

**Uitwerking entamen Statistische en Thermische Fysica II**  
**Donderdag 21 december 2006**

OPGAVE 1: Paramagnetisch N-deeltjes systeem

a) We gebruiken het kanonieke ensemble. Immers, de temperatuur wordt hier vastgehouden. De partitiefunctie is een eenvoudige som over 2 toestanden:

$$Z = e^{-\beta e_0} + e^{+\beta e_0}.$$

b)  $P(\sigma = 1) = \frac{e^{+\beta e_0}}{e^{+\beta e_0} + e^{-\beta e_0}} = \frac{1}{1 + e^{-2\beta e_0}}$  en  $P(\sigma = -1) = \frac{e^{-\beta e_0}}{e^{+\beta e_0} + e^{-\beta e_0}} = \frac{1}{1 + e^{+2\beta e_0}}$ . Daarmee is

$$\text{de gemiddelde magnetisatie} \quad m [P(\sigma = 1) - P(\sigma = -1)] = m \frac{1 - e^{-2\beta e_0}}{1 + e^{-2\beta e_0}} = m \tanh(\beta e_0).$$

c)  $E_n = n \cdot (-e_0) + (N - n) \cdot e_0 = (N - 2n) \cdot e_0$ . Het aantal configuraties met  $n$  spin-up

atomen van de  $N$  atomen bedraagt  $\binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}$ . Dus de bijbehorende

entropie bedraagt

$$\begin{aligned} S &= \ln \left[ \frac{N!}{n!(N-n)!} \right] \approx N \ln N - N - [(n \ln n - n) + (N-n) \ln(N-n) - (N-n)] \\ &= N \ln N - N - [(n \ln n - n) + (N-n) \ln(N-n) - (N-n)] \\ &= N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln(N-n) \end{aligned}$$

Dit laatste kan nog compacter geschreven worden in termen van de fracties  $x = n/N$  en  $1-x = (N-n)/N$  van spin-up en spin-down atomen.

$S = -N [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$ ; hierbij krijgen we heel duidelijk te zien dat  $S$  een extensieve grootheid is en dat de entropie per deeltje voor een 1-atoom systeem identiek is aan die voor een  $N$ -atoom systeem.

d)  $Z = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} e^{-\beta(N-2n)e_0}$

e) De Helmholtz vrije energie bedraagt:

$$F = E - kTS = (N - 2n)e_0 - kT [N \ln N - n \ln n - (N - n) \ln(N - n)].$$

We nemen de afgeleide naar  $n$  en zoeken het nulpunt:

$$\frac{\partial F}{\partial n} = -2e_0 + kT [\ln n + 1 - \ln(N - n) - 1] = 0$$

$$\Rightarrow \ln \frac{n}{N - n} = 2\beta e_0 \Rightarrow \frac{n}{N - n} = e^{2\beta e_0} \Rightarrow n = \frac{N}{1 + e^{-2\beta e_0}}$$

De bijbehorende gemiddelde magnetisatie per atoom bedraagt

$$\frac{nm - (N - n)m}{N} = m \left( 2 \frac{n}{N} - 1 \right) = m \frac{1 - e^{-2\beta e_0}}{1 + e^{-2\beta e_0}} = m \tanh(\beta e_0).$$

f) Het resultaat bij e) is identiek aan dat bij b). Dit is logisch omdat er geen wisselwerking, dus geen communicatie plaatsvindt tussen de spins van de atomen in het systeem. Daarom is de gemiddelde magnetisatie van het  $N$ -deeltjes systeem domweg  $N$  keer dat van een individueel deeltje.

### OPGAVE 2: Omrekenen

a) Constant is hier de energie  $E$ . Dus de gevraagde afgeleide is:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_E &= -S + V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_E = -S - V\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \bigg/ \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T \\ &= -S - V\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] \bigg/ \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right] \\ &= -S - V\left[C_p - pV\beta_p\right] \bigg/ \left[-TV\beta_p + pV\kappa_T\right] \\ &= -S + \frac{C_p - pV\beta_p}{T\beta_p - p\kappa_T}\end{aligned}$$

b) in 'Bridgeman-taal' schrijven we de afgeleide zoals hieronder en zoeken we teller en noemer afzonderlijk op:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_E &= \frac{(\partial G)_E}{(\partial T)_E} = \frac{pV^2\beta_p + TSV\beta_p - VC_p - pSV\kappa_T}{-(TV\beta_p - pV\kappa_T)} \\ &= \frac{pV\beta_p - C_p}{p\kappa_T - T\beta_p} - S\end{aligned}$$

Dit resultaat is inderdaad equivalent met het antwoord bij a).

### OPGAVE 3: Analyze this

a) Dit is een eenvoudig, een-dimensionaal diffusieproces, waarvoor we een Gauss-functie verwachten:

$$c(x, t) = \frac{A}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}. \text{ Hierbij is } A \text{ de hoeveelheid oorspronkelijk aangebracht materiaal, } D \text{ de diffusiecoëfficiënt en } t = 3600 \text{ s de hoeveelheid verstreken tijd.}$$

b) We meten hier de diffusiecoëfficiënt van een ensemble van diffunderende atomen; deze noemen we de chemische diffusiecoëfficiënt,  $D$ .

c) De halve breedte op halve hoogte van bovenstaand Gauss-profiel vinden we uit

$$c(x_{half}, t) = \frac{1}{2} c(0, t), \text{ ofwel} \\ e^{-x_{half}^2/4Dt} = 1/2 \Rightarrow x_{half} = \sqrt{4Dt \ln(2)}.$$

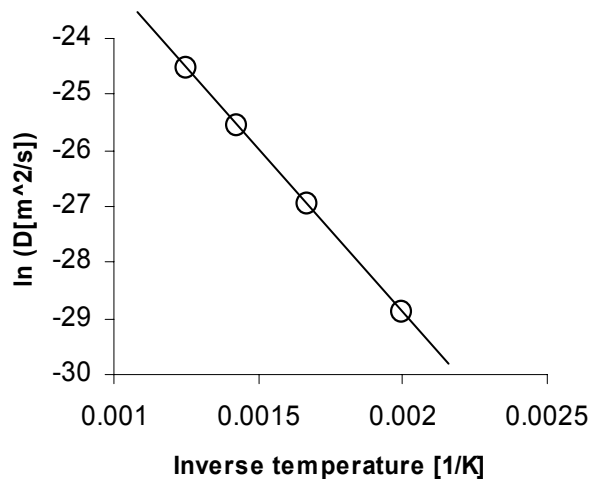
d) We gebruiken allereerst het resultaat van c), waaruit we aflezen dat

$$D = \frac{x_{half}^2}{4t \ln 2}.$$

Verder nemen we aan dat de diffusiecoëfficiënt afhangt van de temperatuur volgens  $D(T) = D_0 e^{-E_{act}/k_B T}$ , waarbij  $E_{act}$  de activeringsenergie is. Dat betekent dat de logaritme van de uit de profielmetingen bepaalde diffusiecoëfficiënt lineair moet afnemen met de inverse temperatuur, met afgeleide  $-E_{act}$  (Arrhenius-curve). De grafiek (zie volgende pg.) bevestigt deze verwachting. De helling bedraagt  $-5800 \text{ K}$ . Dus de activeringsenergie is  $5800 \text{ K} = 0.50 \text{ eV} = 8.0 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ .

e) Als de diffusie plaatsvindt in de vorm van ongecorrleerde elementaire sprongen over roosterafstanden, dan geldt in 1 dimensie  $D_0 = \frac{1}{2} a^2 \nu$ , waarbij  $\nu$  de probeerfrequentie is. We vinden  $D_0$  opnieuw uit de grafiek. Nu moeten we niet kijken naar de helling, maar naar de as-afsnede. In de limiet van  $1/T$  naar nul

(oneindig hoge temperatuur) is  $e^{-E_{act}/k_B T}$  gelijk aan 1 en is  $D = D_0$ . Dus we moeten de rechte lijn door de vier meetpunten extrapoleren naar  $1/T = 0$ . We vinden dan dat  $\ln D_0 \approx -23.0 + 0.001 \times 5800 = -17.2$ , ofwel  $D_0 \approx 3.4 \cdot 10^8 \text{ m}^2/\text{s}$ . Met de eerdere uitdrukking voor  $D_0$  en de gegeven roosterconstante  $a$  vinden we voor de probeerfrequentie  $\nu \approx 1 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$ . Kleine onnauwkeurigheden in de helling leiden tot grote fouten in de waarde van  $D_0$ , die we daarom hier met niet meer dan 1 significante decimaal aangeven.



#### OPGAVE 4: *De relaties van Maxwell*

We gebruiken de differentiaaluitdrukking  $dG = -SdT + Vdp$  als uitgangspunt. De afgeleide van  $G$  naar  $T$  bij constante  $p$  bedraagt

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \text{ en de afgeleide van } G \text{ naar } p \text{ bij constante } T \text{ bedraagt}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V. \text{ Uiteraard maakt de volgorde van differentiëren niet uit, zodat}$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \equiv \left(\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p\right)_T = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \equiv \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T\right)_p. \text{ Invullen van het resultaat van de eerste}$$

differentiaties,  $-S$  en  $V$ , leidt direct tot de gevraagde Maxwell-relatie

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

**Fijne kerstdagen en een voorspoedig 2007!**