Blatt 4 (08.11.2016)

Abgabe: 15.11.2016

Aufgabe 1 (5 Punkte)

Ein Gas bestehe aus vier Teilchensorten. Betrachten Sie ein großkanonisches Ensemble, in welchem die mittlere Energie E und mittleren Teilchenzahlen N_α $(\alpha = 1...4)$ gegeben sind.

1.1 Bestimmen Sie mit Hilfe der Methode der Lagrange-Multiplikatoren die Wahrscheinlichkeit p_n, im Ensemble ein Teilsystem im Zustand n mit der Energie E_n und den Teilchenzahlen $N_{\alpha n}$ zu finden.

1.2 Leiten Sie aus dem Differential des Ausdrucks für die Entropie, $S = -k_B \sum_n p_n \ln p_n$, die fundamentale thermodynamische Beziehung

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \sum_{\alpha=1}^{4} \mu_\alpha \mathrm{d}N_\alpha \tag{1}$$

ab.

1.3 Nehmen Sie nun an, es existiere eine chemische Reaktion, so dass bei einer Kollision eines Teilchens vom Typ 1 mit einem Teilchen vom Typ 2 jeweils ein Teilchen vom Typ 3 und 4 entstehen kann und umgekehrt: $1 + 2 \leftrightarrow 3 + 4$.

Zeigen Sie, dass die Energieänderung wie in **1.2** ausgedrückt werden kann, wobei jedoch die zusätzliche Bedingung erfüllt sein muss.

1.4 Es gibt Systeme, für die die mittlere Teilchenzahl nicht festgelegt ist, weil die Teilchen (unter Berücksichtigung der Energieerhaltung) beliebig vernichtet oder erzeugt werden können (z.B. Photonen oder Phononen in Festkörpern). Zeigen Sie, dass in diesem Fall $\mu = 0$ ist und dass die Energie aus dem großkanonischen Potential gemäß

$$E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Phi}{T}\right)\bigg|_V \tag{2}$$

erhalten werden kann.

Aufgabe 2 (5 Punkte)

Die Zustandsgleichung schränkt die Form der inneren Energie ein. Dies wird an folgenden Beispielen verdeutlicht.

2.1 Ausgehend von $\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V$, zeigen Sie mithilfe der Zustandsgleichung $PV = Nk_BT$, dass E nur eine Funktion von T sein kann. (Hinweis: Nutzen Sie die Maxwell-Beziehungen.)

2.2 Was ist die allgemeinste Zustandsgleichung die konsistent mit einer nur temperaturabhängigen inneren Energie ist?

2.3 Zeigen Sie, dass für ein van-der-Waals-Gas C_V nur von der Temperatur abhängt. Benutzen Sie die Zustandsgleichung des van-der-Waals-Gases

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = k_BT\,, \quad v \equiv \frac{V}{N}, \quad a, b = \text{const.} \tag{3}$$

Aufgabe 3 (5 Punkte)

Wir modelieren ein Gummi-Molekül als eine Reihe von N Bindegliedern der Länge d, die mit gleicher Energie entweder parallel oder antiparallel zum vorherigen Bindeglied zeigen. Die vollständige Ausdehnung des Polymers (d.h. die Positionsänderung vom Startpunkt nach rechts zum Endpunkt) sei L. Bei einer größer werdenden Molekülausdehnung L, verringert sich seine Entropie.

3.1 Finde den exakten Ausdruck für die Entropie des Systems in Abhängigkeit von d, N und L (Hinweis: Wie viele Möglichkeiten gibt es die N Bindeglieder auf M rechtszeigende und $N-M$ linkszeigende aufzuteilen, sodass die gesamte Länge L ist?)

3.2 Die externe Welt, im Gleichgewicht bei einer Temperatur T, übt eine nach rechts ziehende Kraft auf das Ende des Moleküls aus. Das Molekül muss eine gleich große, entgegengesetzte, entropische Kraft F ausüben. Finde einen Ausdruck für die vom Molekül auf das Wärmebad ausgeübte Kraft F in Abhängigkeit von der Entropie des Wärmebads. (Hinweis: Temperatur des Wärmebads $\frac{1}{T} = \frac{\partial S_{\text{Bad}}}{\partial E}$, und Kraft$\times$Weg=Energie.) Benutze die Tatsache, dass die Länge L die Gesamtentropie maximiert und finde einen allgemeinen Ausdruck für F in Abhängigkeit von der internen Entropie S des Moleküls.

3.3 Benutze unser Model für das Molekül aus **3.1**, die allgemeine Gesetzmäßigkeit aus **3.2** und die Stirling-Formel, um die Kraft $F(L)$ für unser Molekül für große Längen L herzuleiten. Was ist die Federkonstante K im Hookeschen Gesetz $F = -KL$ für unser Molekül bei kleinem L.

3.4 Wenn wir die Temperatur eines Gummibandes erhöhen während es unter Spannung steht, wird es sich ausdehnen oder zusammenziehen? Warum?

3.5 Richtig oder Falsch? Wenn wir das Gummiband auseinanderziehen, wird es sich abkühlen; die strukturmäßige Entropie der Zufallsbewegung wird sich verringern, was die Entropie der Vibrationen verringert und somit die Temperatur erniedrigt. *Experiment:* Testen Sie ihr Argument mit einem Gummiband. Die Temperatur beim Auseinanderziehen können Sie messen, indem Sie das Gummiband an ihr Gesicht halten (am Besten direkt oberhalb der Oberlippe).

Aufgabe 4

Die Legendre Transformation einer Funktion $f(t)$ ist durch die Minimierung von $f(x) - xp$ nach x gegeben, so dass p die Steigung ($p = \partial f/\partial x$), $g(p) \equiv \min_x\{f(x) - xp\}$ ist. Die Legendre Transformation der Energie ist die helmholtzsche freie Energie.

$$F(T, N, V) = \min_E\{E(S, V, N) - TS\}. \tag{4}$$

Man kann auch Z als Laplace Transformation von $\Omega(E)$, $Z(\beta) = \int \mathrm{d}E\, e^{-\beta E}\Omega(E)$ schreiben.

4.1 (2 Punkte) Finden Sie eine Gleichung für E_{max}, in welcher der Integrant maximal ist. Ist diese Energie identisch zur Energie, welche die Legendre Transformation in 4 minimiert? Approximieren Sie $Z(\beta)$ in Ihrer Laplace Transformation mit dem Wert des Integranten an dessen Maximum (unter Vernachlässigung von Fluktuationen). Ergibt dies die Legendre Transformation in Gleichung 4?

4.2 (3 Punkte) Nutzen Sie, dass die Entropie $S(N, V, E)$ extensiv ist, um

$$N \frac{\partial S}{\partial N}\bigg|_{V,E} + V \frac{\partial S}{\partial V}\bigg|_{N,E} + E \frac{\partial S}{\partial E}\bigg|_{V,N} = S\,. \tag{5}$$

zu zeigen. Zeigen Sie, dass dies immer auf die Eulersche Gleichung $E = TS - PV + \mu N$ führt. Testen Sie dies explizit für das ideale Gas, unter Verwendung der Entropie des idealen Gases aus der Vorlesung.