



27. Großkanonische Zustandssumme

(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 *Poissonsche Verteilungsfunktion*. $\langle N \rangle$ ist der thermische Mittelwert der Anzahl der im Volumen V befindlichen Atome.

- (b) Beweisen Sie die Beziehungen

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

28. Mischungsentropie und Gibbs'sches Paradoxon

(6 Punkte)

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

- (a) Zeigen Sie, dass für ein ideales Gas aus unterscheidbaren Teilchen die Entropie durch

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

gegeben ist.

- (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.

- (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'sche Paradoxon*. Zeigen Sie, dass man dieses Paradoxon beheben kann, indem man die Zustandssumme für ununterscheidbare Teilchen benutzt, also den sogenannten Gibbs'schen Korrekturfaktor $N!$ einführt:

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

Bitte wenden →

29. **Zweiatomiges ideales Gas**

(8 Punkte)

Betrachten Sie ein ideales Gas von N Molekülen. Jedes Molekül besteht dabei aus zwei Atomen mit den Massen m_1 und m_2 . Für eines dieser Moleküle ist die Energie gegeben durch

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

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 .

- (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.
Tipp: Entartung beachten!

- (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 des Systems für niedrige Temperaturen sowie den Vibrationsanteil. Führen Sie für den Vibrationsanteil auch eine charakteristische Temperatur Θ_v analog zur Einstein-Temperatur in Aufgabe 25 ein. Plotten Sie $C_V/(Nk_B)$ als Funktion der normierten Temperaturen $T/\Theta_{r/v}$ für $T/\Theta_{r/v} \in [0, 2]$ und diskutieren Sie den Verlauf der Kurven. Werten Sie hierfür die Summe in Z_{rot} numerisch aus.