

# Thermodynamik & statistische Mechanik

FSU Jena - WS 2008/2009

Serie 12 - Lösungen

Stilianos Louca

29. Januar 2009

## Aufgabe 31

Beginnend mit dem  $n$ -dimensionalen Maß einer  $n$ -dimensionalen Kugel mit Radius  $R$ :

$$\text{Vol}_n(B_R) = \frac{R^n \pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)}$$

bzw. dem Maß einer *Oberflächenschicht* der Dicke  $\Delta R > 0$ :

$$\text{Vol}_n(B_R \setminus B_{R-\Delta R}) = \text{Vol}_n(B_R) - \text{Vol}_n(B_{R-\Delta R}) = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)} [R^n - (R - \Delta R)^n]$$

erhalten wir für das Verhältnis der beiden Volumenanteile

$$\frac{\text{Vol}_n(B_R \setminus B_{R-\Delta R})}{\text{Vol}_n(B_R)} = 1 - \left(\frac{R - \Delta R}{R}\right)^n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 1$$

das heißt für festes  $\Delta R$  kann der Anteil des der Schicht entsprechenden Maßes für genügend großes  $n$  beliebig nahe an 1 gebracht werden.

□

## Aufgabe 32

Betrachten das  $n$ -dimensionale Gebiet

$$K \subset \mathbb{R}^n$$

mit dem Volumen  $V := \text{Vol}_n K$  und die Hamilton-Funktion von  $N$  (nicht wechselwirkenden) ununterscheidbaren Teilchen der Masse  $m$

$$\mathcal{H}(q, p) = \sum_{\alpha=1}^{nN} \frac{p_{\alpha}^2}{2m}, \quad q = (q_1, \dots, q_{nN}), \quad p = (p_1, \dots, p_{nN})$$

Diese Teilchen sollen sich nun jeweils im Gebiet  $K$  befinden, das heißt

$$(q_{nk+1}, \dots, q_{n(k+1)}) \in K \quad \forall k = 1, \dots, N$$

also anders geschrieben

$$q \in K^N = \underbrace{K \times \dots \times K}_{N \text{ mal}}$$

und die gesamt-Energie  $E$  besitzen. Dann ist die Entropie dieser Teilchen gegeben durch

$$S = k \ln \left[ \frac{\mathcal{E}}{\gamma_0^N N!} \text{Vol}_{2nN-1} \{ \mathcal{H}(q, p) = E \} \right]$$

mit den (zunächst willkürlichen) Konstanten  $\gamma_0, \mathcal{E}$ . Mit

$$\begin{aligned}
\text{Vol}_{2nN-1} \{ \mathcal{H}(q, p) = E \} &= \frac{\partial}{\partial E} \text{Vol}_{2nN} \{ \mathcal{H}(p, q) \leq E \} = \frac{\partial}{\partial E} \int_{\substack{\{ \mathcal{H} \leq E \} \\ q \in K^N}} d^{nN} q d^{nN} p \\
&= \frac{\partial}{\partial E} \underbrace{\int_{q \in K^N} d^{nN} q}_{\text{Vol}_{nN} K^N = V^N} \underbrace{\int_{\{ \|p\| \leq \sqrt{2mE} \}} d^{nN} p}_{\text{Vol}_{nN} B_{\sqrt{2mE}}} = V^N \frac{\partial}{\partial E} \underbrace{\int_{B_{\sqrt{2mE}}} d^{nN} p}_{\text{Vol}_{nN} B_{\sqrt{2mE}}} \\
&= \frac{\pi^{\frac{nN}{2}} V^N}{\Gamma\left(\frac{nN}{2} + 1\right)} \frac{\partial}{\partial E} (2mE)^{\frac{nN}{2}} = (2\pi m)^{\frac{nN}{2}} \frac{nNV^N}{2\Gamma\left(\frac{nN}{2} + 1\right)} E^{\frac{nN}{2}-1} \\
&= (2\pi mE)^{\frac{nN}{2}} \frac{V^N}{\Gamma\left(\frac{nN}{2}\right)} \cdot \frac{1}{E}
\end{aligned}$$

ergibt sich die Entropie gemäß

$$\boxed{S = k \ln \left[ \left( \frac{V}{\gamma_0} \right)^N \frac{(2\pi mE)^{\frac{nN}{2}}}{N! \Gamma\left(\frac{nN}{2}\right)} \right] + \ln \left[ \frac{\mathcal{E}}{E} \right]} \quad (1)$$

Für genügend große  $N$  kann man mit der *Stirlingschen Formel* näherungsweise schreiben

$$\Gamma\left(\frac{nN}{2}\right) \approx \left[ \frac{\frac{nN}{2} - 1}{e} \right]^{\frac{nN}{2}-1} \sqrt{2\pi \left(\frac{nN}{2} - 1\right)} \approx \sqrt{\pi nN} \left(\frac{nN}{2}\right)^{\frac{nN}{2}} e^{-\frac{nN}{2}}$$

und

$$N! \approx N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N}$$

das heißt es ist

$$\begin{aligned}
S &\approx k \ln \left[ \left( \frac{V}{\gamma_0} \right)^N \frac{e^N}{N^N \sqrt{2\pi N}} (2\pi mE)^{\frac{nN}{2}} \left(\frac{nN}{2}\right)^{-\frac{nN}{2}} \frac{e^{\frac{nN}{2}}}{\sqrt{\pi nN}} \right] + \ln \left[ \frac{\mathcal{E}}{E} \right] \\
&= Nk \ln \left[ \frac{V}{N\gamma_0} \left( \frac{4\pi mE}{nN} \right)^{\frac{n}{2}} \right] + k \left[ \ln e^N + \ln e^{\frac{nN}{2}} - \ln \sqrt{2\pi N} - \ln \sqrt{\pi nN} \right] + \ln \left[ \frac{\mathcal{E}}{E} \right] \\
&= Nk \ln \left[ \frac{V}{N\gamma_0} \left( \frac{4\pi mE}{nN} \right)^{\frac{n}{2}} \right] + k \left[ N + \frac{nN}{2} - \ln N - \ln \sqrt{2\pi} - \ln \sqrt{n\pi} \right] + \ln \left[ \frac{\mathcal{E}}{E} \right]
\end{aligned}$$

Für genügend große  $N \gg n$ ,  $\ln N$ :

$$\boxed{S \approx Nk \left\{ \ln \left[ \frac{V}{N\gamma_0} \left( \frac{4\pi mE}{nN} \right)^{\frac{n}{2}} \right] + \frac{n+2}{2} \right\}} \quad (2)$$

Die Temperatur ergibt sich über

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N}$$

als

$$\boxed{T = \frac{2E}{nNk}} \quad (3)$$

(vgl. kalorische Zustandsgleichung). Dementsprechend erhält man die freie Energie gemäß

$$F(T, V, N) = E(T, V, N) - T \cdot S(E(T, V, N), V, N)$$

als

$$F = -NkT \left\{ 1 + \ln \left[ \frac{V}{\gamma_0 N} (2\pi mkT)^{\frac{n}{2}} \right] \right\} \quad (4)$$

Mit

$$\frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N}$$

ergibt sich der Druck  $p$  gemäß

$$p = \frac{NkT}{V} \quad (5)$$

(vgl. thermische Zustandsgleichung). Schließlich ergibt sich über

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

das chemische Potential gemäß

$$\mu = kT \left[ \frac{V}{N\gamma_0} (2\pi mkT)^{\frac{n}{2}} \right] \quad (6)$$

## Aufgabe 33

### Vorbetrachtung

Die Angabe der Energieniveaus jedes einzelnen Teilchens ist im allgemeinen nicht hinreichend um das System vollständig zu beschreiben. Machen jedoch die Annahme dass ein Teilchen, im Energieniveau  $E_i = \pm\varepsilon$ , sich trotzdem auf einer  $(n-1)$ -dimensionalen Untermannigfaltigkeit  $M_{E_i}$  bewegen kann (Koordinaten  $q_i^\alpha$ ,  $\alpha = 1, \dots, n-1$ ). Diese beiden Mannigfaltigkeiten seien für alle Teilchen gleich (Annahme), und besitzen für beide Energieniveaus das gleiche Maß  $V_0$  (Annahme). Bemerke: Ist ein Teilchenzustand doch vollständig durch seine Energie beschrieben, so kann einfach  $V_0 = 1$  angenommen werden.

Der Phasenraum des Gesamtsystems (unter Beachtung der Gesamtenergie  $E$ ) setzt sich nun zusammen als

$$\Omega = \left\{ (q_1, E_1, \dots, q_N, E_N) \in [(M_\varepsilon \times \{\varepsilon\}) \cup (M_{-\varepsilon} \times \{-\varepsilon\})]^N : \sum_{i=1}^N E_i = E \right\}$$

### Entropie

Analog zu vorhin, ist die Entropie  $S$  des Systems gegeben durch

$$S = k \ln \left[ \frac{1}{\gamma_0^N} \text{Vol}_{nN-1} \Omega \right]$$

wobei

$$\begin{aligned}
\text{Vol}_{nN-1} \Omega &= V_0^N \cdot \text{Vol}_{N-1} \left\{ (E_1, \dots, E_N) \in \{\pm\varepsilon\}^N : \sum_{i=1}^N E_i = E \right\} \\
&= V_0^N \cdot \# \left\{ (E_1, \dots, E_N) \in \{\pm\varepsilon\}^N : \underbrace{\varkappa\varepsilon - (N - \varkappa)\varepsilon = E}_{\Rightarrow \varkappa = \frac{E+N\varepsilon}{2\varepsilon} =: \varkappa_0}, \varkappa := \#\{i : E_i = \varepsilon\} \right\} \\
&= V_0^N \cdot \# \left\{ (E_1, \dots, E_N) \in \{\pm\varepsilon\}^N : \#\{i : E_i = \varepsilon\} = \varkappa_0 \right\} \\
&= V_0^N \cdot \binom{N}{\varkappa_0}, \quad \varkappa_0 := \frac{E}{2\varepsilon} + \frac{N}{2}
\end{aligned}$$

das heißt

$$\boxed{S = k \ln \left[ \left( \frac{V_0}{\gamma_0} \right)^N \cdot \binom{N}{\varkappa_0} \right]} \quad (7)$$

Für genügend große Teilchenzahl  $N \gg 1$ ,  $\varkappa_0 \gg 1$  und  $(N - \varkappa_0) \gg 1$ , erhält man mit der Stirlingschen Formel

$$\binom{N}{\varkappa_0} \approx \frac{N^N}{(N - \varkappa_0)^{N - \varkappa_0} \varkappa_0^{\varkappa_0}} \cdot \sqrt{\frac{N}{2\pi(N - \varkappa_0)\varkappa_0}}$$

das heißt

$$S \approx Nk \ln \left[ \frac{NV_0}{\gamma_0} \right] - k(N - \varkappa_0) \ln(N - \varkappa_0) - k\varkappa_0 \ln \varkappa_0 - \frac{k}{2} \ln \left[ \frac{N}{2\pi(N - \varkappa_0)\varkappa_0} \right]$$

bzw.

$$\boxed{S \approx Nk \ln \left[ \frac{NV_0}{\gamma_0} \right] - k \ln [(N - \varkappa_0)^{N - \varkappa_0} \varkappa_0^{\varkappa_0}]} \quad (8)$$

## Temperatur

Mit

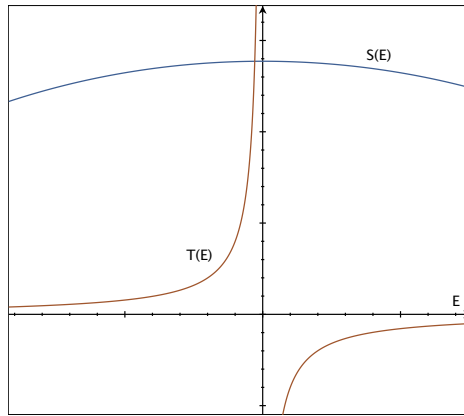
$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = \left( \frac{\partial S}{\partial \varkappa_0} \right)_N \cdot \left( \frac{\partial \varkappa_0}{\partial E} \right)_N \approx [k \ln(N - \varkappa_0) - k \ln \varkappa_0] \cdot \frac{1}{2\varepsilon}$$

erhält man

$$\boxed{T \approx \frac{2\varepsilon}{k \ln \left[ \frac{N\varepsilon - E}{N\varepsilon + E} \right]}} \quad (9)$$

## Bemerkungen:

- Für positive Energien  $E > 0$  ist die Temperatur  $T < 0$ .
- Für  $E = 0$  ist die Entropie maximal, an den beiden Extrema  $E = \pm N\varepsilon$  ist sie minimal (vgl. Gleichung 7).
- Für  $E = 0$  ist  $T$  nicht definiert.



**Abbildung 1:** Qualitativer Verlauf der Entropie  $S$  und Temperatur  $T$  für Energien  $E$  im Bereich 0.

### Spezifische Wärme

Mit

$$E(T, N) \approx N\varepsilon \cdot \frac{1 - e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}}}{1 + e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}}}$$

und

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_N$$

folgt

$$C_V \approx \frac{4\varepsilon^2 N}{kT^2} \cdot \frac{e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}}}{\left(1 + e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}}\right)^2} \quad (10)$$