Prof. Dr. Giovanna Morigi — Endre Kajari

WS 2011/12 — TPIV: Quantenphysik und statistische Physik — Blatt 10

Vorrechnen des Übungsblattes: Freitag, 20.01. und Montag 23.01.2012

22. Das ideale Gas im Rahmen der kanonischen Gesamtheit

Ausgehend von der Hamilton-Funktion für wechselwirkungsfreie Teilchen, werden in dieser Aufgabe die thermodynamischen Eigenschaften des idealen Gases im Rahmen der kanonischen Gesamtheit untersucht. Die Hamilton-Funktion des idealen Gases lautet mit $\vec{p}^{\,T} = (\vec{p}_1^{\,T}, \dots, \vec{p}_N^{\,T}) \in \mathbb{R}^{3N}$

$$H(\vec{p}, \vec{q}) = \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + \Phi_W(\vec{q}_i) \right] ,$$

wobei die Teilchen durch das Kastenpotential

$$\Phi_W(\vec{q}) = \begin{cases} 0 & \forall \quad \vec{q} \in V \subset \mathbb{R}^3 \\ \infty & \forall \quad \vec{q} \notin V \subset \mathbb{R}^3 \end{cases} \tag{1}$$

auf das Volumen V eingeschränkt sind. Die Dichtefunktion der kan. Gesamtheit lautet mit $\beta = \frac{1}{kT}$

$$\rho_K(\vec{p}, \vec{q}) = \frac{e^{-\beta H(\vec{p},\vec{q})}}{Q_N(V,T)} , \qquad Q_N(V,T) = \int_{\mathbb{R}^{6N}} e^{-\beta\, H(\vec{p},\vec{q})}\, \frac{d^{3N}p\, d^{3N}q}{h^{3N}\, N!} .$$

(a) Zeigen Sie, dass sich die Zustandssumme der kanonischen Gesamtheit für das ideale Gas zu

$$Q_N(V,T) = \frac{V^N}{\lambda^{3N} N!} , \qquad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}$$

ergibt, wobei λ die thermische De Broglie-Wellenlänge bezeichnet.

(2 Punkte)

(b) Bestimmen Sie unter Verwendung der Stirlingschen Formel $\ln N! \approx N \ln N - N$ die freie Energie $F(V,T,N) = -kT \ln Q_N(V,T)$ und leiten Sie mit Hilfe der Relation $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ die Zustandsgleichung des idealen Gases ab. Wie lautet die Entropie S und die innere Energie U des idealen Gases?

(3 Punkte)

(c) Zeigen Sie, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte $w(E) = \langle \delta(E - H(\vec{p}, \vec{q})) \rangle$, die N Teilchen des idealen Gases bei der Gesamtenergie E vorzufinden, durch die Poisson-Verteilung der Form

$$w(E) = c_N\, \frac{1}{E} (\beta E)^{\frac{3}{2}N} e^{-\beta E} , \qquad c_N = \frac{\Omega_{3N}(1)}{2\pi^{\frac{3}{2}N}} = \frac{1}{\Gamma(\frac{3}{2}N)}$$

gegeben ist, wobei $\Omega_n(R) = R^{n-1}\, \Omega_n(1) = 2\pi^{\frac{n}{2}} R^{n-1} / \Gamma(\frac{n}{2})$ die Oberfläche der n-dimensionalen Kugel mit Radius R beschreibt. Bestimmen Sie ferner die wahrscheinlichste Gesamtenergie $\bar{E}$, den Erwartungswert $\langle E \rangle$ und die Varianz $(\Delta E)^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$, und geben Sie für diese Größen die beiden führenden Ordnungen in N an. Wie verhält sich die relative Energieschwankung $\Delta E / \langle E \rangle$ und die relative Abweichung $(\bar{E} - \langle E \rangle)/\langle E \rangle$ für $N \to \infty$?

(4 Punkte)

23. Zustandsgleichung des realen Gases im Rahmen der kanonischen Gesamtheit

In dieser Aufgabe wollen wir die Zustandsgleichung des realen Gases im Rahmen der kanonischen Gesamtheit untersuchen und dabei einen Zusammenhang zur Van-der-Waals-Gleichung herstellen. Ausgangspunkt ist die Hamilton-Funktion

$$H(\vec{p}, \vec{q}) = \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + \Phi_W(\vec{q}_i) \right] + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i<j}}^{N} V_{\text{int}}(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)$$

mit dem Kastenpotential (1) und der Wechselwirkungsenergie zweier Teilchen $V_{\text{int}}(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)$. Abbildung 1 zeigt ein typisches Zweiteilchen-Wechselwirkungspotential $V_{\text{int}}(r)$ (blaue, durchgezogene Linie) aufgetragen über den Teilchenabstand $r = |\vec{q}_i - \vec{q}_j|$. Das Eigenvolumen der kugelförmigen Teilchen mit effektivem Teilchenradius σ_0 beträgt dabei $v_0 = \frac{4\pi}{3}\sigma_0^3$ (Eigenvolumen des Gases $V_0 = N v_0$). In dieser Aufgabe gehen wir zum einen davon aus, dass das Wechselwirkungspotential kurzreichweitig ist und für Relativabstände $r > r_0$ vernachlässigt werden kann, d.h. $V_{\text{int}}(r) \approx 0$ für $r > r_0$. Zum anderen nehmen wir an, dass die Temperatur T des realen Gases hoch genug ist, und dass die Dichte des Gases klein genug ist, so dass $\frac{N}{V}(\frac{4}{3}\pi r_0^3) \ll 1$. Unter diesen Voraussetzungen kann die Funktion $f(r) = e^{-\beta V_{\text{int}}(r)} - 1$ mit $f_{ij} = f(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)$ als Entwicklungsparameter angesehen werden. Wir begnügen uns im Folgenden mit Korrekturen zum idealen Gas, die erster Ordnung in f_{ij} sind.

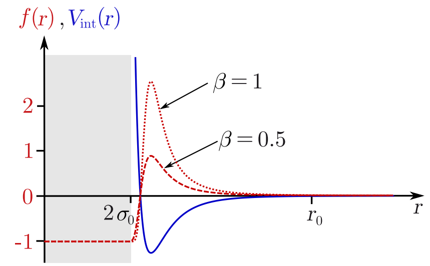

Abbildung 1: Zweiteilchen-Wechselwirkungspotential $V_{\text{int}}(r)$ (blau) und zugehörige Entwicklungsfunktion $f(r)$ (rot) für zwei verschiedene Temperaturen. Für $V_{\text{int}}(r)$ wurde das sogenannte Lennard-Jones Potential als Beispiel herangezogen.

(a) Zeigen Sie, dass sich die Zustandssumme des realen Gases zu

$$Q_N(V,T) = Q_N^{\text{id}}(V,T)\, e^{N Z(V,T)}$$

ergibt, wobei $Q_N^{\text{id}}(V,T) = V^N / (\lambda^{3N} N!)$ die Zustandssumme des idealen Gases ist und

$$Z(V,T) = \ln \left[\frac{1}{V^N} \int_V d^3q_1 \dots \int_V d^3q_N \prod_{\substack{i,j=1 \\ i<j}}^{N} (1 + f_{ij}) \right]^{\frac{1}{N}}$$

die Korrekturen durch die Wechselwirkung beschreibt. Leiten Sie daraus die Zustandsgleichung des realen Gases ab:

$$pV = NkT \left(1 + V \frac{\partial Z}{\partial V} \right) .$$

(2 Punkte)

(b) Entwickeln Sie $Z(V,T)$ bis zur ersten Ordnung in den f_{ij} und verifizieren Sie damit

$$Z(V,T) = \ln\left[1 + \frac{N(N-1)}{V}\int\limits_0^\infty f(r)\,2\pi r^2 dr + \mathcal{O}(f^2)\right]^{\frac{1}{N}} \approx \frac{N}{V}\int\limits_0^\infty f(r)\,2\pi r^2\,dr.$$

Zeigen Sie, dass damit Zustandsgleichung folgende Form annimmt:

$$pV = NkT\left(1 - \frac{N}{V}\int_0^\infty f(r)\,2\pi r^2\,dr\right). \tag{2}$$

(3 Punkte)

(c) Zeigen Sie, dass die aus Aufgabe 2 bekannte Zustandsgleichung des Van-der-Waals-Gases für geringe Dichten $V_0/V = Nv_0/V = b/(4V) \ll 1$ in die Form

$$pV = NkT\left[1 + \frac{N}{V}\left(4v_0 - \frac{\alpha}{kT}\right)\right]$$

gebracht werden kann. Folgern Sie durch Vergleich mit Glg. (2), dass sich die Konstanten v_0 und α der Van-der-Waals-Gleichung aus dem Wechselwirkungspotential gemäß

$$v_0 = \frac{4\pi}{3}\sigma_0^3 \quad \text{und} \quad \alpha(T) = 2\pi kT\int_{2\sigma_0}^\infty \left(e^{-\beta V_{\text{int}}(r)} - 1\right) r^2\,dr$$

ableiten lassen.

(2 Punkte)

24. Langevins klassische Theorie des Paramagnetismus

In dieser Aufgabe wollen wir mit den Methoden der statistischen Mechanik ein klassisches Modell des Paramagnetismus aufstellen und damit das Curie-Gesetz ableiten. Dazu betrachten wir N magnetische Momente $\vec{\mu}_i$ mit $i \in \{1,\dots N\}$, die sich in einem konstanten, homogenen Magnetfeld $\vec{H} = \vec{B}$ (cgs-System) ausrichten. Wir nehmen ferner an, dass die frei drehbaren magnetischen Momente

$$\vec{\mu}_i = \mu_M \begin{pmatrix} \cos\phi_i \sin\theta_i \\ \sin\phi_i \sin\theta_i \\ \cos\theta_i \end{pmatrix}, \quad \mu_M = \text{const.}$$

an festen Gitterplätzen in einem Festkörper verankert sind. Daher können wir die kinetische Energie des Ensembles vernachlässigen. Die Gesamtenergie ist dann durch die potentielle Energie

$$E(\phi_k,\theta_k) = -\sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i\,\vec{H},$$

die diese Momente in dem homogenen Magnetfeld $\vec{H} = H\cdot\vec{e}_z$ besitzen, gegeben. Die Mikrozustände dieses Systems sind durch die Orientierungen (ϕ_i,θ_i) der magnetischen Dipole festgelegt. Für die kanonische Verteilung $\rho_{\text{K}}(\phi_i,\theta_i)$ gilt

$$\rho_{\text{K}}(\phi_i,\theta_i) = \frac{e^{-\beta\,E(\phi_i,\theta_i)}}{Q_N(H,T)} \quad \text{mit} \quad Q_N(H,T) = \int\limits_{S_2} d\Omega_1 \dots \int\limits_{S_2} d\Omega_N\, e^{-\beta E(\phi_i,\theta_i)}$$

und $\beta = \frac{1}{kT}$. Die Integration erstreckt sich dabei über die Oberfläche S_2 der Einheitskugel und die Magnetfeldstärke H ersetzt das Volumen V als natürliche Variable.

(a) Zeigen Sie, dass das mittlere magnetische Moment $\vec{M} = \sum_{i=1}^N \langle\vec{\mu}_i\rangle$, welches im Festkörper durch das angelegte Magnetfeld $\vec{H} = H\cdot\vec{e}_z$ induziert wird, gegeben ist durch

$$\vec{M} = N\mu_M\left[\coth(\beta\mu_M H) - \frac{1}{\beta\mu_M H}\right]\cdot\vec{e}_z\,.$$

(2 Punkte)

(b) Skizzieren Sie $M_\parallel = \vec{M}\cdot\vec{e}_z$ als Funktion von $(\beta\mu_M H)$. Diskutieren Sie insbesondere das Verhalten von $M_\parallel$ für $T \to 0$ und $T \to \infty$ indem Sie die Laurentreihe des $\coth x$ um $x = 0$ verwenden. Für kleine H definiert sich die Suszeptibilität χ mit V als dem betrachteten Festkörpervolumen über $M_\parallel/V = \chi\,H + \mathcal{O}(H^2)$. Bestimmen Sie hierüber die Suszeptibilität

$$\chi = \frac{N}{V}\frac{\mu_M^2}{3kT} \quad \text{(Curie-Gesetz)}$$

und begründen Sie kurz warum χ eine intensive thermodynamische Größe ist.

(3 Punkte)

(c) Bestimmen Sie die innere Energie $U = \langle E\rangle$ des Festkörpers. Diskutieren Sie das Verhalten der spezifischen Wärme $C_H = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_H$ für $T \to 0$ und $T \to \infty$, wenn wir bei konstantem Magnetfeld H die Temperatur T ändern.

(2 Punkte)

25. Das ideale Gas im Rahmen der großkanonischen Gesamtheit

In dieser Aufgabe wollen wir die thermodynamischen Eigenschaften des idealen Gases im Rahmen der großkanonischen Gesamtheit untersuchen. Dazu gehen wir wieder von der Hamilton-Funktion des idealen Gases aus

$$H(\vec{p},\vec{q}) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + \Phi_W(\vec{q}_i)\right],$$

mit dem Kastenpotential (1) aus Aufgabe 22. Die Dichtefunktion der großkanonischen Gesamtheit ist gegeben durch

$$\rho_{\text{GK}}(\vec{p},\vec{q},N) = \frac{e^{-\beta(H(\vec{p},\vec{q})-\mu N)}}{Q(V,T,\mu)}, \quad Q(V,T,\mu) = \sum_{N=0}^\infty z^N\,Q_N(V,T),$$

wobei $z = e^{\beta\mu}$ die Fugazität bezeichnet.

(a) Zeigen Sie, dass die Zustandssumme die einfache Form $Q(V,T,\mu) = \exp[z\,V/\lambda^3]$ besitzt.

(1 Punkt)

(b) Berechnen Sie das große Potential $\Omega(V,T,\mu) = -kT\,\ln Q(V,T,\mu) = -pV$ sowie die mittlere Teilchenzahl $\langle N\rangle$, und bestimmen Sie damit die Zustandsgleichung des idealen Gases im Rahmen der großkanonischen Gesamtheit. Leiten Sie zudem die Ausdrücke für die Entropie S und die innere Energie U ab.

(3 Punkte)

(c) Zeigen Sie, dass die Wahrscheinlichkeit N' Teilchen vorzufinden $w(N') = \langle \delta_{N'N} \rangle$ durch die Poisson-Verteilung

$$w(N') = \frac{1}{N'!} \left(\frac{zV}{\lambda^3} \right)^{N'} e^{-\frac{zV}{\lambda^3}}$$

gegeben ist. Bestimmen Sie die wahrscheinlichste Teilchenzahl $\bar{N}$, den Erwartungswert $\langle N \rangle$ und die Varianz $(\Delta N)^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$. Wie verhält sich die relative Teilchenzahlschwankung $\Delta N / \langle N \rangle$ und die Differenz $\bar{N} - \langle N \rangle$ im thermodynamischen Limes?

(3 Punkte)