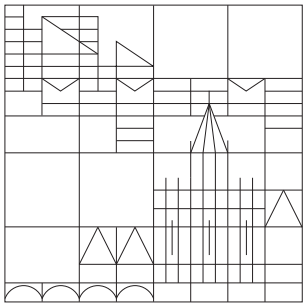
UNIVERSITÄT KONSTANZ
Fachbereich Physik
Prof. Dr. Matthias Fuchs
Raum P 907, Tel. (07531)88-4678
E-mail: matthias.fuchs@uni-konstanz.de



Übungen zur Statistischen Mechanik
Wintersemester 2009/10

Übungsblatt 9, Ausgabe 22.12.2009, Abgabe und Besprechung am

schriftlich

42. **Die Transfer-Matrix Methode (6 Punkte)**
In dieser Aufgabe betrachten wir eine elegante Methode mit der sich das eindimensionale Ising-Modell in Anwesenheit externer magnetischer Felder lösen läßt. Die Energie des Systems ist gegeben durch

$$\beta H = -J \sum_{i \neq j} S_i S_j - B \sum_i S_i,$$

wobei J die Kopplung zwischen den Spins und B das externe Feld sind, beide in reduzierten Einheiten. Wir nehmen periodische Randbedingungen an: $S_{N+1} = S_1$.

(a) Zeigen Sie, dass die Zustandssumme geschrieben werden kann als

$$Z_N(J,B) = \sum_{S_1=\pm 1} \cdots \sum_{S_N=\pm 1} \left[e^{\frac{1}{2}B(S_1+S_2)+JS_1S_2}\right] \cdot \left[e^{\frac{1}{2}B(S_2+S_3)+JS_2S_3}\right] \cdots \cdots \left[e^{\frac{1}{2}B(S_N+S_1)+JS_NS_1}\right].$$

Zeigen Sie ferner, dass dies auf die folgende Darstellung der Zustandssumme in Gestalt von Matrizen führt:

$$Z_N(J,B) = \sum_{S_1=\pm 1} \cdots \sum_{S_N=\pm 1} T_{S_1S_2} T_{S_2S_3} \cdots T_{S_NS_1}.$$

Geben Sie einen expliziten Ausdruck für die $\mathbf{T}$-Matrix an.

(b) Zeigen Sie, dass Z_N als Spur der $\mathbf{T}$-Matrix ausgedrückt werden kann und das folgende Resultat gilt:

$$Z_N = Sp(\mathbf{T}^N) = \lambda_1^N + \lambda_2^N,$$

wobei λ_1 und λ_2 die beiden Eigenwerte von $\mathbf{T}$ sind.
Hinweis: Verwenden Sie die diagonale Darstellung der $\mathbf{T}$-Matrix in der Spur und deren zyklische Eigenschaft.

(c) Im thermodynamischen Limes trägt nur der größte Eigenwert bei, $Z_N = \lambda_1^N$ (wir nehmen o.B.d.A. $\lambda_1 > \lambda_2$ und $\lambda_1 \neq \lambda_2$ an). Berechnen Sie die Eigenwerte von $\mathbf{T}$, um den folgenden Ausdruck für die Freie Energie zu erhalten:

$$\frac{\beta F(J,B)}{N} = -J - \ln\left(\cosh(B) + \sqrt{\sinh^2(B) + e^{-4J}}\right).$$

(d) Berechnen Sie die Magnetisierung $\langle M\rangle = -\frac{\partial F}{\partial B}$ und die isotherme Suszeptibilität $\chi_T = \frac{\partial\langle M\rangle}{\partial B}|_{B\to 0}$. Zeichnen Sie M als Funktion von B für verschiedene Temperaturen und χ_T als Funktion der Temperatur. M Sollte gegen Null gehen für $B \to 0$.

43. **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:

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

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 Hoffsches Gesetz).

(c) Bestimmen Sie den Druck mit der Vereinfachung, dass auch das Lösungsmittel als ideales Gas genähert werden kann (Daltonsches 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)?

44. **Chemische Reaktion (6 Punkte)**
Eine Mischung von r chemisch inerten Substanzen kann durch die freie Enthalpie G beschrieben werden; ihre Gibbssche Fundamentalform lautet:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{r}\mu_i dN_i$$

Die μ_i und N_i sind die chemischen Potentiale und Teilchenzahlen der i-ten Substanz. Nun werde angenomen, dass eine chemische Reaktion die verschiedenen Substanzen ineinander umwandle gemäß der Relation:

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

Hier sind die ν_i die stoichiometrischen Koeffizienten und die X_i symbolisieren die chemischen Stoffe. (z.B. für die Eigendissoziation von Wasser in Hydroxidionen OH^- und Hydroniumionen H_3O^+, also $H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2\ H_2O$, wären dies $X_1 \triangleq H_3O^+$, $X_2 \triangleq OH^-$, $X_3 \triangleq H_2O$ und $\nu_1 = \nu_2 = 1$ und $\nu_3 = -2$.) Durch die chemische Reaktion stellt sich ein neues thermisches Gleichgewicht ein, in welchem die Reaktionskomponenten gemäß des Massenwirkungsgesetzes auftreten. Dieses soll abgeleitet und diskutiert werden.

(a) Die Reaktionskoordinate ξ gibt die Teilchenzahländerungen $dN_i = \nu_i d\xi$. Leiten Sie die allgemeine Form des Massenwirkungsgesetzes

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

durch Minimierung der freien Enthalpie G nach ξ ab. Wovon hängt G im thermischen Gleichgewicht ab?

(b) Für verdünnte Gase kann das Daltonsche Gesetz von Aufgabe 46 und folgender Ausdruck des chemischen Potentials

$$\mu_i = k_B T \left[\chi_i(T) + \ln\left(c_i P\right)\right]$$

verwendet werden, um die Beziehung zwischen den Konzentrationen $c_i = N_i/N$ (mit $N = \sum_i^r N_i$) im Gleichgewicht abzuleiten:

$$\prod_{i=1}^{r} (c_i)^{\nu_i} = K(P,T)$$

Wie lautet die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion?

(c) Wie verschiebt sich das thermische Gleichgewicht bei den Reaktionen $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\ H_2O$ und $3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2\ NH_3$ wenn der Druck geändert wird?

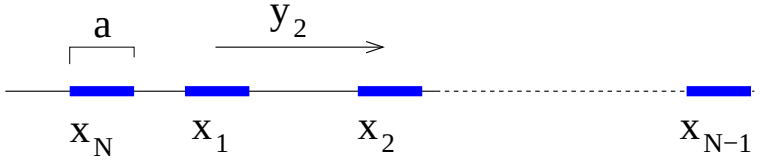
(d) Der negative dekadische Logarithmus der Moldichte von Hydroniumionen in wässriger Lösung wird als pH-Wert der Lösung bezeichnet. Der pH-Wert von reinem Wasser bei Zimmertemperatur und Normaldruck ist pH= 7. Wie groß ist also die Massenwirkungskonstante K der Eigendissoziation von Wasser?

(e) Die Reaktionswärme δQ der chemischen Reaktion ergibt sich aus der Enthalpie $H(S, P, \{N_i\}) = G + T\,S$. Zeigen Sie dass gilt:

$$\left(\frac{dH}{d\xi}\right)_P = -T \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_{i=1}^{r} \nu_i \, \mu_i\right)_{P,\{N_i\}}$$

Wie hängt die Reaktionswärme mit der Gleichgewichtskonstanten $K(P,T)$ zusammen? Wie hängt $K(T,P)$ von der Temperatur ab in den Fällen, in denen die Reaktionswärme T-unabhängig ist?

45. * **Tonks Gas (6 Punkte)**
Typischerweise ist es kompliziert, Zustandssummen in der Statistischen Mechanik exakt zu berechnen, wenn Wechselwirkungen zwischen den Teilchen bestehen. Deshalb sind die wenigen exakt lösbaren Modelle von besonderem Interesse, die häufig in einer räumlichen Dimension formuliert sind; die eindimensionale Isingspinkette ist ein Beispiel. Ein weiteres Modell betrachtet harte Stäbchen auf einer Linie, was als eindimensionale Formulierung eines Gases harter Kugeln verstanden werden kann. Wie in Aufgabe 28 wird auch dieses Problem geschickterweise durch Identifikation *unabhängiger* Zufallsvariablen gelöst.
Betrachtet werden N Stäbchen der Länge a, die sich auf einer Linie der Länge L frei bewegen können, solange sie nicht überlappen.



Das Wechselwirkungspotential $\phi_i(|x_i - x_j|)$ zwischen Teilchen i und j ist ∞ für $|x_i - x_j| < a$ und Null sonst, wie es harten Stäbchen entspricht, die nicht überlappen können. Die kanonische Zustandssumme ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} Z(N,L,T) &= \frac{L}{\lambda^N N!}\int_0^L dx_1 \cdots \int_0^L dx_{N-1}\exp(-\beta\phi(x_1)) \\ &\quad \times \exp\left(-\sum_{i=1}^{N-2}\beta\phi(x_{i+1}-x_i)\right)\exp(-\beta\phi(L-x_{N-1})), \end{aligned}$$

wobei periodische Randbedingungen angenommen werden sollten. Das N-te Stäbchen sei fixiert am Ursprung $x = 0$, welcher mit der Länge der Linie übereinstimme, $x = L$.

(a) In den Mehrfachintegralen der Zustandssumme kann jedes Stäbchen an jeder Position in der Reihe der Stäbchen sein. Erklären Sie weswegen sich die Zustandssumme auf folgende Weise vereinfacht

$$\frac{1}{\lambda^N N!}\int_0^L dx_1 \cdots \int_0^L dx_{N-1} \;\rightarrow\; \frac{1}{\lambda^N}\int_{0<x_1<x_2<\cdots<L}\cdots\int dx_1 \cdots dx_{N-1},$$

wenn die Reihenfolge der Stäbchen festliegt.

(b) Erklären Sie, weswegen die Abstände zwischen benachbarten Teilchen, $y_1 = x_1, y_2 = (x_2 - x_1), \cdots, y_N = (L - x_{N-1})$, geschickte Variablen sind. Welche Beziehung müssen sie aber klarerweise erfüllen. Erklären Sie weswegen die Berechnung der Zustandssumme in der (N,P,T) Gesamtheit, zu welcher man mit einer Laplace Tranformation gelangt, viel einfacher ist; die Transformation lautet

$$Q(N,P,T) = \int_0^\infty dL\; Z(N,L,T)e^{-\beta PL}.$$

Zeigen Sie, dass gilt

$$Q(N,P,T) = \left(\frac{1}{\lambda}\int_0^\infty dy\; e^{-\beta\phi(y)}e^{-\beta Py}\right)^N$$

(c) Zeigen Sie $\partial \ln\{Q(NPT)\}/\partial P = -\langle L \rangle$.

(d) Zeigen Sie, dass die Zustandsgleichung des Gases lautet;

$$\frac{\beta P}{\rho} = \frac{1}{1 - a\rho},$$

wobei $\rho = N/\langle L \rangle$ die (eindimensionale) Teilchendichte ist. Wann erhalten Sie das bekannte Ergebnis eines idealen Gases?