Institut für Biologische Physik
J. Berg
U. Michel, S. Kleinbölting

1 Die Stirling-Formel (10 P) Beweisen Sie die Stirling-Formel:

$$\ln n! = n \ln n - n + \mathcal{O}(\ln n),$$

Hinweis: Zeigen Sie durch eine geometrische Betrachtung des Integrals und dem Verhalten der Funktion $\ln x$, dass gilt: $\ln n! \geq \int_1^n \mathrm{d}x \ln x \geq \ln(n-1)!$. Folgern Sie dann aus dieser Ungleichung die Stirling-Formel durch Auswertung des Integrals.

2 Entropie eines Gittergases (30 P) Wir betrachten zwei durch eine Wand getrennte Volumina, in denen sich Gasatome nur auf diskreten Gitterpositionen bewegen. Diese Betrachtung ergibt sich z.B. wenn wir die Volumina gedanklich in gleichgroße Zellen aufteilen. Wir interessieren uns dabei nur für die Position der Atome und ignorieren die Impulse. Die Volumina haben jeweils M, bzw. N Gitterpunkte und enthalten jeweils m, bzw. n nicht unterscheidbare Atome.

a) (5 P) Berechnen Sie die Anzahl der möglichen Konfigurationen der Gase in den jeweiligen Volumina, $\Omega_M(m)$ und $\Omega_N(n)$. Wie viele Konfigurationen gibt es für das Gesamtsystem, wenn die Atome aufgrund der Wand ihre jeweiligen Volumina nicht verlassen können? Berechnen Sie außerdem die Entropien[1] der einzelnen Gase ($S_M(m), S_N(n)$) und des Gesamtsystems ($S_{tot}(m,n,M,N)$). Vereinfachen Sie die Ausdrücke mit Hilfe der Stirling-Formel. Sie können ihr Ergebnis mit dem folgenden Ausdruck vergleichen:

$$S_{tot}(m,n,M,N) = M \ln\left(\frac{M}{M-m}\right) + N \ln\left(\frac{N}{N-n}\right) - m \ln\left(\frac{m}{M-m}\right) - n \ln\left(\frac{n}{N-n}\right)$$

b) (3 P) Zeigen Sie, dass die in a) ermittelten Ausdrücke für die Entropie tatsächlich extensiv sind, d.h. linear mit der Systemgröße skalieren, indem sie alle Systemgrößen mit einem gemeinsamen Faktor multiplizieren.

c) (2 P) Wir entfernen nun die Wand und erlauben so das freie Verteilen der Gasatome im Gesamtvolumen von $N + M$ Gitterplätzen. Wieviele Konfigurationen gibt es jetzt für das Gesamtsystem? Berechnen Sie die Entropie. Wie hat sie sich verändert? Begründen Sie ihre Aussage zunächst durch eine argumentative Betrachtung der Zustände und verifizieren Sie dies dann mit Hilfe der Vandermonde Identität:

$$\binom{N}{k} = \sum_{j=0}^{k} \binom{N_1}{j}\binom{N_2}{k-j}, \forall N_1, N_2 \in \mathbb{N}, N_1 + N_2 = N$$

d) (3 P) Nun schauen wir "von etwas weiter weg" und betrachten nicht mehr die Konfigurationen (Mikrozustände) sondern zählen nur die Gesamtzahl n der Atome im zweiten Volumen (das mit N Gitterplätzen) (Makrozustand). Zeichnen Sie die Entropie des Gesamtystems S_{tot} in Abhängigkeit von n. Die Gesamtzahl der Atome sei $m + n = 12$ und die jeweiligen Volumina haben $N = 12$, bzw. $M = 24$ Gitterplätze. Sie können dazu Gleichung (**a)**) verwenden. Sie sollen nun zu einem

[1] Wir setzen, wie in der Theorie oft üblich, $k_B = 1$ und messen die Temperatur in Energieeinheiten.

beliebigen Zeitpunkt eine Schätzung abgeben, wieviele Atome sich gerade im zweiten Volumen befinden. Welche Zahl würden Sie nennen und warum?

e) (5 P) Zeigen Sie, dass für den Zustand $(\overline{n}, \overline{m})$ mit maximaler Entropie S_{tot} die Atomkonzentration in beiden Volumina gleich ist:

$$\frac{\overline{n}}{N} \approx \frac{\overline{m}}{M}.$$

Hinweis: Betrachten Sie der Einfachheit halber $S_{\text{tot}}(n)$ als Funktion einer *reellen* Variablen.

f) (12 P) Da die Wahrscheinlichkeit eines Makrozustands direkt proportional zur Anzahl der zugehörigen Mikrozustände ist, ergibt sie sich aus der Entropie nach

$$p(n|M, N, m+n) = \frac{1}{Z} e^{S_{tot}(n|M,N,m+n)}.$$

Dabei ist Z eine Konstante, die durch Normierung der Wahrscheinlichkeit festgelegt ist. Entwickeln Sie nun die Gesamtentropie (in der Stirling Näherung) bis zur zweiten Ordnung um $\overline{n}$. Dadurch ergibt sich die Wahrscheinlichkeit des Makrozustands in Gauß'scher Näherung. Zeigen Sie, dass in dieser Näherung gilt:

$$p(n|M, N, m+n) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(n-\overline{n})^2}{2\sigma^2}\right)$$

mit

$$\sigma^2 = \frac{M\overline{n}(N-\overline{n})}{N(N+M)}$$

Dabei können Sie die Normierungskonstante $Ze^{-S(\overline{n})} = \sqrt{2\pi\sigma^2}$ als gegeben voraussetzen.
Zeichnen Sie diese Gauß-Kurve sowie die exakte Wahrscheinlichkeit der diskreten Zustände [ergibt sich mit (**f)**) und der berechneten Entropie aus (**a)**)] für die Werte $N = 12$, $M = 24$ und $n + m = 12$ in ein gemeinsames Diagramm ein.