

Mod. theor. Physik IIIa (Theo Fa), WS20/21: Klausur 2

24. März 2021

Bearbeitungszeit: 90min
Gesamtpunkteanzahl: 85 Punkte

Diese Klausur besteht aus einer Formelsammlung und 3 Fragen:

- Frage 1: Allgemeine Fragen 30 Punkte
- Frage 2: Zustandsgrößen 30 Punkte
- Frage 3: Ideale Mischung und Osmotischer Druck 25 Punkte

Formelsammlung

- Differenzial der inneren Energie: $dE = TdS - PdV + \mu dN$
- Thermodynamische Potentiale:

$$\begin{aligned}F &= E - TS \\H &= E + PV \\G &= E - TS + PV \\J &= E - TS - \mu N\end{aligned}$$

- Wärmekapazitäten:

$$C_X = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_X = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X$$

- Partielle Ableitungen:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_f = - \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x}{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y}$$

- Definition Dichteoperator:

$$\hat{\rho} = \sum_r P_r |\Psi_r\rangle \langle \Psi_r|, \quad P_r \geq 0, \quad \sum_r P_r = 1$$

- Statistische Ensembles: $\beta = 1/(k_B T)$

$$\text{mikrokanonisch} \quad \Omega = \sum_r 1 \quad P_r = 1/\Omega \quad (E - \Delta E \leq E_r \leq E)$$

$$\text{kanonisch} \quad Z = \sum_r e^{-\beta E_r} \quad P_r = e^{-\beta E_r} / Z$$

$$\text{großkanonisch} \quad Y = \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} \quad P_r = e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} / Y$$

Blatt bitte wenden!

Frage 1: Allgemeine Fragen

[30 Punkte]

1. Wir betrachten ein System dessen Mikrozustände wir mit dem Index r nummerieren. Es sei E_r die Energie des Mikrozustandes r , und P_r die Wahrscheinlichkeit, dass der Mikrozustand r auftritt. Gib die mittlere Energie $\langle E \rangle$, sowie die Schwankung der Energie ΔE an.

[3P]

2. Das fundamentale Prinzip (FP) der statistischen Physik:

- (i) Formuliere das FP in Worten.
- (ii) Formuliere das FP mit Hilfe des Dichteoperators.

[4P]

3. Betrachte das Differenzial der Enthalpie:

$$dH = TdS + VdP + \mu dN. \quad (1)$$

- (i) Was sind die natürlichen Variablen von H ?
- (ii) Gib die drei Maxwellrelationen an, die aus dem Differenzial Gl. (1) folgen, also Beziehungen zwischen den partiellen Ableitungen von T, V und μ .

[4P]

4. Die Sackur-Tetrode Gleichung für das einatomige ideale Gas lautet

$$S(E, V, N) = Nk_B \left[\frac{3}{2} \ln \frac{E}{N} + \ln \frac{V}{N} + \gamma \right], \quad (2)$$

wobei γ eine Konstante ist.

- (i) Leite daraus die kalorische und die thermische Zustandsgleichung ab.
- (ii) Zeige, dass $\mu(P, T) = k_B T [-\frac{5}{2} \ln T + \ln P + \gamma']$ mit γ' eine Konstante.
- (iii) Berechne die Wärmekapazitäten C_V und C_P für das einatomige ideale Gas.

[11P]

5. Statistische Ensembles: Die von Neumann Entropie ist gegeben durch

$$S(P_r) = -k \sum_r P_r \ln P_r, \quad (3)$$

wobei P_r die Wahrscheinlichkeit ist, dass das System im Mikrozustand r ist. Wir betrachten nun die drei Fälle: (i) das mikrokanonische, (ii) das kanonische und (iii) das großkanonische Ensemble. Verwende die jeweiligen Ausdrücke für P_r und zeige ausgehend von Gl. (3) die Beziehungen (i) $S = k_B \ln \Omega$, (ii) $F = -k_B T \ln Z$ und (iii) $J = -k_B T \ln Y$.

[8P]

Frage 2: Zustandsgrößen

[30 Punkte]

Wir betrachten ein System bei fester Teilchenzahl.

- (a) Betrachte die Entropie einmal als Funktion der Temperatur und des Volumens $S(T, V)$ und einmal als Funktion der Temperatur und des Druckes $S(T, P)$. Finde so die Differentiale

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV, \quad dS = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP, \quad (4)$$

wobei C_V und C_P die Wärmekapazitäten bei konstantem Volumen und Druck sind. Hinweis: benutze die Maxwell-Relationen. [4P]

- (b) Ausgehend von Gl. (4) zeige

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (5)$$

und

$$dE = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV. \quad (6)$$

[5P]

- (c) Wir betrachten nun ein reales Gas, für das der Druck P eine lineare Funktion der Temperatur T der Form

$$P = f(V)T + g(V) \quad (7)$$

ist. Zeige mit Hilfe von Gl. (6), dass in diesem Fall die Wärmekapazität C_V nicht vom Volumen V abhängt. [P3]

- (d) Berechne den isobaren Ausdehnungskoeffizienten α und die isotherme Kompressibilität κ_T für ein Gas mit der Zustandsgleichung der Form Gl. (7), wobei

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (8)$$

[10P]

- (e) Welche Bedingung muss κ_T erfüllen damit das System stabil ist? Leite daraus eine Bedingung an die Funktionen $f(V)$ und $g(V)$ her. [2P]

- (f) Das van der Waals Gas, mit der Zustandsgleichung

$$P = \frac{Nk_B T}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (9)$$

ist ein Spezialfall von Gl. (7).

- (i) Identifiziere die Funktionen $f(V)$ und $g(V)$ in diesem Fall.
- (ii) Gib unter Verwendung des Ergebnisses der Teilaufgabe (e) eine Bedingung für die Parameter a und b an.
- (iii) Betrachte den Fall $a > 0$ und $b \approx 0$. Berechne die minimale Temperatur, für die das van der Waals Gas stabil ist. *Bemerkung:* Daraus folgt, dass unterhalb dieser Temperatur, die van der Waals Gleichung keine geeignete Zustandsgleichung darstellt.

[6P]

Frage 3: Ideale Mischung und Osmotischer Druck

[25 Punkte]

Wir betrachten eine Mischung aus zwei Stoffen A und B . Mit N_A und N_B bezeichnen wir die Anzahl der Moleküle der beiden Stoffe und $N = N_A + N_B$. Die Konzentrationen sind $x_{A,B} = N_{A,B}/N$. Die freie Enthalpie des ungemischten Stoffes A mit $N_A = N$ Molekülen bezeichnen wir mit G_A° , und analog für Stoff B . Für eine ideale Mischung gilt für die gesamte freie Enthalpie

$$G = x_A G_A^\circ + x_B G_B^\circ + N k_B T [x_A \ln x_A + x_B \ln x_B]. \quad (10)$$

Der letzte Term stammt von der Mischungsentropie.

(a) Zeige, dass für eine ideale Mischung von A und B gilt

$$\mu_A = \mu_A^\circ + k_B T \ln x_A, \quad (11)$$

wobei μ_A° das chemische Potenzial des reinen Stoffes A ist.

Hinweise: Das Differenzial der freien Enthalpie ist

$$dG = -SdT + VdP + \mu_A dN_A + \mu_B dN_B. \quad (12)$$

Schreibe Gl. (10) in Termen von N_A und N_B . Die unabhängigen Größen sind N_A und N_B ; N ist hier nicht konstant. Berücksichtige dass die freie Enthalpie eine extensive Größe ist. Für reine Stoffe gilt $\mu = G/N$.

[15P]

(b) Wir leiten nun das van't Hoffsche Gesetz für den osmotischen Druck her. Ein Behälter wird durch eine semipermeable Membran getrennt. Eine Seite enthält reines Wasser beim Druck P_1 und bei der Temperatur T , die andere eine Lösung von Wasser und Salz beim Druck P_2 und gleicher Temperatur T . Die Membran ist für Wasser durchlässig aber nicht für Salz.

Wir setzen Wasser = A und Salz = B . Auf der Seite der Membran mit reinem Wasser gilt $\mu_A(P_1, T) = \mu_A^\circ(P_1, T)$ und auf der anderen Seite ist das chemische Potenzial des Wassers $\mu_A(P_2, T)$ gegeben durch Gl. (11). Das System sei im Gleichgewicht. Leite daraus das van't Hoffsche Gesetz her:

$$\Delta P = n_B k_B T, \quad (13)$$

wobei $\Delta P = P_2 - P_1$ und $n_B = N_B/V$ ist die Teilchendichte des Salzes.

Hinweise: Verwende $x_A = 1 - x_B$, und es gelte $x_B \ll 1$. Wir betrachten nur Terme linear in x_B . Schreibe den Logarithmus in Gl. (11) in führender Ordnung in x_B . Weiters sei $\Delta P \ll P_1$. Entwickle $\mu_A^\circ(P_2, T)$ um P_1 in erster Ordnung in ΔP und verwende die Duham-Gibbs Relation $d\mu = -sdT + vdP$ mit $v = V/N$.

[10P]