UNIVERSITÄT KONSTANZ
Fachbereich Physik
Prof. Dr. Matthias Fuchs
Raum P 907, Tel. (07531)88-4678
E-mail: matthias.fuchs@uni-konstanz.de

Übungen zur Statistischen Mechanik
Wintersemester 2005/06

Übungsblatt 8, Ausgabe 13.12.2005, abzugeben bis 19.12.2005
Besprechung in der Zentralübung am 19.12.2005.

Präsenzaufgaben

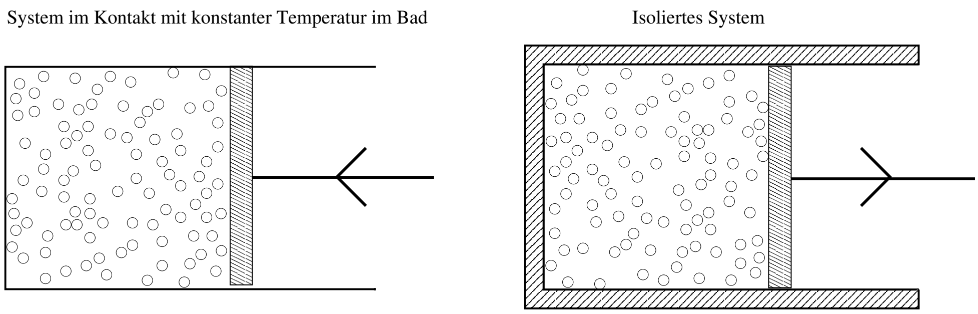
44. **Freie Energie**

a) Betrachten Sie ein ideales Gas im kanonisches Ensemble. Das System wird im thermischen Kontakt mit einem Wärmebad komprimiert. Nutzen Sie die entsprechende Zustandsgleichung, um einen Ausdruck für die Arbeit der Kompression zu finden.

Vergegenwärtigen Sie sich dabei, dass der Energieaufwand $\Delta W = \int P(V)dV$ ist. Warum ist in diesem Fall $\Delta E = 0$? Finden Sie so einen einfachen Ausdruck für ΔW.

b) In einem weiteren Schritt isolieren Sie das komprimierte System, so dass wir es nun mit einem mikrokanonischen Ensemble zu tun haben. Lassen Sie das Gas expandieren bis das System im Gleichgewicht ist (d. h. der Kolben den Umgebungsdruck ausübt).

Was läßt sich zum Vergleich der beiden Prozesse sagen? Finden Sie in diesem System einen allgemeinen Ausdruck für ΔW.

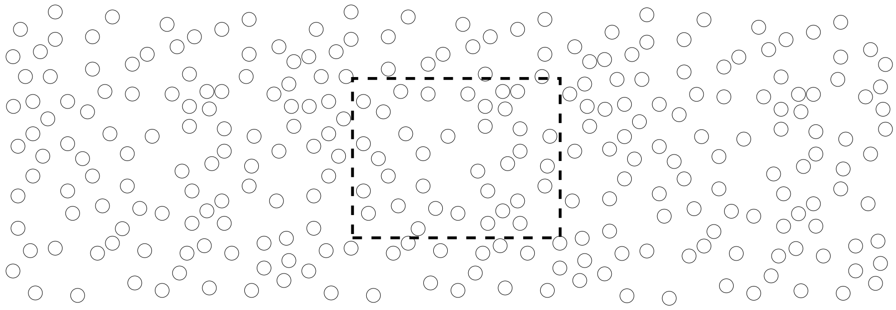


c) Leiten Sie aus $F = E - TS$ die Formel $\partial F/\partial V = -P$ ab und überprüfen Sie das Ergebnis, indem Sie $F = -kT\ln(Z)$ verwenden. Beachten Sie dabei, dass das Ergebnis tatsächlich $\partial F/\partial V = -\langle P\rangle$ lautet.

45. **Das chemische Potential**
Stellen Sie sich ein System bei gegebener Temperatur vor, das obendrein auch Teilchen austauschen kann. Das eröffnet eine neue Möglichkeit, die Energie E im System zu ändern.

a) Überlegen Sie sich als ersten Schritt wie dE jetzt aussehen muss. Welche Konsequenz hat das für dF (wobei F die Helmoltz Freie Energie ist?

Nutzen Sie die Aussage, dass die Entropie S im Gleichgewicht maximal sein muss, um mit Hilfe der Lagrangeparameter einen Ausdruck für die Zustandssumme niederzuschreiben.



b) In einem nicht ganz idealen Gas spielen die Wechselwirkungen eine nicht zu übersehende Rolle. Betrachten Sie den Ausdruck $Z = \int d\Gamma e^{-\beta H}$ und überzeugen Sie sich von der Richtigkeit der folgenden Umformung:

$$Z = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int d\mathbf{r}^N e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)},$$

wobei $U(\mathbf{r}^N)$ die potentielle Energie ist. Nutzen Sie die Überlegungen aus 44 c) um daraus die explizite Form von $\mu = \mu_{ideal} + \mu_{ww}$ herzuleiten. Konzentrieren Sie sich nun auf μ_{ww} und zeigen Sie folgende Gleichung:

$$\mu_{ww} = -kT \ln \left[\int d\mathbf{r}_{N+1} \langle e^{-\beta \Delta U} \rangle_N \right].$$

Dabei haben wir die Energiedifferenz folgendermaßen definiert:

$$\Delta U \equiv U\left(\mathbf{r}^{N+1}\right) - U\left(\mathbf{r}^N\right).$$

schriftlich

46. **Mischungsentropie**
Betrachten Sie zwei ideale monoatomare Gase (z.B. Argon und Krypton) in einem Behälter mit Volumen V. Durch eine bewegliche und wärmeleitende Wand sei der Behälter in zwei Teilvolumina V_1 und V_2 unterteilt, in denen sich N_1 Teilchen des einen Gases (in V_1) und N_2 des anderen in V_2 befinden. In Aufgabe 38 haben Sie gezeigt, dass sich im Gleichgewicht die Temperatur und der Druck in den Teilvolumina angleichen.

a) Bestimmen Sie die Entropie des Gesamtsystems S_{mit} als Funktion von N_1, N_2, V_1 und V_2.

b) Berechnen Sie auch für den Fall, dass die Trennwand entfernt wird, die Entropie S_{ohne} und zeigen Sie, dass der Unterschied der Entropien gegeben ist durch

$$\Delta S = S_{\text{mit}} - S_{\text{ohne}} = -\frac{Nk_B}{V}(x \ln(x) + (1-x)\ln(1-x)),$$

mit $x = N_1/N$ und $N = N_1 + N_2$. ΔS wird auch als Mischungsentropie bezeichnet.

c) Nehmen Sie nun an, dass die Gase identisch sind. Die bisherigen Ergebnisse lassen vermuten, dass auch für diesen Fall sich die Mischungsentropie von Null unterscheidet (z.B. für $x = 1/2$, $\Delta S = Nk_B \ln(2)/V$). Diskutieren Sie dieses Paradoxon und die Beziehung zwischen der Entropie und der einem Beobachter zugängliche Information.

47. **Massenwirkungsgesetz**
Betrachten Sie eine chemische Reaktion

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD,$$

wobei Großbuchstaben die chemische Verbindung und Kleinbuchstaben die relative Anzahl an Teilchen bezeichnen (stöchiometrische Koeffizienten). Diese Gleichung kann auch folgenderweise angegeben werden

$$\sum_{i=1}^{4} \nu_i X_i = 0$$

mit $\nu_1 = c, \nu_2 = d, \nu_3 = -a, \nu_4 = -b, X_1 = C, X_2 = D, X_3 = A$ und $X_4 = B$.

a) Zeigen Sie folgende Beziehung für eine Gleichgewichtsreaktion,

$$\sum_{i=1}^{r} \nu_i \mu_i = 0,$$

mit μ_i dem chemischen Potential der Verbindung i. Betrachten Sie dazu die Änderung der Energie in erster Ordnung durch Variation der Anzahl der unterschiedlichen Verbindungen.

b) Durch Definition von $\gamma_i = \exp(\beta\mu_i)/\rho_i$, mit $\rho_i = N_i/V$, können Sie das *Massenwirkungsgesetz* zeigen

$$K \equiv \prod_{i=1}^{r} (\rho_i)^{\nu_i} = \prod_{i=1}^{r} (\gamma_i^{-1})^{\nu_i}.$$

K wird auch als Gleichgewichtskonstante bezeichnet.

c) Zeigen Sie unter der Annahme, dass sich alle chemischen Verbindungen wie ideale Gase verhalten und der Definition des chemischen Potentials $\beta\mu_i = (\partial\beta F/\partial N_i)_{T,V,N_{j\neq i}}$ (mit F der Helmholtz Freien Energie) folgende Beziehung

$$K = \prod_{i=1}^{r} (\lambda_i^{-3})^{\nu_i}$$

48. **Fluktuationen**

In dieser Aufgabe sollen Energieflukutationen mit den verschiedenen Ensembles beschrieben werden.

a) Zeigen Sie, dass die Energiefluktuationen im kanonischen (N, V, T) Ensemble gegeben sind durch:

$$(\Delta E)^2 \equiv \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = k_B T^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}.$$

b) Im großkanonischen (μ, V, T) Ensemble sind die Fluktuationen der Energie und Teilchenzahl gegeben durch:

$$(\Delta E)^2 \equiv \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = k_B T^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} + \mu k_B T \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \mu}$$

$$(\Delta N)^2 \equiv \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = k_B T \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}$$

c) Mit Hilfe der Maxwellbeziehungen können Sie folgende Gleichung zeigen:

$$(\Delta E)^2_{\mathrm{gk}} - (\Delta E)^2_{\mathrm{k}} = (\Delta N)^2_{\mathrm{gk}} \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)^2_{T,\mathrm{k}}.$$

Interpretieren Sie das Ergebnis physikalisch.