

1. Große Potential  $\Phi$ .

- (a) *Euler Theorem*. Eine homogene Funktion ersten Grades  $F(x_1, x_2, \dots)$  hat die Eigenschaft  $F(\alpha x_1, \alpha x_2, \dots) = \alpha F(x_1, x_2, \dots)$ . Zeigen Sie mittels der Taylorentwicklung und  $\alpha = 1 + \varepsilon$ ,  $\varepsilon \ll 1$ , dass gilt

$$F(x_1, x_2, \dots) = x_1 \frac{\partial F}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial F}{\partial x_2} + \dots$$

Geben Sie ein Beispiel an für die homogene Funktion ersten Grades  $F(A, B)$ .

- (b) *Gibbs-Duhem Relation*. Nun ist die innere Energie  $U(S, V, N)$  eine extensive Funktion von den extensiven Zustandsvariablen  $S, V, N$ . Benutzen Sie die Euler Theorem und den erste Hauptsatz, um die Euler Gleichung für die innere Energie zu beweisen:

$$U = TS - pV + \mu N.$$

Zeigen Sie, dass die Gibbs-Duhem Relation gilt:

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0.$$

- (c) Betrachten Sie ein System, das Energie und Teilchen mit einem Reservoir austauschen kann. In dieser Situation ist das chemische Potential  $\mu$  die gegebene Zustandsvariable, anstatt der Teilchenzahl  $N$ . Der entsprechende thermodynamische Potential ist der große Potential  $\Phi$ :

$$\Phi = U - TS - \mu N.$$

Geben Sie den Differential  $d\Phi$  in den natürlichen Variablen. Zeigen Sie, dass  $\Phi = -pV$  gilt und dass die Teilchenzahl kann berechnet werden als  $N = V(\partial P / \partial \mu)_{T, V}$ .

**(5 Punkte)**

## 2. Energiefluktuationen im großkanonischen Ensemble.

Die innere Energie  $U$  eines Systems ist ein statistischer Mittelwert der Energien von allen Teilsystemen. Um zu bestimmen, wie scharf die innere Energie die Energieverteilung angibt, soll deren Varianz  $\sigma_E^2$  im großkanonischen Ensemble bestimmt werden. Im Folgenden gilt  $z = \exp(\beta\mu)$  mit  $\beta = 1/k_B T$ .

- (a) Zeigen Sie, dass gilt

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln \Xi)_{z, V}, \quad \sigma_E^2 = k_B T^2 \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{z, V}$$

mit der großkanonischen Zustandssumme  $\Xi$ .

- (b) Mit der inneren Energie  $U = U(T, V, N(T, V, z))$  lässt sich  $\sigma_E^2$  bestimmen. Leiten Sie dazu aus  $N = N(T, V, \mu)$  das Teilergebnis

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{z,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{V,T} \left(\frac{\mu}{T} - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}\right)$$

ab. Verwenden Sie

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{V,T} \left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{V,N} = -1.$$

- (c) Mit Hilfe einer Maxwell-Relation aus der freien Energie erhält man einen Ausdruck für  $(\partial U/\partial N)_{T,V}$  und es ergibt sich schliesslich

$$\sigma_E^2 = k_B T^2 c_V + \sigma_N^2 \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V}^2$$

mit der Varianz der Teilchenzahldichte  $\sigma_N^2 = k_B T (\partial N/\partial \mu)_{V,T}$ . Leiten Sie diesen Ausdruck ab. Vergleichen Sie das Ergebniss mit der Energiefluktuationen im kanonischen Ensemble.

**(10 Punkte)**

### 3. Effusion in einem idealen Gas.

Betrachten Sie ein Gas in einem Kasten mit Volumen  $V$ , das auf konstanter Temperatur  $T$  gehalten wird. In dem dünnwandigen Kasten befindet sich ein kleines Loch der Fläche  $A$ , durch das das Gas in das den Kasten umgebende Vakuum entweichen kann.

Wie groß ist die Teilchenzahl  $N(t)$  im Kasten als Funktion der Zeit  $t$ ? Wie groß ist die Halbwertszeit in Abhängigkeit von  $A$ ,  $V$  und  $T$ ? Betrachten Sie dazu die mittlere Abnahme der Teilchenzahl  $-dN(t)/dt$  unter Berücksichtigung der statistischen Impulsverteilung der Teilchen im Kasten. Teilergebnis:

$$N(t) = N_0 e^{-\frac{A}{V} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} t}$$

**(5 Punkte)**