Thermodynamik & statistische Mechanik

FSU Jena - WS 2008/2009
Serie 13 - Lösungen

Stilianos Louca

13. Februar 2009

Aufgabe 34

Beginnend mit der Hamilton-Funktion

$$H(\mathbf{q},\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^{nN} \frac{q_i^2}{2}\varkappa + \frac{p_i^2}{2m}$$

für N Ortsfeste, n-dimensionale, unabhängige harmonische Oszillatoren (Schwingungskonstante $\varkappa$), schreiben wir für das kanonische Zustandsintegral

$$Z(T,N) = \frac{1}{\gamma_0^N}\int\limits_\Gamma d\mathbf{q}\; d\mathbf{p}\; e^{-\frac{H}{kT}} = \frac{1}{\gamma_0^N}\int\limits_{\mathbb{R}^{2nN}} d\mathbf{q}\; d\mathbf{p}\; \prod_{i=1}^{nN} e^{-\frac{q_i^2}{2kT}\varkappa} e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}}$$

$$= \frac{1}{\gamma_0^N}\left[2\pi kT\sqrt{\frac{m}{\varkappa}}\right]^{nN}$$

und erhalten die freie Energie als Potential

$$F(T,N) = -kT\ln Z(T,N) = -NkT\ln\left[\frac{1}{\gamma_0}\left(2\pi kT\sqrt{\frac{m}{\varkappa}}\right)^n\right]$$

und die Entropie

$$S(T,N) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_N = Nk\left\{n + \ln\left[\frac{1}{\gamma_0}\left(2\pi kT\sqrt{\frac{m}{\varkappa}}\right)^n\right]\right\}$$

Die kalorische Zustandsgleichung ergibt sich gemäß

$$U(T,N) = F + TS = nNkT$$

Jegliche Arbeitsterme sind für das System sinnlos. Insbesondere verschwindet der Druck

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = 0$$

Aufgabe 35

Beginnend mit der Hamilton Funktion eines aus N unabhängigen, ununterscheidbaren, n-dimensionalen harmonischen Oszillatoren bestehenden Systems im homogenen Gravitationsfeld

$$H(\mathbf{q},\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^{N} \underbrace{\left\{\sum_{j=1}^{n}\left[\frac{\varkappa}{2}(q_i^j)^2 + \frac{1}{2m}(p_i^j)^2\right] - q_j^1 mg\right\}}_{H_i}$$

(Oszillatorstärke $\varkappa$, Auslenkung des i-ten Teilchens von Ruheposition q_i) erhalten wir das kanonische Zustandsintegral eines einzigen Teilchens

$$
\begin{aligned}
Z_i(T,V,N) &= \frac{1}{\gamma_0 N!^{1/N}} \int d^n\mathbf{q}_i \; d^n\mathbf{p}_i \; e^{-\frac{H_i}{kT}} \\
&= \frac{1}{\gamma_0 N!^{1/N}} \int d^n\mathbf{q}_i \; d^n\mathbf{p}_i \; \left\{ e^{q_i^1 \frac{mg}{kT}} \prod_{j=1}^{n} e^{-\frac{\varkappa}{2kT}(q_i^j)^2} e^{-\frac{1}{2mkT}(p_i^j)^2} \right\} \\
&= \frac{(2\pi kT)^n}{\gamma_0 N!^{1/N}} \cdot \left(\frac{m}{\varkappa}\right)^{\frac{n}{2}} \cdot e^{\frac{m^2g^2}{2kT\varkappa}}
\end{aligned}
$$

Mit der Stirlingschen Formel[1] näherungsweise

$$
Z_i \approx \frac{e}{\gamma_0 N} \cdot e^{\frac{m^2g^2}{2kT\varkappa}} \cdot \left[2\pi kT\sqrt{\frac{m}{\varkappa}}\right]^n
$$

Die kanonische Zustandsdichte für ein Teilchen ergibt sich dementsprechend als

$$
\rho_i(\mathbf{q},\mathbf{p}) = \frac{e^{-\frac{H_i}{kT}}}{Z_i}
$$

Der Erwartungswert der Auslenkung ergibt sich gemäß

$$
\overline{q_i^1} = \int d^n\mathbf{q}_i \; d^n\mathbf{p}_i \; q_i^1 \rho_i = \frac{\overbrace{\int_{\mathbb{R}} dq_i^1 \; q_i^1 e^{q_i^1 \frac{mg}{kT} - (q_i^1)^2 \frac{\varkappa}{2kT}}}^{\frac{mg}{\varkappa}\sqrt{\frac{2\pi kT}{\varkappa}} e^{m^2g^2/2kT\varkappa}}}{\underbrace{\int_{\mathbb{R}} dq_i^1 \; e^{q_i^1 \frac{mg}{kT} - (q_i^1)^2 \frac{\varkappa}{2kT}}}_{\sqrt{\frac{2\pi kT}{\varkappa}} e^{m^2g^2/2kT\varkappa}}} = \frac{mg}{\varkappa}
$$

Das mittlere Auslenkungsquadrat ergibt sich analog als

$$
\overline{(q_i^1)^2} = \int d^n\mathbf{q}_i \; d^n\mathbf{p}_i \; (q_i^1)^2 \rho_i = \frac{\overbrace{\int_{\mathbb{R}} dq_i^1 \; (q_i^1)^2 e^{q_i^1 \frac{mg}{kT} - (q_i^1)^2 \frac{\varkappa}{2kT}}}^{\sqrt{\pi} e^{m^2g^2/2kT\varkappa}\left[\sqrt{2}\left(\frac{kT}{\varkappa}\right)^{\frac{3}{2}} + \frac{m^2g^2}{\varkappa^2}\sqrt{\frac{2kT}{\varkappa}}\right]}}{\underbrace{\int_{\mathbb{R}} dq_i^1 \; e^{q_i^1 \frac{mg}{kT} - (q_i^1)^2 \frac{\varkappa}{2kT}}}_{\sqrt{\frac{2\pi kT}{\varkappa}} e^{m^2g^2/2kT\varkappa}}} = \frac{kT}{\varkappa} + \frac{m^2g^2}{\varkappa^2}
$$

so dass sich die Varianz der Auslenkung ergibt gemäß

$$
\mathrm{Var}(q_i^1) = \overline{(q_i^1)^2} - \overline{q_i^1}^2 = \frac{kT}{\varkappa}
$$

Die Auslenkung besitzt also die Standardabweichung

$$
\boxed{\Delta q_1^1 = \sqrt{\frac{kT}{\varkappa}}}
$$

Die mittlere Auslenkung wird gleich der Schwankung falls gilt:

$$
m = \frac{1}{g}\sqrt{\varkappa kT}
$$

[1] $N! \approx N^N e^{-N}\sqrt{2\pi N}$ für $N \gg 1$

Aufgabe 36

Beginnend mit der Hamilton-Funktion

$$H(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^{N} \|\mathbf{p}_i\|\, c$$

des ultra-relativistischen Gases (p_i^j j-te Komponente des i-iten Teilchenimpulses) erhält man das kanonische Zustandsintegral

$$Z(T,V,N) = \frac{1}{\gamma_0^N N!} \int d\mathbf{q}\; d\mathbf{p}\; e^{-\frac{H}{kT}} = \frac{V^N}{\gamma_0^N N!} \int d\mathbf{p}\; \prod_{i=1}^{N} e^{-\|\mathbf{p}_i\| \frac{c}{kT}}$$

$$= \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{\gamma_0} \mathrm{Vol}_{n-1}(S_{n-1}) \cdot \int_0^\infty p_i^{n-1} e^{-\frac{cp_i}{kT}}\, dp_i \right]^N = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{\gamma_0} \mathrm{Vol}(S_{n-1}) \cdot (n-1)! \cdot \left(\frac{kT}{c}\right)^n \right]^N$$

Daraus ergibt sich die freie Energie als Potential gemäß

$$F(T,V,N) = -kT \ln Z = -NkT \ln \left[\frac{V}{\gamma_0} \mathrm{Vol}(S_{n-1}) \cdot (n-1)! \cdot \left(\frac{kT}{c}\right)^n \right] + kT \ln N!$$

bzw. die Entropie

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk \left\{ n + \ln \left[\frac{V}{\gamma_0} \mathrm{Vol}(S_{n-1}) \cdot (n-1)! \cdot \left(\frac{kT}{c}\right)^n \right] \right\} - k \ln N!$$

und dementsprechend die kalorische Zustandsgleichung

$$U(T,V,N) = F + TS = nNkT$$

Die thermische Zustandsgleichung ergibt sich über

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{NkT}{V}$$

Analog ergibt sich das chemische Potential, unter Annahme dass $N \gg 1$, gemäß[2]

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} \approx -kT \ln \left[\frac{V}{\gamma_0} \mathrm{Vol}(S_{n-1}) \cdot (n-1)! \cdot \left(\frac{kT}{c}\right)^n \right] + kT \left[\ln \frac{N}{e} + 1 \right]$$

Speziell für $n = 3$:

$$\mu = -kT \ln \left[\frac{V}{\gamma_0} 4\pi \left(\frac{kT}{c}\right)^3 \right] + kT \left[\ln \frac{N}{e} + 1 \right]$$

Bemerkung: Es ist

$$p = \frac{U}{nV}$$

genau wie beim Photon-Gas.

[2] $\ln N! \approx N \ln \frac{N}{e}$