Bewijs tenslotte dat men dit kan herschrijven als:

$$(\Delta N)^2 = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} . \quad (\text{V.5.3.3})$$

c) Laat zien dat de isotherme compressibiliteit

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \quad (\text{V.5.3.4})$$

is te schrijven als

$$\kappa_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial \mu} \right)_T \quad (\text{V.5.3.5})$$

(gebruik de Gibbs-Duhem-relatie).

d) Laat zien dat de dispersie $(\Delta N)^2$ is te schrijven als:

$$(\Delta N)^2 = \frac{V}{\beta v^2} \kappa_T = \frac{\langle N \rangle^2}{\beta V} \kappa_T , \quad (\text{V.5.3.6})$$

en dus dat de relatieve standaardafwijking is:

$$\frac{\Delta N}{\langle N \rangle} = \sqrt{\frac{kT \kappa_T}{V}} . \quad (\text{V.5.3.7})$$

Waarom volgt hieruit dat de spreiding relatief erg klein is voor een groot systeem?

V.5.4 Berekening van thermodynamische grootheden voor het ideale gas

Bereken, uitgaande van de in paragraaf 5.2 gevonden resultaten, de vrije energie per deeltje f en de inwendige energie per deeltje e voor een ideaal gas van één-atomige moleculen. Druk deze grootheden uit in de dichtheid en de temperatuur.

V.5.5 Groot-kanoniek ensemble voor een mengsel van twee ideale gassen

Voor een mengsel van twee gassen kan men bewijzen dat de groot-kanonieke partiëfunctie er als volgt uitziet:

$$Z_{\text{gr}} = \sum_{N_1, N_2=0}^{\infty} \frac{e^{\beta(\mu_1 N_1 + \mu_2 N_2)}}{h^{3N_1} h^{3N_2} N_1! N_2!} \int_V d\mathbf{r}^{N_1} d\mathbf{r}^{N_2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p}^{N_1} d\mathbf{p}^{N_2} e^{-\beta H_{N_1, N_2}} . \quad (\text{V.5.5.1})$$

Hierin zijn μ_1 en μ_2 de thermodynamische potentialen van beide gassen en is H_{N_1, N_2} de hamiltoniaan van het systeem als er N_i deeltjes van soort i zijn ($i = 1, 2$).

a) Schrijf H_{N_1, N_2} op voor een ideaal systeem en laat zien dat de partitiefunctie factoriseert als:

$$Z_{\text{gr}} = Z_{\text{gr},1} Z_{\text{gr},2} \quad , \quad (\text{V.5.5.2})$$

waar $Z_{\text{gr},i}$ staat voor de groot-kanonieke partitiefunctie van een ideaal gas bestaande uit deeltjes van soort i in een volume V bij een temperatuur T en met een thermodynamische potentiaal μ_i ($i = 1, 2$). Laat m_i de massa van deeltjes van soort i ($i = 1, 2$) zijn.

b) Bewijs dat

$$\log Z_{\text{gr},i} = V \left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\mu_i/kT} \quad (i = 1, 2) \quad . \quad (\text{V.5.5.3})$$

c) Bereken de druk p met de formule

$$p = \frac{kT}{V} \log Z_{\text{gr}} \quad . \quad (\text{V.5.5.4})$$

d) Voor een mengsel van twee gasen luidt de Gibbs-Duhem-relatie

$$dp = s_v dT + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 \quad , \quad (\text{V.5.5.5})$$

met $s_v = S/V$ de entropie per volume-eenheid, n_1, n_2 de deeltjesdichtheden van beide gasen en $n = n_1 + n_2$ de totale deeltjesdichtheid. Bereken n_i via deze relatie en bevestig zodoende het resultaat

$$n_i = \left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\mu_i/kT} \quad (i = 1, 2) \quad . \quad (\text{V.5.5.6})$$

Schrijf p in termen van n_1, n_2 en T .

e) Bereken ook s_v uit de Gibbs-Duhem-relatie en druk s_v uit in de druk p , de temperatuur T en de concentraties x_1, x_2 . Deze laatste grootheden worden gegeven door

$$x_i = \frac{n_i}{(n_1 + n_2)} \quad (i = 1, 2) \quad . \quad (\text{V.5.5.7})$$

f) Waarom is het zojuist afgeleide resultaat voor s_v alleen geldig indien we de deeltjes van gas 1 kunnen onderscheiden van gas 2?

V.5.6 Substitutie en inversie van machtreksen

a) Controleer de juistheid van (5.3.12)–(5.3.15).

b) Voor een algemene machtreeks $M = \sum_{i=0}^{\infty} a_i x^i$ geldt dat uit $M=0$ voor elke x volgt $a_i=0$ voor elke i . Ga uit van de reeks (5.3.19):

$$n = \sum_{j=1}^{\infty} j b_j z^j \quad . \quad (\text{V.5.6.1})$$

We willen uit deze reeks een reeks voor de activiteit z vinden in termen van n :

$$z = \sum_{k=0}^{\infty} a_k n^k \quad , \quad (\text{V.5.6.2})$$

met nog onbekende coëfficiënten a_k . Substitueer (V.5.6.2) in het rechterlid van (V.5.6.1) en breng alles naar één kant. Bepaal vervolgens a_0, a_1, a_2 en a_3 .

c) Verifieer (5.3.25)–(5.3.29).

V.5.7 Adsorptie-isotherm van Langmuir

We beschouwen een gas met daarin een vaste stof. In de evenwichtstoestand zal een deel van de gasmoleculen geadsorbeerd zijn aan het oppervlak van de vaste stof. Dit aantal is een functie van de druk van het gas. In een eenvoudig model voor dit systeem zullen we uitrekenen welk percentage van het oppervlak bezet is door gasmoleculen als functie van de druk van het gas, bij vaste temperatuur.

Het oppervlak van de vaste stof wordt voorgesteld door een tweedimensionaal rooster met M roosterpunten. Ieder van deze roosterpunten is òfwel onbezet, òfwel bezet door hoogstens één gasmolecuul. De partitiefunctie van een onbezet punt is 1, van een bezet roosterpunt $q(T)$.

a) Beargumenteer dat de partitiefunctie Z_N van N gasdeeltjes die alle geadsorbeerd aan het rooster ($N \leq M$) wordt gegeven door:

$$Z_N(M, T) = \frac{M!}{N!(M-N)!} [q(T)]^N \quad . \quad (\text{V.5.7.1})$$

b) Toon aan dat de groot-kanonieke partitiefunctie van dit systeem geschreven kan worden als

$$Z_{\text{gr}}(M, T, \mu_{\text{ad}}) = \left(1 + q(T) e^{\beta \mu_{\text{ad}}}\right)^M \quad , \quad (\text{V.5.7.2})$$

met μ_{ad} de thermodynamische potentiaal van de geadsorbeerde gasmoleculen.

c) Bereken het gemiddelde aantal geadsorbeerde gasmoleculen $\langle N_{\text{ad}} \rangle$, en toon aan dat

$$\mu_{\text{ad}} = kT \log \left[\frac{\langle N_{\text{ad}} \rangle}{(M - \langle N_{\text{ad}} \rangle)} \frac{1}{q(T)} \right] \quad . \quad (\text{V.5.7.3})$$

De geadsorbeerde moleculen zijn in evenwicht met de gasmoleculen; dit betekent dat de thermodynamische potentialen van de geadsorbeerde en gasmoleculen gelijk zijn: $\mu_{\text{ad}} = \mu_{\text{g}}$. Voor de gasmoleculen gebruiken we het resultaat voor een ideaal gas:

$$p = kT \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\mu_{\text{g}}/kT} \quad . \quad (\text{V.5.7.4})$$

d) Gebruik (V.5.7.3) en (V.5.7.4) om een formule af te leiden voor de fractie $\theta_T(p)$ van het oppervlak dat bezet is met gasmoleculen als functie van de druk p , bij vaste

temperatuur T . Hierbij is per definitie $\theta_T(p) = \langle N_{\text{ad}} \rangle / M$. Men noemt $\theta_T(p)$ de *adsorptie-isotherm van Langmuir*.

e) Schets de grafiek van $\theta_T(p)$ bij vaste T . Bepaal in het bijzonder $\theta_T(p)$ voor $p = 0$ en $p \rightarrow \infty$. Interpreteer dit resultaat.

V.5.8 Een dissociatie-model

Beschouw de chemische reactie $A + B \rightleftharpoons AB$, die zich afspeelt in een vat met volume V . Het aantal moleculen van type A (met massa m_A) dat zich in een ongebonden toestand bevindt is N_A , en evenzo is N_B het aantal ongebonden moleculen van type B (met massa m_B). Voorts zijn er N_{AB} moleculen van het type AB (met massa m_{AB}). Het totaal aantal moleculen van type A , gebonden en ongebonden, noemen we N_A^{tot} en analoog voor de moleculen van type B . We willen het systeem gaan bezien in het groot-kanoniek ensemble. Door deeltjesbaden worden de thermodynamische potentialen behorend bij moleculen van type A en B (gebonden of ongebonden) constant gehouden.

a) Schrijf N_A^{tot} en N_B^{tot} op in termen van N_A , N_B en N_{AB} . Noem $C(N_A, N_B, N_{AB})$ het aantal manieren $C(N_A, N_B, N_{AB})$ om N_A moleculen van type A , en N_B moleculen van type B , en N_{AB} gebonden moleculen AB te maken uit een gegeven aantal van N_A^{tot} en N_B^{tot} (genummerde) bouwstenen. Bewijs dat geldt

$$C(N_A, N_B, N_{AB}) = \frac{N_A^{\text{tot}}!}{N_A! N_{AB}!} \frac{N_B^{\text{tot}}!}{N_B! N_{AB}!} N_{AB}! \quad . \quad (\text{V.5.8.1})$$

b) De groot-kanonieke partitiefunctie voor het systeem wordt gegeven door

$$Z_{gr} = \sum_{N_A, N_B, N_{AB}} \frac{1}{N_A^{\text{tot}}! N_B^{\text{tot}}!} C(N_A, N_B, N_{AB}) e^{\beta \mu_A N_A^{\text{tot}}} e^{\beta \mu_B N_B^{\text{tot}}} \times \\ \times (Z_{1,A})^{N_A} (Z_{1,B})^{N_B} (Z_{1,AB})^{N_{AB}} \quad . \quad (\text{V.5.8.2})$$

Hierbij zijn $Z_{1,i}$ de één-deeltjes-partitiefuncties voor de moleculen van type $i = A, B, AB$. Verklaar de verschillende factoren in de sommand van deze formule. Voer nu de sommen uit en laat zien dat Z_{gr} is te schrijven als een eenvoudige exponentiaalfunctie.

c) Laat zien dat het gemiddeld aantal moleculen van type A kan worden gevonden door

$$\langle N_A \rangle = Z_{1,A} \frac{\partial \log Z_{gr}}{\partial Z_{1,A}} \quad . \quad (\text{V.5.8.3})$$

Hoe luiden de overeenkomstige formules voor de aantallen van type B en AB ? Werk deze uitdrukkingen uit door de onder b) gevonden groot-kanonieke partitiefunctie te substitueren.

d) Ter berekening van de één-deeltjes-partitiefuncties nemen we aan dat de moleculen A en B geen structuur hebben (bv. doordat ze één-atomig zijn), zodat de

bijbehorende partitiefuncties die van een ideaal gas zijn. Voor het samengesteld molecuul AB nemen we aan dat de energie de som is van de kinetische energie (voor een deeltje met massa $m_A + m_B$) en een bindingsenergie W . De verdere inwendige structuur van deze moleculen wordt verwaarloosd. Bereken nu de drie één-deeltjes-partitiefuncties.

e) Laat zien dat het gemiddelde aantal moleculen van type A is te schrijven als

$$\langle N_A \rangle = V \left(\frac{2\pi m_A kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\beta\mu_A} . \quad (\text{V.5.8.4})$$

Geef de overeenkomstige formules voor de aantallen moleculen van type B en AB .

f) Bewijs de *wet van de massawerking*

$$\frac{n_A n_B}{n_{AB}} = \left(\frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \right)^{3/2} e^{\beta W} , \quad (\text{V.5.8.5})$$

met n_i de deeltjesdichtheid van de moleculen van type i .

Tot slot merken we op dat de wet van de massawerking het mogelijk maakt om uit de evenwichtsdichtheden van een dissociërend en weer associërend mengsel de bindingsenergie W experimenteel te bepalen.

Hoofdstuk 6

Quantumstatistische fysica

6.1 De dichtheidsoperator

In de quantummechanica wordt de toestand van een fysisch systeem (bijvoorbeeld een gas van N deeltjes) vastgelegd door een toestandsvector $|\psi\rangle$ in de Hilbert-ruimte van toestanden \mathcal{H} . In het algemeen zal de toestand van een systeem afhangen van de tijd: $|\psi\rangle = |\psi(t)\rangle$. De toestandsvector bevat alle mogelijke informatie over een quanteus systeem. Het is niet mogelijk meer informatie over het systeem te verkrijgen. Daarentegen is het natuurlijk wel mogelijk dat minder dan de maximaal mogelijke informatie voorhanden is. Stel bijvoorbeeld dat we over de toestand van een systeem slechts weten dat het met de kans p_i (voor $i = 1, \dots$ en $p_i \geq 0$) in de toestand $|\psi_i\rangle$ is. We normeren de kansen op 1, d.w.z.

$$\sum_i p_i = 1 \quad . \quad (6.1.1)$$

De toestandsvectoren $|\psi_i\rangle$ zijn alle op 1 genormeerd:

$$\langle \psi_i | \psi_i \rangle = 1 \quad (i = 1, 2, \dots) \quad . \quad (6.1.2)$$

Ze behoeven echter niet onderling orthogonaal te zijn en evenmin een complete basis in de Hilbert-ruimte te vormen. In het vervolg zullen we de situatie dat we voor een systeem alleen de kansen p_i op de toestand $|\psi_i\rangle$ kennen kortweg aangeven met de woorden: het systeem is in een *gemengde toestand*. In het speciale geval dat $p_j = 1$ voor één j en $p_i = 0$ voor alle overige $i \neq j$ zullen we zeggen dat het systeem zich in een *zuivere toestand* (bepaald door $|\psi_i\rangle$) bevindt.

De gemiddelde waarde $\langle A \rangle$ van een operator \hat{A} wordt voor een systeem in een gemengde toestand gegeven door

$$\langle A \rangle = \sum_i p_i \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle \quad . \quad (6.1.3)$$

Immers, $\langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle$ is de quantummechanische verwachtingswaarde voor \hat{A} als het systeem in de toestand $|\psi_i\rangle$ is, en p_i is de kans op die toestand $|\psi_i\rangle$.

Het is soms handig om (6.1.3) in een iets andere vorm te schrijven. We definiëren hiertoe het *spoor* van een operator \hat{A} werkend in de Hilbert-ruimte:

$$\text{Tr } \hat{A} = \sum_n \langle e_n | \hat{A} | e_n \rangle \quad , \quad (6.1.4)$$

waarbij $\{|e_n\rangle\}$ een orthonormale basis voor de Hilbert-ruimte \mathcal{H} is. Het spoor van een operator is een getal dat niet afhangt van de keuze van de (orthonormale) basis. Het spoor is lineair en is onafhankelijk voor cyclische verwisselingen. Dit betekent dat voor willekeurige operatoren \hat{A} , \hat{B} en \hat{C} en voor willekeurige complexe getallen λ en μ geldt:

$$\text{Tr}(\lambda\hat{A} + \mu\hat{B}) = \lambda \text{Tr} \hat{A} + \mu \text{Tr} \hat{B} \quad , \quad (6.1.5)$$

$$\text{Tr}(\hat{A}\hat{B}\hat{C}) = \text{Tr}(\hat{B}\hat{C}\hat{A}) \quad . \quad (6.1.6)$$

Voorts geldt voor het spoor van de operator $|\chi\rangle\langle\phi|$, met $|\chi\rangle$ en $|\phi\rangle$ willekeurige toestandsvectoren:

$$\text{Tr}(|\chi\rangle\langle\phi|) = \sum_n \langle e_n|\chi\rangle\langle\phi|e_n\rangle = \sum_n \langle\phi|e_n\rangle\langle e_n|\chi\rangle = \langle\phi|\chi\rangle \quad . \quad (6.1.7)$$

Met het voorschrift spoor nemen, zoals gedefinieerd door (6.1.4), kunnen we nu (6.1.3) als volgt herschrijven:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_i p_i \langle\psi_i|\hat{A}|\psi_i\rangle = \sum_i p_i \text{Tr}(\hat{A}|\psi_i\rangle\langle\psi_i|) = \\ &= \sum_i \text{Tr}(p_i \hat{A}|\psi_i\rangle\langle\psi_i|) = \text{Tr}\left(\hat{A} \sum_i p_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|\right) \quad , \end{aligned} \quad (6.1.8)$$

of

$$\boxed{\langle A \rangle = \text{Tr}(\hat{A}\hat{\rho}) = \text{Tr}(\hat{\rho}\hat{A})} \quad , \quad (6.1.9)$$

waarin

$$\boxed{\hat{\rho} = \sum_i p_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|} \quad (6.1.10)$$

een operator is die de *dichtheidsoperator* wordt genoemd.

De dichtheidsoperator is hermitisch:

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}^\dagger \quad (6.1.11)$$

en heeft het spoor gelijk aan 1:

$$\text{Tr} \hat{\rho} = 1 \quad . \quad (6.1.12)$$

Ook kan men bewijzen dat ρ niet-negatief definitief is:

$$\langle\psi|\hat{\rho}|\psi\rangle \geq 0 \quad (6.1.13)$$

voor alle $|\psi\rangle$.

6.2 Het kanoniek en het groot-kanoniek ensemble

6.2.1 De kanonieke dichtheidsoperator

Beschouw een systeem van N deeltjes in een warmtebad met temperatuur T . Laat $|i\rangle$ een eigentoestand zijn van de Hamilton-operator \hat{H}_N van dit systeem:

$$\hat{H}_N|i\rangle = E_i|i\rangle \quad . \quad (6.2.1)$$

We nemen aan dat de eigentoestanden een orthonormaal stelsel vormen:

$$\langle i|j\rangle = \delta_{ij} \quad . \quad (6.2.2)$$

Verder nemen we aan dat de toestanden $|i\rangle$ een volledig stelsel vormen:

$$\sum_i |i\rangle\langle i| = \hat{1} \quad , \quad (6.2.3)$$

met $\hat{1}$ de eenheidsoperator in de Hilbert-ruimte.

In de quantumstatistica postuleert men nu, in analogie met de klassieke theorie, dat de kans om een systeem in een warmtebad aan te treffen in de toestand $|i\rangle$ gegeven wordt door

$$p_i = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta E_i} \quad , \quad (6.2.4)$$

met $\beta = 1/(kT)$ en Z_N een zekere normeringsconstante. Er moet gelden wegens (6.1.1):

$$1 = \frac{1}{Z_N} \sum_i e^{-\beta E_i} \quad , \quad (6.2.5)$$

dus

$$\boxed{Z_N = \sum_i e^{-\beta E_i}} \quad . \quad (6.2.6)$$

Merk op dat in (6.2.5) en (6.2.6) over toestanden wordt gesommeerd waardoor dezelfde term (met dezelfde exponentiaalfunctie) meer dan eens kan voorkomen, omdat er ontarding kan optreden.

Voor de dichtheidsoperator (6.1.10) vinden we met (6.2.4)

$$\boxed{\hat{\rho} = \sum_i \frac{1}{Z_N} e^{-\beta E_i} |i\rangle\langle i|} \quad , \quad (6.2.7)$$

ofwel, met (6.2.1),

$$\hat{\rho} = \sum_i \frac{1}{Z_N} e^{-\beta \hat{H}_N} |i\rangle\langle i| = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta \hat{H}_N} \sum_i |i\rangle\langle i| \quad . \quad (6.2.8)$$

Volgens (6.2.3) is de hierin voorkomende som gelijk aan de eenheidsoperator. Dit leidt tot

$$\boxed{\hat{\rho} = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta \hat{H}_N}} \quad (6.2.9)$$

voor de *dichtheidsoperator in het kanoniek ensemble*. Met (6.1.12) vinden we voor de normeringsconstante:

$$\boxed{Z_N = \text{Tr} \left(e^{-\beta \hat{H}_N} \right)} \quad . \quad (6.2.10)$$

De grootheid Z_N wordt de *quanteuze kanonieke partitiefunctie* genoemd. Uit deze partitiefunctie kan de vrije energie per deeltje worden berekend met behulp van de relatie:

$$\boxed{f = \frac{F_N}{N} = -\frac{kT}{N} \log Z_N} \quad . \quad (6.2.11)$$

Het hier gegeven verband tussen een statistische en een thermodynamische grootheid is opgeschreven naar analogie met de klassieke relatie. Zoals we hebben gezien in paragraaf 3.1 is dit verband in de klassieke theorie pas eenduidig bepaald nadat een additieve constante C , die optreedt in de entropie [zie (3.1.22)], is vastgelegd. We kozen in paragraaf 3.1 voor die constante een bepaalde combinatie die de constante van Planck bevat. Nadat die keuze is gemaakt volgt het verband (3.1.28) tussen de vrije energie en de één-deeltjes-partitiefunctie (3.1.26), of algemener tussen de vrije energie en de kanonieke partitiefunctie (4.4.3). De laatste bevat, als gevolg van de voor de constante gemaakte keuze, in de voorfactor voor de integraal de constante van Planck, hoewel het een klassieke partitiefunctie betreft. Een andere keuze voor de additieve constante zou hebben geleid tot een andere voorfactor in de partitiefunctie.

Ook hier hebben we een dergelijke vrijheid. We hebben de partitiefunctie in (6.2.6) gedefinieerd als een som over alle toestanden, met als voorfactor 1. Hoewel we er niet toe gedwongen waren is deze keus in de huidige quantumstatistische context de eenvoudigste. Het is duidelijk dat de keuze van de constanten in de klassieke en de quanteuze theorie niet onafhankelijk van elkaar gemaakt kunnen worden. Immers, we moeten eisen dat de quantumstatistische uitdrukkingen in de klassieke limiet overgaan in die van de klassieke theorie. Een hier omwille van de eenvoud gemaakte keuze van de constante in de entropie (of de partitiefunctie) brengt dus tevens een éénduidige keuze van de constante in de klassieke theorie met zich mee. Men kan laten zien dat de hier gemaakte keus van de constante voor de quanteuze theorie precies overeenstemt met de eerder in de klassieke theorie gemaakte keus in termen van h . We zullen dat niet voor het algemene geval nagaan, maar ons beperken tot het controleren van de uit de hier gegeven formules volgende uitdrukking voor de entropie van een ideaal gas van één-atomige moleculen. In de klassieke limiet zullen we precies de in hoofdstuk 3 gevonden uitdrukking van Sackur en Tetrode terugvinden (compleet met de daar optredende termen met h). Het optreden van de constante van Planck in de klassieke theorie is nu minder curieus: het is een direct gevolg van de door ons gewenste eenvoud van de quantumtheoretische beschrijving en van de vereiste compatibiliteit van de klassieke en de quanteuze theorieën.

6.2.2 De groot-kanonieke dichtheidsoperator

Beschouw een open systeem in een warmtebad. Noch het deeltjesaantal noch de energie van het systeem is nu een vast gegeven. Het warmtebad heeft een temperatuur T en een thermodynamische potentiaal μ . Laat $|i, N\rangle$ een eigentoestand zijn van zowel de Hamilton-operator \hat{H} als de tel-operator \hat{N} die het aantal deeltjes van dit systeem telt:

$$\hat{H} |i, N\rangle = E_{i,N} |i, N\rangle \quad , \quad (6.2.12)$$

$$\hat{N} |i, N\rangle = N |i, N\rangle \quad . \quad (6.2.13)$$

Merk op dat het spectrum $\{E_{i,N}\}$ van eigenwaarden van de Hamilton-operator \hat{H} en de corresponderende eigentoestanden $|i, N\rangle$ afhangen van het deeltjesaantal N . Voor vaste N vormen de toestanden $|i, N\rangle$ een orthonormaal stelsel, net als in

(6.2.2). Toestanden met verschillend deeltjesaantal zijn orthogonaal. We veronderstellen weer dat de toestanden een volledig stelsel vormen:

$$\sum_{N=0}^{\infty} \sum_i |i, N\rangle \langle i, N| = \hat{1} \quad . \quad (6.2.14)$$

Analoog aan de klassieke theorie postuleert men nu voor een open systeem in een warmtebad een groot-kanonieke kansverdeling:

$$p_{i,N} = \frac{1}{Z_{\text{gr}}} e^{\beta(\mu N - E_{i,N})} \quad , \quad (6.2.15)$$

met Z_{gr} een zekere normeringsconstante. Er geldt [zie (6.1.1)]:

$$1 = \frac{1}{Z_{\text{gr}}} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i e^{\beta(\mu N - E_{i,N})} \quad , \quad (6.2.16)$$

dus

$$\boxed{Z_{\text{gr}} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i e^{\beta(\mu N - E_{i,N})}} \quad . \quad (6.2.17)$$

Voor de dichtheidsoperator (6.1.10) vinden we met (6.2.14) en (6.2.15)

$$\boxed{\hat{\rho}_{\text{gr}} = \frac{1}{Z_{\text{gr}}} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i e^{\beta(\mu N - E_{i,N})} |i, N\rangle \langle i, N|} \quad , \quad (6.2.18)$$

ofwel, met (6.2.12) en (6.2.13),

$$\hat{\rho}_{\text{gr}} = \frac{1}{Z_{\text{gr}}} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i e^{\beta(\mu \hat{N} - \hat{H})} |i, N\rangle \langle i, N| \quad . \quad (6.2.19)$$

Omdat de tel-operator \hat{N} en de Hamilton-operator \hat{H} niet van N of i afhangen, mag de exponentiaalfunctie voor de som worden gehaald:

$$\hat{\rho}_{\text{gr}} = \frac{1}{Z_{\text{gr}}} e^{\beta(\mu \hat{N} - \hat{H})} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i |i, N\rangle \langle i, N| \quad . \quad (6.2.20)$$

Gebuiken we de volledighedsrelatie (6.2.14), dan vinden we voor de *dichtheidsoperator in het groot-kanonieke ensemble*:

$$\boxed{\hat{\rho}_{\text{gr}} = \frac{1}{Z_{\text{gr}}} e^{\beta(\mu \hat{N} - \hat{H})}} \quad . \quad (6.2.21)$$

Met (6.1.12) volgt:

$$\boxed{Z_{\text{gr}} = \text{Tr} \left(e^{\beta(\mu \hat{N} - \hat{H})} \right)} \quad . \quad (6.2.22)$$

De grootheid Z_{gr} wordt de *quanteuze groot-kanonieke partitiefunctie* genoemd. Uit deze partitiefunctie volgt, net als in de klassieke theorie, de druk p volgens de relatie:

$$\boxed{p = \frac{kT}{V} \log Z_{\text{gr}}} \quad . \quad (6.2.23)$$

6.3 Het ideale quantumgas

6.3.1 De quanteuze groot-kanonieke partitiefunctie

Beschouw een systeem van één-atomige moleculen zonder wisselwerking. Elk molecuul bevindt zich in één der 1-deeltjes-toestanden $|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, \dots$. De toestand van het gehele systeem kan nu worden vastgelegd door specificatie van de aantallen N_1, N_2, \dots van de deeltjes in de toestanden $|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, \dots$. Anders gezegd: de collectie $\{N_j\} = \{N_1, N_2, \dots, N_j, \dots\}$ legt de quantummechanische toestand van het gas geheel vast. We kunnen een toestand van het ideale gas dus aangeven door $|\{N_j\}\rangle$. De getallen N_j heten de *bezettingsgetallen*. Ze werden reeds ingevoerd in paragraaf 1.4.

Voor het ideale gas mag nu, in alle formules van de vorige twee paragrafen, de index i vervangen worden door de multi-index $\{N_j\}$. Voor de som over alle toestanden i komt dan de som over alle collecties $\{N_j\}$. In plaats van (6.2.12), (6.2.13), (6.2.17) en (6.2.18) komt er voor het ideale gas dan:

$$\hat{H} |\{N_j\}\rangle = E_{\{N_j\}} |\{N_j\}\rangle \quad , \quad (6.3.1)$$

$$\hat{N} |\{N_j\}\rangle = N |\{N_j\}\rangle \quad , \quad (6.3.2)$$

$$Z_{\text{gr}} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum'_{\{N_j\}} \exp \left[\beta (\mu N - E_{\{N_j\}}) \right] \quad , \quad (6.3.3)$$

$$\hat{\rho}_{\text{gr}} = \frac{1}{Z_{\text{gr}}} \sum_{N=0}^{\infty} \sum'_{\{N_j\}} \exp \left[\beta (\mu N - E_{\{N_j\}}) \right] |\{N_j\}\rangle \langle \{N_j\}| \quad . \quad (6.3.4)$$

Het accent bij de sommatietekens in (6.3.3) en (6.3.4) geeft aan dat alleen gesommeerd moet worden over die collecties $\{N_j\}$ die voldoen aan de conditie:

$$\sum_j N_j = N \quad . \quad (6.3.5)$$

Nu geldt

$$\sum_{N=0}^{\infty} \sum'_{\{N_j\}} = \sum_{\{N_j\}} \quad , \quad (6.3.6)$$

omdat de sommatie over alle N in het linkerlid de bijconditie teniet doet. Hier blijkt een belangrijk voordeel van het groot-kanoniek ensemble. Bij gebruik van het kanoniek ensemble is men gedwongen de sommen te berekenen onder inachtneming van de nevenconditie (6.3.5), hetgeen de berekening zeer bemoeilijkt. Bij gebruik van het groot-kanoniek ensemble valt de lastige nevenconditie er echter juist uit. De partitiefunctie en de dichtheidsoperator kunnen dan geschreven worden als

$$Z_{\text{gr}} = \sum_{\{N_j\}} \exp \left[\beta (\mu N - E_{\{N_j\}}) \right] \quad , \quad (6.3.7)$$

$$\hat{\rho}_{\text{gr}} = \frac{1}{Z_{\text{gr}}} \sum_{\{N_j\}} \exp \left[\beta (\mu N - E_{\{N_j\}}) \right] |\{N_j\}\rangle \langle \{N_j\}| \quad . \quad (6.3.8)$$

Laat ε_j de energie zijn van een deeltje in de 1-deeltjes-toestand $|\phi_j\rangle$. Voor een ideaal gas is de totale energie de som van de afzonderlijke energieën van de deeltjes. Omdat N_j deeltjes in de toestand $|\phi_j\rangle$ zijn, en dus energie ε_j hebben, geldt:

$$E_{\{N_j\}} = \sum_j N_j \varepsilon_j \quad . \quad (6.3.9)$$

De groot-kanonieke partitiefunctie kan nu als volgt worden herschreven. Invullen van (6.3.5) en (6.3.9) in (6.3.7) geeft

$$Z_{\text{gr}} = \sum_{\{N_j\}} e^{\beta \sum_j N_j (\mu - \varepsilon_j)} \quad . \quad (6.3.10)$$

De hierin voorkomende exponentiaalfunctie kan als een produkt van exponentiaalfuncties worden geschreven:

$$Z_{\text{gr}} = \sum_{\{N_j\}} \prod_j e^{\beta N_j (\mu - \varepsilon_j)} \quad . \quad (6.3.11)$$

Nu is de som van al deze produkten ook te schrijven als een produkt van sommen:

$$Z_{\text{gr}} = \prod_j \sum_{N_j} e^{\beta N_j (\mu - \varepsilon_j)} \quad . \quad (6.3.12)$$

Merk hierbij op dat de accolades om N_j bij deze overgang verdwenen zijn. We verifiëren, als voorbeeld, de gemaakte stap door uitschrijven van (6.3.11) en (6.3.12) voor het eenvoudige geval dat j slechts de waarden 1 en 2 aanneemt. In dat geval luidt (6.3.11):

$$\sum_{N_1, N_2} e^{\beta N_1 (\mu - \varepsilon_1)} e^{\beta N_2 (\mu - \varepsilon_2)} = \left(\sum_{N_1} e^{\beta N_1 (\mu - \varepsilon_1)} \right) \left(\sum_{N_2} e^{\beta N_2 (\mu - \varepsilon_2)} \right) \quad . \quad (6.3.13)$$

Als we (6.3.12) uitschrijven vinden we precies hetzelfde.

Ter berekening van (6.3.12) onderscheiden we nu twee gevallen, namelijk het geval dat het ideale gas uit bosonen bestaat, en het geval dat het uit fermionen is samengesteld. In het geval van fermionen kan N_j slechts 0 of 1 zijn. We krijgen dan voor (6.3.12):

$$\boxed{Z_{\text{gr}} = \prod_j \left[1 + e^{\beta (\mu - \varepsilon_j)} \right]} \quad (\text{fermionen}) \quad . \quad (6.3.14)$$

Het geval van bosonen is iets subtieler. In dat geval kan N_j elke niet-negatieve gehele waarde aannemen, en loopt de som in (6.3.12) van nul tot oneindig. Als dan $\mu - \varepsilon_j \geq 0$ is voor zekere j dan divergeert de bij die j behorende som, zodat de partitiefunctie oneindig wordt. Omdat dit tot onzinnige resultaten leidt (oneindige druk) moeten we dit uitsluiten en eisen dat voor alle j geldt dat $\mu < \varepsilon_j$. Hieraan is voldaan als μ kleiner is dan de energie ε_0 van het grondniveau. In dat geval hebben we voor elke j te maken met een meetkundige reeks die eenvoudig te sommeren is:

$$\boxed{Z_{\text{gr}} = \prod_j \frac{1}{1 - e^{\beta (\mu - \varepsilon_j)}}} \quad (\text{bosonen}) \quad . \quad (6.3.15)$$

De partitiefuncties (6.3.14) en (6.3.15) stellen ons, met behulp van het verband $p = (kT/V) \log Z_{\text{gr}}$, in staat om alle thermodynamische grootheden te berekenen.

6.3.2 De Bose-Einstein- en Fermi-Dirac-verdeling

We willen nu een berekening maken van het gemiddeld aantal $\langle N_i \rangle$ van de deeltjes die zich in de 1-deeltjes-toestand $|\phi_i\rangle$ bevinden. Laat \hat{N}_i de operator zijn die het aantal 1-deeltjes-toestanden $|\phi_i\rangle$ telt als het gehele systeem zich in de toestand $|\{N_j\}\rangle$ bevindt:

$$\hat{N}_i |\{N_j\}\rangle = N_i |\{N_j\}\rangle \quad . \quad (6.3.16)$$

We kunnen nu $\langle N_i \rangle$ berekenen uitgaande van (6.1.9) met de uitdrukking (6.3.8) voor $\hat{\rho}_{\text{gr}}$. Volgens (6.1.9) is

$$\langle N_i \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho}_{\text{gr}} \hat{N}_i) \quad . \quad (6.3.17)$$

Kies het stelsel $|\{N_j\}\rangle$ als stelsel om het spoor in uit te drukken. We gaan er als steeds van uit dat dit stelsel orthonormaal is. In het bijzonder geldt dus dat

$$\langle \{N_j\} | \{N_j\} \rangle = 1 \quad . \quad (6.3.18)$$

Vullen we nu (6.3.8) in in (6.3.17), en gebruiken we achtereenvolgens (6.3.16), (6.1.7) en (6.3.18), dan komt er

$$\begin{aligned} \langle N_i \rangle &= \frac{1}{Z_{\text{gr}}} \sum_{\{N_j\}} \text{Tr} \left\{ \exp \left[\beta (\mu N - E_{\{N_j\}}) \right] |\{N_j\}\rangle \langle \{N_j\} | \hat{N}_i \right\} = \\ &= \frac{1}{Z_{\text{gr}}} \sum_{\{N_j\}} \exp \left[\beta (\mu N - E_{\{N_j\}}) \right] N_i \langle \{N_j\} | \{N_j\} \rangle = \\ &= \frac{1}{Z_{\text{gr}}} \sum_{\{N_j\}} \exp \left[\beta (\mu N - E_{\{N_j\}}) \right] N_i \quad . \end{aligned} \quad (6.3.19)$$

Met (6.3.5) en (6.3.9) wordt dit

$$\langle N_i \rangle = \frac{1}{Z_{\text{gr}}} \sum_{\{N_j\}} e^{\beta \sum_j N_j (\mu - \varepsilon_j)} N_i \quad . \quad (6.3.20)$$

Dit kan herschreven worden als

$$\begin{aligned} \langle N_i \rangle &= \frac{1}{Z_{\text{gr}}} \sum_{\{N_j\}} (-kT) \frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \left[e^{\beta \sum_j N_j (\mu - \varepsilon_j)} \right] = \\ &= -kT \frac{1}{Z_{\text{gr}}} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \left[\sum_{\{N_j\}} e^{\beta \sum_j N_j (\mu - \varepsilon_j)} \right] = \\ &= -kT \frac{1}{Z_{\text{gr}}} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} Z_{\text{gr}} \quad , \end{aligned} \quad (6.3.21)$$

ofwel

$$\langle N_i \rangle = -kT \frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \log Z_{\text{gr}} \quad . \quad (6.3.22)$$

Invullen van de partitiefunctie (6.3.15) voor bosonen geeft

$$\begin{aligned}
 \langle N_i \rangle &= -kT \frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \left\{ \log \left[\prod_j \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_j)}} \right] \right\} = \\
 &= kT \frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \left\{ \sum_j \log [1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_j)}] \right\} = \\
 &= \frac{e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}}{1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}} \quad , \quad (6.3.23)
 \end{aligned}$$

ofwel

$$\boxed{\langle N_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1}} \quad (\text{bosonen}) \quad . \quad (6.3.24)$$

Voor fermionen vinden we uit (6.3.22) door invullen van (6.3.14):

$$\boxed{\langle N_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1}} \quad (\text{fermionen}) \quad . \quad (6.3.25)$$

Men zegt wel dat (6.3.24) en (6.3.25) deeltjes beschrijven die *Bose-Einstein*-, respectievelijk *Fermi-Dirac-statistiek* volgen.

Voor fermionen volgt uit (6.3.25) dat steeds geldt: $0 \leq \langle N_i \rangle \leq 1$. Daaruit ziet men dat voor een oneindig groot systeem de dichtheid van de deeltjes, die zich in de 1-deeltjes-toestand $|\phi_i\rangle$ bevinden, naar nul gaat, omdat immers volgt:

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\langle N_i \rangle}{V} = 0 \quad . \quad (6.3.26)$$

voor alle i .

Voor bosonen bewijst men uit (6.3.24) dat geldt: $0 \leq \langle N_i \rangle < \infty$. Een grote waarde voor $\langle N_i \rangle$ kan ontstaan, als de noemer in (6.3.24) dicht bij 0 komt, dus als $\varepsilon_i \approx \mu$. Bij de afleiding van (6.3.15) hebben we gezien dat de thermodynamische potentiaal μ een waarde moet hebben die beneden de energie ε_0 van het grondniveau is gelegen. Alleen voor $i = 0$ kan dus bij benadering gelden dat $\varepsilon_i \approx \mu$. Met andere woorden, het gemiddeld deeltjesaantal $\langle N_0 \rangle$ voor het grondniveau kan zeer groot worden, terwijl voor de aangeslagen niveaus, met $i \neq 0$, het gemiddeld deeltjesaantal $\langle N_i \rangle$ begrensd blijft. In het geval van bosonen geldt dus (6.3.26) voor $i \neq 0$, maar niet noodzakelijkerwijze voor $i = 0$. We zullen hierna zien dat dit belangrijke consequenties heeft.

6.4 Het ideale Fermi-Dirac-gas

6.4.1 Thermodynamische grootheden

De druk van een ideaal Fermi-Dirac-gas volgt direkt uit de partitiefunctie (6.3.14):

$$p = \frac{kT}{V} \log Z_{\text{gr}} =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{kT}{V} \log \left\{ \prod_i \left[1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)} \right] \right\} = \\
&= \frac{kT}{V} \sum_i \log \left[1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)} \right] . \quad (6.4.1)
\end{aligned}$$

De sommatie kan in goede benadering worden vervangen door een integratie. Daartoe maken we gebruik van de relatie:

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \sum_i f(\varepsilon_i) = 2\pi g \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon^{1/2} f(\varepsilon) , \quad (6.4.2)$$

die geldt voor elke $f(\varepsilon)$, mits $\lim_{V \rightarrow \infty} V^{-1} f(\varepsilon_i) = 0$ voor elke i apart. De factor $g = 2s + 1$ is de *ontaardingsgraad* van elk 1-deeltjes-niveau voor deeltjes met spin s (in het bijzonder is dus $g = 2$ voor electronen).

Om (6.4.2) te bewijzen merken we op dat de eigentoestanden van een vrij deeltje met massa m in een volume V kunnen worden genummerd door drie positieve natuurlijke getallen n_x , n_y en n_z . De sommatie over de index i in (6.4.2) is dus in feite een sommatie over de drie indices n_x , n_y en n_z . De energie ε_i is evenzo eigenlijk $\varepsilon_{n_x, n_y, n_z}$. Deze wordt gegeven door de bekende uitdrukking:

$$\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} V^{-2/3} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) . \quad (6.4.3)$$

We nemen nu eerst voor het gemak aan dat er geen ontaarding is, dus dat g gelijk aan 1 is. Dan kan elke toestand worden gerepresenteerd door een punt in een driedimensionale ruimte met coördinaten X , Y en Z , met X gegeven door:

$$X = \frac{\pi \hbar}{(2m)^{1/2}} V^{-1/3} n_x , \quad (6.4.4)$$

en analoog voor Y en Z . Steeds zijn X , Y en Z positief. De energie $\varepsilon_{n_x, n_y, n_z}$ wordt in termen van deze coördinaten eenvoudig $X^2 + Y^2 + Z^2$. Om elk punt in de (X, Y, Z) -ruimte dat een toestand representeert kunnen we nu een kubusje met ribbe $a = \pi \hbar / [(2m)^{1/2} V^{1/3}]$ tekenen, zodanig dat deze kubusjes samen de gehele (X, Y, Z) -ruimte opvullen. We kunnen zeggen dat elke toestand een volume ter grootte a^3 in de (X, Y, Z) -ruimte in beslag neemt. Dit volume gaat naar 0 als V naar ∞ gaat. Een som over toestanden is dan in die limiet te vervangen door een continue integraal in de (X, Y, Z) -ruimte. Het linkerlid van (6.4.2) is daarom te schrijven als:

$$\begin{aligned}
\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \sum_i f(\varepsilon_i) &= \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \frac{1}{a^3} \int dX dY dZ f(X^2 + Y^2 + Z^2) = \\
&= \left(\frac{2m}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} \int dX dY dZ f(X^2 + Y^2 + Z^2) , \quad (6.4.5)
\end{aligned}$$

waar in de laatste regel het volume V uit de uitdrukking is verdwenen. We voeren nu bolcoördinaten in de (X, Y, Z) -ruimte in. De hoekintegratie geeft dan een factor

$\pi/2$ (bedenk namelijk dat X , Y en Z positief zijn). Met $R = (X^2 + Y^2 + Z^2)^{1/2}$ vinden we dan:

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \sum_i f(\varepsilon_i) = 4\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty dR R^2 f(R^2) \quad . \quad (6.4.6)$$

Overgaan op de integratievariabele ε in plaats van R geeft dan tenslotte (6.4.2), als we tevens de factor g toevoegen.

Als de relatie (6.4.2) wordt toegepast op (6.4.1) (controleer dat dit inderdaad geoorloofd is!) dan ontstaat voor de druk :

$$p = 2\pi g k T \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon^{1/2} \log [1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon)}] \quad . \quad (6.4.7)$$

Andere thermodynamische grootheden volgen uit p op de bekende wijze, door gebruik te maken van de differentiaalrelatie:

$$dp = n d\mu + n s dT \quad , \quad (6.4.8)$$

met n de deeltjesdichtheid en s de entropie per deeltje. In het bijzonder vinden we voor de deeltjesdichtheid:

$$\begin{aligned} n &= \left(\frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_T = \\ &= 2\pi g k T \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon^{1/2} \frac{\beta e^{\beta(\mu - \varepsilon)}}{1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon)}} = \\ &= 2\pi g \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \quad . \end{aligned} \quad (6.4.9)$$

De entropie s per deeltje volgt uit (6.4.7) met (6.4.8) als:

$$\begin{aligned} s &= \frac{1}{n} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\mu = \\ &= \frac{2\pi g}{n} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} k \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon^{1/2} \times \\ &\quad \times \left\{ \log [1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon)}] - \beta(\mu - \varepsilon) \frac{e^{\beta(\mu - \varepsilon)}}{1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon)}} \right\} = \\ &= \frac{p}{nT} - \frac{\mu}{T} + \frac{2\pi g}{nT} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \quad , \end{aligned} \quad (6.4.10)$$

waar we gebruikten dat $T d\beta/dT = -\beta$.

De in (6.4.7), (6.4.9) en (6.4.10) verschijnende integralen kunnen niet analytisch worden uitgevoerd. Ze kunnen natuurlijk wel, voor verschillende waarden van β en μ , numeriek worden bepaald. In principe zijn nu dus de druk p , de deeltjesdichtheid n en de entropie s per deeltje bekende functies van de temperatuur T en de thermodynamische potentiaal μ . Omgekeerd kan uit (6.4.9) ook de thermodynamische potentiaal μ worden gevonden als functie van de deeltjesdichtheid n en de temperatuur T .

Een geschikte representatie voor p , n en s ontstaat door de nieuwe integratievariabele $x = \beta\varepsilon$ in te voeren. Dan vinden we:

$$\frac{p}{(kT)^{5/2}} = 2\pi g \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty dx x^{1/2} \log[1 + ye^{-x}] \quad , \quad (6.4.11)$$

$$\frac{n}{(kT)^{3/2}} = 2\pi g \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty dx \frac{x^{1/2}}{y^{-1}e^x + 1} \quad , \quad (6.4.12)$$

$$s = \frac{p}{nT} - \frac{\mu}{T} + \frac{2\pi g k(kT)^{3/2}}{n} \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{y^{-1}e^x + 1} \quad , \quad (6.4.13)$$

met $y = e^{\beta\mu}$ de fugaciteit.

De hier gegeven uitdrukkingen worden eenvoudiger als de dichtheid laag is en/of de temperatuur hoog. Uit (6.4.12) volgt immers dat in dat geval de fugaciteit klein moet zijn, zodat de noemer in de integrand groot wordt. De term 1 in die noemer kan dan worden weggelaten. De resulterende integraal kan vervolgens met de substitutie $x = t^2$ worden herleid tot een Gaussische integraal van het type (2.4.19). Als gevolg daarvan vinden we:

$$\frac{n}{(kT)^{3/2}} = g \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2} y \quad , \quad (6.4.14)$$

hetgeen voor $g = 1$ overeenkomt met het klassieke resultaat (5.2.7). Voor een quantumgas wordt de *klassieke limiet* dus gevonden bij lage dichtheid en/of hoge temperatuur.

Ook de andere formules (6.4.11) en (6.4.13) kunnen in de klassieke limiet verder worden uitgewerkt. De logaritme in (6.4.11) kan dan worden vervangen door ye^{-x} , zodat de integraal hetzelfde wordt als die van (6.4.12). Er komt dus:

$$\frac{p}{(kT)^{5/2}} = g \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2} y \quad . \quad (6.4.15)$$

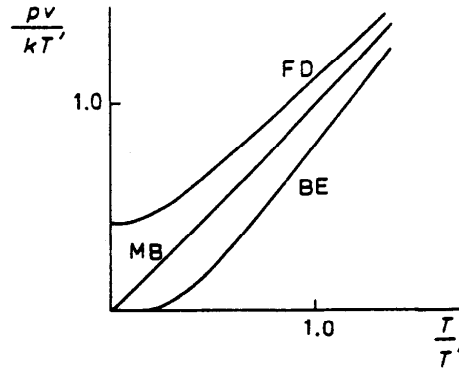
Eliminatie van y tussen (6.4.14) en (6.4.15) geeft natuurlijk weer de klassieke ideale gaswet. Voor de entropie vinden we na uitwerken van een hogere Gaussische integraal (bij voorbeeld door partiële integratie):

$$s = \frac{p}{nT} - \frac{\mu}{T} + \frac{3gk}{2n} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} y \quad . \quad (6.4.16)$$

Na omwerken van deze uitdrukking tot een functie van $n = v^{-1}$ en T ontstaat juist de formule van Sackur en Tetrode (3.2.6), althans als we $g = 1$ stellen. We zien hier dus dat de quantumstatistische uitdrukking voor de entropie van een ideaal gas in de klassieke limiet precies het in de klassieke theorie gevonden resultaat oplevert. Dit bevestigt de eerder in dit hoofdstuk gemaakte opmerking over het verband tussen de quantumtheorie en de klassieke theorie.

Terugkerend naar het algemene geval bezien we opnieuw (6.4.11) en (6.4.12) waaruit door eliminatie van de fugaciteit y de toestandsvergelijking volgt. Algemeen kunnen we de druk schrijven als een viriaalreeks:

$$p = nkT \left[1 + B_{\text{FD}}(T)n + C_{\text{FD}}(T)n^2 + \dots \right] \quad , \quad (6.4.17)$$



Figuur 6.1: De (dimensieloze) druk als functie van de (dimensieloze) temperatuur, voor een klassiek ideaal gas (MB), een ideaal fermionengas (FD) en een ideaal bosonengas (BE).

waarin B_{FD} en C_{FD} de quanteuze tweede en derde viriaalcoëfficiënten zijn. Voor het klassieke ideale gas geldt $p = nkT$. Kennelijk leidt de quantumstatistiek, zelfs voor het ideale gas, tot een afwijking van de ideale-gaswet $p = nkT$: hoewel de deeltjes geen interactie hebben vindt men voor de druk een reeks (6.4.17) van dezelfde vorm als de reeks (4.8.1) voor het klassieke niet-ideale gas. Men kan bewijzen dat $B_{\text{FD}}(T)$ positief is, zodat de druk van een ideaal fermionengas groter is dan van een klassiek ideaal gas van dezelfde temperatuur en dichtheid.

In figuur 6.1 wordt de druk van een ideaal fermionengas vergeleken met die van een klassiek ideaal gas (en tevens met de druk van het nog nader te bespreken ideale bosonengas). Als variabelen zijn hierin niet eenvoudig de druk p , de dichtheid n en de temperatuur T gekozen, maar bepaalde geschikte combinaties. De reden daarvoor wordt direct duidelijk door te kijken naar de linkerleden van (6.4.11) en (6.4.12). Immers, daaruit volgt dat na eliminatie van y een relatie ontstaat tussen $p/(kT)^{5/2}$ en $n/(kT)^{3/2}$. De grootte $p/(kT)^{5/2}$ hangt dus niet af van de twee onafhankelijke variabelen n en T apart, maar slechts van hun combinatie $n/(kT)^{3/2}$. De toestandsvergelijking kan dus in deze variabelen worden weergegeven door één curve, en niet langer door een hele schaar van curven. We zien dat ook duidelijk in de klassieke limiet, dus voor kleine waarden van $n/(kT)^{3/2}$. Dan is het verband tussen $p/(kT)^{5/2}$ en $n/(kT)^{3/2}$ eenvoudig lineair, zoals uit (6.4.14) en (6.4.15) volgt. Daarom is het handig om deze variabelen, of combinaties daarvan, te kiezen voor het presenteren van de toestandsvergelijking. Een geschikte keus is bij voorbeeld $T/n^{2/3}$ en $p/n^{5/3}$, die in de klassieke limiet evenredig aan elkaar worden. Deze variabelen zijn, afgezien van triviale factoren, gelijk aan de in figuur 6.1 gebruikte.

De abscis-variabele in de figuur is T/T' , met T' een afkorting voor een constante vermenigvuldigd met $n^{2/3}$. In feite is T' gedefinieerd door de relatie

$$\frac{h}{(2\pi mkT')^{1/2}} = \frac{1}{n^{1/3}} \quad . \quad (6.4.18)$$

Merk hierbij op dat links en rechts een grootte staat met de dimensie van een

lengte: links staat de De Broglie-golflengte van een deeltje met een kinetische energie gelijk aan (een constante van orde 1 maal) kT' , rechts de gemiddelde afstand tussen de deeltjes. Blijkbaar is T' die temperatuur waarbij (voor gegeven dichtheid) de corresponderende De Broglie-golflengte gelijk is aan de gemiddelde afstand der deeltjes. Waarden van T/T' groot t.o.v. 1 corresponderen met hoge temperatuur en/of lage dichtheid, dus met de klassieke limiet.

De ordinaat-variabele in figuur 6.1 is de dimensieloze combinatie pv/kT' , met $v = n^{-1}$. Voor een klassiek ideaal gas is natuurlijk pv/kT' gelijk aan T/T' , zodat het verband tussen de twee variabelen door een lijn met een helling van 45° wordt gerepresenteerd. Voor een ideaal quantumgas (zowel een fermionen- als een bosonengas) kan men met behulp van (6.4.7) en (6.4.9) bewijzen dat opnieuw pv/kT' een functie is van n en T in de combinatie T/T' . De figuur toont dat quantum-effecten in het bijzonder belangrijk zijn als $T/T' \lesssim 1$. Voor $T \gg T'$ naderen de FD- en BE-curven in de figuur meer en meer tot de klassieke MB-rechte.

6.4.2 Het ontaarde Fermi-Dirac-gas

Voor lage temperatuur en/of hoge dichtheid wijkt het gedrag van een Fermi-Dirac-gas af van een klassiek gas. Men zegt dat in dat geval het quantumgas *ontaaard* is. Dat bij lage temperaturen quantum-effecten belangrijk worden is ook direkt te zien aan de verdelingsfunctie:

$$\langle N_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1} \quad . \quad (6.4.19)$$

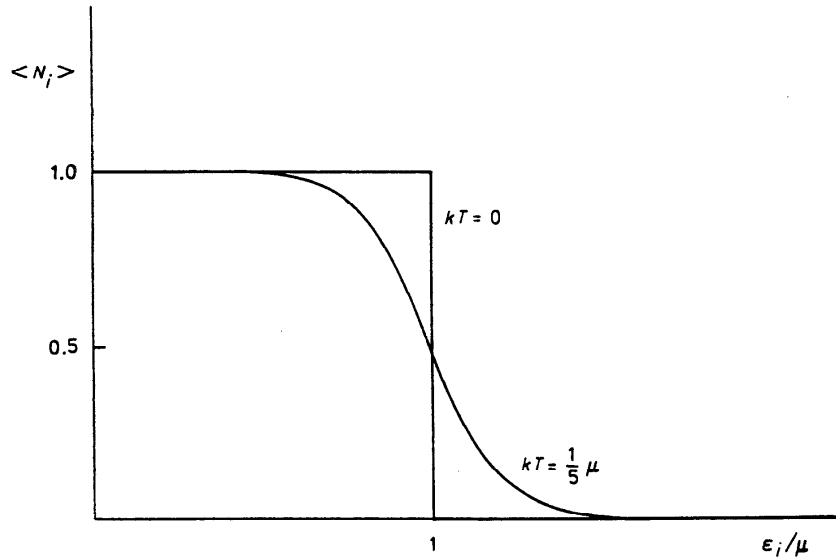
Deze verdelingsfunctie hangt, via β en μ , af van de temperatuur en de deeltjesdichtheid. Voor een ontaard fermionengas verschilt $\langle N_i \rangle$ aanzienlijk van de Maxwell-Boltzmann-verdeling die ontstaat door in de noemer de term $+1$ te schrappen. In figuur 6.2 is de Fermi-Dirac-verdeling (6.4.19) getekend als functie van ε_i/μ in de limiet $T \rightarrow 0$ (en ook voor een zodanige temperatuur en dichtheid dat $kT = \frac{1}{5}\mu$). Beschouw het geval dat $T \rightarrow 0$. Voor waarden van ε_i beneden μ is het argument $\beta(\varepsilon_i - \mu)$ van de exponentiaalfunctie in (6.4.19) groot en negatief, dus $\langle N_i \rangle = 1$. Voor waarden van ε_i boven μ is het argument groot en positief, en dus is dan $\langle N_i \rangle = 0$. De term $+1$ in de noemer is in de zojuist gegeven redenering essentiëel; de Maxwell-Boltzmann-verdeling leidt niet tot een verdeling met $\langle N_i \rangle = 0$ of 1. De verdeling (6.4.19) is een typisch voorbeeld van een *quantumverdeling*.

Laat ε_F de thermodynamische potentiaal $\mu(n, T)$ zijn bij het absolute nulpunt, dus voor $T = 0$. Kennelijk zijn in het geval van een fermionengas alle toestanden met een energie ε_i beneden ε_F bezet, dus $\langle N_i \rangle = 1$. Alle toestanden met een energie ε_i boven ε_F zijn onbezet, dus $\langle N_i \rangle = 0$. De waarde ε_F van de energie waarbij een sprong in de gemiddelde bezettingsgraad optreedt, wordt de *Fermi-energie* genoemd. We kunnen de Fermi-energie uitdrukken in deeltjesdichtheid en temperatuur. Immers, in de limiet $T \rightarrow 0$ vinden we voor de deeltjesdichtheid n gegeven in (6.4.9):

$$n = 2\pi g \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon^{1/2} = \frac{4\pi g}{3} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon_F^{3/2} \quad , \quad (6.4.20)$$

zodat omgekeerd

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{4\pi g} \right)^{2/3} n^{2/3} \quad . \quad (6.4.21)$$



Figuur 6.2: De Fermi-Dirac-verdeling bij het absolute nulpunt ($kT = 0$) en bij $kT = \frac{1}{5}\mu$. Merk op dat $\langle N_i \rangle$ tussen 0 en 1 ligt, in overeenstemming met het Pauli-principe.

Een aantal eigenschappen van metalen kan goed kwalitatief begrepen worden door de valentie-electronen van de atomen op te vatten als de deeltjes van een ideaal gas van fermionen. Voor metalen ligt de Fermi-energie voor zo'n model van vrije electronen tussen 1 en 10 eV. De corresponderende *Fermi-temperatuur* T_F , die is gedefinieerd door $T_F = \varepsilon_F/k$, is dientengevolge veel hoger dan de kamertemperatuur (ga dit na!). Daarom is het electronengas in een metaal bij kamertemperatuur ontaard. De verdeling wordt in goede benadering gegeven door de curve met $kT = 0$ in figuur 6.2.

6.5 Het ideale Bose-Einstein-gas

6.5.1 Thermodynamische grootheden

De druk van een ideaal Bose-Einstein-gas volgt uit (6.3.15):

$$p = \frac{kT}{V} \log Z_{\text{gr}} = -\frac{kT}{V} \sum_i \log [1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}] \quad . \quad (6.5.1)$$

De gemiddelde deeltjesdichtheid n volgt hieruit door differentiatie naar μ bij constante T :

$$n = \frac{1}{V} \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1} \quad . \quad (6.5.2)$$

Deze vergelijking geeft n als functie van de thermodynamische potentiaal en de temperatuur, en kan omgekeerd gebruikt worden om de thermodynamische potentiaal μ

van een bosonengas uit te drukken in de deeltjesdichtheid en de temperatuur. Vergelijking (6.5.1) kan vervolgens als uitgangspunt worden gebruikt om een viriaalreeks voor een bosonengas te vinden:

$$p = nkT \left[1 + B_{\text{BE}}(T) n + C_{\text{BE}}(T) n^2 + \dots \right] . \quad (6.5.3)$$

Het blijkt dat, in tegenstelling tot de tweede viriaalcoëfficiënt $B_{\text{FD}}(T)$ van een fermionengas [vergelijk (6.4.17)], de coëfficiënt $B_{\text{BE}}(T)$ negatief is. De druk van een bosonengas is dus kleiner dan van een klassiek gas van dezelfde temperatuur en dichtheid (zie ook figuur 6.1).

6.5.2 Het ontaarde Bose-Einstein-gas

Ter berekening van het gedrag van een ontaard Bose-Einstein-gas werken we (6.5.2) verder uit. Daartoe is het gewenst de som te vervangen door een integraal over ε , net zoals bij het Fermi-Dirac-gas. Hier doet zich echter de moeilijkheid voor dat niet steeds is voldaan aan de bij (6.4.2) behorende nevenconditie. In het bijzonder zagen we onder (6.3.26) dat voor de grondtoestand (met $i = 0$) niet voldaan hoeft te zijn aan de eis $\langle N_i \rangle / V \rightarrow 0$ als $V \rightarrow \infty$. We splitsen daarom de bijdrage van de grondtoestand af en vervangen alleen de som van de overige bijdragen door een integraal. Er komt dan voor de deeltjesdichtheid:

$$n = 2\pi g \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} + \frac{1}{V} \frac{g}{e^{-\beta\mu} - 1} . \quad (6.5.4)$$

waar we gebruikten dat $\varepsilon_0 \simeq 0$ voor grote V . We merken op dat de laatste term in de limiet $V \rightarrow \infty$ gelijk aan 0 is, tenzij $\mu \simeq 0$ is. In dat laatste geval kan de laatste term een eindige waarde n_0 aannemen. De term representeert dan de dichtheid van de deeltjes die zich in de grondtoestand bevinden.

De relatie (6.5.4) bepaalt de thermodynamische potentiaal μ als functie van de deeltjesdichtheid n en de temperatuur T . We zullen het gedrag van μ gaan onderzoeken als functie van T bij vaste n . Voor we dat doen werken we eerst de eerste term rechts, met de integraal, om. We vinden daarvoor na invoeren van de nieuwe integratievariabele $x = \beta\varepsilon$:

$$g \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{x^{1/2}}{e^{x-\beta\mu} - 1} . \quad (6.5.5)$$

We vermenigvuldigen nu teller en noemer in de integrand met $\exp(-x + \beta\mu)$. Omdat $\mu < 0$ en $x \geq 0$ is, zodat $\exp(-x + \beta\mu) < 1$, kan de noemer worden ontwikkeld in een meetkundige reeks:

$$\frac{1}{1 - e^{-x+\beta\mu}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} e^{\ell(-x+\beta\mu)} . \quad (6.5.6)$$

Na substitutie in (6.5.5) ontstaan dan integralen van het type:

$$\int_0^\infty dx x^{1/2} e^{-\ell x} = \frac{2}{\ell^{3/2}} \int_0^\infty dt t^2 e^{-t^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{2\ell^{3/2}} , \quad (6.5.7)$$

waar we de nieuwe variabele $t = \sqrt{\ell x}$ invoerden en gebruik maakten van (2.4.19). We vinden op deze wijze voor (6.5.4):

$$n = g \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{e^{\ell\beta\mu}}{\ell^{3/2}} + \frac{1}{V} \frac{g}{e^{-\beta\mu} - 1} \quad . \quad (6.5.8)$$

We bezien nu deze vergelijking voor vaste n en variabele T . We kiezen eerst T groot. Dan is de factor voor het sommatieteken in de eerste term rechts groot. Aan de vergelijking kan toch worden voldaan door μ voldoende negatief te kiezen, zodat de bijdrage van de oneindige som klein is. Omdat μ nu sterk negatief is draagt de laatste term niet bij. De dichtheid n_0 van deeltjes in de grondtoestand is dus 0.

Nu laten we T dalen. De factor voor de oneindige som wordt dan kleiner, en de uitkomst van de oneindige som zelf moet dus groeien. Dat kan gebeuren door $\beta\mu$ steeds minder negatief te laten worden. Omdat β stijgt betekent dit dat μ zelf steeds minder negatief moet worden (met andere woorden: μ stijgt, de absolute waarde van μ daalt). De oplossing van (6.5.8) leidt dus voor dalende T tot een minder en minder negatieve μ . De bijdrage van de laatste term blijft verwaarloosbaar zolang μ maar negatief blijft; steeds is dus $n_0 = 0$. In dit temperatuurgebied wordt μ dus bepaald door (6.5.8) met weglating van de laatste term, dus door:

$$n = g \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{e^{\ell\beta\mu}}{\ell^{3/2}} \quad . \quad (6.5.9)$$

Nu moet worden bedacht dat de oneindige som niet onbepaald kan groeien, hoewel dit vereist zou zijn als we bij dalende T de steeds kleiner wordende voorfactor zouden willen compenseren. We zien eenvoudig in dat de oneindige som begrensd is. Immers, daar $\mu < 0$ geldt de volgende ongelijkheid:

$$\sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{e^{\ell\beta\mu}}{\ell^{3/2}} < \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{1}{\ell^{3/2}} \quad . \quad (6.5.10)$$

Het rechterlid is een constante. Algemeen definieert men de ζ -functie als:

$$\zeta(p) = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{1}{\ell^p} \quad , \quad (6.5.11)$$

voor $p > 1$. Men vindt dus uit (6.5.10):

$$\sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{e^{\ell\beta\mu}}{\ell^{3/2}} < \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2.612 \cdots \quad . \quad (6.5.12)$$

Als we de temperatuur T voortdurend verder laten dalen dan zal μ stijgen tot de waarde 0 is bereikt. Op het moment dat dit gebeurt heeft de oneindige som zijn maximale waarde $2.612 \cdots$ bereikt. De laatste term in (6.5.8) is nog net 0. De temperatuur T_0 waarbij μ juist 0 wordt volgt dus door deze waarde te substitueren in (6.5.9):

$$n = g \left(\frac{2\pi m k T_0}{h^2} \right)^{3/2} 2.612 \cdots \quad , \quad (6.5.13)$$

ofwel:

$$T_0 = \frac{h^2}{2\pi mk} \left(\frac{n}{g \cdot 2.612 \dots} \right)^{2/3} . \quad (6.5.14)$$

Boven deze temperatuur (die afhangt van de deeltjesdichtheid n , zoals we zien) is de thermodynamische potentiaal negatief en is de dichtheid van de deeltjes in de grondtoestand gelijk aan 0.

Wat gebeurt er nu als we de temperatuur laten zakken beneden T_0 ? De thermodynamische potentiaal kan “geen kant meer uit” en houdt de waarde 0. De eerste term in het rechterlid van (6.5.8) blijft dus eenvoudig van de vorm:

$$g \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} 2.612 \dots , \quad (6.5.15)$$

hoever de temperatuur ook daalt. Een andere vorm voor deze eerste term is wegens (6.5.13):

$$\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} n . \quad (6.5.16)$$

De tweede term in het rechterlid van (6.5.8) is nu, daar immers $\mu = 0$ is, eindig in de limiet $V \rightarrow \infty$. Deze term representeert de dichtheid n_0 van de deeltjes in de grondtoestand. Blijkbaar is (6.5.8) voor $T < T_0$ te schrijven als:

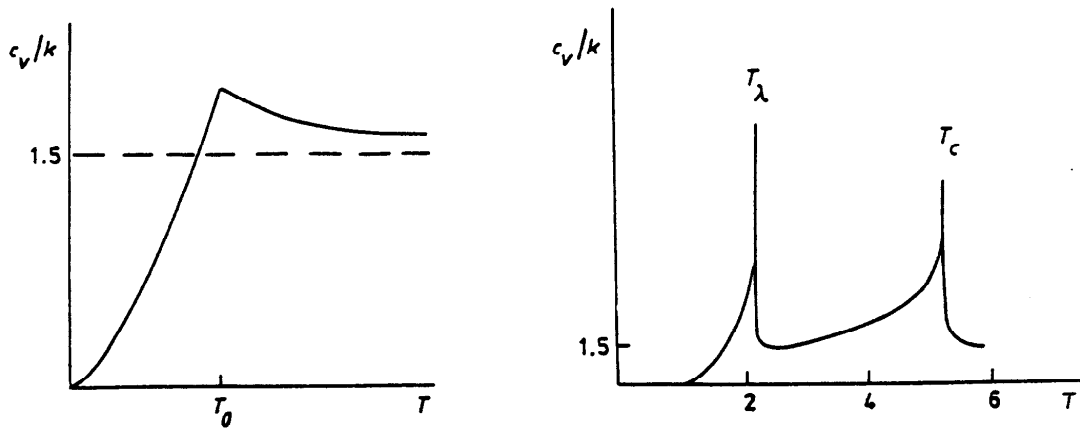
$$n = \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} n + n_0 , \quad (6.5.17)$$

of

$$n_0 = \left\{ 1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right\} n . \quad (6.5.18)$$

De dichtheid n_0 van het aantal deeltjes in de grondtoestand groeit dus als de temperatuur zakt. Voor $T = T_0$ is $n_0 = 0$, terwijl voor $T = 0$ geldt $n_0 = n$. Bij het absolute nulpunt bevinden alle deeltjes zich in de grondtoestand. We merken op dat deze situatie zeer verschilt van die van een gedegeneerd fermionengas. Zoals we zagen bezetten de deeltjes in dat geval bij $T = 0$ alle toestanden met een energie beneden de Fermi-energie. Ze kunnen ook niet allemaal in lagere toestanden kruipen, omdat het Pauli-principe dat verhindert. Hier geldt deze beperking niet: de bosonen kruipen voor $T = 0$ allemaal bij elkaar in de grondtoestand.

Uit het bovenstaande zien we dat het ideale bosonengas zich boven en beneden de temperatuur T_0 zeer verschillend gedraagt. Dit verschijnsel doet denken aan een fase-overgang. Men noemt T_0 daarom meestal de *overgangstemperatuur*. Boven deze temperatuur gedraagt het bosonengas zich min of meer “normaal”. Onder de overgangstemperatuur raakt één bijzondere toestand (de grondtoestand) extra bezet, zodat de dichtheid van de deeltjes in die toestand eindig wordt. Men zegt wel dat de deeltjes dan voor een deel “condenseren” in de grondtoestand. Anders dan in bijvoorbeeld de gas-vloeistof-fase-overgang wordt het condensaat hier gekarakteriseerd door het feit dat alle deeltjes in het condensaat strikt in rust zijn: hun impulsen zijn immers 0, daar ze zich in de grondtoestand bevinden. Men spreekt van *Bose-Einstein-condensatie* .



Figuur 6.3: De soortelijke warmte c_v van een ideaal Bose-Einstein-gas (links) en de experimenteel bepaalde soortelijke warmte van vloeibaar ^4He beneden de verzadigingsdruk (rechts).

Op de inmiddels bekende manier kunnen nu de andere thermodynamische functies bepaald worden, bijvoorbeeld de energie en de soortelijke warmte. In figuur 6.3 is de soortelijke warmte per deeltje getekend als functie van de temperatuur.

Bose-Einstein-condensatie is een merkwaardig verschijnsel, omdat het optreedt in een gas van deeltjes zonder interactie: kennelijk leidt de quantummechanica effectief tot iets dat zich uit als condensatie. De hier afgeleide resultaten zijn uitsluitend geldig voor een ideaal gas, maar de overeenkomst tussen de hier gevonden uitkomsten en een nu te bespreken reëel systeem is vermeldenswaard.

Helium komt in de natuur voor in de vorm van de isotopen ^3He en ^4He . De thermodynamische eigenschappen van beide isotopen zijn uitgebreid bestudeerd, waarbij is gebleken dat ^4He , dat spin 0 heeft en daarom Bose-Einstein-statistiek moet vertonen, een soortelijke warmte heeft zoals in figuur 6.3 geschetst. De gelijkenis van de experimentele curve en de Griekse letter λ (eigenlijk de hoofdletter Λ) heeft ertoe geleid dat de overgang die in de figuur te zien is meestal de “ λ -overgang” wordt genoemd. Hoewel de soortelijke warmte c_v voor het ideale gas geen discontinuïteit vertoont, in tegenstelling tot c_v voor ^4He , is er toch ook een opvallende overeenkomst. Volledige overeenstemming hadden we ook niet mogen verwachten, omdat bij ^4He ook de gewone intermoleculaire wisselwerking in het geding is. Het lijkt er dus op dat de experimentele soortelijke warmte voor een goed deel bepaald wordt door de Bose-Einstein-statistiek.

Vraagstukken

V.6.1 Dichtheidsoperator

a) Zij $\hat{\rho}$ de dichtheidsoperator van een quanteus systeem. Bewijs

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}^\dagger \quad , \quad (\text{V.6.1.1})$$

en

$$\text{Tr } \hat{\rho} = 1 \quad . \quad (\text{V.6.1.2})$$

b) Bewijs dat voor een willekeurige toestand $|\psi\rangle$ geldt:

$$\langle \psi | \hat{\rho} | \psi \rangle \geq 0 \quad . \quad (\text{V.6.1.3})$$

c) Laat zien dat het spoor van een operator voldoet aan

$$\text{Tr}(\hat{A} + \hat{B}) = \text{Tr } \hat{A} + \text{Tr } \hat{B} \quad , \quad (\text{V.6.1.4})$$

en

$$\text{Tr}(\hat{A}\hat{B}\hat{C}) = \text{Tr}(\hat{B}\hat{C}\hat{A}) \quad . \quad (\text{V.6.1.5})$$

d) Laat voorts zien dat voor twee willekeurige toestanden $|\chi\rangle$ en $|\phi\rangle$ geldt

$$\text{Tr}(|\chi\rangle\langle\phi|) = \langle\phi|\chi\rangle \quad . \quad (\text{V.6.1.6})$$

e) Toon tenslotte aan dat het spoor van een operator invariant is onder de keuze van de orthonormale basis voor de Hilbert-ruimte.

V.6.2 Fluctuaties in bezettingsgetallen

De gemiddelde bezettingsgetallen $\langle N_i \rangle$ van een ideaal quantumgas zijn gegeven door

$$\langle N_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} \mp 1} \quad , \quad (\text{V.6.2.1})$$

waarbij het bovenste teken geldt voor bosonen en het onderste voor fermionen. De 1-deeltjes-toestand met index i heeft de energie ε_i . De inverse temperatuur is $\beta = 1/kT$ en de thermodynamische potentiaal is μ .

De bezettingsgetallen zijn fluctuerende grootheden. Dat betekent dat in het algemeen $\langle N_i^2 \rangle \neq \langle N_i \rangle^2$. Het verschil $\langle N_i^2 \rangle - \langle N_i \rangle^2$ (d.i. het kwadraat van de standaardafwijking) is een maat voor de grootte van die fluctuaties. In dit vraagstuk wordt een uitdrukking voor die gekwadraterde standaardafwijking bepaald.

a) In de subparagraaf 6.3.2 is afgeleid:

$$\langle N_i \rangle = -kT \frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \log Z_{\text{gr}} \quad . \quad (\text{V.6.2.2})$$

Laat zien dat $\langle N_i^2 \rangle$ is gegeven door:

$$\langle N_i^2 \rangle = \frac{(kT)^2}{Z_{\text{gr}}} \frac{\partial^2}{\partial \varepsilon_i^2} Z_{\text{gr}} \quad , \quad (\text{V.6.2.3})$$

en dus dat

$$\langle N_i^2 \rangle - \langle N_i \rangle^2 = (kT)^2 \frac{\partial^2}{\partial \varepsilon_i^2} \log Z_{\text{gr}} \quad . \quad (\text{V.6.2.4})$$

b) Laat door expliciete berekening zien dat geldt:

$$(\Delta N_i)^2 = \langle N_i \rangle (1 \pm \langle N_i \rangle) \quad , \quad (\text{V.6.2.5})$$

waar het bovenste teken weer geldt voor bosonen en het onderste voor fermionen.

c) Voor fermionen bij lage temperatuur is $N_i \simeq 1$ voor de laagste niveaus (in feite voor alle niveaus beneden de Fermi-energie). Hoe groot zijn voor die niveaus de fluctuaties in het bezettingsgetal? Verklaar het resultaat.

V.6.3 Translatie-quantumgetallen

Voor de quantumstatistische beschrijving van een ideaal gas in een kubusvormig vat is kennis nodig van de 1-deeltjes-toestanden. Daarvoor moeten we de energie-eigentoestanden voor één deeltje, met massa m , in een kubus met ribbe L bepalen. Deze volgen door te eisen dat de golffunctie $\psi(x, y, z)$ van het deeltje voldoet aan de Schrödinger-vergelijking

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(x, y, z) = \varepsilon \psi(x, y, z) \quad , \quad (\text{V.6.3.1})$$

met $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$, en tevens dat de golffunctie nul is aan de wanden van het vat, m. a. w. dat geldt

$$\psi(0, y, z) = 0 \quad , \quad \psi(L, y, z) = 0 \quad , \quad (\text{V.6.3.2})$$

en analoge relaties voor de andere wanden.

a) Laat zien dat de golffunctie

$$\psi(x, y, z) = C \sin(\pi n_x x/L) \sin(\pi n_y y/L) \sin(\pi n_z z/L) \quad , \quad (\text{V.6.3.3})$$

met C een normeringsconstante en met positieve gehele getallen n_x , n_y en n_z , inderdaad voldoet aan (V.6.3.1) en (V.6.3.2). Controleer dat de energie ε gegeven wordt door de uitdrukking

$$\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} V^{-2/3} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad . \quad (\text{V.6.3.4})$$

b) Wanneer de translatie-quantumgetallen n_i groot zijn, mag bij de berekening van de partitiefunctie de sommatie over de mogelijke waarden van n_i worden vervangen

door een integratie, zoals is beschreven in subparagraaf 6.4.1. Bereken, om te kijken of dit inderdaad geoorloofd is, voor een waterstofgas bij kamertemperatuur in een vat van macroscopische afmetingen hoe groot ongeveer $n = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2}$ is, als $\varepsilon \simeq kT$.

Gebruik hierbij:

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$\hbar = 1.06 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$m_H = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

V.6.4 Ideaal Fermi-Dirac-gas in de klassieke limiet

Voor een ideaal Fermi-Dirac-gas worden dichtheid, druk en entropie gegeven door:

$$\frac{n}{(kT)^{3/2}} = 2\pi g \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty dx \frac{x^{1/2}}{y^{-1}e^x + 1} \quad , \quad (\text{V.6.4.1})$$

$$\frac{p}{(kT)^{5/2}} = 2\pi g \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty dx x^{1/2} \log[1 + ye^{-x}] \quad , \quad (\text{V.6.4.2})$$

$$s = \frac{p}{nT} - \frac{\mu}{T} + \frac{2\pi g k (kT)^{3/2}}{n} \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{y^{-1}e^x + 1} \quad , \quad (\text{V.6.4.3})$$

met $y = e^{\beta\mu}$ de fugaciteit.

a) Laat door berekening zien dat in de klassieke limiet (dichtheid zeer laag en/of temperatuur zeer hoog) de uitdrukkingen (V.6.4.1), (V.6.4.2) en (V.6.4.3) reduceren tot

$$\frac{n}{(kT)^{3/2}} = g \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2} y \quad , \quad (\text{V.6.4.4})$$

$$\frac{p}{(kT)^{5/2}} = g \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2} y \quad , \quad (\text{V.6.4.5})$$

$$s = \frac{p}{nT} - \frac{\mu}{T} + \frac{3gk}{2n} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2} y \quad . \quad (\text{V.6.4.6})$$

b) Leid hieruit de klassieke ideale gaswet

$$p = nkT \quad , \quad (\text{V.6.4.7})$$

af. Bewijs voorts de formule voor de entropie per deeltje:

$$s = k \log v + \frac{3}{2}k \log \left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right) + \frac{5}{2}k + k \log g \quad , \quad (\text{V.6.4.8})$$

die voor $g = 1$ reduceert tot de uitdrukking van Sackur en Tetrode.

V.6.5 Viriaalreeks voor een ideaal Fermi-Dirac-gas

In deze opgave worden de eerste termen van de viriaalreeks van een zwak gedegeneerd Fermi-Dirac-gas gevonden door de uitdrukkingen voor p en n te ontwikkelen naar machten van de fugaciteit $y = e^{\beta\mu}$.

a) Bewijs dat voor $y \ll 1$ de druk

$$p = 2\pi g(kT)^{5/2} \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty dx x^{1/2} \log[1 + ye^{-x}] \quad (\text{V.6.5.1})$$

kan worden ontwikkeld als

$$p = kT \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\ell+1}}{\ell} C_\ell y^\ell \quad , \quad (\text{V.6.5.2})$$

met

$$C_\ell = g \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \ell^{-3/2} \quad . \quad (\text{V.6.5.3})$$

b) Bewijs op dezelfde manier dat de dichtheid

$$n = 2\pi g \left(\frac{2mkT}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty dx \frac{x^{1/2}}{y^{-1}e^x + 1} \quad (\text{V.6.5.4})$$

kan worden geschreven als

$$n = \sum_{\ell=1}^{\infty} (-1)^{\ell+1} C_\ell y^\ell \quad . \quad (\text{V.6.5.5})$$

Ga na dat met de variabele T' , gedefinieerd volgens

$$\frac{h}{(2\pi mkT')^{1/2}} = \frac{1}{n^{1/3}} \quad , \quad (\text{V.6.5.6})$$

de uitdrukking (V.6.5.5), met (V.6.5.3), kan worden geschreven als:

$$\frac{1}{g} \left(\frac{T'}{T}\right)^{3/2} = \sum_{\ell=1}^{\infty} (-1)^{\ell+1} \frac{y^\ell}{\ell^{3/2}} \quad . \quad (\text{V.6.5.7})$$

c) Neem aan dat de fugaciteit y in een reeks van machten van $t = g^{-1}(T'/T)^{3/2}$ is uit te drukken:

$$y = a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + \dots \quad (\text{V.6.5.8})$$

Bereken de eerste drie coëfficiënten van deze ontwikkeling en toon daarmee, door invullen in (V.6.5.2), aan dat de viriaalreeks voor p als volgt begint:

$$p = nkT \left[1 + \frac{1}{2^{5/2}} \frac{1}{g} \left(\frac{T'}{T}\right)^{3/2} + \left(\frac{1}{2^3} - \frac{2}{3^{5/2}}\right) \frac{1}{g^2} \left(\frac{T'}{T}\right)^3 + \dots \right] \quad . \quad (\text{V.6.5.9})$$

V.6.6 Inwendige energie van een ideaal Fermi-Dirac-gas

Voor het Fermi-Dirac-gas is gevonden (zie de formules (6.4.7), (6.4.9) en (6.4.10)):

$$p = akT \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon^{1/2} \log[1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon)}] \quad , \quad (\text{V.6.6.1})$$

$$n = a \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \quad , \quad (\text{V.6.6.2})$$

$$s = \frac{ak}{n} \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon^{1/2} \left\{ \log[1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon)}] - \frac{\beta(\mu-\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \right\} \quad , \quad (\text{V.6.6.3})$$

met de afkorting $a = 2\pi g(2m/h^2)^{3/2}$. We zullen nu de energie per deeltje e berekenen en laten zien dat er een eenvoudig verband bestaat tussen e en p .

a) Laat zien dat uit bovenstaande formules en de relatie $ne = n\mu - p + nTs$ volgt:

$$ne = a \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \quad . \quad (\text{V.6.6.4})$$

b) Bewijs door partiële integratie dat de druk p en de inwendige energie per volume-eenheid ne samenhangen volgens:

$$ne = \frac{3}{2}p \quad . \quad (\text{V.6.6.5})$$

Hoewel de uitdrukkingen voor ne en p voor een ideaal gas van fermionen veel ingewikkelder zijn dan voor een klassiek ideaal gas is de relatie tussen ne en p blijkbaar dezelfde als in het klassieke geval.

Tentamenvraagstukken

1. Theorie

- a. Het aantal microtoestanden Ω behorend bij een distributie met distributiegetallen $\{N_m\}$ is gegeven door:

$$\log \Omega (\{N_m\}) = N \log N - N - \sum_m N_m \log N_m + \sum_m N_m \quad (1)$$

(deze uitdrukking behoeft niet te worden afgeleid). Leid hieruit af dat voor de evenwichts-distributie van Boltzmann Ω wordt bepaald door:

$$\log \Omega = \beta E + N \log \left(\sum_m e^{-\beta \varepsilon_m} \right) \quad . \quad (2)$$

Geef de betekenis van β , E en ε_m .

- b. Leid, uitgaande van de formule voor de entropie per deeltje s voor een ideaal gas van één-atomige moleculen:

$$s = k \log v + \frac{3}{2} k \log \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right) + \frac{5}{2} k \quad (3)$$

en van de ideale gaswet, de uitdrukkingen af voor de soortelijke warmten $c_v = T(\partial s / \partial T)_v$ en $c_p = T(\partial s / \partial T)_p$.

- c. Geef de algemene definitie voor de dichtheidsoperator $\hat{\rho}$ in termen van toestanden $|\psi_i\rangle$ en kansen p_i . Licht deze definitie toe. Laat zien dat $\hat{\rho}$ hermitisch is.

2. Theorie

- a. Laat zien dat uit

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN \quad (1)$$

en

$$G = \mu N \quad (2)$$

volgt dat geldt:

$$df = -sdT - pdv \quad . \quad (3)$$

- b. De groot-kanonieke partitiefunctie van een klassiek ideaal gas van één-atomige moleculen met massa m is gegeven door

$$Z_{\text{gr}} = \exp \left[V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} e^{\mu/kT} \right] . \quad (4)$$

Bereken uit Z_{gr} de entropie per deeltje s als functie van de temperatuur T en de deeltjesdichtheid n .

- c. Bereken, uitgaande van de snelheidsverdeling van Maxwell,

$$f(v) = 4\pi v^2 N \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}\beta m v^2} , \quad (5)$$

het gemiddelde $\langle \frac{1}{2} m v^2 \rangle$ van de kinetische energie per deeltje.

3. Tweede viriaalcoëfficiënt voor het gegeneraliseerde Lennard-Jones-gas

Voor een verdund klassiek niet-ideaal gas is de vrije energie in goede benadering gelijk aan

$$f = -\frac{3}{2} k T \log \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right) - k T - k T \left[\log v - \frac{1}{v} B(T) \right] , \quad (1)$$

met $B(T)$ de tweede viriaalcoëfficiënt.

- a. Leid, uitgaande van (1), uitdrukkingen af voor de druk p en de soortelijke warmte c_v van het gas.

De tweede viriaalcoëfficiënt is gegeven door

$$B(T) = -2\pi \int_0^{\infty} dr r^2 \left(e^{-\beta\varphi(r)} - 1 \right) , \quad (2)$$

met $\varphi(r)$ de intermoleculaire wisselwerkingspotentiaal. Een tamelijk realistisch model voor $\varphi(r)$ is de gegeneraliseerde Lennard-Jones-potentiaal:

$$\varphi(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^s - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^t \right] , \quad (3)$$

met $s > t > 3$.

- b. Voor welke waarde(n) van r is $\varphi(r) = 0$?

Voor welke waarde van r heeft φ een lokaal minimum? Wat is de waarde van dit minimum?

Teken $\varphi(r)$ als functie van r . Leg uit waarom de gegeneraliseerde Lennard-Jones-potentiaal een realistisch model is voor de intermoleculaire wisselwerking.

- c. Laat zien dat de tweede viriaalcoëfficiënt voor een gegeneraliseerd Lennard-Jones-gas geschreven kan worden als

$$B(T) = \frac{-2\pi\sigma^3}{s} \alpha^{\frac{3}{s}} \int_0^\infty \left(-1 + e^{-x} \sum_{n=0}^\infty \frac{\alpha^{n(1-t/s)}}{n!} x^{nt/s} \right) x^{-3/s-1} dx \quad , \quad (4)$$

met $\alpha = \varepsilon/kT$ en $x = \alpha \left(\frac{r}{r}\right)^s$.

- d. De eerste twee termen in de rechterkant van (4) geven aanleiding tot de integraal

$$\int_0^\infty (e^{-x} - 1) x^{-3/s-1} dx \quad . \quad (5)$$

Laat met behulp van partiële integratie zien dat deze integraal gelijk is aan

$$-\frac{s}{3} \Gamma\left(\frac{s-3}{s}\right) \quad , \quad (6)$$

met

$$\Gamma(y) \equiv \int_0^\infty e^{-t} t^{y-1} dt \quad , \quad (7)$$

de gammafunctie.

- e. De overige termen in de rechterkant van (4) zijn simpel om te schrijven tot gammafuncties. Laat nu zien dat

$$B(T) = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 F_{s,t}(\alpha) \quad , \quad (8)$$

met

$$F_{s,t}(\alpha) = \alpha^{\frac{3}{s}} \left[\Gamma\left(\frac{s-3}{s}\right) - \frac{3}{s} \sum_{n=1}^\infty \frac{\alpha^{n(1-t/s)}}{n!} \Gamma\left(\frac{nt-3}{s}\right) \right] \quad . \quad (9)$$

- f. Beredeneer dat er precies één *eindige* temperatuur T is voor welke het verdunde gegeneraliseerde Lennard-Jones-gas zich gedraagt als een ideaal gas. Dit heet de *Boyle-temperatuur*.

4. Het ideale Bose-Einstein-gas in twee dimensies

In deze opgave zullen we bekijken of in een tweedimensionaal ideaal Bose-Einstein-gas condensatie optreedt. De groot-kanonieke partitiefunctie van een ideaal Bose-Einstein-gas luidt (**geen** bewijs!)

$$Z_{\text{gr}} = \prod_j \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_j)}} \quad , \quad (1)$$

met $\beta = 1/kT$, μ de thermodynamische potentiaal en ε_j de energie van de één-deeltjes-toestand j .

- a. Leid uit (1) de uitdrukking af voor de druk p en bewijs daaruit dat de deeltjesdichtheid n wordt gegeven door:

$$n = \frac{1}{V} \sum_j \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} - 1} \quad , \quad (2)$$

met V het volume. Aan welke conditie moet μ voldoen?

Voor een tweedimensionaal ideaal gas worden de één-deeltjes-niveaux gegeven door

$$\varepsilon_{n_x, n_y} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mV} (n_x^2 + n_y^2) \quad , \quad (3)$$

met n_x en n_y niet-negatieve gehele getallen, en m de massa van de deeltjes.

- b. Bewijs uit (2) en (3) dat de deeltjesdichtheid kan worden geschreven als

$$n = \frac{1}{V} \sum_{\ell=1}^{\infty} y^{\ell} \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{\lambda^2}{L^2} \ell (n_x^2 + n_y^2) \right] \quad , \quad (4)$$

met $L = V^{\frac{1}{2}}$, $\lambda = [\beta \hbar^2 \pi^2 / (2m)]^{\frac{1}{2}}$ en $y = e^{\beta \mu}$.

Aanwijzing: gebruik de sommatieformule voor een meetkundige reeks (vergeet niet de convergentie van de reeks te controleren!).

- c. Toon aan dat n kan worden geschreven als

$$n = \frac{1}{V} \sum_{\ell=1}^{\infty} y^{\ell} [f(x_{\ell})]^2 \quad , \quad (5)$$

met $x_{\ell} = \lambda^2 \ell / L^2$ en

$$f(x) = \sum_{m=1}^{\infty} e^{-m^2 x} \quad , \quad (6)$$

voor $x > 0$.

De functie $f(x)$ voldoet aan de ongelijkheid

$$f(x) \geq \sqrt{\frac{\pi}{4x}} - 1 \quad , \quad (7)$$

voor alle $x > 0$. (Het bewijs hiervan wordt **niet** gevraagd!)

Definieer voorts een geheel getal ℓ_0 door

$$\ell_0 = \text{Ent} \left(\frac{\pi}{4} \frac{L^2}{\lambda^2} \right) \quad , \quad (8)$$

met $\text{Ent}(a)$ het grootste gehele getal dat kleiner is dan a .

d. Laat zien dat voor $\ell \leq \ell_0$ geldt

$$[f(x_\ell)]^2 \geq \frac{\pi}{4x_\ell} - 2\sqrt{\frac{\pi}{4x_\ell}} + 1 \quad . \quad (9)$$

Waarom geldt dit **niet** voor willekeurig grote ℓ ?

Bewijs uit (5) en (9) de ongelijkheid:

$$n \geq \frac{\pi}{4\lambda^2} \sum_{\ell=1}^{\ell_0} \frac{y^\ell}{\ell} - \frac{\sqrt{\pi}}{\lambda L} \sum_{\ell=1}^{\ell_0} \frac{y^\ell}{\sqrt{\ell}} + \frac{1}{L^2} \sum_{\ell=1}^{\ell_0} y^\ell \quad . \quad (10)$$

Beschouw nu de thermodynamische limiet $L \rightarrow \infty$, bij vaste y (met $0 < y < 1$) en β (met $\beta > 0$).

e. Toon aan dat de laatste twee termen uit (10) naar 0 gaan in de thermodynamische limiet. Bereken voorts de eerste term in die limiet. Gebruik daartoe de reeksontwikkeling

$$-\log(1-y) = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{y^\ell}{\ell} \quad , \quad (11)$$

voor $0 < y < 1$. Laat zien dat in de thermodynamische limiet geldt:

$$y \leq 1 - \exp\left(-\frac{4\lambda^2 n}{\pi}\right) \quad , \quad (12)$$

zodat y een bovengrens kleiner dan 1 heeft.

De gemiddelde bezettingsgraad van het laagste niveau (met $n_x = n_y = 1$) wordt gegeven door:

$$\langle N_0 \rangle = \frac{1}{y^{-1}e^{\beta\varepsilon_{1,1}} - 1} \quad (13)$$

(geen bewijs!).

f. Wat volgt uit (3), (12) en (13) voor de deeltjesdichtheid $n_0 = \lim_{\text{therm}} \langle N_0 \rangle / V$ in het laagste niveau in de thermodynamische limiet? Treedt Bose-Einstein-condensatie op?

Index

- a priori waarschijnlijkheid, 21
- aantal deeltjes, gemiddeld, 99
- aantal microtoestanden, 21, 43, 47
- activiteit, 103
- adsorptie, 110
- Avogadro-getal, 26, 39, 57

- barometrische hoogteverdeling, 40
- basis, orthonormale, 10
- Bernoulli-theorie, 26, 31, 37
- bezettingsgetallen, 12, 118, 121
 - fluctuaties in, 132
- bindingsenergie, 112
- binomiale verdeling, 35
- Bohr-magneton, 38
- bolschilvolume, 28
- Boltzmann-
 - constante, 26, 39
 - distributie, 23
 - distributiefunctie, 27
 - methode, 19
- Bose-Einstein-
 - condensatie, 130
 - gas
 - ideaal, 127
 - ontaard, 128
 - statistiek, 121
 - verdeling, 120
- bosonen, 8, 119
- bra, 10

- Carnahan-Starling-vergelijking, 90
- cel
 - grootte, 44, 46
 - in μ -ruimte, 17
- centrale wisselwerking, 71
- chemische
 - constante, 49
 - potentiaal, 3
 - van ideaal gas, 50
- cluster, 78
- compressibiliteit, isotherme, 14, 108
- condensatie, Bose-Einstein-, 130
- configurationele partitiefunctie, 73
- conservatieve kracht, 6
- constante
 - Boltzmann-, 26, 39
 - chemische, 49
 - Planck-, 46
- coördinaten, gegeneraliseerde, 7

- De Broglie-golflengte, 126
- deeltjesaantal
 - fluctuaties in, 100, 107
 - gemiddeld, 99
- deeltjesdichtheid
 - in groot-kanoniek ensemble, 99
 - van ideaal Bose-Einstein-gas, 127, 129
 - van ideaal Fermi-Dirac-gas, 123
 - van ideaal gas, 101
 - van niet-ideaal gas, 104
- dichtheidsoperator, 114, 132
 - groot-kanonieke, 117
 - kanonieke, 114
- dipoolmoment, 55
- dispersie
 - in deeltjesaantal, 100, 107
 - in energie, 69, 70
- dissociatie, 111
- distributie-
 - functie, 23
 - getal, 17
- dracht, 72
- druk, 3
 - in groot-kanoniek ensemble, 99, 117
 - in kanoniek ensemble, 65, 68, 73
 - van ideaal Bose-Einstein-gas, 128

- van ideaal Fermi-Dirac-gas, 123, 124, 136
- van ideaal gas, 50, 66, 101
- van niet-ideaal gas, 75, 103
- één-deeltjes-partitiefunctie, 47
- eenheidsbol, 84
- eerste hoofdwet, 3
- eigen-
 - functie, 10
 - waarde, 10
- electronengas, 127
- energie
 - fluctuaties in, 70
 - inwendige, *zie* inwendige energie
 - kinetische, 6
 - oppervlak, 67
 - potentiële, 7
 - verdeling, 68, 83
 - vrije, *zie* vrije energie
- ensemble, 60
 - groot-kanoniek, 94, 114
 - kanoniek, 63, 114
 - microkanoniek, 67
- enthalpie, 4
 - van ideaal gas, 50
 - vrije, *zie* vrije enthalpie
- entropie, 3, 43, 47
 - in groot-kanoniek ensemble, 99
 - in kanoniek ensemble, 65, 68
 - van ideaal Fermi-Dirac-gas, 123, 134
 - van ideaal gas, 49, 66, 101
 - van niet-ideaal gas, 92
- equipartitie, 84
- Euler-relatie, 5, 13, 57
- evenwichtsverdeling, 23
 - getal, 19, 23
- extensieve variabelen, 4
- fasedichtheid, 60
 - groot-kanonieke, 98
 - kanonieke, 63, 65, 67
- fasepunt, 59
- faseruimte, 59
- Fermi-
 - energie, 126
 - temperatuur, 127
- Fermi-Dirac-
 - gas
 - ideaal, 121
 - ontaard, 126
 - statistiek, 121
 - verdeling, 120
 - fermionen, 8, 119
 - fluctuaties
 - in bezettingsgetallen, 132
 - in deeltjesaantal, 100, 107
 - in energie, 70
 - fugaciteit, 99
 - Γ -ruimte, 59
 - gammafunctie, 34, 37, 139
 - gas
 - ideaal, *zie* ideaal gas
 - niet-ideaal, *zie* niet-ideaal gas
 - gasconstante, 26
 - Gaussische integraal, 25, 36
 - gegeneraliseerde coördinaten, 7
 - gemengde toestand, 113
 - gereduceerde variabelen, 86
 - Gibbs-
 - distributie, 63
 - functie, 4
 - paradox, 47
 - relatie, 4
 - Gibbs-Duhem-relatie, 5, 99
 - golflengte, De Broglie, 126
 - groot-kanoniek ensemble, 94, 114
 - dichtheidsoperator, 117
 - fasedichtheid, 98
 - ideaal gas in, 100
 - niet-ideaal gas in, 102
 - partitiefunctie, 98, 117
 - haltermodel, 55
 - Hamilton-
 - formalisme, 6
 - vergelijkingen, 7
 - Hamiltoniaan, 7
 - harde-bollen-
 - gas, 87, 89
 - potentiaal, 71

Helmholtz-vergelijking, 13
 hermitische operator, 10
 Hilbert-ruimte, 10
 hoofdwet
 eerste, 3
 tweede, 3
 hoogteverdeling, barometrische, 40
 ideaal
 Bose-Einstein-gas, 127
 deeltjesdichtheid, 127, 129
 druk, 128
 Fermi-Dirac-gas, 121
 deeltjesdichtheid, 123
 druk, 123, 124, 136
 entropie, 123, 134
 inwendige energie, 136
 gas, 17
 chemische potentiaal, 50
 deeltjesdichtheid, 101
 druk, 50, 66, 101
 enthalpie, 50
 entropie, 49, 66, 101
 in μ -ruimte, 48
 in groot-kanoniek ensemble, 100
 in kanoniek ensemble, 65
 inwendige energie, 49, 66
 mengsel, 56, 108, 111
 relativistisch, 56
 thermodynamische potentiaal, 50
 vrije energie, 48, 66
 vrije enthalpie, 50
 quantumgas, 118
 idempotente operator, 11
 impuls-distributiefunctie, 24
 inproduct, 9
 integraal, Gaussische, 25, 36
 intensieve variabelen, 4
 inverteren
 van machtreeksen, 109
 van viriaalcoëfficiënt, 91
 inwendige energie, 3
 van ideaal Fermi-Dirac-gas, 136
 van ideaal gas, 49, 66
 van niet-ideaal gas, 92
 isotherme compressibiliteit, 14, 108
 Kamerlingh-Onnes-toestands-
 vergelijking, 76
 kanoniek ensemble, 63, 114
 dichtheidsoperator, 114
 fasedichtheid, 63, 65, 67
 ideaal gas in, 65
 niet-ideaal gas in, 70
 niet-ideaal systeem in, 66
 partitiefunctie, 64, 68, 115
 ket, 10
 Kihara-potentiaal, 72
 kinetische energie, 6
 klassieke limiet, 124, 134
 kracht, conservatieve, 6
 kritieke verhouding, 86
 Lagrange-multiplicatoren, 22, 35
 λ -overgang, 131
 Langmuir, adsorptie-isotherm van, 110
 Lennard-Jones-potentiaal, 71
 limiet, klassieke, 124, 134
 machtreeksen, inverteren van, 109
 magneetveld, 38, 55
 magnetisatie, 55
 massa
 gereduceerde, 8
 molaire, 39
 massawerking, wet van, 112
 matrix-element, 9
 Maxwell-
 relatie, 6
 verdeling, 28, 37, 39, 75
 Mayer-functie, 76, 105
 meer-atomige moleculen, 68
 meng-entropie, 57
 mengsel, 56, 108, 111
 microkanoniek ensemble, 67
 microtoestand, 17
 modelpotentiaal, 71
 molaire massa, 39
 μ -ruimte, 17
 multiplicatoren van Lagrange, 22, 35
 N -deeltjes-partitiefunctie, 64
 Newton-vergelijking, 6
 niet-ideaal gas

deeltjesdichtheid, 104
 druk, 75, 103
 entropie, 92
 in groot-kanoniek ensemble, 102
 in kanoniek ensemble, 70
 inwendige energie, 92
 toestandsvergelijking, 75, 102
 vrije energie, 81
 niet-ideaal systeem in kanoniek ensemble, 66
 normeringsconditie, 9

 observabele, 9
 ontaard

- Bose-Einstein-gas, 128
- Fermi-Dirac-gas, 126

 ontaardingsgraad, 122
 ontsnappingsnelheid, 39
 operator, 9

- hermitische, 10
- idempotente, 11
- projectie-, 11

 oppervlakte-effect, 96, 106
 orthonormale basis, 10
 overeenstemmende toestanden, 85
 overgangstemperatuur, 130

 paarwisselwerking, 71
 partitiefunctie, 47

- configurationele, 73
- groot-kanonieke, 98, 117
- kanonieke, 64, 68, 115
- rotatie-, 54
- vibratie-, 54

 Pauli-verbod, 9
 piums, 40
 plaats-impuls-distributiefunctie, 23
 Planck-constante, 46
 Poisson-verdeling, 38
 potentiaal

- chemische, *zie* chemische potentiaal
- harde-bollen-, 71
- Kihara-, 72
- Lennard-Jones-, 71
- thermodynamische, *zie* thermodynamische potentiaal
- wisselwerkings-, 71

 potentiële energie, 7
 projectie-operator, 11
 puntdeeltje, 6

 quantumgas, ideaal, 118

 random walker, 35
 reëel gas, *zie* niet-ideaal gas
 relativistisch gas, 56
 roostergas, 89
 rotatie-partitiefunctie, 54
 russische roulette, 33

 Sackur-Tetrode-formule, 49, 66, 101, 124, 134
 samengesteld systeem, 29, 50, 57
 schaaltransformatie, 87
 snelheids-

- distributiefunctie, 28, 75
- verdeling, 27, 28, 37, 39, 75

 soortelijke warmte, 13, 70, 107
 spoor, 113
 standaardafwijking

- van deeltjesaantal, 38, 100, 108
- van energie, 37, 70, 84

 Stirling-formule, 20, 34
 susceptibiliteit, 56

 tellen van microtoestanden, 19, 33
 thermische uitzettingscoëfficiënt, 14
 thermodynamische potentiaal, 3

- van ideaal gas, 50

 thermostaat, 62
 toestand

- gemengde, 113
- zuivere, 113

 toestands-

- grootheid, 3
- vector, 10
- vergelijking, 75, 86, 102

 translatie-quantumgetallen, 133
 twee-atomig molecuul, 8, 15, 48, 53
 tweede

- hoofdwet, 3
- viriaalcoëfficiënt, 76, 81, 91, 105

 uitsluitingsprincipe, 9

uitzettingscoëfficiënt, 14

van-der-Waals-gas, 83, 91

variabelen

- extensieve, 4
- intensieve, 4

variatie der constante, 45, 53

verwachtingswaarde, 10

vibratie-partitiefunctie, 54

viriaal, 87

viriaal-

- coëfficiënt, 76, 81, 91, 102, 105, 125, 128, 135
- reeks, 76, 92, 102, 124, 128, 135

vrije energie, 4, 47

- in kanoniek ensemble, 65, 68, 73, 115
- minimale, 82
- van ideaal gas, 48, 66
- van niet-ideaal gas, 81

vrije enthalpie, 4

- van ideaal gas, 50

wand-effect, 80

warmte, soortelijke, 13, 70, 107

warmtebad, 62

wisselwerkingspotentiaal, 71

zuivere toestand, 113