

Moderne Theoretische Physik III (Theorie F – Statistische Mechanik) SS 17

Prof. Dr. Alexander Mirlin
PD Dr. Igor Gornyi, Janina KlierMusterlösung: Blatt 6
Besprechung: 02.06.2017

1. Ideales Gas im Schwerfeld: (5+10=15 Punkte)

Betrachten Sie ein Boltzmann-Gas aus N Teilchen der Masse m im Gravitationsfeld der Erde. Das Gas wird durch die Hamilton-Funktion

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + mgz_i \right). \quad (1)$$

beschrieben. Nehmen Sie an dass die Erdoberfläche bei $z = 0$ flach ist und für alle Teilchen $z_i > 0$ gelte. Das Gas befinde sich in einem Zylinder der Höhe $h \gg k_B T / (mg)$ und mit Radius R .

- (a) Bestimmen Sie die Zustandssumme Z und die freie Energie F des Gases unter der Annahme dass die Temperatur T unabhängig von z ist.

Lösung:

Da die Teilchen nicht miteinander wechselwirken, können wir die Zustandssumme Z_1 eines Teilchens berechnen und dann $Z = Z_1^N$ verwenden:

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} \int d^3r e^{-\beta mgz} \\ &= \frac{\pi R^2}{\lambda^3} \int_0^h dz e^{-\beta mgz} = \frac{\pi R^2}{\beta mg \lambda^3} (1 - e^{-\beta mgh}), \end{aligned} \quad (2)$$

$$Z \simeq \left(\frac{\pi R^2}{\beta mg \lambda^3} \right)^N (1 - e^{-\beta mgh})^N, \quad (3)$$

wobei

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}.$$

Freie Energie:

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Z = -k_B T N \left\{ \ln \left(\frac{\pi k_B T R^2}{mg \lambda^3} \right) + \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{mgh}{k_B T} \right) \right] \right\} \\ &\simeq -N k_B T \ln \left(\frac{\pi R^2 k_B T}{\lambda^2 mg \lambda} \right). \end{aligned} \quad (4)$$

- (b) Finden Sie die Dichte des Gases $\rho(\vec{r})$ und den Druck $P(z)$ als Funktion der Höhe z .

Lösung:

Definition der Dichte:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \rangle = \sum_{j=1}^N \frac{\prod_{i=1}^N \int d^3p_i d^3r_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \exp(-\beta H)}{\prod_{i=1}^N \int d^3p_i d^3r_i \exp(-\beta H)}. \quad (5)$$

Daraus folgt, dass die Dichte im Zylinder nur von z abhängt:

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \frac{N}{\lambda^3 Z_1} \int_0^h dz' e^{-\beta mgz'} \delta(z - z') = \frac{\beta mg e^{-\beta mgz}}{\pi R^2 (1 - e^{-\beta mg h})} \theta(z) \theta(h - z) \\ &\simeq \frac{mg}{\pi R^2 k_B T} \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) \theta(z) \theta(h - z). \end{aligned} \quad (6)$$

Die Dichte nimmt exponentiell mit der Höhe auf der Skala

$$h_0 = \frac{k_B T}{mg} \ll h$$

ab.

Für den Druck betrachten wir eine dünne horizontale Scheibe des Gases zwischen den Ebenen z und $z + dz$. Der Unterschied zwischen den Drücken an seinem Boden und Top muss gleich dem Gewicht des Gases innerhalb der Scheibe sein. Es folgt:

$$mg\rho(z)dz = P(z) - P(z + dz) \Rightarrow \frac{dP(z)}{dz} = -mg\rho(z). \quad (7)$$

Damit erhalten wir die Gleichung (wir setzen $h \rightarrow \infty$)

$$P(z) = \rho(z) k_B T = \frac{mg}{\pi R^2} \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right), \quad (8)$$

die zeigt, dass das ideale Gasgesetz lokal gültig ist.

2. Zweiatomiges Gas:

(8+12+10=30 Punkte)

Betrachten Sie ein ideales klassisches Gas von N nichtwechselwirkenden Molekülen im dreidimensionalen Volumen V bei der Temperatur T . Jedes Molekül besteht aus zwei punktaktigen Atomen mit den Massen m_1 und $m_2 \neq m_1$, die durch ein Potential

$$U_a(r) = \frac{m\omega^2}{2}(r - a)^2, \quad m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (9)$$

wechselwirken, wobei $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ der Abstand zwischen den Atomen ist.

- (a) Zeigen Sie, dass für $k_B T \ll m\omega^2 a^2$ die Schwankungen der Atomabstände in Molekülen klein sind. Bestimmen Sie die kanonische Zustandssumme Z des Gases für diesen Grenzfall.

Lösung:

Hamilton-Funktion eines Moleküls:

$$\mathcal{H}_M = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + \frac{m\omega^2}{2} (|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| - a)^2. \quad (10)$$

Die Zustandssumme für N nichtwechselwirkenden Molekülen faktorisiert: $Z = (Z_1)^N$,

$$\begin{aligned}
 Z_1 &= \int \frac{d^3 p_1 d^3 r_1}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{d^3 p_2 d^3 r_2}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}_M}{k_B T}\right) \\
 &= \frac{(4\pi)^3 V}{(2\pi\hbar)^6} \int_0^\infty dp_1 p_1^2 \exp\left(-\frac{p_1^2}{2m_1 k_B T}\right) \int_0^\infty dp_2 p_2^2 \exp\left(-\frac{p_2^2}{2m_2 k_B T}\right) \\
 &\quad \times \int_0^\infty dr r^2 \exp\left[-\frac{m\omega^2(r-a)^2}{2k_B T}\right] \\
 &= \frac{V(k_B T)^3 (m_1 m_2)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^6} \int_0^\infty dr r^2 \exp\left[-\frac{m\omega^2(r-a)^2}{2k_B T}\right]. \tag{11}
 \end{aligned}$$

Wir betrachten das Integral über r im Limes $k_B T \ll m\omega^2 a^2$ mit $\tilde{r} = r - a$:

$$\begin{aligned}
 \int_{-a}^\infty d\tilde{r} (\tilde{r} + a)^2 \exp\left(-\frac{m\omega^2 \tilde{r}^2}{2k_B T}\right) &\simeq \int_{-\infty}^\infty d\tilde{r} a^2 \exp\left(-\frac{m\omega^2 \tilde{r}^2}{2k_B T}\right) \\
 &= \sqrt{2\pi} a^2 \left(\frac{k_B T}{m\omega^2}\right)^{1/2}. \tag{12}
 \end{aligned}$$

Schwankungen der Atomabstände in Molekülen:

$$\begin{aligned}
 \langle (r-a)^2 \rangle &= \frac{\int_0^\infty dr r^2 (r-a)^2 \exp\left[-\frac{m\omega^2(r-a)^2}{2k_B T}\right]}{\int_0^\infty dr r^2 \exp\left[-\frac{m\omega^2(r-a)^2}{2k_B T}\right]} \simeq \frac{\int_{-\infty}^\infty d\tilde{r} a^2 \tilde{r}^2 \exp\left(-\frac{m\omega^2 \tilde{r}^2}{2k_B T}\right)}{\int_{-\infty}^\infty d\tilde{r} a^2 \exp\left(-\frac{m\omega^2 \tilde{r}^2}{2k_B T}\right)} \\
 &= \frac{k_B T}{m\omega^2} \ll a^2. \tag{13}
 \end{aligned}$$

Zustandssumme im Limes $k_B T \ll m\omega^2 a^2$:

$$Z_1 = \underbrace{\frac{a^2 V \sqrt{2\pi(m_1 + m_2)} m_1 m_2}{2\pi^2 \hbar^6 \omega}}_{\equiv A} (k_B T)^{7/2}, \tag{14}$$

$$Z = [A \cdot (k_B T)^{7/2}]^N. \tag{15}$$

- (b) Berechnen Sie dadurch die freie Energie F , die Entropie S und die Wärmekapazität c_V des Systems.

Lösung:

Freie Energie:

$$F = -k_B T \ln Z = -\frac{7}{2} N k_B T \ln (A^{2/7} k_B T). \tag{16}$$

Entropie:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{7}{2} N k_B \ln (A^{2/7} k_B T) + \frac{7}{2} N k_B. \tag{17}$$

Wärmekapazität:

$$c_V = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{7}{2} N k_B. \tag{18}$$

Oder:

$$U = F + TS = \frac{7}{2}Nk_B T, \quad c_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{7}{2}Nk_B.$$

Bemerkung: Das Äquipartitionstheorem (auch Gleichverteilungssatz genannt) besagt, dass im thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur T im Mittel jeder Freiheitsgrad, dessen Variable in der Hamilton-Funktion als Quadrat vorkommen, die gleiche mittlere Energie

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2}k_B T$$

besitzt.

Zweiatomiges ideales Gas: Translation (Impuls des Molekülschwerpunktes: p_x, p_y, p_z), Rotation (p_ϕ, p_θ), Vibration (p_r, r). Insgesamt gehen also sieben Größen quadratisch in die Hamilton-Funktion ein.

- (c) Betrachten Sie nun die Rotationsfreiheitsgrade quantenmechanisch. Die Rotationsenergie eines Moleküls sei durch konstantes Trägheitsmoment $\Theta = \text{konst.}$ gegeben:

$$E_l^{\text{Rot}} = \frac{\hbar^2}{2\Theta} l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots, \quad (19)$$

mit der Drehimpulsquantenzahl l .

Bestimmen Sie die zugehörige kanonische Zustandssumme (berücksichtigen Sie die Entartung: $m = -l, \dots, l$)

$$Z^{\text{Rot}} = (Z_1^{\text{Rot}})^N, \quad Z_1^{\text{Rot}} = \sum_{l,m} \exp\left(-\frac{E_l^{\text{Rot}}}{k_B T}\right) \quad (20)$$

in der Näherung tiefer ($k_B T \ll \hbar^2/\Theta$) und hoher ($k_B T \gg \hbar^2/\Theta$) Temperaturen. Berechnen Sie damit die Beiträge der Rotationsfreiheitsgrade zur inneren Energie U und zur Wärmekapazität c_V des Gases für $T \rightarrow 0$ und $T \rightarrow \infty$.

Lösung: Mit

$$g = \frac{\hbar^2}{2\Theta}$$

erhalten wir

$$Z^{\text{Rot}} = (Z_1^{\text{Rot}})^N, \quad Z_1^{\text{Rot}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l e^{-\beta g l(l+1)} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\beta g l(l+1)}. \quad (21)$$

$T \rightarrow 0$:

$$Z_1^{\text{Rot}} = \underbrace{1}_{l=0} + \underbrace{3e^{-2\beta g}}_{l=1} + \dots \Rightarrow \ln(Z_1) = 3e^{-2\beta g} + \dots \quad (22)$$

$$U^{\text{Rot}} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_1) \simeq 6N g e^{-2\beta g}, \quad (23)$$

$$c_V^{\text{Rot}} = -k_B \beta^2 \frac{\partial U^{\text{Rot}}}{\partial \beta} = 3N k_B (2\beta g)^2 e^{-2\beta g}. \quad (24)$$

$T \rightarrow \infty$: Da $\exp(-\beta g)$ nun nur schwach variiert, können wir die Summe nähern:

$$Z_1^{\text{Rot}} \simeq \int_0^{\infty} dl (2l+1) e^{-\beta g l(l+1)} \underbrace{=} \int_0^{\infty} du e^{-\beta g u} = \frac{1}{\beta g}. \quad (25)$$

Daraus folgt dann

$$U^{\text{Rot}} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_1) \simeq Nk_B T, \quad (26)$$

$$c_V^{\text{Rot}} = Nk_B. \quad (27)$$

3. Logarithmisches Spektrum: (10 Punkte)

Betrachten Sie ein quantenmechanisches System aus N nichtwechselwirkenden Teilchen von denen jedes ein Energiespektrum der Form

$$E_n = \Delta \ln(n), \quad n = 1, \dots, \infty \quad (28)$$

besitzt. Berechnen Sie die Zustandssumme Z und bestimmen Sie die führende Temperaturabhängigkeit der Entropie S und der Wärmekapazität c_V für Temperaturen T nahe bei Δ/k_B . Diskutieren Sie das Ergebnis. Was passiert im Fall $T > \Delta/k_B$?

Lösung:

Die Zustandssumme für N nichtwechselwirkenden Teilchen faktorisiert: $Z_N = Z_1^N$. Wir approximieren die Summe über n durch ein Integral,

$$Z_1 = \int dn \exp[-\beta E(n)], \quad (29)$$

und führen die neue Integrationsvariable ein:

$$E = E(n) = \Delta \ln(n), \quad \frac{dn}{dE} = \frac{e^{E/\Delta}}{\Delta}. \quad (30)$$

Es folgt

$$Z_1 = \int \frac{dE}{\Delta} \exp\left(\frac{E}{\Delta} - \beta E\right). \quad (31)$$

und für $k_B T < \Delta$

$$Z_1 = \frac{k_B T}{\Delta - k_B T} \quad (32)$$

Freie Energie für Temperaturen T nahe bei Δ/k_B :

$$F \simeq Nk_B T \ln\left(\frac{\Delta}{k_B T} - 1\right). \quad (33)$$

Entropie:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{k_B N \Delta}{\Delta - k_B T} - k_B N \ln\left(\frac{\Delta}{k_B T} - 1\right). \quad (34)$$

Wärmekapazität:

$$c_V = T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{k_B N}{(\Delta - k_B T)^2}. \quad (35)$$

Die Wärmekapazität divergiert bei Temperaturen größer als Δ/k_B , was es unmöglich macht, dieses System bis zu Temperaturen höher als diesen Wert zu erwärmen. Das Regime $T > \Delta/k_B$ ist nicht erreichbar. Physikalisch wird dies durch die riesige Anzahl von Zuständen verursacht, die pro Energieintervall auftreten.

Bemerkung: Ohne die Summe mit einem Integral zu ersetzen, erhalten wir

$$Z_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \exp[-\beta\Delta \ln(n)] = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{\beta\Delta}}. \quad (36)$$

Diese Serie ist nur für $k_B T < \Delta$ konvergent. Um $\beta\Delta = 1$, haben wir (mit $s = \beta\Delta$)

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s} \simeq \frac{1}{s-1}. \quad (37)$$

Dieses Verhalten kann durch die Betrachtung des Integrals

$$\int_1^{\infty} \frac{dx}{x^s} = \frac{1}{s-1}$$

abgeleitet werden. Man kann dieses Integral von oben und von unten durch die diskreten Summen abschätzen ($dx \rightarrow \Delta x = 1$):

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n+1)^s} < \int_1^{\infty} \frac{dx}{x^s} < \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s}.$$

Somit ist die Ersetzung der Summe mit einem Integral eine sehr gute Näherung (da die Zustände exponentiell dicht sind).



DAS PHYSIKERTHEATER PRÄSENTIERT

WER HAT ANGST VOR VIRGINIA WOOLF ?

**GAEDE-HOERSAAL
19:30 UHR
EINTRITT FREI**

09.&10. JUNI 2017