

Ihre Lösung ist bis zum 22.11.2017 um 12 Uhr in das Postfach von Prof. Dr. Heiko Rieger im Erdgeschoss von Gebäude E2 6 einzuwerfen.

1. [2 Punkte] Binäre Legierung

Betrachten Sie eine binäre Legierung, also ein Gitter zusammengesetzt aus N_A Atomen von Typ A und N_B Atomen von Typ B . Jedes Atom von Typ A kann sich im Grundzustand mit Energie $E_A^{(G)} = 0$ oder im angeregten Zustand mit Energie $E_A^{(E)} = \varepsilon$ befinden, jedes Atom von Typ B im Grundzustand mit Energie $E_B^{(G)} = 0$ oder im angeregten Zustand mit Energie $E_B^{(E)} = 2\varepsilon$. Das System befinde sich im Gleichgewicht und habe die Temperatur T . Berechnen Sie die freie Energie F des Systems sowie seine Wärmekapazität C_V .

2. [4 Punkte] Verdünnte Lösungen

Betrachten Sie ein ideales Gas aus N_1 Teilchen der Sorte 1 (mit Masse m_1) und N_2 Teilchen der Sorte 2 (mit Masse m_2) im Volumen V bei der Temperatur T . Die Gesamtzahl an Teilchen ist $N = N_1 + N_2$.

- [2] (a) Berechnen Sie die kanonische Zustandssumme $Z(T, V, N_1, N_2)$, die freie Energie $F(T, V, N_1, N_2)$ und die Zustandsgleichung.
- [1] (b) Berechnen Sie die Gibbs'sche freie Enthalpie $G(T, p, N_1, N_2)$ und die chemischen Potentiale $\mu_1(T, p, N_1)$ und $\mu_2(T, p, N_2)$ der beiden Teilchensorten.
- [1] (c) Zeigen Sie: Im Limes hoher Verdünnung der Teilchensorte 2 (also $c = N_2/N \ll 1$) gilt $\mu_1 = \mu_0(T, p) - k_B T \cdot c$ (d. h., das chemische Potential des unverdünnten Systems 1 wird durch die Teilchensorte 2 proportional zu c und T erniedrigt) und $\mu_2 = g(T, p) + k_B T \cdot \ln(c)$.

3. [3 Punkte] Thermodynamische Relationen

Im Weiteren bezeichne $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ die isotherme Kompressibilität und $c_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$ die spezifische Wärme bei konstantem Volumen. Zeigen Sie nun die Gültigkeit der folgenden thermodynamischen Relationen im Falle $N = \text{const.}$:

- [1.5] (a) $\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_E = \frac{1/V}{\kappa_T c_V} \left. \frac{\partial E}{\partial p} \right|_T = \frac{1}{c_V} \left(p - T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \right)$
- [1] (b) $\frac{\partial(T, S)}{\partial(p, V)} = 1$, wobei $\frac{\partial(z, w)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial z}{\partial x} \frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial w}{\partial x} \frac{\partial z}{\partial y}$
 Hinweis: Beachten Sie hierbei die Gültigkeit der Kettenregel: $\frac{\partial(x, w)}{\partial(y, w)} = \frac{\partial(x, w)}{\partial(z, w)} \cdot \frac{\partial(z, w)}{\partial(y, w)}$
- [0.5] (c) $\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_p = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_S$

4. [3 Punkte] Guggenheim-Quadrat

Machen Sie sich mit der Funktionsweise des unten abgebildeten *Guggenheim-Quadrates* vertraut:

	S	U	V	
	H		F	
	p	G	T	

U: innere Energie
F: freie Energie
H: Enthalpie
G: Gibbs'sche freie Enthalpie

Merkspruch für die Reihenfolge der Buchstaben im Guggenheim-Quadrat:

„Schon unsere Vorfahren favorisierten Trinkgelage gegenüber physikalischen Herleitungen.“

- [1] (a) Wie liest man aus dem Guggenheim-Quadrat die natürlichen Variablen der inneren Energie U , der freien Energie F , der Enthalpie H und der Gibbs'schen freien Enthalpie G ab?

- 1 (b) Wie liest man aus dem Guggenheim-Quadrat die totalen Differentiale von U , F , H und G ab?
 1 (c) Wie erhält man aus dem Guggenheim-Quadrat die Maxwell-Relationen und wie lauten diese?

5. [5 Punkte] **Gleichverteilungssatz**

Wir betrachten im Folgenden eine allgemeine Hamiltonfunktion

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = H(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) \quad .$$

- 1.5 (a) Berechnen Sie den Mittelwert $\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \rangle$ unter der Annahme, dass am Rand des Integrationsbereiches von p_i gilt:

$$p_i \cdot e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})} \Big|_{p_i = \pm \infty} = 0 \quad .$$

- 1 (b) Welches Ergebnis liefert die Rechnung für $\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \rangle$ mit analogen Randbedingungen?
 1.5 (c) Zeigen Sie nun, dass für die Energie des idealen Gases in drei Dimensionen mit Teilchenzahl N gilt:

$$\langle H \rangle = \langle H_{\text{kin}} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T = E(T) \quad .$$

Welchen Energiebeitrag liefert folglich jeder Impulsfreiheitsgrad?

- 1 (d) Handelt es sich bei den Gasteilchen um Moleküle, so kommen zu den Translationsfreiheitsgraden noch Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade als innere Freiheitsgrade hinzu. Jeder dieser Freiheitsgrade liefert den gleichen Energiebeitrag wie ein Impulsfreiheitsgrad. Für ein n -atomigen Moleküls gilt $f_{\text{vib}} = 3n - f_{\text{trans}} - f_{\text{rot}}$. Berechnen Sie damit die mittlere Energie bei der Temperatur T sowie ihre Aufteilung auf Translations-, Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade für die folgenden Gase: Kohlenstoffdioxid, Neon, Methan, Chlor, Schwefeldifluorid.
Hinweis: Es muss zwischen linearen und nichtlinearen Molekülen unterschieden werden.

6. [3 Punkte] **Virialsatz**

Das Virial V eines Systems aus N Teilchen ist die Summe der Skalarprodukte aus den Zeitableitungen der Impulse $\dot{\mathbf{p}}_i$ und den Orten \mathbf{r}_i dieser Teilchen, d. h.

$$V := \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{r}_i \quad .$$

- 1.5 (a) Beweisen Sie für ein abgeschlossenes System mit beschränktem Virial den Virialsatz

$$\bar{T} = -\frac{1}{2} \overline{\sum_i \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i} \quad .$$

Hierbei bezeichnet T die kinetische Energie des Systems und \mathbf{F}_i ist die Resultierende der auf das i -te Teilchen einwirkenden Kräfte, die von anderen Teilchen des Systems ausgeübt werden. Der zeitliche Mittelwert einer zeitabhängigen Größe $A(t)$ ist definiert durch

$$\bar{A} := \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt A(t) \quad .$$

Hinweis: Betrachten Sie die zeitliche Ableitung von $G := \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_i$.

- 1.5 (b) Betrachten Sie die Bewegung eines Teilchens in einem konservativen Zentralfeld, welches durch das Potential

$$V(r) = \alpha r^{n+1}$$

gegeben ist. Berechnen Sie die sich aus dem Potential ergebende Kraft auf das Teilchen und stellen Sie mithilfe des Virialsatzes einen Zusammenhang zwischen dem zeitlichen Mittelwert der kinetischen Energie des Teilchens und dem zeitlichen Mittelwert seiner potentiellen Energie her. Gehen Sie explizit auf das Potential des harmonischen Oszillators ($n = 1$) sowie auf das Coulomb- oder Gravitations-Potential ($n = -2$) ein.