

**Übungen zur Statistischen Mechanik
 Wintersemester 2009/10**

Übungsblatt 10, Ausgabe 12.01.2010, Abgabe und Besprechung am 18.01.2010

Präsenzaufgaben

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. Benutzen Sie, dass für Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht, die extensive Größen austauschen, die intensiven Größen der Einzelsysteme sich angleichen.

- (a) Bestimmen Sie die Entropie des Gesamtsystems S_{mit} als Funktion von N_1, N_2, V_1 und V_2 . In Aufgabe 19 haben Sie die Entropie des klassischen idealen Gases bestimmt (Sackur Tetrode Formel):

$$S = k_B N \left[\ln \left(\frac{V}{N \Lambda^3} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

- (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

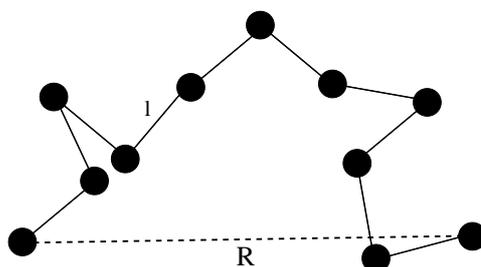
$$\Delta S = S_{\text{ohne}} - S_{\text{mit}} = -N k_B (x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)),$$

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. Was ergibt sich aus obiger Gleichung zum Beispiel für $x = 1/2$ für ΔS ? Wie groß sollte die Mischungsentropie für identische Gase sein? Berechnen Sie die Entropie eines Gases mit $N_1 + N_2$ Teilchen im Volumen $V_1 + V_2$? Ist sie identisch zur Entropie mit Wand aus a) ?

Siehe <http://bayes.wustl.edu/etj/articles/gibbs.paradox.pdf> für mehr Informationen über dieses sogenannte Gibbs-Paradoxon. Darin geht es um die Beziehung zwischen der Entropie und der einem Beobachter zugänglichen Information.

47. Flory-Polymer



Ein Polymer bestehe aus N Segmenten der Länge l und sei in einer Flüssigkeit der Temperatur T gelöst (vergl. Aufgabe 23, Blatt 5). Wir nehmen an, dass benachbarte Segmente jeden beliebigen Winkel zueinander annehmen können. Wir möchten berechnen, wie die Größe des Polymers, d.h. der End-zu-End-Abstand R , mit N skaliert. Dazu betrachten wir (in Gedanken) die freie Energie $F(R, N, T)$ für ein Polymer, dessen letztes und erstes Segment starr verbunden sind mit einem Stab der Länge R (die gestrichelte Linie in der Zeichnung).

- (a) Das ideale Polymer, in dem die Segmente nicht wechselwirken, wird durch den klassischen Zufallspfad ('random walk') beschrieben. Seine Freie Energie $F(R, N, T)$ werden wir in der schriftlichen Aufgabe 48 berechnen. Sie ist

$$F(R, N, T) = k_B T \frac{3R^2}{2Nl^2} + F(0, N, T).$$

Wie skaliert der wahrscheinlichste Abstand R_w mit der Segmentzahl N ?

- (b) Für ein reales Polymer, in welchem sich die Segmente abstoßen ('self avoiding walk'), enthält $F(R, N, T)$ in der Flory-Näherung einen weiteren Term,

$$F(R, N, T) \approx k_B T \left[\frac{3R^2}{2Nl^2} + v \frac{N^2}{R^3} \right],$$

wobei der Parameter v die Wechselwirkung zwischen den Segmenten beschreibt. Warum erscheint die Form des neuen Terms plausibel? Wie skaliert der End-zu-End-Abstand R^* , definiert durch $\left. \frac{\partial}{\partial R} F(R, N, T) \right|_{R=R^*} = 0$, mit N ?

schriftlich

48. Ideales Polymer (6 Punkte)

Anschließend an Aufgabe 47 möchten wir das ideale Polymer im Detail betrachten. Für einen festen End-zu-End-Vektor \mathbf{R} ergibt sich die Zustandssumme $Z(\mathbf{R}, N)$ als die Summe aller Konfigurationen, die zu einem Abstand \mathbf{R} führen,

$$Z(\mathbf{R}, N) = \sum_{\{\mathbf{l}_i\}} \delta(\mathbf{R} - \sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i).$$

Dabei ist \mathbf{l}_i der Vektor, der das i -te Segment beschreibt. Warum taucht kein $e^{-\beta H(\{\mathbf{l}_i\})}$ in der Zustandssumme auf?

- (a) Zur Berechnung von $Z(\mathbf{R}, N)$ ist es sinnvoll, zunächst die Fouriertransformierte

$$\tilde{Z}(\mathbf{k}, N) \equiv \int d^3 R e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} Z(\mathbf{R}, N)$$

zu berechnen. Bestimmen Sie $\tilde{Z}(\mathbf{k}, N)$. Gehen Sie wie folgt vor:

- i. Zeigen Sie, dass gilt:

$$\tilde{Z}(\mathbf{k}, N) = \sum_{\{\mathbf{l}_i\}} e^{i \sum \mathbf{k} \cdot \mathbf{l}_i}.$$

- ii. Zeigen Sie, dass $\tilde{Z}(\mathbf{k}, N) = \tilde{Z}(\mathbf{k}, 1)^N$ gilt. Schreiben Sie die Summe über die Orientierungen von \mathbf{l}_i als Winkelintegral. Entwickeln Sie $\tilde{Z}(\mathbf{k}, 1)$ im Argument der Exponentialfunktion. Führen Sie das Winkelintegral über die ersten beiden Terme, die nicht Null sind, aus.

- iii. Interpretieren Sie nun diese ersten beiden Terme als Reihenbeginn einer neuen Exponentialfunktion. Zeigen Sie, dass damit folgt

$$\tilde{Z}(\mathbf{k}, N) \approx (4\pi)^N e^{-k^2 l^2 N/6}. \quad (1)$$

Zusatzinformation: Die exakte Lösung lautet $\tilde{Z}(\mathbf{k}, N) = \left(\frac{4\pi \sin(kl)}{kl}\right)^N$, diese stimmt umso besser mit Gl. (1) überein, je größer N ist.

- (b) Berechnen Sie mit Gl. (1) die Rücktransformierte

$$Z(\mathbf{R}, N) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \tilde{Z}(\mathbf{k}, N).$$

- (c) Berechnen Sie die Freie Energie $F(\mathbf{R}, N, T) = -k_B T \ln Z(\mathbf{R}, N)$. Verifizieren Sie die in Aufgabe 47 angegebene Form.
- (d) Interpretieren Sie $Z(\mathbf{R}, N)$ als Wahrscheinlichkeit, den End-zu-End-Vektor \mathbf{R} vorzufinden. Berechnen Sie damit $\langle R^2 \rangle$, d.h., das mittlere Abstandsquadrat (Normierung beachten). Wie ist der Zusammenhang zwischen $\langle R^2 \rangle$ und dem mittleren Streckenquadrat, das ein betrunkenener Spaziergänger nach N Schritten der Länge l zurückgelegt hat?

49. Fluktuationen (6 Punkte)

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

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

$$(\Delta E)_k^2 \equiv \langle E^2 \rangle_k - \langle E \rangle_k^2 = k_B T^2 \frac{\partial \langle E \rangle_k(N, V, T)}{\partial T}.$$

- (b) Leiten Sie eine ähnliche Beziehung für die Fluktuationen der Teilchenzahl N , $(\Delta N)_{gk}^2 \equiv \langle N^2 \rangle_{gk} - \langle N \rangle_{gk}^2$, im großkanonischen (μ, V, T) Ensemble her.
- (c) Zeigen Sie, dass im großkanonischen (μ, V, T) Ensemble gilt

$$(\Delta E)_{gk}^2 \equiv \langle E^2 \rangle_{gk} - \langle E \rangle_{gk}^2 = k_B T^2 \frac{\partial \langle E \rangle_{gk}(\mu, V, T)}{\partial T} + \mu k_B T \frac{\partial \langle E \rangle_{gk}(\mu, V, T)}{\partial \mu}.$$

- (d) Gehen Sie nun zu einer thermodynamischen Beschreibung über (also $\langle A \rangle(a, b) = A(a, b)$). Mit Hilfe der Maxwellbeziehungen (Satz von Schwarz für thermodynamische Potentiale) können Sie folgende Gleichung zeigen:

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

Interpretieren Sie das Ergebnis im Bezug auf das Verhalten im thermodynamischen Limes.

50. Jarzynski Relation (6 Punkte)

1997 fand Jarzynski eine Relation, die den zweiten Hauptsatz von einer Ungleichung in eine Gleichung umwandelte (Phys.Rev.Lett. **78**, 2690 (1997)). Betrachtet werde ein System im thermischen Kontakt mit einem Wärmebad bei der Temperatur $T = 1/(k_B \beta)$. An dem System wird die Arbeit W geleistet, um es von einem eingeschränkten Gleichgewicht zu einem

anderen zu bringen. Die Differenz der Freien Energien zwischen den beiden Gleichgewichtszuständen sei $\Delta F = F_{\text{end}} - F_{\text{start}}$.

Der zweite Hauptsatz besagt, dass $\langle W \rangle \geq \Delta F$, während Jarzynskis Relation präzisiert:

$$e^{-\beta \Delta F} = \langle e^{-\beta W} \rangle.$$

Es werde ein klassisches System betrachtet, mit Phasenraumelement $d\Gamma_N$, und klassischen Mittelwerten in der kanonischen Gesamtheit, wie z.B.

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \int d\Gamma e^{-\beta W(t_s, \Gamma)} \frac{1}{Z} e^{-\beta H(\Gamma)},$$

wobei H zum Ausgangszustand gehört und t_s die Prozessdauer angibt.

- (a) Am Ende des Prozesses laute der zeitabhängige Hamiltonoperator $H(t_s)$. Erklären Sie, dass die Abhängigkeit der Arbeit vom Phasenraumpunkt Γ gegeben ist durch:

$$W(t_s, \Gamma) = H(t_s, \Gamma(t_s)) - H(\Gamma),$$

und diskutieren Sie besonders den Zusammenhang zwischen $H(t_s, \Gamma(t_s))$ und Γ .

- (b) Beweisen Sie hiermit und der Definition der Freien Energie über die Zustandssumme die Jarzynski Relation.
- (c) Zeigen Sie, dass aus Jarzynski's Relation der zweite Hauptsatz und $\langle W \rangle \geq \Delta F$ folgt.
- (d) Zeigen Sie, dass mit geeigneter Wahl eines Prozessparameters $\lambda(t)$ der Hamiltonoperator des Endzustandes geschrieben werden kann als:

$$H(t_s) = H + \int_0^{t_s} dt \dot{\lambda} \frac{\partial \Delta H}{\partial \lambda},$$

und geben Sie hiermit $\langle W \rangle$ explizit an.

Zeigen Sie, dass im Fall sehr schneller ('instantaner') Prozessführung, $\exp -\beta \Delta F = \langle \exp -\beta \Delta H \rangle$ gilt, während im Fall sehr langsamer ('reversibler' oder 'quasi-statischer') Prozessführung $\Delta F = \langle W \rangle$ folgt.

Hinweis: Im zweiten Fall können Sie die höheren Kumulanten abschätzen, da $\dot{\lambda} \ll 1$ gilt.