9 Stabilität

(a) Ein beweglicher Kolben trennt ein isoliertes System in zwei ansonsten isolierte Teilvolumen V_1 und V_2 bei konstantem Gesamtvolumen $V = V_1 + V_2$. Der Kolben bewegt sich so lange, bis die gesamte innere Energie ein Minimum erreicht. Zeige, dass dann die Drücke in den beiden Teilvolumen gleich sind $p = p_1 = p_2$.

(b) Mechanische Stabilität garantiert die Existenz eines Minimums in (a) für beliebige Stoffe in den beiden Teilvolumen. Zeige, dass daher die adiabatische Kompressibilität $\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{S,N}$ stets positiv ist.

10 Instabilität

Die Helmholtz Freie Energie des van der Waals Gases ist gegeben durch

$$F(T,V,N) = -k_\mathrm{B} T \log\left(\frac{(V-bN)^N}{N!\lambda^{3N}}\right) - \frac{aN^2}{V}$$

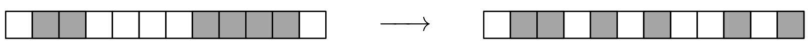
mit $\lambda = 1/\sqrt{cT}$ und den Konstanten a, b, c.

(a) Finde die thermische und kalorische Zustandsgleichung abhängig von der Temperatur T und der Dichte $\rho = N/V$ für große N, sodass $\log(N!) \approx N \log N - N$.

(b) Zeige, dass es Bereiche von Zuständen (T,V,N) gibt, die mechanisch nicht stabil sind und finde deren Grenzen im (T,ρ)-Diagram. Was passiert in diesen Bereichen?

11 Thermische Dissoziation von Wasserstoff

Wir modellieren die Reaktion von molekularem Wasserstoff H_2 zu atomaren Wasserstoff $2\,H$ auf einer eindimensionalen Reihe an Feldern. Schwarze Felder stellen Wasserstoffatome dar, alle anderen Felder sind weiß. Es sei eine gerade Anzahl N an Wasserstoffatome auf insgesamt V Feldern verteilt.



(a) Wie viele Kombinationsmöglichkeiten $\Omega_\mathrm{H}(V,N)$ gibt es N Atome auf V Felder aufzuteilen? Die rechte Seite der Skizze zeigt eine Möglichkeit für den Fall $V = 12, N = 6$. Atome dürfen auch benachbart sein.

(b) Zeige, dass die Anzahl der Kombinationsmöglichkeiten, alle schwarzen Felder in Paaren vorzufinden, wie auf der linken Seite skizziert, gegeben ist durch $\Omega_{\mathrm{H}_2}(V,N) = \binom{V-N/2}{N/2}$. Moleküle dürfen auch benachbart sein.

(c) Die Helmholtz Freien Energien der beiden Phasen seien $F_{\mathrm{H}_2} = -\varepsilon N/2 - k_\mathrm{B} T \log \Omega_{\mathrm{H}_2}(V,N)$ und $F_\mathrm{H} = -k_\mathrm{B} T \log \Omega_\mathrm{H}(V,N)$, mit der Bindungsenergie $\varepsilon > 0$ von H_2. Zeige, dass für $V \gg N \gg 1$ und für Temperaturen $T > \frac{\varepsilon}{k_\mathrm{B}\left(\log\left(\frac{V}{2N}\right)\underline{-1}+1\right)}$ die dissoziierte Phase $2\,H$ stabiler ist.

12 Zustandsdichte

Wir betrachten die Bewegung eines Teilchens mit Masse $m = 1$ in einer Dimension in einem Modell mit diskreten Zeit-, Orts- und Impulskoordinaten $t, x, p \in \mathbb{Z}$. Die kinetische Energie sei $T(p) = p^2/2 \in \mathbb{R}$.

(a) Zeige mit vollständiger Induktion, dass der Abstand zwischen den erlaubten Energien $T(p+1)-T(p)$ für $p \geq 0$ gegeben ist durch $(2p+1)/2$ und dass die Anzahl an erlaubten Energien n im Interval $E \leq T(p) < E + \Delta E$ für hinreichend große E durch $\Delta E\sqrt{2/E}$ abgeschätzt werden kann.

(b) Wiederhole obige die Abschätzung unter der Annahme kontinuierlicher Impulse $p \in \mathbb{R}$ und zeige, dass $dn = dE\,\rho(E) = dE\,\sqrt{2/E}$ mit der Zustandsdichte $\rho(E) = \int_{-\infty}^{\infty} dp\,\delta(T(p)-E)$.

(c) Zeige, dass die Zustandsdichte $\int_{\mathbb{R}^3} d^3p\,\delta^3(T(\boldsymbol{p})-E)$ der erlaubten Energien des Teilchen auf einem dreidimensionalen kubischen Gitter durch $4\pi\sqrt{2E}$ gegeben ist.

+ Ergodic Billiard – Freie Computeraufgabe ohne Punkte

Wir spielen diskretes Billiard auf einem $n \times m$ Spielfeld mit $n, m > 2 \in \mathbb{N}$ und $m \nmid n$ und $n \nmid m$. Die Kugel startet bei $(x_0, y_0) \in \{0, \ldots, n-1\} \times \{0, \ldots, m-1\}$ auf dem Spielfeld mit der Geschwindigkeit $(u_0, v_0) = (+1, +1)$. In jedem Zeitschritt bewegt sie sich entsprechend

$$x_{t+1} = x_t + u_t, \qquad y_{t+1} = y_t + v_t.$$

Verlässt die Kugel dadurch das Spielfeld, oBdA. durch die rechte Begrenzung mit $x_{t+1} = n$, wird sie an dieser Begrenzung zurückreflektiert:

$$x_{t+1} = n - 1, \qquad u_{t+1} = -u_t,$$

ansonsten bleibt die Geschwindigkeitskomponente unverändert $u_{t+1} = u_t$. Beachte, dass die Kugel in einem Schritt an zwei Wänden reflektiert werden kann.
Zeige, dass die Evolution der Kugel ergodisch ist, also alle Felder besucht werden, bevor sich die Trajektorie wiederholt. Wird jedes Feld auch von jeder möglichen Richtung besucht? Die Aufgabe kann mit einem Computer Tool Deiner Wahl als Simulation für bestimmte n und m gelöst werden.

$*$ Kannst du die Ergodizität für alle genannten n und m beweisen?

Formelsammlung:

$$\int_I dx\, f(x)\,\delta(g(x)) = \sum_{x_0 \in I : g(x_0)=0} \frac{f(x_0)}{|g'(x_0)|} \qquad \text{(Dirac-Delta)}$$