Statistische Physik I (SS 2017): Tutorium 4

10. Großkanonisches Ensemble

(a) Zeigen Sie, dass für das großkanonische Ensemble aus der Definition der Entropie $S = -k_B \langle \ln \rho_G \rangle$ und dem großkanonischen Potential $J = -k_B T \ln Z_G$ die allgemeine Relation

$$S = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V,\mu} \tag{1}$$

folgt.

(b) Berechnen Sie die großkanonische Zustandssumme Z_{G} und daraus $J(T, V, \mu)$ und $N(T, V, \mu)$ für ein ideales Gas (in einem 3D Behälter mit Volumen V) und verifizieren Sie die thermische Zustandsgleichung. Bestimmen Sie $\mu(T, V, N)$ und skizzieren Sie $\mu(T)$ als Funktion der Temperatur. *Hinweis:* Verwenden Sie $\lambda_T = \sqrt{h^2/(2\pi m k_B T)}$ zur Vereinfachung der Resultate.

(c) Drücken Sie die Varianz der Teilchenzahl $(\Delta N)^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$ in einem großkanonischen Ensemble durch die 2. Ableitung von $\ln Z_G$ aus und zeigen Sie, dass für ein ideales Gas

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{2}$$

11. Teilchenaustausch zwischen zwei Systemen

Betrachten Sie zwei Systeme I und II mit Teilchenzahlen N_{I} und N_{II}, die an ein Wärmebad mit Temperatur T gekoppelt sind. Zwischen diesen Systemen ist ein Austausch von Teilchen möglich, die Gesamtteilchenzahl $N = N_{\mathrm{I}} + N_{\mathrm{II}}$ bleibt aber erhalten.

(a) Die kanonischen Zustandssummen der beiden Systeme seien durch $Z_{\mathrm{K,I}}(N_{\mathrm{I}})$ und $Z_{\mathrm{K,I}}(N_{\mathrm{II}})$ gegeben. Wie lautet die kanonische Zustandssumme Z_{K} des Gesamtsystems? Zeigen Sie, dass aus der Maximierung von Z_{K} durch Teilchenaustausch die Gleichgewichtsbedingung $\mu_{\mathrm{I}} = \mu_{\mathrm{II}}$ folgt und die freie Energie des Gesamtsystems ein Minimum einnimmt.

(b) Nehmen Sie nun an, dass für jedes Subsystem die großkanonische Zustandssummen $Z_{\mathrm{G,I}}(z_{\mathrm{I}}, T, V_{\mathrm{I}})$ und $Z_{\mathrm{G,II}}(z_{\mathrm{II}}, T, V_{\mathrm{II}})$ bekannt sind, wobei $z \equiv \exp[\mu/(k_B T)]$ die Fugazität bezeichnet. Zeigen Sie, dass im Gleichgewicht die folgende Relation

$$\frac{N_{\mathrm{I}}}{N_{\mathrm{II}}} = \frac{\left(\frac{\partial \log Z_{\mathrm{G,I}}}{\partial z_{\mathrm{I}}}\right)_{T,V_{\mathrm{I}}}}{\left(\frac{\partial \log Z_{\mathrm{G,II}}}{\partial z_{\mathrm{II}}}\right)_{T,V_{\mathrm{II}}}}$$

für das Verhältnis der Teilchenzahlen gilt.

12. Adsorption von Molekülen an einer Oberfläche

Eine Oberfläche besitzt $N_0 \gg 1$ adsorbierende Zentren, welche Moleküle aus einem Gas binden. Die adsorbierten Moleküle können verschiedene Bindungszustände mit diskreten Energien ε_i einnehmen, so dass die Zustandssumme eines einzelenen gebunden Moleküls durch $Z_1(T) = \sum_i \exp(-\varepsilon_i/(k_B T))$ gegeben ist. Die Wechselwirkung zwischen den Zentren kann vernachlässigt werden.

(a) Leiten Sie einen Ausdruck für die großkanonische Zustandssumme Z_{G} der gesamten Oberfläche her. Beachten Sie dabei, dass jedes Adsorptionszentrum nur ein Molekül aufnehmen kann.

(b) Berechnen Sie aus Z_{G} das chemische Potential μ der Moleküle,

$$\mu = k_B T \left[\log \left(\frac{N}{N_0 - N} \right) - \log Z_1(T) \right],$$

wobei $N < N_0$ die mittlere Anzahl der adsorbierten Moleküle bezeichnet.

Anmerkung. Diese Aufgabe kann alternativ auch mit einer rein kanonischen Beschreibung gelöst werden.

13. Fluktuation der Energie im kanonischen Ensemble

Zeigen Sie, dass für ein kanonisches Ensemble der folgende Ausdruk für die Varianz der Energie

$$(\Delta E)^2 = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = k_B T^2 C_V$$

gilt, wobei C_V die Wärmekapazität bei konstantem Volumen bezeichnet. Berechnen Sie $(\Delta E)^2 / \langle E \rangle^2$ für ein ideales Gas.

Kreuze für: 10(a+b); 10(c); 11(a); 11(b); 12; 13