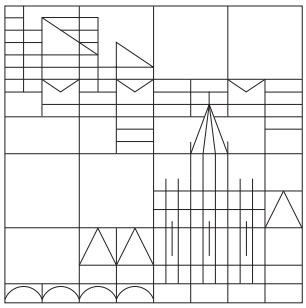
UNIVERSITÄT KONSTANZ
Fachbereich Physik
Prof. Dr. Matthias Fuchs
Raum P 907, Tel. (07531)88-4678
E-mail: matthias.fuchs@uni-konstanz.de



Übungen zur Statistischen Mechanik
Wintersemester 2009/10

Übungsblatt 8, Ausgabe 15.12.2009, Abgabe und Besprechung am 21.12.2009

Präsenzaufgaben

37. **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.

(a) 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.

(b) Berechnen Sie mit den Ergebnissen aus a) und Aufgabe 18 (klassisches ideales Gas im kanonischen Ensemble) nun explizit $\Xi(T, V, \mu)$.

(c) 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.

(d) Berechnen Sie mit Hilfe des großkanonischen Potentials die Standardabweichung für die Teilchenzahl des Systems.

(e) Berechnen Sie die Wahrscheinlichkeit W dafür, daß im System eine spontane Dichtefluktuation 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 $\langle N\rangle = 10^{15}$.

38. **Gleichgewicht und Druckensemble**

(a) Betrachten Sie zwei von der Außenwelt isolierte Systeme, die durch eine bewegliche Wand Energie und Volumen austauschen können. Dabei gilt: $E = E_1 + E_2$ und $V = V_1 + V_2$. Bestimmen Sie die Wahrscheinlichkeit $p(E_1, V_1)$, dass Teilsystem 1 die Energie E_1 und das Volumen V_1 annimmt, als Erwartungswert $\langle\delta(H_1 - E_1)\rangle$ mit dem mikrokanonischen Dichteoperator $\rho_{mk} = \frac{1}{W(E,V)}\delta(H - E)\theta(q \in V)$. Die Integration über das Phasenraumvolumen lässt sich aufteilen in Integrationen über die beiden Teilsysteme und damit in ein Produkt der jeweiligen Anzahl der Zustände $W_i(E_i, V_i)$. Bestimmen Sie das Maximum der Verteilung für E_1 und V_1.

(b) Nehmen Sie nun an, dass ein Teilsystem sehr viel größer wird als das Andere, d.h. das zu betrachtende (kleinere) Teilsystem ist in Kontakt mit einem Wärme- und Volumenreservoir. Die Zustandssumme in diesem Druckensemble ist damit:

$$Z_D(T, p, N) = \mathrm{Sp}\ e^{-\beta\hat{H} - \beta p\hat{V}}.$$

Die Spurbildung lässt sich aufteilen in einen kanonischen Anteil bei festem Volumen, und einer Spur über das Volumen. Zeigen Sie, dass die Zustandssumme des Druckensembles mit der kanonischen Zustandssumme über folgende Laplacetransformation zusammenhängt:

$$Z_D(T,p,N) = \frac{1}{\Delta V}\int_0^\infty dV\, Z_k(T,V,N)e^{-\beta pV}.$$

(c) Berechnen Sie Z_D für das ideale Gas. (Erinnerung: $Z_k(T,V,N) = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N$, $\lambda = \frac{h}{(2\pi mkT)^{1/2}}$, $\int_0^\infty dt e^{-t}t^N = N!$) Für den thermodynamischen Limes sind nicht alle Therme relevant. Mit den relevanten Thermen erhält man das zugehörige thermodynamische Potential, die Gibbs freie Enthalpie,

$$G(T,p,N) = -kT\ln Z_D(T,p,N).$$

schriftlich

39. **Konkavität der Entropie, (4 Punkte)**
Beweisen Sie die folgenden Eigenschaften der Entropie $S'(\rho) = -k_B\,\mathrm{Sp}\,(\rho\ln\rho)$:

(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 $\mathrm{Sp}\,[\rho'(\ln\rho - \ln\rho')] \leq 0$ 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 unabhägig 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. $\rho_1 = \mathrm{Sp}_2\,\rho$.

40. **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.

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

(b) In einem reallen Gas spielen die Wechselwirkungen eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Bestimmen Sie die kanonische Zustandssumme $Z = Spe^{-\beta H}$ 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.

(c) 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 $\langle \ldots \rangle_N$ den Mittelwert über die Ortsfreiheitsgrade bei N Teilchen sein soll, und die Energiedifferenz folgendermaßen definiert ist:

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

Welche anschauliche Bedeutung hat also μ_{ww}?

41. **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 ($\varepsilon > 0$). Der Abstand der Bindestellen 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.

i. Berechnen Sie die großkanonische Zustandsumme der gebundenen Atome.
Hinweis: Betrachten Sie hierzu erst eine einzelne Bindungsstelle und verwenden Sie dann die Unabhängigkeit der einzelnen Stellen. (2 Punkte)

ii. Weswegen ist die Berechnung der kanonischen Zustandssumme in diesem Fall wesentlich komplizierter? (1 Punkt)

iii. Geben Sie die mittlere Anzahl gebundener Atome N_a und die mittlere Energie E_a des Systems an. (3 Punkte)

iv. 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

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

(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.

i. 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)

ii. Das chemische Potential eines idealen Gases erfüllt

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

wobei $\lambda_T^3 = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_BT}\right)^{3/2}$ 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)