



24. Ideales Gas und Poisson-Verteilung

(6 Punkte)

- (a) Zeigen Sie, dass die Wahrscheinlichkeit dafür, N Atome im Volumen V vorzufinden, wenn sich das Gas in diffusivem Kontakt mit einem Reservoir befindet,

$$P(N) = \frac{\langle N \rangle^N}{N!} e^{-\langle N \rangle}$$

ist. Dies ist die *Poisson-Verteilungsfunktion*. $\langle N \rangle$ ist die mittlere Anzahl der im Volumen V befindlichen Atome. Dabei besteht zwischen $P(N)$ und $P(N, U_l, l)$ der nahe liegende Zusammenhang

$$P(N) = \sum_l P(N, U_l, l) \quad . \quad (1)$$

Die in der Vorlesung abgeleiteten Beziehungen für die mittlere Teilchenzahl sowie die kanonische bzw. großkanonische Zustandssumme des Idealen Gases können herangezogen werden.

- (b) Beweisen Sie die Beziehungen

$$\sum_N P(N) = 1 \quad \text{und} \quad \sum_N NP(N) = \langle N \rangle \quad .$$

- (c) Berechnen Sie $P(90)$ bei vorgegebenem Mittelwert $\langle N \rangle = 100$. Benutzen Sie zur Berechnung der Fakultät *nicht* die Stirling-Formel. Diese ist hier nicht genügend genau. Interpretieren Sie das Ergebnis.

25. Mischungsentropie und Gibbs-Paradoxon

(6 Punkte)

Es sollen die Grenzen der klassischen Annahme von unterscheidbaren Teilchen untersucht werden.

- (a) Zeigen Sie, dass für ein Ideales Gas aus N unterscheidbaren Teilchen der Masse m im Volumen V bei der Temperatur T die Entropie durch

$$S(N, T, V) = Nk_B \ln V + \frac{3}{2}Nk_B \left[1 + \ln \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right) \right]$$

gegeben ist. Gehen Sie von der kanonischen Zustandssumme für dieses System aus aus.

- (b) Man betrachte jetzt zwei verschiedene Gase mit den Volumina V_1 und V_2 , den Teilchenmassen m_1 und m_2 , bestehend aus N_1 bzw. N_2 Teilchen in zwei durch eine Trennwand voneinander getrennten Behältern. Die Dichten N_i/V_i beider Gase seien gleich. Zeigen Sie, dass die Gesamtentropie des Systems nach dem Entfernen der Trennwand gegenüber der Summe der Einzelentropien um

$$\Delta S = k_B \left[N_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_2 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2} \right]$$

erhöht wird. Dies ist die sogenannte Mischungsentropie. Zeigen Sie, dass es sich beim Mischen um einen irreversiblen Prozess handelt.

Hinweis: Nach Entfernen der Trennwand verteilen sich die N_1 Teilchen auf das gesamte Volumen $V_1 + V_2$. Die N_2 Teilchen verhalten sich analog.

Bitte wenden \rightarrow

- (c) Betrachtet man zwei identische Gase, so führt das Mischen ebenfalls zu einer Entropiezunahme ΔS . Das darf aber nicht sein, da ja das Mischen gleichartiger Gase mit gleichen Dichten ein reversibler Prozess ist (das Wiedereinsetzen der Trennwand stellt ja exakt den Ausgangszustand wieder her, ganz im Gegensatz zu dem Fall, wo eine wirkliche Mischung stattfindet). Dies ist das *Gibbs-Paradoxon*. Zeigen Sie, dass man dieses Paradoxon beheben kann, indem man die Zustandssumme für ununterscheidbare Teilchen benutzt, also den sogenannten *Gibbs-Korrekturfaktor* $N!$ einführt:

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!} \mathcal{Z}_1^N \quad .$$

26. Zweiatomiges Ideales Gas

(8 Punkte)

Betrachten Sie ein Ideales Gas aus N Molekülen im Volumen V bei der Temperatur T . Jedes Molekül besteht dabei aus zwei Atomen mit den Massen m_1 und m_2 . Für eines dieser Moleküle ist die Energie gegeben durch

$$U(\underline{p}, j, n) = \frac{\underline{p}^2}{2(m_1 + m_2)} + \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I} + \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Der erste Summand entspricht dabei der kinetischen Energie der Translationsbewegung, der zweite Summand der kinetischen Energie der Rotation mit dem Trägheitsmoment I und der dritte schließlich der Schwingungsenergie des Moleküls mit der Eigenfrequenz ω . Beachten Sie, dass die Eigenwerte des Operators des Drehimpulsquadrates $\hbar^2 j(j+1)$ aufgrund der verschiedenen Einstellmöglichkeiten der Drehachse entartet sind. Erinnern Sie sich an die hier nicht explizit angeschriebene Quantenzahl m , an deren mögliche Werte sowie an die möglichen Werte von j . Der Drehimpuls des Moleküls ist als Bahndrehimpuls zu verstehen.

- (a) Zeigen Sie, dass sich die Zustandssumme durch $\ln Z = \ln Z_{trans} + N(\ln Z_{rot} + \ln Z_{vib})$ schreiben lässt, wobei Z_{trans} die Zustandssumme des äquivalent einatomigen, Idealen Gases mit einer Teilchenmasse von $m_1 + m_2$ ist. Z_{rot} sowie Z_{vib} entsprechen den Anteilen von Rotation und Vibration eines Moleküls.
- (b) Zeigen Sie, dass für Z_{rot} bei niedrigen Temperaturen gilt:

$$Z_{rot} = 1 + 3e^{-\Theta_r/T} + 5e^{-3\Theta_r/T} + \dots \quad ,$$

wobei Θ_r die charakteristische Temperatur bzgl. der Rotation darstellt. Geben Sie diese explizit an.

- (c) Zeigen Sie, dass für Z_{vib} gilt:

$$Z_{vib} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad , \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad .$$

- (d) Bestimmen Sie den Rotationsanteil der spezifischen Wärme C_V^{rot} des Systems für niedrige Temperaturen sowie den Vibrationsanteil C_V^{vib} für beliebige Temperaturen. Führen Sie für den Vibrationsanteil auch eine charakteristische Temperatur Θ_v analog zur Einstein-Temperatur ein.
- (e) Skizzieren Sie C_V^{rot} und C_V^{vib} für kleine Temperaturen und begründen Sie das Verschwinden der Wärmekapazitäten.