



**Übungen zur Statistischen Mechanik
Wintersemester 2007/08**

Übungsblatt 8, Ausgabe 11.12.2007, abzugeben bis 17.12.2007

Präsenzaufgaben

41. Klassisches ideales Gas im großkanonischen Ensemble

Gegeben sei ein System von wechselwirkungsfreien, identischen Punktteilchen in einem Volumen V mit chemischem Potential μ bei der Temperatur T .

- Stellen Sie zunächst den Zusammenhang zwischen der *großkanonischen Zustandssumme* $\Xi(T, V, \mu)$ und der kanonischen Zustandssumme $Z(T, V, N)$ eines N -Teilchen-Systems her und führen Sie hierbei die *Fugazität* $\varphi = e^{\beta\mu}$ ein.
- Berechnen Sie mit den Ergebnissen aus a) und Aufgabe 19 (klassisches ideales Gas im kanonischen Ensemble) nun explizit $Z(T, V, \mu)$.
- Führen Sie das *großkanonische Potential* $\Omega = -k_B T \ln \Xi$ ein und bestimmen Sie darüber den Druck $p(T, \langle \rho \rangle)$, wobei $\langle \rho \rangle = \frac{\langle N \rangle}{V}$ die mittlere Teilchendichte ist.
- Berechnen Sie mit Hilfe des großkanonischen Potentials die Standardabweichung für die Teilchenzahl des Systems.
- Berechnen Sie die Wahrscheinlichkeit W dafür, daß im System eine spontane Dichtefluktuaton auftritt, bei der die Dichte ρ um mehr als den millionsten Teil von der mittleren Dichte $\langle \rho \rangle$ abweicht, d.h. $\delta\rho/\langle \rho \rangle \geq 10^{-6}$.
Beginnen Sie, indem Sie eine Gaußverteilung für die Verteilung der Teilchenzahl N mit den bekannten Werten für Standardabweichung und Mittelwert im großkanonischen Ensemble annehmen. Bestimmen Sie W für $\langle N \rangle = 1000$ und $\langle N \rangle = 10^{15}$.

42. Der gezinkte Würfel

Am 26. Oktober 1881 beendete der Zahnarzt und passionierte Glücksspieler *John Henry "Doc Holliday"* in Tombstone/Arizona vorzeitig ein Würfelspiel mit einem Namenlosen. Ihm war aufgefallen, daß die 6 offensichtlich doppelt so häufig geworfen wurde wie die 1. Für die anderen Augenzahlen hatte er nichts Signifikantes beobachtet.

Berechnen Sie die Wahrscheinlichkeiten p_i für $i = 1, \dots, 6$ Augen mittels des von *Ludwig Boltzmann* in Wien/Österreich in etwa zur selben Zeit entwickelten Konzepts der maximalen Entropie.

Formulieren Sie zunächst aus Doc Hollidays Beobachtungen die Nebenbedingungen an die Wahrscheinlichkeiten und wenden Sie dann das Extremalprinzip der Entropie an.

schriftlich

43. Konkavität der Entropie, (4 Punkte)

Beweisen Sie die folgenden Eigenschaften der Entropie $S'(\rho) = -k_B \text{Sp}(\rho \ln \rho)$:

(a)

$$S'(\lambda \rho_1 + (1 - \lambda)\rho_2) \geq \lambda S'(\rho_1) + (1 - \lambda)S'(\rho_2),$$

wobei ρ_1 und ρ_2 zwei unterschiedliche statistische Operatoren ($\rho_1 \neq \rho_2$) sind und λ eine Zahl zwischen 0 und 1. Was bedeutet diese Ungleichung physikalisch ?

Hinweis: Benutzen Sie die in der Vorlesung gezeigte Ungleichung $\text{Sp}[\rho'(\ln \rho - \ln \rho')] \leq 0$ mit geeigneter Wahl von ρ' und ρ .

(b) Für ein System, das beliebig unterteilt sei in Subsysteme 1 und 2, gilt

$$S'(\rho) \leq S'(\rho_1) + S'(\rho_2),$$

wobei Gleichheit nur vorliegt, wenn die beiden Subsysteme unabhängig sind, $\rho = \rho_1 \rho_2$. Was bedeutet diese Ungleichung physikalisch ?

Hinweis: Beachten Sie, dass der reduzierte Dichteoperator eines Subsystems sich ergibt durch Integration/ Spurbildung des gesamten Dichteoperators über die Freiheitsgrade des anderen Subsystems; z.B. $\rho_1 = \text{Sp}_2 \rho$.

44. Das chemische Potential, (6 Punkte)

Stellen Sie sich ein klassisches System bei gegebener Temperatur vor, das zusätzlich auch Teilchen austauschen kann. Das eröffnet eine neue Möglichkeit, die Energie E im System zu ändern.

Wie lautet für dieses System der erste Hauptsatz der Thermodynamik $dE = ?$ Welche Konsequenz hat das für dF (wobei F die Helmholtz Freie Energie ist), wie kann man also das chemische Potential bestimmen?

In einem realen Gas spielen die Wechselwirkungen eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Bestimmen Sie die kanonische Zustandssumme $Z = \int d\Gamma e^{-\beta H}$ 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. Betrachten Sie den Ausdruck für das chemische Potential als Differenzenquotienten, wenn sich die Teilchenzahl N um 1 ändert. Sie erhalten zwei Beiträge $\mu = \mu_{ideal} + \mu_{ww}$. Wie lautet der Beitrag, der auch bei einem idealen Gas auftritt? Zeigen Sie, dass der Beitrag durch die Wechselwirkungen μ_{ww} folgende Gleichung erfüllt:

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

Wobei $\langle \dots \rangle_N$ den Mittelwert über die Ortsfreiheitsgrade bei N Teilchen sein soll, und die Energiedifferenz folgendermaßen definiert ist:

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

Welche anschauliche Bedeutung hat also μ_{ww} ?

45. **Adsorption (hier 7 Punkte, (Klausur 14))**

Die Adsorption eines Gases an einer Oberfläche soll in einem einfachen Modell im Rahmen der klassischen Physik verstanden werden.

- (a) Auf einem Substrat seien N_b Bindungsstellen verteilt, an welchen Atome gebunden werden können. An jeder Bindungsstelle kann entweder kein oder ein Atom gebunden werden, wobei die Bindung eines Atoms die Energie $E_b = -\epsilon$ freisetzt ($\epsilon > 0$). Der Abstand der Bindungsstellen sei so groß dass jede als unabhängig von den anderen betrachtet werden kann. Das System wird im thermischen Gleichgewicht bei einer Temperatur $T = 1/(k_B\beta)$ gehalten, und der thermodynamische Grenzfall sei erreicht.
- Berechnen Sie die großkanonische Zustandssumme der gebundenen Atome.
Hinweis: Betrachten Sie hierzu erst eine einzelne Bindungsstelle und verwenden Sie dann die Unabhängigkeit der einzelnen Stellen. (2 Punkte)
 - Weswegen ist die Berechnung der kanonischen Zustandssumme in diesem Fall wesentlich komplizierter? (1 Punkt)
 - Geben Sie die mittlere Anzahl gebundener Atome N_a und die mittlere Energie E_a des Systems an. (3 Punkte)
 - Bestimmen Sie die Fluktuationen in der Zahl der gebundenen Atome, $\langle \delta N_a^2 \rangle$, als Funktion der Temperatur. (2 Punkte)
Hinweis: Das Ergebnis lautet

$$\langle \delta N_a^2 \rangle = \frac{N_b}{(2 \cosh \beta(\epsilon + \mu)/2)^2}$$

- (b) Es werde nun angenommen, dass die auf dem Substrat gebundenen Atome sich im thermischen Gleichgewicht befinden mit einem Gas der Atome, welches als ideales klassisches Gas betrachtet werden darf. Experimentell werden Temperatur T und Druck p des Gases kontrolliert.

Hinweis: Für Teil b) werden die Ergebnisse aus Teil a) nicht benötigt.

- Welche Forderungen müssen Sie an die chemischen Potentiale der Systeme der gebundenen und der freien Atome stellen? Welche an den Druck? Begründen Sie ihre Antwort. (2 Punkte)
- Das chemische Potential eines idealen Gases erfüllt

$$\beta\mu^{iG} = \ln \left(\lambda_T^3 \frac{N}{V} \right)$$

wobei $\lambda_T = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2}$ die thermische Wellenlänge ist. Verwenden Sie die Zustandsgleichung eines idealen Gases, um $\mu^{iG}(p, T)$ zu finden. (1 Punkt)

- (c) Nun soll das thermische Gleichgewicht zwischen adsorbierten und freien Atomen betrachtet werden. Geben Sie die mittlere Anzahl der gebundenen Atome als Funktion der Temperatur T und des Drucks p des Gases an. Plotten Sie sie als Funktion von p für verschiedene Temperaturen. (3 Punkte)

46. **Verdünnte Lösungen (6 Punkte)**

Verdünnte Lösungen ähneln in ihren Eigenschaften verdünnten, d.h. idealen, Gasen, selbst wenn die Lösungsmittel Flüssigkeiten sind und obwohl typischerweise die Lösungsmittelmoleküle starke Wechselwirkungen mit den gelösten Stoffen aufweisen.

Ein Volumen V einer Mischung zweier Molekülsorten soll in der (klassischen) großkanonischen Gesamtheit bei gegebener Temperatur T betrachtet werden; das chemische Potential der gelösten Spezies sei als μ das der Lösungsmittelmoleküle als μ' bezeichnet.

- (a) Zeigen Sie, dass im Grenzfall hoher Verdünnung, wenn die Wechselwirkung der gelösten Moleküle untereinander vernachlässigt werden kann und nur die Wechselwirkungen der Lösungsmittelmoleküle untereinander und mit den gelösten Molekülen berücksichtigt werden muss, das großkanonische Potential der Mischung lautet:

$$\Omega(T, \mu, \mu', V) = \Omega^{(0)}(T, \mu', V) - V \frac{k_B T \zeta(T, \mu')}{\lambda_T^3} e^{\mu/(k_B T)}$$

wobei λ_T die thermische Wellenlänge ist, und die Funktion $\zeta(T, \mu')$ nicht von μ abhängt; hier ist $\Omega^{(0)}(T, \mu', V)$ das großkanonische Potential des reinen Lösungsmittels.

Hinweis: Vernachlässigen Sie in der Hamiltonschen Funktion die Wechselwirkungen der gelösten Moleküle untereinander und nehmen Sie an, dass die gelösten Moleküle so weit voneinander entfernt sind, dass Lösungsmittelmoleküle in der Nähe eines gelösten Moleküls unkorreliert sind mit Lösungsmittelmolekülen in der Nähe eines anderen gelösten Moleküls.

- (b) Bestimmen Sie die Dichte n der gelösten Moleküle, den Druck P und den osmotischen Druck Π , der sich an einer Membran aufbaut, die nur für das Lösungsmittel aber nicht für den gelösten Stoff durchlässig ist (van't Hoff'sches Gesetz).
- (c) Bestimmen Sie den Druck mit der Vereinfachung, dass auch das Lösungsmittel als ideales Gas genähert werden kann (Dalton'sches Gesetz). Wie lautet dann $\mu(P, T)$?
- (d) Wie hängt die in einer Flüssigkeit gelöste Menge eines Gases vom Druck des Gases oberhalb der Flüssigkeit ab (Gesetz von Henry)? Nehmen Sie an, dass das gelöste Gas so verdünnt ist, dass es als ideal genähert werden kann.
- (e) Wenn die Moleküle geladen sind, kann selbst bei starker Verdünnung ein unerwartet hoher osmotischer Druck auftreten. Betrachten Sie Makroionen mit Ladung $-Ze$ und Gegenionen mit Elementarladung e und vernachlässigen Sie (zur Vereinfachung) alle potentiellen Wechselwirkungen (einschließlich der elektrostatischen) bis auf die Einschränkung der Ladungsneutralität. Wie lautet das großkanonische Potential $\Omega(T, \mu, \mu', V)$ dann und der osmotische Druck Π als Funktion der Makroionendichte n (im sog. Donnan Gleichgewicht)?