

Vorrechnen des Übungsblattes: Freitag, 18.11. und Montag 21.11.2011

8. Gibbs-Duhem Relation in homogenen Systemen

Jede homogene Funktion $f = f(x_1, \dots, x_n)$ vom Grade α , die laut Definition

$$f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = \lambda^\alpha f(x_1, \dots, x_n) \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}$$

erfüllt, genügt der partiellen Differentialgleichung

$$\sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = \alpha f(x_1, \dots, x_n). \tag{1}$$

(a) Wie aus der Vorlesung bekannt, handelt es sich bei der Teilchenzahl N , dem Volumen V , der Entropie S und der inneren Energie $U = U(S, V, N)$ um extensive thermodynamische Größen. Geben Sie an, welchen Grad α die innere Energie $U = U(S, V, N)$, aufgefaßt als homogene Funktion, besitzt. Welchen Grad α besitzen die intensiven Größen Temperatur T , Druck p und chemisches Potential μ . Handelt es sich demnach bei den thermodynamischen Potentialen $H, F, G \equiv \Phi$ und Ω aus Aufgabe 6 um extensive oder intensive Größen?

(1 Punkt)

(b) Folgern Sie aus Glg. (1) die sogenannte Gibbs-Duhem Relation

$$U = U(S, V, N) = T(S, V, N) S - p(S, V, N) V + \mu(S, V, N) N = TS - pV + \mu N.$$

(1 Punkt)

(c) Zeigen Sie damit die Gültigkeit der differentiellen Gibbs-Duhem Relation

$$S dT - V dp + N d\mu = 0,$$

die besagt, dass die impliziten thermodynamischen Größen T, p und μ nicht unabhängig voneinander variiert werden können, sondern dass die Variation zweier dieser Größen die Änderung der Dritten festlegt.

(1 Punkt)

(d) Leiten Sie aus der Gibbs-Duhem Relation die beiden Relationen

$$G(T, p, N) \equiv \Phi(T, p, N) = \mu(T, p) N \tag{2}$$

$$\Omega(T, V, \mu) = -p(T, \mu) V$$

ab, und zeigen Sie dabei insbesondere, dass der Koeffizient $\mu = \mu(T, p)$ nicht von N und der entsprechende Koeffizient $p = p(T, \mu)$ nicht von V abhängen kann.

(2 Punkte)

9. Die Clausius-Clapeyron-Gleichung

Im Folgenden betrachten wir ein Zweiphasen-System einer einheitlichen chemischen Substanz, z. B. Wasser, bestehend aus einem Gas und einer Flüssigkeit. Die Entropie und das Volumen der reinen Flüssigkeits- bzw. Gasphase sei mit $S_{1,2}$ und $V_{1,2}$ bezeichnet (siehe Abb. 1). Die Gesamtteilchenzahl in beiden Phasen sei $N = N_f + N_g$, wobei N_f die Zahl der Teilchen in der Flüssigkeit und N_g die Zahl der Teilchen im Gas im Koexistenzgebiet K ist. Das Gesamtvolumen der beiden Phasen in K ergibt sich entsprechend über $\bar{V} = \frac{N_f}{N} V_1 + \frac{N_g}{N} V_2 = V_f + V_g$.

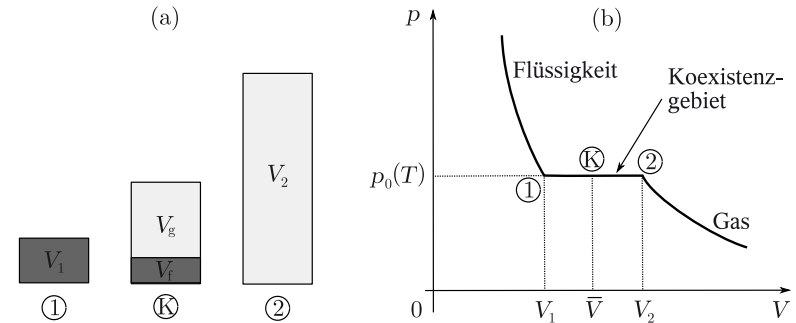


Abbildung 1: (a) Übergang von der Flüssigkeit zum Gas und (b) Isotherme bei diesem Phasenübergang.

Es ist eine experimentelle Tatsache, dass die Temperatur T und der Druck p des Zweiphasen-Systems während des Phasenübergangs im Koexistenzgebiet konstant bleibt. Da die freie Enthalpie $G \equiv \Phi = \Phi(T, p, N)$ (Gibb'sches Potential) lt. Vorlesung bei einer isotherm-isobaren Zustandsänderung nicht zunimmt und daher im Gleichgewichtszustand minimal ist, eignet sich dieses thermodynamische Potential besonders, um den Phasenübergang zu beschreiben.

(a) Zeigen Sie mit Hilfe von Glg. (2), dass aus der Minimumeigenschaft von $\Phi = \Phi_f + \Phi_g$ beim Übergang von dN Teilchen aus der flüssigen in die Gasphase die Gleichgewichtsbedingung

$$\mu_f(T, p) = \mu_g(T, p) \tag{3}$$

für die beiden Phasen im Koexistenzgebiet folgt.

(2 Punkte)

(b) Die Gleichgewichtsbedingung (3) definiert die Phasengrenzkurve $p_0(T)$, die den Dampfdruck in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Leiten Sie die Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$\frac{dp_0(T)}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{Q_L}{T(V_2 - V_1)}, \tag{4}$$

ausgehend von der Gleichgewichtsbedingung $\mu_f(T, p_0(T)) = \mu_g(T, p_0(T))$ ab, indem Sie diese nach der Temperatur ableiten. Die Clausius-Clapeyron-Gleichung (4) setzt die Änderung des Dampfdrucks mit der Änderung der Entropie und des Volumens beim Phasenübergang in Verbindung. Die Entropieänderung läßt sich dabei durch die zugeführte latente Wärme Q_L ausdrücken.

(3 Punkte)

10. Verteilungsfunktion nicht-wechselwirkender Teilchen in einem harmonischen Oszillator

In dieser Aufgabe betrachten wir ein Ensemble von nicht-wechselwirkenden Teilchen, die sich gemäß der Bewegungsgleichung $\ddot{x}(t) + \omega^2 x(t) = 0$ innerhalb eines eindimensionalen, harmonischen Oszillatorpotentials bewegen. Wir nehmen weiter an, dass es uns nicht möglich ist, die Teilchen mit eindeutig vorgegebenen Anfangsbedingungen $x(0) = x_0$ und $\dot{x}(0) = v_0$ innerhalb des harmonischen Oszillators zu präparieren. Vielmehr bezeichne

$$p(x_0, v_0) = \frac{1}{2\pi\sigma_x\sigma_v} \exp\left[-\frac{(x_0 - \bar{x})^2}{2\sigma_x^2} - \frac{(v_0 - \bar{v})^2}{2\sigma_v^2}\right]$$

die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, ein Teilchen mit den Anfangsbedingungen x_0 und v_0 anzu treffen. Dabei sind \bar{x} und \bar{v} der mittlere Anfangsort und die mittlere Anfangsgeschwindigkeit des Ensembles, während σ_x und σ_v die Breiten der Gaußverteilung darstellen. Die anfängliche Verteilungsfunktion ist entsprechend durch $f(x_0, v_0, 0) = N p(x_0, v_0)$ gegeben, wobei N die Gesamtzahl der Teilchen im Ensemble bezeichnet.

(a) Bestimmen Sie die Inverse der Lösung

$$\begin{pmatrix} x(t) \\ v(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \omega t & \frac{1}{\omega} \sin \omega t \\ -\omega \sin \omega t & \cos \omega t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_0 \\ v_0 \end{pmatrix}$$

des obigen Anfangswertproblems für den harmonischen Oszillator, d. h. drücken Sie die Anfangsbedingungen x_0 und v_0 als Funktionen des Endpunktes $x = x(t)$ und der Endgeschwindigkeit $v = v(t)$ aus. Wie lautet die Zeitentwicklung der Verteilungsfunktion $f(x, v, t)$? Begründen Sie Ihr Vorgehen kurz anhand einer Skizze.

(2 Punkte)

(b) Geben Sie nun die zeitliche Entwicklung der Teilchenzahldichte $n(x, t) = \int_{\mathbb{R}} f(x, v, t) dv$ und der Geschwindigkeitsdichte $g(v, t) = \int_{\mathbb{R}} f(x, v, t) dx$ an, und bestimmen Sie das zeitliche Verhalten der kinetischen Energie des Ensembles $E_{\text{kin}}(t) = \iint_{\mathbb{R}^2} (\frac{1}{2}mv^2)f(x, v, t) dx dv$. In welchem Zusammenhang stehen die Volumenelemente $dx_0 dv_0$ und $dx dv$ zueinander?

(3 Punkte)

11. Eigenschaften der Poisson-Klammer

Die Poisson-Klammer zweier Phasenraum-Funktionen $A(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ und $B(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ mit $\mathbf{q}, \mathbf{p} \in \mathbb{R}^N$ ist definiert über

$$\{A, B\} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial B}{\partial q_i} \frac{\partial A}{\partial p_i} \right].$$

(a) Beweisen Sie die folgenden Eigenschaften:

- (i) Antisymmetrie: $\{A, B\} = -\{B, A\}$
- (ii) Linearität: $\{A, B + C\} = \{A, B\} + \{A, C\}$
- (iii) Produktregel: $\{A, BC\} = \{A, B\}C + B\{A, C\}$

(2 Punkte)

(b) Zeigen Sie die Gültigkeit der Jacobi-Identität:

$$\{A, \{B, C\}\} + \{B, \{C, A\}\} + \{C, \{A, B\}\} = 0.$$

(2 Punkte)

(c) Verifizieren Sie die folgenden, fundamentalen Poissonklammern

$$\{q_i, q_k\} = 0 = \{p_i, p_k\} \quad \text{und} \quad \{q_i, p_k\} = \delta_{ik}.$$

(1 Punkt)