

Übungen zu T4, Sommersemester 2007

1. Es sei $\{\varphi_j\}$ ein vollständiges ON-System eines endlichdimensionalen Hilbertraums. Zeigen Sie, dass die Spur eines Operators A ($\text{Sp}(A) \equiv \sum_j \langle \varphi_j | A \varphi_j \rangle$) unabhängig vom gewählten vollständigen ON-System ist.
2. Zeigen Sie, dass unter den Voraussetzungen von Beispiel 1 für zwei Operatoren A, B gilt: $\text{Sp}(AB) = \text{Sp}(BA)$.
3. Der Spinzustand eines Strahls unpolarisierter Elektronen werde durch die Dichtematrix $\rho = \frac{1}{2}(|\uparrow\rangle\langle\uparrow| + |\downarrow\rangle\langle\downarrow|)$ beschrieben. Berechnen Sie den Erwartungswert des Spins \vec{S} und die Schwankungen ΔS_i in diesem Zustand.
4. Berechnen Sie den Erwartungswert von \vec{S} sowie die Schwankungen ΔS_i für den reinen Zustand $\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle)$. Vergleichen Sie das Resultat mit den Ergebnissen des vorigen Beispiels.
5. Ein aus zwei Spins bestehendes System werde durch den reinen Zustand $\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle \otimes |\downarrow\rangle + e^{i\alpha} |\downarrow\rangle \otimes |\uparrow\rangle)$ beschrieben. Durch welchen Zustand wird der linke Spin beschrieben, wenn nur Messungen an diesem durchgeführt werden?
6. Die Dichte von trockener Luft ist ca. 1.29 kg m^{-3} bei Normalbedingungen und setzt sich etwa aus 78% Stickstoff, 21% Sauerstoff und 1% Argon (Volumsprozente) zusammen. Wieviele Moleküle N_2 sind pro Kubikmeter vorhanden?
7. Die N Zustandsvektoren ψ_r seien Eigenzustände zum Hamiltonoperator H mit Eigenwerten E_r . Berechnen Sie für die Dichtematrix

$$\rho = \frac{1}{N} \sum_{r=1}^N |\psi_r\rangle\langle\psi_r|$$

den Erwartungswert und die Schwankung von H .

8. Es sei eine Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$P(y) = Ky^{N_1}(L-y)^{N_2} \quad (0 \leq y \leq L)$$

gegeben, wobei $N_{1,2}$ sehr große Zahlen sind (makroskopische Anzahl von Teilchen). Nähern Sie $P(y)$ durch eine Gaussverteilung

$$w(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(y-\bar{y})^2}{2\sigma^2}\right)$$

an und berechnen Sie insbesondere die Schwankung σ .

Hinweis: Berechnen Sie \bar{y} , wo P den maximalen Wert P_{\max} annimmt, und stellen Sie dann P als $P(y) = P_{\max} \exp g(y)$ dar.

9. Berechnen Sie $U(S, V, N)$ und damit $p(S, V, N)$ für ein ideales einatomiges Gas.

10. Berechnen Sie durch Legendre-Transformation aus $U(S, V, N)$ die Freie Energie $F(T, V, N)$ und damit $S(T, V, N)$ für ein ideales einatomiges Gas.

11. Betrachten Sie einen harmonischen Oszillator mit Kreisfrequenz ω im Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur T . Berechnen Sie die kanonische Zustandssumme und den Erwartungswert der Energie des Oszillators.

12. Zeigen Sie, dass sich im kanonischen Ensemble Erwartungswert und Schwankung der Energie als

$$\langle H \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad \text{und} \quad (\Delta H)^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z$$

darstellen lassen.

13. Berechnen Sie mit Hilfe des vorigen Beispiels die Schwankung der Energie des harmonischen Oszillators im Kontakt mit einem Wärmebad.

14. Vergleichen Sie die Energie, die Sie für eine Vollbad brauchen, mit der potentiellen Energie eines Menschen auf dem Mt. Everest und weiters mit der Energie, die Sie an einem Tag durch Nahrung zu sich nehmen.

15. Es sei $f(x, y, z) = 0$. Zeigen Sie, dass die Relationen

$$\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z \cdot \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_z = 1 \quad \text{und} \quad \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z \cdot \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_x \cdot \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y = -1$$

gelten. Was sind die mathematischen Voraussetzungen an f ?

16. Es seien zwei voneinander isolierte Systeme mit Temperaturen $T_{1,2}$ und Wärmekapazitäten $(C_V)_{1,2}$ gegeben. Dann werden die beiden Systeme in thermalen Kontakt zueinander gebracht. Welche Temperatur T stellt sich schließlich ein, wenn im relevanten Bereich die Wärmekapazitäten nicht von der Temperatur abhängen? Wie lautet die Gleichung für T , falls die Wärmekapazitäten doch von der Temperatur abhängen?

17. Man gebe für das vorige Beispiel $(C_V)_{1,2}$ temperaturunabhängig) und $T_1 \neq T_2$ die Entropie vor and nach dem thermalen Kontakt an und zeige, dass die Entropie durch den thermalen Kontakt zugenommen hat.

18. Es befinden sich 10^{23} nichtwechselwirkende Protonen in einem Magnetfeld von einem Tesla. Was ist bei einer Temperatur von 300 K die Differenz zwischen Anzahl der Protonen mit Spin in Richtung und entgegengesetzt der Richtung des Magnetfelds?

19. Machen Sie dasselbe wie im Beispiel 5, jedoch mit

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{3}} (|\uparrow\rangle \otimes |\downarrow\rangle + |\downarrow\rangle \otimes |\downarrow\rangle + |\downarrow\rangle \otimes |\uparrow\rangle).$$

20. Berechnen Sie für ein ideales Gas die Freie Enthalpie $G(T, p, N)$. Benutzen Sie dazu die in der Vorlesung berechnete Freie Energie für ein van der Waals-Gas. Berechnen Sie weiters die Entropie des idealen Gases als Funktion von T , p und N .
21. Es sei die Innere Energie $U(S) = U_0 \exp(S/S_0)$ gegeben, wobei U_0 und S_0 Konstante sind. Berechnen Sie durch eine Legendre-Transformation die Freie Energie $F(T)$. Diskutieren Sie Konvexität bzw. Konkavität der beiden Funktionen.
22. Machen Sie dasselbe für $U = U_0 (S/S_0)^2$.
23. Allgemeine Diskussion der Legendre-Transformation: Es sei eine Funktion $f(s)$ gegeben. Angenommen, es gelte $f''(s) > 0$ oder $f''(s) < 0$ im Definitionsbereich. Es sei eine neue Variable definiert durch $t = f'(s)$ und eine Funktion $g(t)$ durch $g(t) = f - ts$. Argumentieren Sie, dass g (die Legendre-Transformierte) wohldefiniert ist und dass $g''(t) = -1/f''(s)$ gilt. Diskutieren Sie Konkavitäts- und Konvexitätseigenschaften von f und g . Wie lautet die Umkehrtransformation zur Legendre-Transformation?
24. Ein ideales Gas befinde sich anfänglich in einem Volumen V_0 und habe die Temperatur T . Dann lasse man das Gas ohne Arbeitsleistung und wärmeisoliert auf ein Volumen $V_1 > V_0$ expandieren und wieder ins Gleichgewicht kommen. Geben Sie ΔT , ΔU und ΔS an.
25. Berechnen Sie den isochoren Spannungskoeffizient und die isotherme Kompressibilität für ein ideales Gas.
26. Drücken Sie die adiabatische Kompressibilität sowohl durch Ableitungen der inneren Energie U als auch der Enthalpie H aus.
27. Durch Ableitungen von welchen thermodynamischen Potentialen kann man den isobaren Ausdehnungskoeffizient und den isochoren Spannungskoeffizient ausdrücken?
28. Die Inversionskurve $(\partial T/\partial p)_H = 0$ der Joule-Thomson-Expansion eines van der Waals-Gases wurde in der Vorlesung in den Variablen ρ (Teilchendichte) und T angegeben. Berechnen Sie diese Kurve für die p - T -Ebene. Machen Sie eine Kurvendiskussion und eine Skizze.
Hinweis: Die Inversionskurve lässt sich darstellen als $p(T) = p_0 f(T/T_{\text{inv}})$, wobei p_0 ein Druck, $T_{\text{inv}} = 2a/kb$ die Inversionstemperatur und f die zu berechnende Funktion ist.
29. Die Siedpunktserhöhung von Lösungen: Der osmotische Druck einer Substanz in einer verdünnten Lösung ist durch das van 't Hoffsche Gesetz $\Delta p = \rho_c kT$ mit $\rho_c = N_c/V$ gegeben (N_c ist die Anzahl der Moleküle des gelösten Stoffes, V das Volumen der Lösung, $\rho_c = N_c/V$). Der Gesamtdruck der Lösung setzt sich zusammen aus dem Druck des Lösungsmittels und dem osmotischen Druck. Die Konzentration c sei definiert durch $c = N_c/N$, wobei N die Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels ist. Im Weiteren werde der Druck p immer konstant gehalten. Angenommen,

das reine Lösungsmittel siede bei der Temperatur T_s . Berechnen Sie die Veränderung ΔT_s der Siedetemperatur als Funktion der Konzentration c und der Verdampfungswärme unter der Annahme, dass der gelöste Stoff vollständig in der flüssigen Phase des Lösungsmittels verbleibt.

Hinweise: Alle Rechnungen sollen in erster Ordnung in den kleinen Größen c , Δp , ΔT_s durchgeführt werden. Das chemische Potential des Lösungsmittels bei Konzentration c ist durch $\mu_{\text{Fl}}(T, p - \Delta p)$ gegeben, wobei μ_{Fl} das chemische Potential des Lösungsmittels in der flüssigen Phase ist. Die Gleichgewichtsbedingung ist durch

$$\mu_{\text{Fl}}(T_s + \Delta T_s, p - \Delta p) = \mu_{\text{Gas}}(T_s + \Delta T_s, p)$$

gegeben (warum?).

30. Diskutieren Sie den Carnot-Kreisprozess in der p - V -Ebene mit einem idealen Gas als Arbeitssubstanz (Skizze!). Dabei sei $\gamma = C_p/C_V$ konstant und in der p - V -Ebene habe die Ecke mit dem größten Druck die Koordinaten (p_a, V_a) , die mit dem kleinsten Druck die Koordinaten (p_b, V_b) ($V_a < V_b$). Berechnen Sie die Koordinaten der beiden anderen Ecken, die aus dem Wärmereservoir mit der höheren Temperatur aufgenommene Wärmemenge Q_1 und die an das Wärmereservoir mit der tieferen Temperatur abgegebene Wärmemenge Q_2 .
31. Wie lautet die Potenz γ in der Adiabatengleichung $pV^\gamma = \text{konstant}$ für ein Gemisch von idealen Gasen mit temperaturunabhängigen Wärmekapazitäten? Verwenden Sie dazu die in der Vorlesung hergeleitete Adiabatengleichung

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{C_p}{C_V} \frac{p}{V}$$

in der p - V -Ebene und parameterisieren Sie die Wärmekapazitäten der einzelnen Gaskomponenten als $C_{Vi} = \frac{1}{2}kN_i f_i$. (Für ein Edelgas ist $f_i = 3$, für ein zweiatomiges Gasmolekül gilt i.A. $f_i = 5$.)

32. Wie modifiziert sich die Formel für die Schallgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur im Fall eines Gemisches von idealen Gasen? Berücksichtigen Sie dabei, dass man dazu in der Eulergleichung das Produkt $m\rho$ durch die Massendichte ρ_m des Gemisches zu ersetzen hat. Berechnen Sie dann die Schallgeschwindigkeit von trockener Luft bei 0 °C und 20 °C. Wie groß wäre die Schallgeschwindigkeit für ein Gemisch aus 40% Ar und 60% N₂?
33. Betrachten Sie ein chemisches Gleichgewicht, z.B. $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$. Bringt man alle Komponenten eines solchen Prozesses auf die rechte Seite, lässt er sich als $\sum_j \nu_j A_j = 0$ schreiben, wobei die A_j die beteiligten Moleküle bezeichnen. Im obigen Prozess wäre $\nu_{\text{H}_2} = -3$, $\nu_{\text{N}_2} = -1$, $\nu_{\text{NH}_3} = 2$. Leiten Sie dann her, dass im chemischen Gleichgewicht

$$\sum_j \nu_j \mu_j = 0$$

gilt, wobei μ_j die chemischen Potentiale der Reaktanden sind.

34. Leiten Sie das Massenwirkungsgesetz

$$\prod_j c_j^{\nu_j} = K(p, T) = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{-\sum_j \nu_j} K(T)$$

für ein chemisches Gleichgewicht von idealen Gasen her. Die Konzentration des Gases j ist definiert als $c_j = N_j/N$, wobei N_j die Anzahl der Moleküle des Gases j ist und N die Gesamtanzahl der Moleküle. Wie wirkt sich Druckerhöhung bei der Herstellung von Ammoniak aus?

Anleitung: Das chemische Potential eines idealen Gases ist Beispiel 21 zu entnehmen. Für das Gas j ist der Druck $p_j = c_j p$, wobei p der Gesamtdruck ist, und das chemische Potential hat die Form $\mu_j = kT \ln(c_j p/p_0) + \chi_j(T)$ (p_0 ist ein beliebiger Referenzdruck).

35. Diskutieren Sie für ideale Gase das Verhalten von $K(p, T)$ als Funktion von T . Zu diesem Zweck zeigen Sie unter Benützung der expliziten Form von $\chi_j(T)$, dass

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln K(p, T) = \frac{\Delta H(T)}{kT^2}$$

gilt, wobei $-\Delta H(T)$ als die bei der chemischen Reaktion freigesetzte Wärme (*Bildungsenthalpie*) zu interpretieren ist. Wie ändert sich die Ausbeute der Endprodukte bei Temperaturerhöhung für exotherme ($\Delta H(T) < 0$) bzw. endotherme ($\Delta H(T) > 0$) chemische Reaktionen?

36. Betrachten Sie die Reaktion $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ und nehmen Sie an, dass das Reaktionsgefäß ursprünglich N_1 nichtdissoziierte Moleküle Jodwasserstoff und N_2 Wassermoleküle enthielt. Schreiben Sie das Massenwirkungsgesetz von Beispiel 35 in N_2/N_1 und dem Dissoziationsgrad $\alpha = (N_1 - N(\text{HI}))/N_1$ an. Wie ändert sich α mit N_2/N_1 ?

37. Betrachten Sie analog zur Wärmemaschine in der Vorlesung eine Kältemaschine, die unter Arbeitsleistung A dem kälteren Reservoir die Wärme Q_2 entnimmt und Q_1 in das wärmere Reservoir gibt. Wenn man den Wirkungsgrad als Q_2/A definiert, wie groß kann er maximal sein?

38. Zeigen Sie, dass für das großkanonische Ensemble

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G + \mu N$$

gilt, wobei unter U der Erwartungswert des Hamiltonoperators und unter N der Erwartungswert des Teilchenzahloperators zu verstehen ist.

39. Zeigen Sie, dass

$$\rho = \frac{1}{2} (|\uparrow\rangle\langle\uparrow| + |\downarrow\rangle\langle\downarrow|) + \frac{1}{3} (|\uparrow\rangle\langle\downarrow| + |\downarrow\rangle\langle\uparrow|)$$

eine Dichtematrix im Spinraum ist. Berechnen Sie $\tilde{S}(\rho)$. Warum gilt $\tilde{S}(\rho) < k \ln 2$?

40. Leiten Sie die Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung als Funktion der Geschwindigkeitskomponenten v_x, v_y, v_z ab und berechnen Sie den Mittelwert $\overline{v_x^2}$.
41. Berechnen Sie das Trägheitsmoment θ von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ bezüglich der Achse orthogonal zur Verbindungslinie der Atome und die damit assoziierte Temperatur $T_{\text{rot}} = \hbar^2/k\theta$. Der Abstand der Atome ist $R_0 \simeq 0.12$ nm. Schätzen Sie das Trägheitsmoment entlang der Verbindungslinie der Atome ab.
42. Zeigen Sie, dass die kanonischen Zustandssummen von Para- und Orthowasserstoff für große Temperaturen gleich werden.
43. Der Deuteriumkern hat Spin 1, daher kann man für das D_2 -Molekül Para- und Orthozustände analog zu H_2 definieren. Schreiben Sie für D_2 die kanonische Zustandssumme Z_{rot} an. Wie lautet Z_{rot} für $^{16}\text{O}_2$?
44. Betrachten Sie die freie Expansion (wärmeisoliert, ohne Arbeitsleistung) eines van der Waals-Gases von V_0 nach $V_1 > V_0$. Das Gas habe anfänglich die Temperatur T_0 und die Wärmekapazität sei konstant. Drücken Sie die Temperaturdifferenz ΔT zwischen Anfangs- und Endtemperatur durch c_V, N und den Parameter a der Zustandsgleichung aus. Betrachten Sie Stickstoff unter Normalbedingungen und berechnen Sie ΔT für $V_1/V_0 = 2$.
Anmerkung: $a = 136$ kPa m⁶ kmol⁻² für Stickstoff.
45. Ein Gas von N klassischen nichtwechselwirkenden Teilchen sei im Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur T . Die Hamiltonfunktion eines Teilchens sei $H = a|\vec{p}|$ ($a > 0$). Berechnen Sie mit Hilfe des Gleichverteilungssatzes den Erwartungswert der Energie.
46. Berechnen Sie für das vorige Beispiel die freie Energie, die Entropie und die Zustandsgleichung.
47. Ein Gas von N klassischen nichtwechselwirkenden Teilchen mit der 1-Teilchen-Hamiltonfunktion $H = \vec{p}^2/2m + V(r)$ sei im Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur T . Das Potential habe die Form $V(r) = \lambda r^\alpha$ mit $\lambda > 0, \alpha > 0$ und $r = |\vec{x}|$. Berechnen Sie mit Hilfe des Gleichverteilungssatzes die mittlere Energie des Systems.
48. Es sei ein Würfel aus einem TeO_2 -Einkristall mit einer Masse von 760 g gegeben. Der Würfel sei auf einer Temperatur von 10 mK. Um wieviel erhöht sich seine Temperatur, wenn er ein Photon der Energie 1 MeV absorbiert?
Hinweis: Die Debye-Temperatur von TeO_2 ist 232 ± 7 K; um die Wärmekapazität zu erhalten, braucht man die Anzahl der *Atome* im Kristall.
49. Berechnen Sie zum vorigen Beispiel die Schwankung der inneren Energie des TeO_2 -Würfels.
Hinweis: Den Zusammenhang zwischen $\Delta U \equiv \Delta H$ und C_V entnehmen Sie Beispiel 12.

50. Es sei eine konvexe Funktion $f(s)$ gegeben, deren stetige zweite Ableitungen überall auf dem Definitionsintervall I existieren außer an einem Punkt s_0 , wo f einen Knick hat (d.h., die Links- und Rechtsableitungen $f'(s_0\pm)$ existieren). Damit lässt sich für $s \in I \setminus \{s_0\}$ die Legendre-Transformierte $g(t)$ berechnen. Wie muss man die beiden Teilstücke von $g(t)$ verbinden, dass man eine konkave Funktion bekommt?
51. Skizzieren Sie den Zyklus eines Ottomotors¹ in einem P - V und einem T - S -Diagramm. Nehmen Sie an, dass die beteiligten Gase ideal und ihre spezifischen Wärmekapazitäten konstant sind. Zeigen Sie, dass dann der Wirkungsgrad durch $\eta = 1 - T_1/T_2 = 1 - (V_2/V_1)^{\gamma-1}$ gegeben ist, also nur vom Kompressionsverhältnis abhängt.
52. Bestimmen Sie den Wirkungsgrad eines Ottomotors für ein Kompressionsverhältnis 1:8, Luft mit einem Einlassdruck von 1 bar und einer Temperatur von 288 K und eine Wärmezufuhr pro Masse und Zyklus von $Q/m = 1.85 \times 10^6$ J/kg. Bestimmen Sie ferner Druck und Temperatur an den Eckpunkten des Zyklus, sowie die Motorleistung pro Hubraum.
53. Berechnen Sie für ein Photonengas die Entropie $S(T, V)$ aus der Energiedichte $\eta(T)$ und dem Strahlungsdruck.
54. Drücken Sie eine idealisierte Dichte ρ_e von Leitungselektronen (in cm^{-3}) in Metallen durch die Massendichte ρ_m , die Atommasse \mathcal{A} und die chemische Wertigkeit z aus. Schätzen Sie damit allgemein die Größenordnung der Dichte von Leitungselektronen ab. Verwenden Sie Ihre Formel und Messdaten von ρ_m und \mathcal{A} , um ρ_e und die Fermi-Temperatur für Al und Cu auszurechnen.
55. In einem Stern müssen sich überall Gravitationskraft und Druck die Waage halten. Leiten Sie daraus folgende Bedingung her:

$$\frac{GM(r)\rho_m(r)}{r^2} = -\frac{dp}{dr}.$$

Dabei ist r der Abstand vom Mittelpunkt des Sterns, G die Newtonsche Gravitationskonstante, $p(r)$ der Druck und $\rho_m(r)$ die Massendichte. Weiters ist $M(r)$ die Masse des Sterns, die sich innerhalb der Kugel mit dem Radius r befindet (Wie lautet $M(r)$ ausgedrückt durch $\rho_m(r)$?).

56. Um den Radius eines weißen Zwerges oder eines Neutronensterns abzuschätzen, kann man folgendermaßen vorgehen. Argumentieren Sie mit Beispiel 55, dass größenordnungsmäßig

$$G \frac{N^2 m_N^2}{R^5} \sim \frac{P}{R}$$

¹Der **Ottomotor** (Beispiele 51 und 52) lässt sich durch den folgenden Zyklus approximieren:

1→2 Adiabatische Kompression ($V_1 \rightarrow V_2$).

2→3 Zündung und Verbrennung des Gemisches ($P_2 \rightarrow P_3$, $V_2 = V_3$).

3→4 Adiabatische Expansion ($V_3 \rightarrow V_4$).

4→1 Wärmeabgabe ($P_4 \rightarrow P_1$, $V_4 = V_1$).

gilt. $N \sim 10^{57}$ ist die Anzahl der Nukleonen (H-Atome) im Stern und m_N die Nukleonmasse. Setzen Sie in diese Gleichung für P den Druck eines entarteten Elektronengases bzw. Neutronengases ein, um R zu erhalten.

57. Ein Teilchen mit Ladung q und Spin $1/2$ in einem Magnetfeld \vec{H} wird durch den Hamiltonoperator

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{P} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)^2 - \frac{2\mu}{\hbar} \vec{H} \cdot \vec{S}$$

beschrieben. Dabei ist $\mu = q\hbar/2mc$ und $\vec{H} = \text{rot}\vec{A}$. Nehmen Sie nun ein konstantes Magnetfeld an mit $\vec{A} = \frac{1}{2}\vec{H} \times \vec{x}$. Rechnen Sie nach, dass sich dann H schreiben lässt als

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2m} - \frac{\mu}{\hbar} (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{H} + \frac{q^2}{8mc^2} \left[\vec{H}^2 \vec{x}^2 - (\vec{H} \cdot \vec{x})^2 \right].$$

\vec{L} ist der Bahndrehimpuls und \vec{S} der Spinoperator.

58. Betrachten Sie ein System von N nichtwechselwirkenden identischen Teilchen, d.h., die kanonische Zustandssumme ist durch $Z = \frac{1}{N!} Z_1^N$ gegeben, wobei Z_1 die kanonische Zustandssumme für ein Teilchen ist. Schreiben Sie für diese Form von Z die Freie Energie F hin und leiten Sie daraus die Formel $\mu = -kT \ln(Z_1/N)$ für das chemische Potential her.
59. Betrachten Sie ein monoatomares ideales Gas im klassischen Limes, d.h., die Wärmekapazität pro Teilchen ist $3k/2$. Wie modifiziert sich diese Wärmekapazität, wenn die Gasteilchen einen diskreten inneren Freiheitsgrad mit einem Grundzustand mit Energie ϵ_0 und einen angeregten Zustand mit ϵ_1 haben? Skizzieren Sie den Verlauf von c_V . Wie schaut die thermische Zustandsgleichung aus?
60. Nehmen Sie μ aus Beispiel 59 und schreiben Sie das chemische Potential für ein monoatomares ideales Gas im klassischen Limes an. Berücksichtigen Sie dabei noch, dass sich die Teilchen im g -fach entarteten Grundzustand mit Energie ϵ_0 befinden. Zeigen Sie also, dass man

$$\mu(T, p) = -kT \ln \left(\frac{gkT}{p\lambda^3} \right) + \epsilon_0$$

erhält, wobei λ die thermische de Broglie-Wellenlänge ist.

61. Betrachten Sie ein Atom A und den Ionisierungsprozess $A \rightleftharpoons A^+ + e^-$. Um eine idealisierte Gleichung für das Ionisierungsgleichgewicht herzuleiten, die sogenannte Saha-Gleichung

$$\frac{c_{A^+} c_{e^-}}{c_A} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = \frac{g_+ g_-}{g_0} \left(\frac{2\pi m_e}{h^2} \right)^{3/2} p^{-1} e^{-\frac{B}{kT}} (kT)^{5/2},$$

berücksichtigt man neben den kinetischen Energien der beteiligten Teilchen sowohl für das Atom A als auch für das Ion A^+ nur die Grundzustandsenergien (ϵ_0 für A und ϵ_+ für A^+). Dabei sind $g_{\pm,0}$ die Entartungsgrade ($g_- = 2$ wegen der zwei

Spineinstellungen des Elektrons), $\alpha = N_{A^+}/(N_A + N_{A^+})$ ist der Ionisierungsgrad und $B = \epsilon_+ - \epsilon_0$ die Ionisierungsenergie. Leiten Sie Saha-Gleichung mit Hilfe von Beispiel 61 und der Überlegungen zum Massenwirkungsgesetz her.

62. Beschreiben Sie die Hundschen Regeln und ihre Anwendung auf die d und f -Orbitale von Atomen und Ionen (siehe Ashcroft & Mermin, *Solid State Physics*, Kapitel 31).