

Tentamen Statistische en Thermische Fysica II
Donderdag 21 december 2006
Duur: 3 uur

Vermeld op elk blad duidelijk je **naam, studierichting**, en evt. **collegekaartnummer!** (TIP: lees eerst alle vragen rustig door, begin met de vraag die je het makkelijkst vindt, besteed niet teveel tijd aan één vraag)

Uitslag: over ca. 3 weken bij studentenadministratie en op de STF2-webpagina. Als je bezwaar hebt tegen vermelding van je uitslag op de webpagina, geef dit dan duidelijk aan op het eerste blad.

OPGAVE 1: Paramagnetisch N -deeltjes systeem

Beschouw één afzonderlijk paramagnetisch atoom bij een constante temperatuur T . Het atoom kan twee spintoestanden aannemen, $\sigma = +1$ en $\sigma = -1$, ten opzichte van een extern aangelegd magneetveld, met als bijbehorende energieën $e = \pm e_0 = \pm mB$, waarbij B de sterkte is van het magneetveld en m het magnetisch moment van het atoom.

- Welk ensemble gebruik je om dit systeem te beschrijven? Waarom? Wat is de partitiesom?
- Met welke waarschijnlijkheid vind je het atoom in spintoestand $\sigma = +1$ en met welke waarschijnlijkheid in $\sigma = -1$? Wat is de gemiddelde magnetisatie van het atoom?

We breiden het systeem nu uit naar N paramagnetische atomen.

- Hoe hoog is de energie van een configuratie waarbij voor n van de N atomen $\sigma = +1$ en voor de resterende $N - n$ atomen $\sigma = -1$? Hoe hoog is de entropie die met de verzameling toestanden met deze energie geassocieerd is?
- Schrijf de partitiesom voor het N -atomen ensemble bij constante temperatuur als een som van $N+1$ termen, voor elk mogelijk aantal up-spins één term.
- Hoe hoog is de Helmholtz vrije energie van het systeem van N atomen met energie $(N - 2n) \cdot e_0$? Voor welke n is deze minimaal? Met welke gemiddelde magnetisatie per atoom komt dit overeen?
- Vergelijk de antwoorden bij b) en e) en beredeneer waarom je dit resultaat verwacht.

OPGAVE 2: Omrekenen

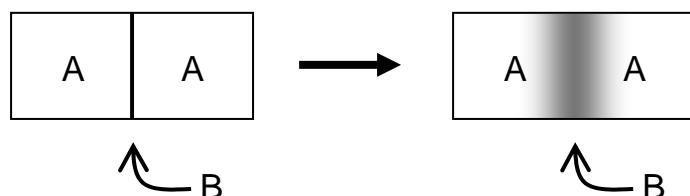
Van een substantie kunnen we de volgende grootheden in tabellenboeken opzoeken als functie van druk en temperatuur:

(i) de molaire warmtecapaciteit bij constante druk, (ii) de thermische expansiecoëfficiënt, (iii) de isotherme compressibiliteit, (iv) de molaire entropie en (v) het molaire volume.

- We beschouwen een proces binnen een volledig van de buitenwereld geïsoleerd systeem (geen uitwisseling van warmte of mechanische arbeid). Bereken het tempo waarmee de Gibbs vrije energie verandert, als door een intern proces de temperatuur verandert.
- Construeer het antwoord op a) ook met behulp van de bijgevoegde Bridgeman tabel en vergelijk het resultaat met dat bij a).

OPGAVE 3: Analyze this

In deze opgave analyseren we meetgegevens van een hypothetisch diffusie-experiment. In dit experiment hebben we een aantal plaatjes van materiaal A, met de roosterconstante $a = 0.25 \text{ nm}$, aan één kant over het gehele oppervlak verontreinigd met een lage, maar goed meetbare concentratie van $1.2 \cdot 10^{13} \text{ atomen/cm}^2$ van een andere atoomsoort B. We maken van paren van deze plaatjes ‘sandwiches’, zoals in de linkerfiguur is aangegeven, waarin de A-helften volledig contact met elkaar maken.



Deze sandwiches worden 1 uur lang verhit, elk op een andere temperatuur, waarna ze weer snel worden afgekoeld naar kamertemperatuur. Bij de gebruikte temperaturen diffunderen de B-atomen door het A-rooster. Neem aan dat de diffusie bij kamertemperatuur kan worden verwaarloosd. Bij kamertemperatuur wordt vervolgens de concentratie van B-atomen gemeten als functie van de diepte in elk van de afzonderlijke A-plaatjes (rechterfiguur) .

- a) Welke functie beschrijft het gemeten diepteprofiel bij elke temperatuur?

We meten nu de breedte van dit profiel (halve breedte op halve hoogte) als functie van de temperatuur van het experiment en vinden het volgende resultaat:

Temperatuur (K)	Profielbreedte (μm)
500	53
600	140
700	280
800	470

- b) Welke diffusiecoëfficiënt wordt hier gemeten?
 c) Hoe hangt de breedte van het profiel af van de diffusiecoëfficiënt van B in A?
 d) Gebruik de meetgegevens in de tabel om de activeringsenergie van het diffusieproces te bepalen. Let goed op de eenheden!
 e) Als we aannemen dat de diffusie plaatsvindt in de vorm van ongecorreleerde elementaire sprongen over roosterafstanden, hoe hoog is dan de probeerfrequentie waarmee B-atomen proberen te bewegen?

OPGAVE 4: De relaties van Maxwell

In de definitie van de volume expansiecoefficient (zie laatste blz.) zien we impliciet een van de vier Maxwell-relaties: $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$. Gebruik de Gibbs vrije energie om deze relatie af te leiden.

Table S6.2 The Bridgeman transformation table*

$(\partial T)_p$	$-(\partial p)_T$	\rightarrow	1
$(\partial V)_p$	$-(\partial p)_V$	\rightarrow	$V\beta$
$(\partial S)_p$	$-(\partial p)_S$	\rightarrow	C/T
$(\partial E)_p$	$-(\partial p)_E$	\rightarrow	$C - pV\beta$
$(\partial H)_p$	$-(\partial p)_H$	\rightarrow	C
$(\partial G)_p$	$-(\partial p)_G$	\rightarrow	$-S$
$(\partial F)_p$	$-(\partial p)_F$	\rightarrow	$-S - pV\beta$
$(\partial V)_T$	$-(\partial T)_V$	\rightarrow	$V\kappa$
$(\partial S)_T$	$-(\partial T)_S$	\rightarrow	$V\beta$
$(\partial E)_T$	$-(\partial T)_E$	\rightarrow	$TV\beta - pV\kappa$
$(\partial H)_T$	$-(\partial T)_H$	\rightarrow	$TV\beta - V$
$(\partial G)_T$	$-(\partial T)_G$	\rightarrow	$-V$
$(\partial F)_T$	$-(\partial T)_F$	\rightarrow	$-pV\kappa$
$(\partial S)_V$	$-(\partial V)_S$	\rightarrow	$V^2\beta^2 - VC\kappa/T$
$(\partial E)_V$	$-(\partial V)_E$	\rightarrow	$TV^2\beta^2 - VC\kappa$
$(\partial H)_V$	$-(\partial V)_H$	\rightarrow	$TV^2\beta^2 - VC\kappa - V^2\beta$
$(\partial G)_V$	$-(\partial V)_G$	\rightarrow	$SV\kappa - V^2\beta$
$(\partial F)_V$	$-(\partial V)_F$	\rightarrow	$SV\kappa$
$(\partial E)_S$	$-(\partial S)_E$	\rightarrow	$pV^2\beta^2 - pVC\kappa/T$
$(\partial H)_S$	$-(\partial S)_H$	\rightarrow	$-VC/T$
$(\partial G)_S$	$-(\partial S)_G$	\rightarrow	$SV\beta - VC/T$
$(\partial F)_S$	$-(\partial S)_F$	\rightarrow	$pV^2\beta^2 + SV\beta - pVC\kappa/T$
$(\partial H)_E$	$-(\partial E)_H$	\rightarrow	$pV^2\beta + pVC\kappa - VC - pTV^2\beta^2$
$(\partial G)_E$	$-(\partial E)_G$	\rightarrow	$pV^2\beta + TSV\beta - VC - pSV\kappa$
$(\partial F)_E$	$-(\partial E)_F$	\rightarrow	$pTV^2\beta^2 - pVC\kappa$
$(\partial G)_H$	$-(\partial H)_G$	\rightarrow	$TSV\beta - VC - VS$
$(\partial F)_H$	$-(\partial H)_F$	\rightarrow	$(TV\beta - V)(S + pV\beta) - pV\kappa$
$(\partial F)_G$	$-(\partial G)_F$	\rightarrow	$pSV\kappa - SV - pV^2\beta$

*In this table $C \equiv C_p$, $\beta \equiv \beta_p$, and $\kappa \equiv \kappa_T$.

HULPMIDDELEN BIJ HET OMSCHRIJVEN VAN THERMODYNAMISCHE AFGELEIDEN

• *Differentialen:*

$$dE = TdS - pdV$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

• *Definities:*

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, \quad \beta_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

• *Trucs met part. afgeleiden:*

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = 1 / \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x / \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial w} \right)_z / \left(\frac{\partial y}{\partial w} \right)_z$$

$$\left(\frac{\partial w(x, y)}{\partial x} \right)_z = \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)_y + \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z$$

gebruik $\mu = G$ (per mol)

Alles ($p, T, S, V, E, F, H, G, \mu$) omschrijven naar $p, T, S, V, C_p, \beta_p, \kappa_T$

met afgeleiden van het type:

$$\left(\frac{\partial (S \text{ of } V)}{\partial (p \text{ of } T)} \right)_{(T \text{ of } p)}$$