Tentamen **Voorgezette Statistische Fysica**, 31 januari 2013, 14.00h-17.00h, bestaande uit 17 onderdelen verdeeld over 3 opgaven. De maximum score is 17*5=85 punten –de overige 15 punten hebt u kunnen verdienen voor uw inleveropgaven. Werk netjes s.v.p., onleesbaar werk wordt **niet** nagekeken. Dit is een gesloten-boek tentamen. Aantekeningen en electronische hulpmiddelen zijn niet toegestaan.

Opgave 1 —begin s.v.p. op een nieuw vel met daarop uw naam.
De kanonieke partitiesom van een klassiek thermodynamisch systeem van N identieke bol-symmetrische deeltjes (met massa m) in een volume V op temperatuur T wordt geschreven als $Z(N,V,T) = 1/(N!h^{3N}) \int d\Gamma \exp(-\beta H(\Gamma))$, waarin de Hamiltoniaan geschreven wordt als $H(\Gamma) = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{p}_i^2/2m + \sum_{i<j}^{N} \phi(r_{ij})$, met $\mathbf{p}_i$ de impuls van deeltje i, met $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ de afstand tussen de deeltje i en j, en met de paar potentiaal $\phi(r)$. De differentiaal voor de Helmholtz vrije energie luidt $dF = -SdT - pdV + \mu dN$, en de groot-kanonieke partitiesom luidt $\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\beta\mu N) Z(N,V,T)$, met μ de chemische potentiaal, p de druk, en S de entropie.

(a) Laat zien dat de grand potential voor een ideaal gas geschreven kan worden als $\Omega(\mu, V, T) = -k_B T \exp(\beta\mu) V/\Lambda^3$, en geef een uitdrukking voor de thermische golflengte Λ en voor het gemiddeld aantal deeltjes $N(\mu, V, T)$.

(b) Laat zien dat de gemiddelde potentiële energie bij vaste N, V en T, geschreven kan worden als $U_{\text{pot}} = (1/2) \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$, en vereenvoudig deze uitdrukking voor U_{pot} voor een homogene en isotrope vloeistof met een radiële dsitributie functie $g(r)$.

(c) U weet dat de druk van een vloeistof op dichtheid ρ gegeven wordt door $p = \rho k_B T - (1/6)\rho^2 \int d\mathbf{r} r g(r) \phi'(r)$, waar $r = |\mathbf{r}|$ en waar het accent een radiële afgeleide aanduidt. Gebruik nu de lage-dichtheids limiet $g(r) = \exp[-\beta\phi(r)]$ om te laten zien dat dan $p = k_B T(\rho + B_2(T)\rho^2)$, waarbij $B_2(T) = (1/2) \int d\mathbf{r} [1 - \exp(-\beta\phi(r))]$.

(d) Bereken $B_2(T)$ voor de "square-well" paar potentiaal $\phi(r)$ met hard-core diameter σ en een potentiaal ter diepte $-\epsilon$ voor $\sigma < r < 2\sigma$.

(e) Bij hoge dichtheden kan $g(r) = 1 + h(r)$ gehaald worden uit de Ornstein-Zernike (OZ) vergelijking $h(r) = c(r) + \rho \int d\mathbf{r}' c(r') h(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$, met $c(r)$ de directe correlatie functie. Laat hieruit zien dat $\hat{h}(q) = \hat{c}(q) (1 - \rho\hat{c}(q))^{-1}$, met $\hat{f}(q)$ de Fourier getransformeerde van een willekeurige functie $f(r)$.

(f) Schets $g(r)$ voor harde bollen met diameter σ en pakking fractie η voor (i) $\eta = 0.001$ en (ii) $\eta = 0.49$. Geef duidelijk aan welk plaatje bij welke η hoort, en geef de schaal aan op de assen.

Opgave 2 —begin s.v.p. op een nieuw vel met daarop uw naam. Beantwoord deze vraag bij voorkeur (maar niet persé) in het Engels i.v.m. nakijken, dank!

We beschouwen een vlakke homogeen geladen electrode op een gegeven potentiaal ψ_0 in het vlak $z = 0$. In de halfruimte $z > 0$ bevindt zich een electrolytische oplossing met positieve en negatieve ionen met lading $+e$ en $-e$, respectievelijk, met e de proton lading. Het electroliet heeft een relatieve dielectrische constante ϵ en temperatuur T, en dus een Bjerrum lengte $\lambda_B = e^2/\epsilon k_B T$ (in Gaussiche eenheden). De electrische potentiaal $\psi(z)$ voldoet voor $z > 0$ aan de Poisson vergelijking $\beta e \psi''(z) = -4\pi\lambda_B(\rho_+(z) - \rho_-(z))$, met cation en anion dichtheden $\rho_+(z)$ en $\rho_-(z)$, respectievelijk. Een accent staat hier voor een afgeleide naar z. Ver van de electrode, dus voor $z \to \infty$, is de potentiaal gelijk aan nul en zijn de ion-dichtheden allebei gelijk aan een gegeven concentratie ρ_s.

(a) Geef voor $z > 0$ een Boltzmann-achtige uitdrukking voor $\rho_+(z)$ en $\rho_-(z)$, en leid vervolgens de Poisson-Boltzmann (PB) vergelijking $\phi''(z) = \kappa^2 \sinh \phi(z)$ af voor een geschikt gekozen dimensieloze potentiaal $\phi(z)$. Geef zowel de definitie van $\phi(z)$ als de uitdrukking voor κ.

(b) Geef randvoorwaarden voor $\phi(z)$ op $z = 0$ en $z \to \infty$.

(c) Lineariseer de PB vergelijking en los deze op onder de randvoorwaarden van (b).

(d) Gebruik globale neutraliteit om de ladingsdichtheid σ op de electrode (binnen de gelineariseerde PB theorie) uit te drukken als $\sigma = C\psi(0)$, en geef een expliciete uitdrukking voor de capaciteit (per eenheid oppervlak) C .

(e) Als het electroliet een waterige zoutoplossing is bij kamertemperatuur, hoe groot is dan λ_B? Schets tevens voor $\psi_0 = 10$mV de ion concentraties $\rho_+(z)$ en $\rho_-(z)$ voor (i) $\rho_s = 10^{-5}$M in plaatje 1 en (ii) $\rho_s = 10^{-1}$M in plaatje 2. Uiteraard denkt u hierbij aan eenheden op de assen.

(f) We beschouwen nu twee van dit soort vlakke electrodes op afstand H van elkaar, in het vlak $z = -H/2$ en $z = +H/2$. We richten ons op het electroliet tussen deze twee electroden, dus op $-H/2 < z < H/2$. Los $\phi(z)$ op uit de gelineariseerde PB vergelijking voor het geval dat het (dimensieloze) potentiaalverschil gelijk is aan $\Delta\phi$, dus voor $\phi(-H/2) = +\frac{1}{2}\Delta\phi$ en $\phi(H/2) = -\frac{1}{2}\Delta\phi$.

Opgave 3 —begin s.v.p. op een nieuw vel met daarop uw naam.

We beschouwen een suspensie van volume V op kamertemperatuur T, bestaande uit N colloïdale cylindervormige "dunne" schijfjes met diameter D en dikte L (denk aan een CD, dus $D \gg L$). Elk schijfje heeft dus een volume $v_0 = (\pi/4)D^2L$. De interactie tussen twee schijfjes is hard, dus overlap is niet toegestaan. Het blijkt dat het hoek-afhankelijke uigesloten volume tussen twee schijfjes gegeven wordt door $E(\gamma) = 2D^3|\sin\gamma| + 8v_0$, waar $\gamma \in [0, \pi]$ de hoek is tussen de hoofdassen van de twee schijfjes.

(a) Bereken de tweede viriaal coefficient van dit systeem in de isotrope fase, en geef de osmotische druk van de isotrope suspensie als functie van de dichtheid $\rho = N/V$ (binnen de tweede viriaal benadering).

(b) Dit systeem vertoont, bij voldoende hoge ρ, een overgang naar een vloeibaar kristallijne toestand. Hoe heet deze toestand, en welke symmetrieën heeft deze toestand? Schets een "snapshot" van 10-20 schijfjes in deze toestand (waarbij u een schijfje kunt representeren als een streepje langs de hoofdas).

(c) Geef een afschatting (met motivatie) van de pakking fractie η^* waarboven de overgang naar de vloeibaar kristallijne fase plaats vindt voor het geval dat $D/L = 1000$.

(d) Als de vrije energie in de isotrope en vloeibaar-kristallijne fase geschreven wordt als $F_{\mathrm{iso}}(N, V, T)$ en $F_{\mathrm{lc}}(N, V, T)$, respectivelijk, wat zijn dan de condities voor de dichtheden ρ_{iso} en ρ_{lc} om bij temperatuur T fase coexistentie te vertonen?

Aan de suspensie van harde schijfjes worden nu polymeren toegevoegd. Het betreft een goed oplosmiddel voor de polymeren, zodat de polymeer-polymeer interactie als ideaal verondersteld kan worden. Een polymeer kan echter niet overlappen met een schijfje.

(e) Wat verwacht u voor de effectieve interactie tussen de schijfjes door toedoen van de polymeren? Zal η^* uit onderdeel (c) hierdoor toe- of afnemen. Motiveer uw antwoord bondig.

— EINDE —