



## Seminar zur Vorlesung Physikalische Chemie III Wintersemester 2013/2014

Prof. Dr. Timo Jacob, Institut für Elektrochemie

Übungsblatt 8, Aufgaben 22–23

Seminartermin 16.12.2013

### Aufgabe 22

Per Definition ist die Zustandssumme eines Systems mit einer konstanten Teilchenzahl durch

$$Z(N, T) = \sum_l e^{-\epsilon/k_B T} \quad (1)$$

wobei der Index  $l$  über alle Energiezustände läuft, gegeben. Der Term der Form  $e^{-\epsilon/k_B T}$  wird der Boltzmann-Faktor genannt.

(a) Zeigen Sie, daß für die innere Energie des Systems gilt

$$U \equiv \langle \epsilon \rangle = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z(N, T)}{\partial T}. \quad (2)$$

(b) Zeigen Sie, daß für die Entropie des Systems gilt

$$S = \frac{U}{T} + k_B \ln Z(N, T) = \frac{\partial (k_B T \ln Z(N, T))}{\partial T} \quad (3)$$

(c) Zeigen Sie, daß die Zustandssumme in der Form

$$Z(N, T) = e^{-F/Nk_B T}, \quad (4)$$

wobei mit  $F$  die freie Energie des Systems bezeichnet ist, dargestellt werden kann.

### Aufgabe 23

Per Definition ist die große Zustandssumme eines Systems durch

$$\mathcal{Z}(\mu, N, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_l e^{(N \cdot \mu - \epsilon)/k_B T} \quad (5)$$

wobei der Index  $l$  über alle Energiezustände läuft, gegeben. Der Term der Form  $e^{(N \cdot \mu - \epsilon)/k_B T}$  wird der Gibbs-Faktor genannt. Der Faktor  $\lambda = e^{\mu/k_B T}$  wird als die absolute Intensität bezeichnet.

(a) Zeigen Sie, daß für das Scharmittel der Teilchenzahl im System gilt

$$\langle N \rangle = k_B T \frac{\partial \ln \mathcal{Z}(N, T)}{\partial \mu}. \quad (6)$$

(b) Zeigen Sie, daß das große Potential  $\Omega = U - TS - N\mu$  und die große Zustandssumme durch  $\mathcal{Z} = e^{-\Omega/k_B T}$  zusammenhängen.

(c) Zeigen Sie, daß das große Potential auch in der Form  $\Omega = -PV$  dargestellt werden kann.

(d) Diskutieren Sie, ob das große Potential auch in der Form  $\Omega = \sum_i X_i \cdot x_i$ , wobei mit  $x_i$  die verallgemeinerten Koordinate und mit  $X_i$  die verallgemeinerten Kräfte bezeichnet sind, schreiben kann.

Dr. Josef Anton, 11.12.2013