Vorbemerkung

Dies ist ein abgegebener Übungszettel aus dem Modul physik521.

Dieser Übungszettel wurde nicht korrigiert. Es handelt sich lediglich um meine Abgabe und keine Musterlösung.

Alle Übungszettel zu diesem Modul können auf http://martin-ueding.de/de/university/bsc_physics/physik521/ gefunden werden.

[disclaimer]

physik521 Übung 8

Lino Lemmer Paul Manz Martin Ueding
mu@martin-ueding.de

2014-07-07

1 System von unabhängigen harmonischen Ozsillatoren

1.1 Kanonische Zustandssumme

Zuerst berechnen wir Z_C:

$$
\begin{aligned}
Z_\mathrm{C} &= \prod_{n=1}^{N} \sum_{n_i=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\hbar\omega\left(n_i + \frac{1}{2}\right)}{kT}\right) \\
&= \prod_{n=1}^{N} \sum_{n_i=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{\hbar\omega n_i}{kT}\right) \\
&= \prod_{n=1}^{N} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \sum_{n_i=1}^{\infty} \left[\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right]^{n_i} \\
&= \prod_{n=1}^{N} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \frac{1}{1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)} \\
&= \left(\frac{1}{2} \operatorname{csch}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)\right)^N
\end{aligned}
$$

Die Energieeigenwerte eines Mikrozustandes $|n\rangle$ sind einfach die Summen der einzelnen Energieeigenwerte. Und die sind $\hbar\omega \cdot (n+1/2)$. Oder ist mit $|n\rangle$ gemeint, dass alle N Oszillatoren den Zustand n haben? Dann ist die Energie einfach NE_n.

1.2 Innere Energie

Die innere Energie ist der Erwartungswert der Energie:

$$\begin{aligned}
U &= \langle E \rangle \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} W(n) E_n \\
&= \frac{1}{Z_\mathrm{C}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) E_n
\end{aligned}$$

Dies schreiben wir jetzt als Ableitung von Z_C:

$$= -\frac{1}{Z_\mathrm{C}} \frac{\partial}{\partial \frac{1}{kT}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)$$

Das hinter der Ableitung ist gerade Z_C. Den Faktor $\frac{1}{Z_\mathrm{C}}$ ganz vorne werden wir noch durch den natürlichen Logarithmus los.

$$= -\frac{\partial}{\partial \frac{1}{kT}} \ln(Z_\mathrm{C})$$

Wir transformieren die partielle Ableitung noch mit

$$\frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial \frac{1}{kT}}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \frac{1}{kT}} = -\frac{1}{kT^2} \frac{\partial}{\partial \frac{1}{kT}} \implies \frac{\partial}{\partial \frac{1}{kT}} = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T}$$

und erhalten so:

$$= kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln(Z_\mathrm{C})$$

Nun setzen wir Z_C ein und führen die Ableitung aus.

$$\begin{aligned}
&= NkT^2 \frac{\frac{1}{2} \frac{\hbar\omega}{2kT^2} \operatorname{csch}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)}{\frac{1}{2} \operatorname{csch}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)} \\
&= N \frac{\hbar\omega}{2} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)
\end{aligned}$$

Wir berechnen den Erwartungswert für die Phononenzahl n:

$$\begin{aligned}
\langle n \rangle &= \sum_n W(n) n \\
&= \frac{1}{Z_\mathrm{C}} \sum_n \exp\left(-\frac{\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)}{kT}\right) n
\end{aligned}$$

Wir ziehen Z_C unter alles.

$$= \frac{\sum_n \exp\left(-\frac{\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)}{kT}\right) n}{Z_\mathrm{C}}$$

Wir schreiben Z_C aus.

$$= \frac{\sum_n \exp\left(-\frac{\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)}{kT}\right) n}{\sum_n \exp\left(-\frac{\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)}{kT}\right)}$$

Nun addieren wir null.

$$= \frac{\sum_n \exp\left(-\frac{\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)}{kT}\right) n}{\sum_n \exp\left(-\frac{\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)}{kT}\right)} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2}$$

Die $+\frac{1}{2}$ werden in den Zähler integriert.

$$= \frac{\sum_n \exp\left(-\frac{\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)}{kT}\right) \left(n + \frac{1}{2}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)}{kT}\right)} - \frac{1}{2}$$

Wir wenden den Trick mit der Ableitung an und ziehen somit das $(n + \frac{1}{2})$ in die Ableitung rein.

$$= -\frac{\frac{\partial}{\partial \frac{\hbar\omega}{kT}} \sum_n \exp\left(-\frac{\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)}{kT}\right)} - \frac{1}{2}$$

Das ganze können wir auch als Ableitung einer Logarithmusfunktion schreiben.

$$= -\frac{\partial}{\partial \frac{\hbar\omega}{kT}} \ln\left(\sum_n \exp\left(-\frac{\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)}{kT}\right)\right) - \frac{1}{2}$$

Dies ist gerade $Z_{\mathrm{C},1}$.

$$= -\frac{\partial}{\partial \frac{\hbar\omega}{kT}} \ln(Z_{\mathrm{C},1}) - \frac{1}{2}$$

Wir setzen unser vorheriges Ergebnis für $Z_{C,1}$ ein.

$$= \frac{\partial}{\partial \frac{\hbar\omega}{kT}} \ln\left(2\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)\right) - \frac{1}{2}$$

Die Ableitung führen wir aus:

$$= \frac{2\cosh(\ldots)}{2\sinh(\ldots)}\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$$

Wir benutzen die Exponentialdarstellung der Funktionen.

$$= \frac{1}{2}\left(\frac{e^{\cdots} + e^{-\cdots}}{e^{\cdots} - e^{-\cdots}} - \frac{1}{2}\right)$$

Nach etwas umstellen erhalten wir:

$$= \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}$$

Dies ist der gesuchte Erwartungswert.

Wir können nun das Zwischenergebnis benutzen, um die innere Energie noch etwas kompakter auszudrücken. Dieses Ergebnis ist:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{2}\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) - \frac{1}{2}$$

Unsere bisherige Form für die innere Energie ist:

$$U = N\frac{\hbar\omega}{2}\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \tag{1}$$

Dies können wir jetzt benutzen, um zu schreiben:

$$U = N\hbar\omega\left(\langle n \rangle + \frac{1}{2}\right)$$

Wir benutzen die Form (1), um die Abhängigkeit der inneren Energie von $kT/\hbar\omega$ zu plotten. Dies ist in Abbildung 1 dargestellt.

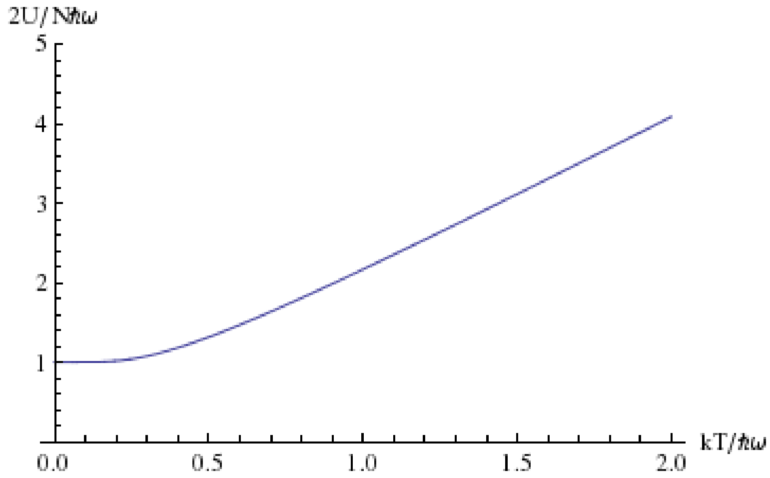

Abbildung 1: Abhängigkeit der inneren Energie von $kT/\hbar\omega$.

1.3 Freie Energie

Die freie Energie errechnen wir aus der Zustandssumme:

$$\begin{aligned}F &= -kT\ln(Z_C) \\ &= -NkT\ln\left(\frac{1}{2}\operatorname{csch}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)\right) \\ &= NkT\ln\left(2\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)\right)\end{aligned}$$

Im Skript ist jetzt noch mit Formel (4.77) eine weitere Umformung gemacht:

$$= N\left(kT\ln\left(1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right)+\frac{\hbar\omega}{2}\right)$$

Aus der zweiten Zeile berechnen die Entropie durch Ableitung nach der Temperatur:

$$\begin{aligned}S &= -\frac{\partial F}{\partial T} \\ &= -N\frac{\hbar\omega}{2T}\coth\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)+Nk\ln\left(\frac{1}{2}\operatorname{csch}\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right)\end{aligned}$$

Somit erhalten wir:

$$TS = -N\frac{\hbar\omega}{2}\coth\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)+NkT\ln\left(\frac{1}{2}\operatorname{csch}\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right)$$

Mit $U = F + TS$ erhalten wir dann als innere Energie

$$U = N\frac{\hbar\omega}{2}\coth\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right),$$

in Übereinstimmung mit (1).

1.4 Ausdruck für die Wärmekapazität

In Abbildung 2 ist dieses Verhalten dargestellt.

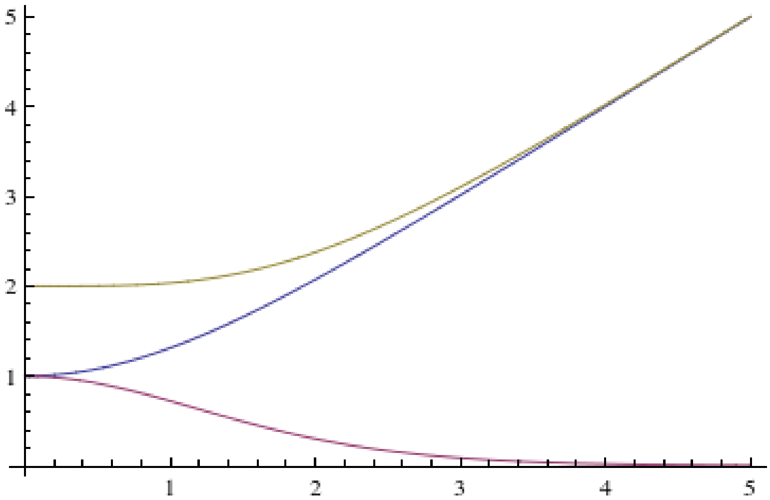

Abbildung 2: Wärmekapazität c in Einheiten von k gegen $\hbar\omega/kT$. Die violette Linie ist der erste Summand, die Blaue der Zweite und die Gelbe die Summe der beiden.

2 Gibb’sches Paradoxon

2.1 Druck- und Temperaturausgleich

Gegeben sind:

$$N_1, \quad N_2, \quad p_1, \quad p_2, \quad T_1, \quad T_2$$

Da wir ideale Gase betrachten gilt zunächst:

$$\begin{aligned} p_1V_1 &= N_1k_\mathrm{B}T_1 \\ p_2V_2 &= N_2k_\mathrm{B}T_2 \\ U &= \frac{3}{2}N_1k_\mathrm{B}T_1 + \frac{3}{2}N_2k_\mathrm{B}T_2 \end{aligned}$$

Die innere Energie bleibt beim Gesamtprozess erhalten:

$$\begin{aligned} U = \frac{3}{2}N_1 k_B T_1 + \frac{3}{2}N_2 k_B T_2 = \frac{3}{2}(N_1+N_2)k_B T \\ \implies \left(N_1+N_2\right) k_B T = N_1 k_B T_1 + N_2 k_B T_2 \end{aligned}$$

Gemäß idealer Gasgleichung gilt im Endzustand aber:

$$p\left(V_1+V_2\right) = \left(N_1+N_2\right) k_B T$$

Setzt man ein, erhält man:

$$\begin{aligned} p\left(V_1+V_2\right) &= N_1 k_B T_1 + N_2 k_B T_2 \\ \implies p &= \frac{N_1 k_B T_1 + N_2 k_B T_2}{V_1+V_2} \\ \implies T &= \frac{p}{\left(N_1+N_2\right) k_B} = \frac{N_1 T_1 + N_2 T_2}{\left(V_1+V_2\right)\left(N_1+N_2\right)} \end{aligned}$$

2.2 Änderung der Entropie

Die Entropie vor Entfernen der Trennwand ist:

$$S = N_1 k_B \left(\ln V_1 + \frac{3}{2}\left(1+\ln\left(2\pi m_1 k_B T/h^2\right)\right)\right) + N_2 k_B \left(\ln V_2 + \frac{3}{2}\left(1+\ln\left(2\pi m_2 k_B T/h^2\right)\right)\right)$$

Nach Entfernen der Trennwand sind die Gasteilchen beider Sorten auf das Gesamtvolumen verteilt, für die Entropie ergibt sich:

$$S' = N_1 k_B \left(\ln V + \frac{3}{2}\left(1+\ln\left(2\pi m_1 k_B T/h^2\right)\right)\right) + N_2 k_B \left(\ln V + \frac{3}{2}\left(1+\ln\left(2\pi m_2 k_B T/h^2\right)\right)\right)$$

Die Differenz der beiden Ausdrücke ergibt:

$$\Delta S = N_1 k_B \ln V - N_1 k_B \ln V_1 + N_2 k_B \ln V - N_2 k_B \ln V_2 = N_1 k_B \ln\left(\frac{V_1+V_2}{V_1}\right) + N_2 k_B \ln\left(\frac{V_1+V_2}{V_2}\right) > 0$$

Auch im Falle identischer Teilchen würde sich dabei die Entropie erhöhen, obwohl es zu keiner Zustandsänderung gekommen ist. Das steht im Widerspruch zur Tatsache, dass die Entropie eine Zustandsvariable ist und damit für einen bestimmten Zustand eindeutig ist.

3 Maxwell’sche Geschwindigkeitsverteilung

3.1 Wahrscheinlichkeitsdichte

Gesucht ist die Wahrscheinlichkeitsdichte des Geschwindigkeitsbetrags eines Teilchens. Die kinetische Energie ist gegeben durch

$$T = \frac{mv^2}{2}.$$

Damit ergibt sich im kanonischen Formalismus eine Wahrscheinlichkeitsdichte von

$$W(v)\,\mathrm{d}v = \frac{4\pi v^2}{Z_\mathrm{c}} \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) \mathrm{d}v,$$

wobei sich der Faktor $4\pi v^2$ durch die Jacobideterminante bei der Betrachtung Für die Normierung muss die Dichte über alle Geschwindigkeiten integriert werden:

$$\begin{aligned}
Z_\mathrm{c} &= \int \mathrm{d}^3 v \exp\left(-\frac{\beta m \boldsymbol{v}^2}{2}\right) \\
&= \int \mathrm{d}v_1 \int \mathrm{d}v_2 \int \mathrm{d}v_3 \exp\left(-\frac{\beta m \left(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2\right)}{2}\right) \\
&= \left(\int \mathrm{d}v \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right)\right)^3 \\
&= \left(\sqrt{\frac{2\pi}{\beta m}}\right)^3
\end{aligned}$$

Daraus folgt also:

$$W(v)\,\mathrm{d}v = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{k_\mathrm{B} T}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{m v^2}{2 k_\mathrm{B} T}\right) \mathrm{d}v$$

3.2 Mittlere und wahrscheinlichste Geschwindigkeit

Berechne die mittlere Geschwindigkeit:

$$\begin{aligned}
\bar{v} &= \int \mathrm{d}v\ \rho(v)v \\
&= \int_0^\infty \mathrm{d}v\ \frac{4\pi v^3}{Z_\mathrm{C}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_\mathrm{B}T}\right) \\
&= \int_0^\infty \mathrm{d}q\ \frac{q}{2Z_\mathrm{C}} \exp\left(-\frac{mq}{2k_\mathrm{B}T}\right) \\
&= \int_0^\infty \mathrm{d}q\ \frac{1}{2Z_\mathrm{C}} \exp\left(-\frac{mq}{2k_\mathrm{B}T}\right)\left(-\frac{-2k_\mathrm{B}T}{m}\right) \\
&= \frac{1}{2Z_\mathrm{C}}\left(\frac{-2k_\mathrm{B}T}{m}\right)^2 \\
&= \sqrt{\frac{8k_\mathrm{B}T}{\pi m}}
\end{aligned}$$

Berechne die wahrscheinlichste Geschwindigkeit. Diese ist durch das Maximum der Wahscheinlichkeitsdichte gegeben, es muss also gelten:

$$\left.\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}v}W(v)\right|_{v=v_W} = 0$$

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}v}W(v) &= \frac{1}{Z_\mathrm{C}}\left(2v\exp\left(-\frac{mv^2}{2k_\mathrm{B}T}\right) - \frac{2v^3m}{2k_\mathrm{B}T}\exp\left(-\frac{mv^2}{2k_\mathrm{B}T}\right)\right) \\
&= \frac{v}{Z_\mathrm{C}}\exp\left(-\frac{mv^2}{2k_\mathrm{B}T}\right)\left(2-\frac{v^2m}{k_\mathrm{B}T}\right) \overset{!}{=} 0
\end{aligned}$$

$W(v)$ ist nur für positive v definiert und $W(0) = 0$. Für die wahrscheinlichste Geschwindigkeit bleibt also nur noch übrig:

$$v_\mathrm{W} = \sqrt{\frac{2k_\mathrm{B}T}{m}}$$

3.3 Weitere Freiheitsgrade

Da Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade nicht mit der Schwerpunktsbewegung der Teilchen wechselwirken können wir die Geschwindigkeitsverteilung für festgehaltene Rotations- bzw Vibrationsenergie betrachten. Sie unterscheidet sich bei zweiatomigen Molekülen also nicht von der Geschwindigkeitsverteilung für Einzelatome.