UNIVERSITÄT KONSTANZ
Fachbereich Physik
Prof. Dr. Matthias Fuchs
Raum P 907, Tel. (07531)88-4678
E-mail: matthias.fuchs@uni-konstanz.de

Übungen zur Statistischen Mechanik
Wintersemester 2005/06

Übungsblatt 9, Ausgabe 20.12.2005, abzugeben bis 09.01.2006
Besprechung in der Zentralübung am 09.01.2006.

Präsenzaufgaben

49. **Klassisches ideales Gas im Großkanonischen Ensemble**
Gegeben sei ein System von wechselwirkungsfreien, identischen Punktteilchen in einem Volumen V mit chemischem Potential μ bei der Temperatur T.

   a) Stellen Sie zunächst den Zusammenhang zwischen der *Großkanonischen Zustandssumme* $\mathcal{Z}(T,V,\mu)$ und der kanonischen Zustandssumme $Z(T,V,N)$ eines N-Teilchen-Systems her und führen Sie hierbei die *Fugazität* $\varphi = e^{\beta\mu}$ ein.

   b) Berechnen Sie mit den Ergebnissen aus a) und Aufgabe 21 (klassisches ideales Gas im Kanonischen Ensemble) nun explizit $\mathcal{Z}(T,V,\mu)$.

   c) Führen Sie das *Großkanonische Potential* $A = -k_BT \ln \mathcal{Z}$ ein und bestimmen Sie darüber den Druck $p(T,\langle\rho\rangle)$, wobei $\langle\rho\rangle = \frac{\langle N\rangle}{V}$ die mittlere Teilchendichte ist.

   d) Berechnen Sie mit Hilfe des Großkanonischen Potentials die Standardabweichungen für die Teilchenzahl des Systems.

   e) Berechnen Sie die Wahrscheinlichkeit dafür, daß im System eine spontane Dichtefluktuation auftritt, bei der die Dichte ρ um den millionsten Teil von der mittleren Dichte $\langle\rho\rangle$ abweicht, d.h. $\delta\rho/\langle\rho\rangle = 10^{-6}$.
   Beginnen Sie, indem Sie eine Gauß verteilung für die Verteilung der Teilchenzahl N mit den bekannten Werten für Standardabweichung und Mittelwert im Großkanonischen Ensemble annehmen.
   Welche weitere sinnvolle Annahme können Sie für die relative Abweichung vom Mittelwert $\Delta N/\langle N\rangle$ im Grenzfall großer N machen?
   Geben Sie einen integralen Ausdruck für die gefragte Wahrscheinlichkeit an.

50. **Der gezinkte Würfel**
Am 26. Oktober 1881 beendete der Zahnarzt und passionierte Glücksspieler *John Henry "Doc Holliday"* in Tombstone/Arizona vorzeitig ein Würfelspiel mit einem Namenlosen. Ihm war aufgefallen, daß die 6 offensichtlich doppelt so häufig geworfen wurde wie die 1. Für die anderen Augenzahlen hatte er nichts Signifikantes beobachtet.
Berechnen Sie die Wahrscheinlichkeiten p_i für $i = 1,..,6$ Augen mittels des von *Ludwig Boltzmann* in Wien/Österreich in etwa zur selben Zeit entwickelten Konzepts der maximalen Entropie.
Formulieren Sie zunächst aus Doc Hollidays Beobachtungen die Nebenbedingungen an die Wahrscheinlichkeiten und wenden Sie dann das Extremalprinzip der Entropie an.

schriftlich

51. **Impuls und Drehimpulserhaltung (6 Punkte)**
Betrachtet werde ein isoliertes, translationsinvariantes und isotropes System, so dass in der mikrokanonischen Gesamtheit die Teilchenzahl N, die Gesamtenergie E, der Gesamtimpuls $\mathbf{G}$ und der Drehimpuls $\mathbf{L}$ erhalten sind. Der Dichteoperator ist also eine Funktion der (Eigenwerte) der Erhaltungsgrößen, $\rho = \rho(E, N, \mathbf{G}, \mathbf{L})$.

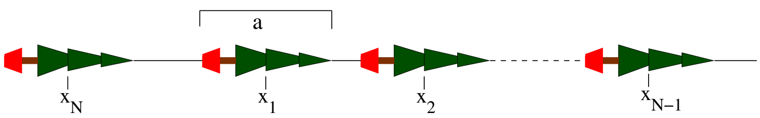
a) Zeigen Sie, dass die Gesamtenergie sich zusammensetzt aus der sog. inneren Energie E_0, die das System im ruhenden Bezugssystem besitzt, plus der kinetischen Energie des Schwerpunktes:
$$E = E_0 + \frac{1}{2M}\mathbf{G}^2 \qquad \text{mit } M \text{ der Gesamtmasse}$$
Hinweis: Verwenden Sie die Invarianz nach Galilei

b) Begründen Sie, dass die Entropie im vorliegenden mikrokanonischen System eine Funktion nur von E_0 ist.

c) Unterteilen Sie das System in zwei Subsysteme, auf die sich Gesamt– und Drehimpuls aufteilen können gemäß: $\mathbf{G} = \mathbf{G}_1 + \mathbf{G}_2$ und $\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$. Wie lautet die Bedingung, dass beide Subsysteme im thermischen Gleichgewicht miteinander sind? Identifizieren Sie β, die inverse thermische Energie. Was besagt Ihr Ergebnis? In welchem Bewegungszustand liegt ein System im Gleichgewicht also vor?

d) Die kanonische Zustandssumme eines fließenden Systems ist $Z(N, V, T, \mathbf{v}) = Sp\ \exp(-\beta(H - \mathbf{G}\cdot\mathbf{v}))$, wobei $\mathbf{v}$ die Geschwindigkeit ist. Zeigen Sie, dass hieraus $F(N, V, T, \mathbf{v}) = F(N, V, T, 0) - Nmv^2/2$ folgt, und leiten Sie damit einen Ausdruck für das chemische Potential ab; es gilt $\mu = \partial F/\partial N$. Das großkanonische Potential erhält man durch eine Legendretransformation $\Omega(\mu, V, T, \mathbf{v}) = F(N, V, T, \mathbf{v}) - \mu N$. Es hängt mit dem Druck zusammen über folgende Beziehung: $\Omega(\mu, V, T, \mathbf{v}) = -E + \mu N + TS + \mathbf{G}\cdot\mathbf{v}$. Bestimmen Sie das Differential dieser Relation um die Gleichung für Entropiedichte aufzustellen: Take differentials of this relation to prove the entropy equation
$$T\,ds = d\epsilon - \mu\,d\rho - \mathbf{v}\cdot d\mathbf{g},$$
wobei $\rho = N/V, s = S/V, \epsilon = E/V$ und $\mathbf{g} = \mathbf{G}/V$ Dichten der thermodynamischen Größen sind. Mit dieser Gleichung können Sie bestimmen, wie schnell Ihr Glühwein abkühlt, wenn über den Weihnachtsmarkt ein eisiger Wind weht.

52. **Tonks Gas (6 Punkte)**
Typischerweise ist es kompliziert, Zustandssummen in der Statistischen Mechanik exakt zu berechnen, wenn Wechselwirkungen zwischen den Teilchen bestehen. Deshalb sind die wenigen exakt lösbaren Modelle von besonderem Interesse, die häufig in einer räumlichen Dimension formuliert sind; die eindimensionale Isingspinkette ist ein Beispiel. Ein weiteres Modell betrachtet harte Stäbchen auf einer Linie, was als eindimensionale Formulierung eines Gases harter Kugeln verstanden werden kann. Wie in Aufgabe 26 wird auch dieses Problem geschickterweise durch Identifikation *unabhängiger* Zufallsvariablen gelöst.
Betrachtet werden N Tannenbäume der Höhe a, die sich auf einer Linie der Länge L frei bewegen können, solange sie nicht überlappen. (Weihnachtsmännererfahrung besagt, dass Tannenbäume durch Stäbchen gut genähert werden können.)



Das Wechselwirkungspotential $\phi_i(|x_i - x_j|)$ zwischen Teilchen i und j ist ∞ für $|x_i - x_j| < 2a$ und Null sonst, wie es harten Stäbchen entspricht, die nicht überlappen können. Die kanonische Zustandssumme ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} Z(N,L,T) &= \frac{1}{\Lambda^N N!}\int_0^L dx_1 \cdots \int_0^L dx_{N-1}\exp(-\beta\phi(x_1)) \\ &\quad \times \exp\left(-\sum_{i=1}^{N-2}\beta\phi(x_{i+1}-x_i)\right)\exp(-\beta\phi(L-x_{N-1})), \end{aligned}$$

wobei periodische Randbedingungen angenommen werden sollten. Das N-te Stäbchen sei fixiert am Ursprung $x=0$, welcher mit der Länge der Linie übereinstimme, $x=L$.

a) In den Mehrfachintegralen der Zustandssumme kann jedes Stäbchen an jeder Position in der Reihe der Stäbchen sein. Erklären Sie weswegen sich die Zustandssumme auf folgende Weise vereinfacht

$$\frac{1}{\Lambda^N N!}\int_0^L dx_1 \cdots \int_0^L dx_{N-1} \to \frac{1}{\Lambda^N}\int\cdots\int_{0<x_1<x_2<\cdots<L} dx_1\cdots dx_{N-1},$$

wenn die Reihenfolge der Stäbchen festliegt.

b) Erklären Sie, weswegen die Abstände zwischen benachbarten Teilchen, $y_1 = x_1, y_2 = (x_2-x_1), \cdots, y_N = (L-x_{N-1})$, geschickte Variablen sind. Welche Beziehung müssen sie aber klarerweise erfüllen. Erklären Sie weswegen die Berechnung der Zustandssumme in der (N,P,T) Gesamtheit, zu welcher man mit einer Laplace Tranformation gelangt, viel einfacher ist; die Transformation lautet

$$Q(N,P,T) = \int_0^\infty dL\ Z(N,L,T)e^{-\beta PL}.$$

Zeigen Sie, dass gilt

$$Q(N,P,T) = \left(\int_0^\infty dy\ e^{-\beta\phi(y)}e^{-\beta Py}\right)^N$$

c) In der (N,P,T) Gesamtheit lautet das chemische Potential $\mu = -\ln(Q)/(\beta N)$, und ist mit dem Druck verknüpft über $(\partial\mu/\partial P) = L/N$. Zeigen Sie mit diesen Relationen, dass die Zustandsgleichung des Gases lautet;

$$\frac{\beta P}{\rho} = \frac{1}{1-a\rho},$$

wobei $\rho = N/L$ die (eindimensionale) Teilchendichte ist. Wann erhalten Sie das bekannte Ergebnis eines idealen Gases?

53. **Langmuir Isotherme (6 Punkte)**
Betrachten Sie ein ideales Gas, das sich in einem Volumen V befindet. Das Volumen wird durch ein Substrat der Fläche A begrenzt, welches über N_A Bindestellen verfügt. An jeder Bindestelle kann bis zu einem Atom des idealen Gases gebunden werden, wobei eine Bindung die Energie $E_b = -\epsilon$ freisetzt ($\epsilon > 0$). Das System wird bei einer Temperatur T gehalten. Die Anzahl Atome im Gas und adsorbiert am Substrat sei so groß, dass der thermodynamische Grenzfall erreicht ist. Betrachten Sie anfänglich nur das System, bestehend aus gebundenen Atomen und Substrat, welches mit der Umgebung Teilchen austauschen kann. Das Gas ist also ein Teilchen und Energiereservoir mit Temperatur T und chemischem Potential μ.

a) Berechnen Sie die großkanonische Zustandssumme für dieses System. Geben Sie die Adsorptionsrate an, die die mittlere Anzahl gebundener Atome pro Fläche angibt. Berechnen Sie die mittlere Energie E_a und die Entropie S_a des Systems.

b) Betrachten Sie nun das ideale Gas in der Umgebung des Substrates. Bestätigen Sie folgenden Zuzammenhang zwischen chemischem Potential μ, Druck P und $\beta = 1/(k_B T)$.

$$e^{\beta\mu} = \beta P \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m k_B T} \right)^{3/2}$$

c) Geben Sie die Adsorptionsrate als Funktion von der Temperatur T und des Drucks P an. Plotten Sie die Adsorptionsrate als Funktion von P für verschiedene Temperaturen. Diese Kurven sind die sogenannten Langmuirschen Adsorptionsisothermen.

54. **Entropie (6 Punkte)**
Betrachten Sie zwei Subsysteme mit Energien E_1, E_2 und Entropien $S_1(E_1)$, $S_2(E_2)$. Beide Systeme seien unabhängig voneinander im Gleichgewicht. Nun werden beide Systeme in thermischen Kontakt gebracht, so dass Energie zwischen ihnen ausgetauscht werden kann.

a) In guter Näherung (Begründung?) sind die Energien und Entropien additiv, $E = E_1 + E_2$, $S = S_1(E_1) + S_2(E_2)$. Im thermischen Gleichgewicht muss S extremal sein bezüglich kleiner Variationen in den Energien der Subsysteme, $\delta S = 0$ unter der Bedingung fester Gesamtenergie, $\delta E = 0$. Zeigen Sie, dass daraus folgt

$$\frac{\partial S_1(\langle E_1 \rangle)}{\partial \langle E_1 \rangle} = \frac{\partial S_2(\langle E_2 \rangle)}{\partial \langle E_2 \rangle},$$

wobei $\langle E_i \rangle$ der Wert der Energie E_i im Gleichgewicht ist. Zeigen Sie damit, dass die Temperaturen der beiden Subsysteme im Gleichgewicht übereinstimmen.

b) Betrachten Sie nun ein System mit zwei offenen Subsystemen, welche auch Teilchen austauschen können. Die Gesamtzahl der Teilchen sei $N = N_1 + N_2$. Im thermischen Gleichgewicht ist $\delta S = 0$ bezüglich der Variationen der N_i unter der Bedingung der erhaltenen Gesamtteilchenzahl, $\delta N = 0$. Leiten Sie hieraus ab, dass im Gleichgewicht die chemischen Potentiale beider Teilsysteme übereinstimmen,

$$\mu_1 = \mu_2$$

c) Betrachten Sie nun die zweite Ordnung der Änderung von S bei Variation der Energien der Teilsysteme, wiederum unter der Bedingung $\delta E = 0$. Die Forderung, dass die Entropie maximal sei, führt dazu, dass die Wärmekapazität C_V positiv sein muss. (Nehmen Sie hierzu an, dass eines der Teilsysteme wesentlich größer sei, als das andere.) Hiermit haben Sie aus der Forderung nach einer maximalen Entropie die Gleichgewichts– und Stabilitätsbedingungen eines kanonischen Systems abgeleitet.

Wir wünschen Ihnen gesegnete Weihnachten
und einen guten Rutsch ins Jahr 2006