

Fragenkatalog zu Thermodynamik und Statistik

Prof. Eggert, Sommersemester 2014

Maximilian Kiefer-Emmanouilidis, Philipp Jaeger

Zusammenfassung

Die vorliegende Fragensammlung besteht aus den mit den Übungsblättern verteilten Verständnisfragen zur Vorlesung „Thermodynamik und Statistik“ (früher „Statistische Mechanik“) aus dem Sommersemester 2014 von Prof. Eggert, TU Kaiserslautern. Sie wurde als Hilfsmittel zur Klausur- und Prüfungsvorbereitung von Studenten für Studenten geschrieben und keineswegs fehlerfrei, eventuelle inhaltliche Fehler werden aber gerne korrigiert. Rechtschreibfehler dürfen vom Finder behalten werden.

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1

Thermodynamik

1.1 Thermodynamik und Allgemeine Definitionen

Frage 1

Was ist ein Makrozustand und ein Mikrozustand? Was sind Zustandsgrößen?

Makrozustand

- Beschreibt ein System mit vielen Freiheitsgraden durch einige wenige Zustandsvariablen (z.B. T, p, V, \dots) viele Teilchen, gemittelte Parameter besteht aus Mikrozuständen mit Wahrscheinlichkeiten.

Mikrozustand:

- Vollständige mikroskopische Beschreibung eines Systems. Punkt im Phasenraum des Systems, Orb- und Geschwindigkeitsvektor pro Teilchen

Zustandsgrößen:

- Sind thermodynamische Variablen, die einen Zustand eindeutig beschreiben (und Umgekehrt) z.B. T, p, V, E keine Zustandsgrößen sind Q, W . Zustandsgrößen haben vollständige Differentiale für reversible Prozesse

Frage 2

Was ist ein vollständiges Differential? Was ist ein integrierender Faktor? In welchem Zusammenhang werden diese Konzepte in der Thermodynamik benötigt (gebe Beispiele)?

Ein Differential $dA = a(x, y)dx + b(x, y)dy$ ist vollständig, falls eine Funktion $A(x, y)$ existiert, so dass:

- (i) $a(x, y) = \left(\frac{\partial A}{\partial x} \right)_y$ und $b(x, y) = \left(\frac{\partial A}{\partial y} \right)_x$
- (ii) $\oint_\gamma dA = 0$
- (iii) $\int_a^b dA$ ist wegunabhängig
- (iv) $\left(\frac{\partial a}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial b}{\partial x} \right)_y$ Integrierender Faktor zu einem unvollständigem Differential ∂B ist eine Funktion $g(x, y)$ s.d. $dA = g(x, y)\partial B$ vollständig ist.
- $dV = \frac{\delta W}{p}$ $dS = \frac{\delta Q}{T}$ vollständig für reversible Prozesse $dE = \delta Q + \delta W$

Frage 3

Was besagen der Nullte und der Erste Hauptsatz der Thermodynamik?

Nullter Hauptsatz:

- 2 Systeme sind im thermischen Gleichgewicht, wenn kein Wärmeübertrag bei kontakt stattfindet d.h. sie haben die gleiche Temperatur. \rightarrow impliziert existenz von Temperatur

Erster Hauptsatz:

- Die Energie ist eine Zustandsgröße, d.h. $dE = \delta Q + \delta W$ ist vollständig. $\delta W = -Fdx = -pdV$.
Die Energie bleibt also erhalten.

Frage 4

Was ist eine generalisierte Kraft? Gebe ein Beispiel!

Eine generalisierte Kraft F_α , konjugiert zu einer Variablen α , ist definiert durch:

$$F_\alpha = - \left(\frac{\partial E}{\partial \alpha} \right)_{S, \text{andere } \alpha} \quad \text{Druck } p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad \text{Magnetisierung } m = - \left(\frac{\partial E}{\partial B} \right)_S$$

Frage 5

Wie ist die Entropie in der Thermodynamik definiert? Was sind reversible Prozesse?

Die Entropie ist das Integral des vollständigen Differentials $dS = \frac{\delta Q}{T}$
"vollständig für reversible Prozesse"

Reversibler Prozess:

- Ein reversibler Prozess ist eine Zustandsänderung eines Körpers, der jederzeit wieder umgekehrt ablaufen kann.

- Zeitlich invariant.
- Zu jedem Zeitpunkt im Gleichgewicht ablaufend. Aneinanderreihung von quasistatischen Zuständen (zeitlich umkehrbar)

Frage 6

Was besagt der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik?

Zweiter Hauptsatz (nach Clausius Version 1850):

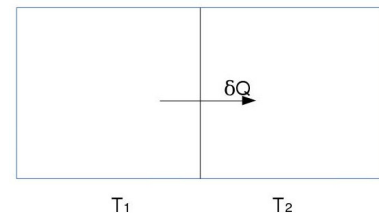
Wärme δQ geht spontan nur von einer höheren zu einer tieferen Temperatur.

$$dS_1 = -\frac{\delta Q}{T_1}$$

$$dS_2 = \frac{\delta Q}{T_2}$$

$$\Delta S = dS_1 + dS_2 = \delta Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0$$

→ Entropie erhöht sich → $\Delta S \geq \int_a^b \frac{\delta Q}{T}$ wobei Gleichgewicht bei reversiblen Prozessen.



Frage 7

Gebe die thermodynamischen Definitionen für die Freie Energie F , die Enthalpie H , die Freie Enthalpie G und das Grosskanonische Potential Φ an. Was sind jeweils die entsprechenden Differentiale? Wie können thermodynamische Größen und generalisierte Kräfte mit den thermodynamischen Potentialen berechnet werden?

Freie Energie : $F(T, V, N) = E - TS$ $dF = -SdT - pdV + \mu dN$

Enthalpie : $H(S; p, N) = E - TS + pV$ $dH = TdS + Vdp + \mu dN$

Freie Enthalpie : $G(T; p; N) = E_T S + pV$ $dG = -SdT + Vdp + \mu dN$

Großkanonisches Potential : $\Phi(T, V, \mu) = F - \mu N$ $d\Phi = -SdT - pdV - Nd\mu$

$$F_\alpha = - \left(\frac{\partial E}{\partial \alpha} \right)_{S, \text{andere } \alpha} \quad a(x, y) = \left(\frac{\partial A}{\partial x} \right)_y \quad b(x, y) = \left(\frac{\partial A}{\partial y} \right)_x$$

Frage 8

Was ist eine Legendre-Transformation?

Legendre Transformation $H = \vec{p}\vec{q} - L(\vec{q}, \dot{\vec{q}}) = H(p, \vec{q})$

Eine Legendre Transformation bildet aus einer Funktion $A(x, y)$ mit $dA = a(x, y)dx + b(x, y)dy$

eine neue Funktion $B = A - ax$ mit Differential $dB = dA - adx - xda = bdy - xda$ Das Integral ist eine Funktion von $B(a, y)$

Frage 9

Was sind intensive und extensive thermodynamische Variablen? Gebe Beispiele.

Intensive Größen

- Sind unabhängig vom Ausmaß α des Systems (z.B. p, T, B, μ)

Extensive Größen

- sind proportional zum Ausmaß $\alpha(E, F, G, H, \Phi, m, N, V)$

Wie erkennt man den unterschied? Man nehme zwei identische Systeme und Trenne diese mit einer Trennwand. Entfernt man die Wand dann bleiben alle intensive Größen gleich und die extensiven ändern sich.

Frage 10

Was ist die Gibbs-Duhem Relation? Leite sie her! Was besagt die Gibbs- Duhem Relation für die Freie Enthalpie G und das Grosskanonische Potential Φ ?

Man betrachte ein System mit der Entropie $S(E, V, N)$. In einem Bruchteil α des Systems ist dann die Entropie $S_\alpha = S(\alpha E, \alpha V, \alpha N)$. Da die Entropie eine intensive Größe ist, gilt

$$S = \frac{\partial}{\partial \alpha}(\alpha S) = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right) \left(\frac{\partial \alpha E}{\partial \alpha} \right) + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) \left(\frac{\partial \alpha V}{\partial \alpha} \right) + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right) \left(\frac{\partial \alpha N}{\partial \alpha} \right) \quad (1.1.1)$$

$$= \frac{1}{T} E + \frac{p}{T} V + \frac{\mu}{T} N \quad (1.1.2)$$

$$\Rightarrow E = TS - pV + \mu N \quad (1.1.3)$$

Dies ist die Gibbs-Duhem-Relation. Für die Gibbs'sche freie Energie bzw. das Großkanonische Potential schreibt damit man $G = E - TS + pV = \mu N$ bzw. $\Phi = E - TS - \mu N = -pV$

1.2 Thermodynamische Größen

Frage 11

Definiere die Wärmekapazitäten C_p und C_V , die Kompressibilität κ_T , den Ausdehnungskoeffizienten α und den Spannungskoeffizienten γ als partielle Ableitungen. Berechne α, γ, C_p und C_V für ein ideales klassisches Gas.

Es gelten die Definitionen

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p, \quad (1.2.1)$$

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V, \quad (1.2.2)$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_{p,N}, \quad (1.2.3)$$

$$\kappa_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial p} \right)_T \text{ und} \quad (1.2.4)$$

$$\gamma = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_V. \quad (1.2.5)$$

Im Idealen Gas gelten die Zustandsgleichungen $pV = Nk_B T$, $E = \frac{3}{2}Nk_B T$ und $S = Nk_B (\ln V + \frac{3}{2} \ln T + \text{const.})$. Man errechnet damit

$$C_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \frac{3}{2}Nk_B, \quad (1.2.6)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial E + pV}{\partial T} \right)_V = \frac{5}{2}Nk_B, \quad (1.2.7)$$

$$\alpha = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_{p,N} = \frac{1}{T}, \quad (1.2.8)$$

$$\kappa_T = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{p} \text{ und} \quad (1.2.9)$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T}. \quad (1.2.10)$$

Frage 12

Leite die Umkehrrelation und die zyklische Relation für partielle Ableitungen her.

(a) Die Umkehrrelation ergibt sich direkt aus dem Satz über die Umkehrfunktion, sofern die Funktion $y(x)$ und $x(y)$ sowie ihre Ableitungen existieren.

(b) TODO

Frage 13

Zeige dass der Druck und allgemeine generalisierte Kräfte mit Hilfe einer Ableitung der Entropie berechnet werden können.

Sei die Kraft f zum thermodynamischen Potential α konjugiert. Unter Verwendung der zyklischen Relation gilt

$$f = \left(\frac{\partial E}{\partial \alpha} \right)_S \stackrel{\text{zykl. Rel.}}{=} \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_\alpha \left(\frac{\partial S}{\partial \alpha} \right)_E = T \left(\frac{\partial S}{\partial \alpha} \right)_E \quad (1.2.11)$$

Frage 14

Leite einen Ausdruck für den Spannungskoeffizienten γ als Funktion des Ausdehnungskoeffizienten α und der Kompressibilität κ_T her.

Nach der zyklischen Relation ist

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (1.2.12)$$

$$V\alpha \cdot \frac{1}{p\gamma} = -V\kappa, \quad (1.2.13)$$

$$\Rightarrow \gamma = -\frac{\alpha}{p\kappa}. \quad (1.2.14)$$

Frage 15

Leite die vier Maxwell Relationen her!

Aus den totalen Differentialen der thermodynamischen Potentiale ergibt sich

$$dE = TdS - pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N} = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad (1.2.15)$$

$$dF = -SdT - pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad (1.2.16)$$

$$dH = TdS - Vdp \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \text{ und} \quad (1.2.17)$$

$$dE = -SdT - Vdp \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1.2.18)$$

Frage 16

Leite einen allgemeinen Ausdruck von physikalischen Parametern für die Differenz zwischen den Wärmekapazitäten C_p und C_V her.

Aus $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$ folgt durch Ableiten nach T (bei konstantem Druck)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1.2.19)$$

$$C_p = C_V + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1.2.20)$$

$$C_p = C_V + VT \frac{\alpha^2}{\kappa_T} \quad (1.2.21)$$

Frage 17

Betrachte die Druckabhängigkeit $p(V)$ für einen adiabatischen Prozess. Leite mit Hilfe geeigneter Relationen einen allgemeinen Ausdruck für $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$ her. Was ist die Adiabatangleichung unter der Annahme, dass $\sigma = \frac{C_p \gamma}{C_V \alpha}$ konstant bleibt? Was ist $\sigma = \frac{C_p \gamma}{C_V \alpha}$ für ein ideales klassisches Gas?

TODO

1.3 Kreisprozesse und Wärmekraftmaschinen

Frage 18

Was ist mit dem Begriff reversibler Kreisprozess gemeint? Was ist die praktische Bedeutung?

Ein reversibler Kreisprozess ist ein periodischer Prozess, der nur aus reversiblen Prozessen besteht, die auf die selbe Arbeitssubstanz wirken. Praktische Bedeutung hat der Carnot-Prozess, der den maximal möglichen Wirkungsgrad realisiert. Dies kann mittels des folgenden Gedankenexperiments überprüft werden:

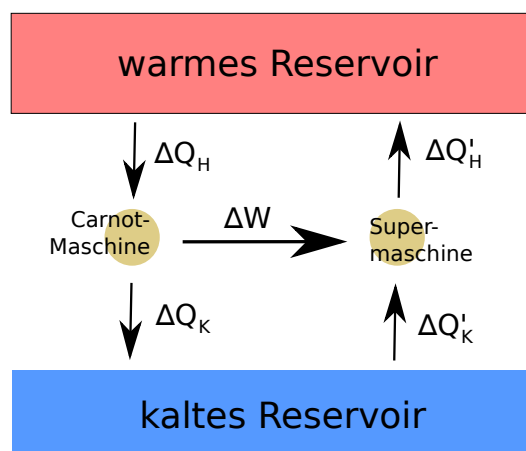


Abbildung 1.1: Aufbau zur Bestätigung des maximalen Wirkungsgrades bei der Carnot-Maschine

Die Carnotmaschine betreibe mit der frei werdenden Arbeit eine weitere Maschine als Wärmepumpe. Wir nehmen nun an, dass die Super-Maschine einen Wirkungsgrad $\eta > \eta_C$, des Wirkungsgrades der Carnot-Maschine habe. Dann müsste die Supermaschine mehr Wärme ins warme Reservoir transportieren, als die Carnot-Maschine verbraucht. Global heißt das, dass Wärme spontan vom kalten zum warmen Reservoir fließt, was dem zweiten Hauptsatz widerspricht. Damit haben alle anderen reversiblen Kreisprozesse höchstens einen kleineren Wirkungsgrad. Da man dann das Experiment umdrehen und die Supermaschine zum Treiben des Stirlingmotors nutzen kann, müssen die Wirkungsgrade gleich sein.

Frage 19

Wie sind die Wirkungsgrade für Motoren, Kühlmaschinen und Wärmepumpen definiert?

Es gilt

$$\eta = -\frac{\Delta W}{\Delta Q_H} \text{ für Motoren,} \quad (1.3.1)$$

$$\eta_K = -\frac{\Delta W}{\Delta Q_K} \text{ für Kältemaschinen,} \quad (1.3.2)$$

$$\eta_W = -\frac{\Delta W}{\Delta Q_W} \text{ für Wärmemaschinen.} \quad (1.3.3)$$

Frage 20

Beweise dass alle reversiblen Kreisprozesse den gleichen Wirkungsgrad haben müssen. Wie kann man dies zu einer thermodynamischen Definition der Temperatur nutzen?

Siehe Abbildung 1.1:

Behauptung: Alle reversiblen Kreisprozesse haben den gleichen Wirkungsgrad.

Annahme: $\eta' < \eta$

$$\eta = \frac{|\Delta W|}{|\Delta Q_H|} \quad \eta' = \frac{|\Delta W|}{|\Delta Q'_H|}$$

$$\eta' < \eta \Rightarrow \frac{|\Delta W|}{|\Delta Q'_H|} < \frac{|\Delta W|}{|\Delta Q_H|} \Rightarrow |\Delta Q'_H| > |\Delta Q_H|$$

\Rightarrow Wärme wird spontan von kalten zum heißen Reservoir überführt \nRightarrow Zweiter Hauptsatz.

Wirkungsgrad reversibler Kreisprozesse:

$$\eta = 1 - \frac{T_K}{T_H} \quad \frac{|\Delta Q_H|}{|\Delta Q_K|} = \frac{T_H}{T_K}$$

Frage 21

Beschreibe den Carnot Kreisprozess und skizziere die dazugehörigen p - V und S - T Diagramme. Berechne den Wirkungsgrad für reversible Kreisprozesse

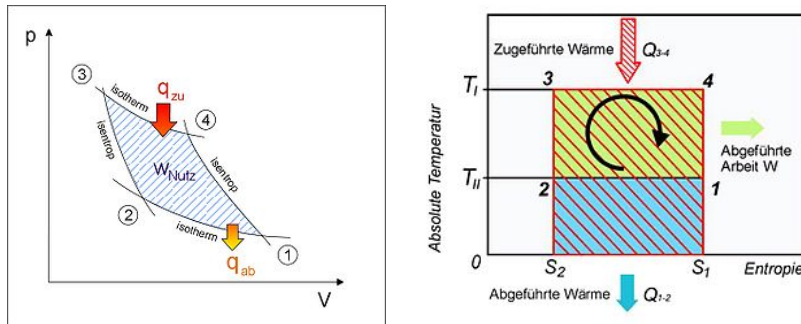


Abbildung 1.2: **Links** P-V Diagramm **rechts** T-S Diagramm eines Carnot Prozesses

Carnot

1. isotherme Expansion
2. adiabatische Expansion
3. isotherme Kompression
4. adiabatische Kompression

Nach einem Durchgang gilt $\Delta E = \Delta W + \Delta Q = 0$

$$\left. \begin{aligned} \Delta Q_H &= \int_1^2 T dS = T_H(S_b - S_a) > 0 \\ \Delta Q_K &= \int_3^4 T dS = T_K(S_a - S_b) > 0 \end{aligned} \right\} \Delta W + \Delta Q_H + \Delta Q_K = 0 \Rightarrow \Delta W = -\Delta Q_H - \Delta Q_K$$

\Rightarrow Arbeit wird Produziert

$$\begin{aligned} \eta &= -\frac{\Delta W}{\Delta Q_H} \\ &= \frac{\Delta Q_H + \Delta Q_K}{\Delta Q_H} \\ &= \frac{T_H(S_b - S_a) + T_K(S_a - S_b)}{T_H(S_b - S_a)} \\ &= \frac{T_H - T_K}{T_H} \end{aligned}$$

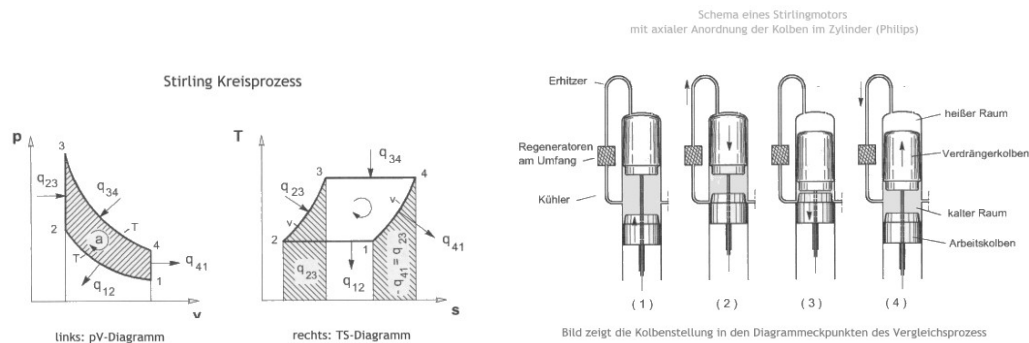


Abbildung 1.3: **Links** P-V Diagramm **Mitte** T-S Diagramm **Rechts** Aufbau eines Axialen Stirlingmotors

Frage 22

Beschreibe den Stirling Kreisprozess und skizziere das dazugehörige p-V Diagramm. Wie könnte man einen realistischen Stirling Motor konstruieren? Beschreibe eine geeignete Kolbenanordnung und die einzelnen Schritte des Motors.

1. isotherme Expansion
2. isochore Wärmeabfuhr
3. isotherme Kompression
4. isochore Wärmezufuhr

$$W = Q_{zu} - |Q_{ab}|$$

$$Q_{41} = |Q_{23}|$$

Bestehend aus Verdränger- und Arbeitskolben, man braucht Wärmegefäße $\frac{\pi}{2}$ Phasenverschoben.

Frage 23

Was sind wichtige Gründe, dass reale Maschinen einen geringeren Wirkungsgrad haben? Wie kann die Entropieproduktion errechnet werden?

- Reibung: Arbeit \Rightarrow Wärme
Wärme wird bei endlichen Temperatursprüngen Überführt.
- Regeneratorwirkung ist beschränkt

- diskontinuierliche Kolbensteuerung
- Druckverlust
- Wärmeverlust

$$\frac{|\Delta Q|}{T_H} < \frac{|\Delta Q|}{T_K} \Rightarrow \Delta S_H + \Delta S_K > 0$$

Entropieproduktion durch endliche Temperatursprünge.

$$\Delta S = \Delta Q \left(\frac{1}{T_K} - \frac{1}{T_H} \right)$$

Frage 24

Argumentiere, dass für effiziente Prozesse die Temperaturunterschiede beim Überführen von Wärme möglichst klein sein sollten.

Entropieproduktion bei endlichen Temperatursprüngen.

$$\Delta S = \Delta Q \left(\frac{1}{T_K} - \frac{1}{T_H} \right)$$

Kapitel 2

Statistische Mechanik

2.1 Kombinatorik

Frage 25

Frage 26

Frage 27

Frage 28

Was ist eine Wahrscheinlichkeitsverteilung? Wie werden Erwartungswerte allgemein berechnet?

Jeder Mikrozustand hat eine Wahrscheinlichkeit P_r bzw. $P(\{\vec{r}, \vec{p}_i\})$

Eine Dichtematrix $\rho = \sum_r P_r |r\rangle \langle r|$ ist ein Operator, der die Wahrscheinlichkeitsverteilung beschreibt. \exists Basis $|r\rangle$ die ρ diagonalisiert, i.A. nicht diagonale Erwartungswerte einer Größe Ω ist durch

$$\langle \Omega \rangle = \int \Omega(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}) P_i(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}) d\Gamma$$

$$\langle \Omega \rangle = \text{tr}(\rho \Omega) = \sum_r P_r \langle r | \Omega | r \rangle$$

Fluktuationen:

$$\Delta \Omega = \sqrt{\Delta \Omega^2} = \sqrt{\langle (\Omega - \langle \Omega \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle \Omega^2 \rangle - 2\Omega \langle \Omega \rangle + \langle \Omega \rangle^2} = \sqrt{\langle \Omega^2 \rangle - \langle \Omega \rangle^2}$$

$$\Rightarrow \langle \Omega^2 \rangle \geq \langle \Omega \rangle^2$$

Frage 29

Was besagt der zentrale Grenzwertsatz?

Der zentrale Grenzwertsatz besagt, dass für $\Omega = \sum_{i=1}^n y_i$ d.h. eine Summe von sehr vielen Zufallsvariablen y_i mit beliebiger identischer Verteilung $P_y(y_i)$ gilt (im Grenzwert $n \rightarrow \infty$)

$$P(\Omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta\Omega} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta\Omega - \langle\Omega\rangle}{\Delta\Omega}\right)^2\right) \quad \langle\Omega\rangle = \sum_{i=0}^n \langle y_i \rangle = n \langle y \rangle$$

2.2 Mikrokanonisches ensemble

Frage 30

Was ist die Definition der Entropie von einer allgemeinen Wahrscheinlichkeitsverteilung?

$$S = -P(n) \ln P(n) \quad (2.2.1)$$

Frage 31

Beschreibe das Konzept des Mikrokanonischen Ensembles. Was ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung im Mikrokanonischen Ensemble?

Im Mikrokanonischen Ensemble wird angenommen, dass die Gesamtenergie und die Teilchenzahl erhalten sind, d.h. das System ist vollständig isoliert. Für die Verteilung von n Energiequanten auf N Oszillatoren oder ein vergleichbares Problem gilt

$$Z_m = \Omega = \binom{N+n-1}{n} = \frac{(N+n-1)!}{(N-1)!n!} \quad (2.2.2)$$

Frage 32

Mit welchem Ausdruck kann die Gesamtzahl der Zustände Ω im Mikrokanonischen Ensemble berechnet werden? Was ist die Entropie?

Siehe Frage 31

Frage 33

Wann sind zwei Systeme im energetischen Gleichgewicht im Mikrokanonischen Ensemble? Was bedeutet das für die Entropie?

Die Systeme müssen die gleiche Energie haben. Die Entropie bleibt gleich.

Frage 34

Definiere Temperatur im Mikrokanonischen Ensemble. Wie werden generalisierte Kräfte berechnet?

Die Temperatur ist

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V \Rightarrow T = \left(\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V \right)^{-1}. \quad (2.2.3)$$

Allgemein berechnet man die generalisierte Kraft f_α zum Potential α als

$$f_\alpha = \left(\frac{\partial S}{\partial \alpha} \right). \quad (2.2.4)$$

Frage 35

Was besagen die Stabilitätsbedingungen?

Ein System (1, 2) ist stabil, wenn jede Änderung der Zustandsgrößen in den Teilsystemen zu einer Erniedrigung der Entropie führt, d.h.

$$S_{max} = S_1(E_1, V_1) + S_2(E_2, V_2) \quad (2.2.5)$$

$$\delta S = S_1(E_1 + \delta E_1, V_1 + \delta V_1) + S_2(E_2 + \delta E_2, V_2 + \delta V_2) \leq 0 \quad (2.2.6)$$

Frage 36

Leite das Ideale Gasgesetz mit Hilfe des Mikrokanonischen Ensembles her. Zeige, dass die durchschnittliche Energie pro Teilchen $E = 3kT/2$ ist.

Offensichtlich ist die Einteilchen-Zustandssumme Ω_1 proportional zum Volumen V , also gilt $\Omega \propto V^N$. Durch Logarithmieren erhält man

$$S = k_B \ln \Omega = k_B N \ln V + \text{const.} \quad (2.2.7)$$

Außerdem gilt

$$p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N,E} = \frac{k_B T N}{V} \quad (2.2.8)$$

$$\Leftrightarrow pV = Nk_B T \quad (2.2.9)$$

Die Gesamtenergie erhält man, wenn man aus der Proportionalitätskonstante zwischen V^N und Ω zusätzlich die Freiheitsgrade der Geschwindigkeit v_i , $i = x, y, z$ extrahiert. Wegen $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = \vec{v}^2 = 2mE$ für N Teilchen erhält man

$$S = Nk_B \left(\ln V + \frac{3}{2} \ln E \right) + \text{const.} \quad (2.2.10)$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{\frac{3}{2} N k_B}{E} \quad (2.2.11)$$

$$\Leftrightarrow E = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (2.2.12)$$

Damit ist die durchschnittliche Energie pro Teilchen $E = \frac{3}{2} k_B T$.

Frage 37

Betrachte ein vereinfachtes quantisiertes Modell für ein „Polymer“, wobei die einzelnen Polymerglieder der Länge d nur nach links oder rechts zeigen können. Berechne die generalisierte Kraft konjugiert zur Länge L mit Hilfe des Mikrokanonischen Ensembles.

Frage 38

Was versteht man unter dem Loschmidt Paradoxon und dem Zermelo Paradoxon? Beschreibe einen Maxwellschen Dämon.

- (i) *Loschmidt-Paradoxon*: Solange die Zeitumkehrsymmetrie nicht gebrochen ist, können spontane Zustandsänderungen auch rückwärts ablaufen, d.h. die Entropie kann dadurch spontan sinken. Dies stünde im Widerspruch zum zweiten Hauptsatz.
- (ii) *Zermelo-Paradoxon*: Endliche Systeme können durch statistische Veränderungen stets in endlicher Zeit beliebig nahe an ihren Ausgangszustand zurück.
- (iii) *Maxwell-Dämon*: Blub.

2.3 Kanonisches Ensemble

Frage 39

Beschreibe das Konzept des Kanonischen Ensembles und leite es mit Hilfe des Mikrokanonischen Ensembles her. Was ist die Boltzmann Verteilung?

Im Gegensatz zum mikrokanonischen Ensemble ist das kanonische Ensemble nicht vollständig isoliert. Die Teilchenzahl wird weiter konstant gehalten, allerdings ist Energieaustausch mit einem Wärmebad möglich, die Temperatur ist damit weiter konstant.

Wir schreiben zunächst die Energie als $E_{\text{ges}} = \epsilon + E_{\text{Rest}}$, wobei $\epsilon \ll E_{\text{Rest}}$ die Energie im betrachteten System sei.

Frage 40

Was ist die kanonische Zustandssumme? Leite den Erwartungswert der Energie als Ausdruck der Zustandssumme her.

Kanonische Zustandssumme:

$$Z = \sum_r \exp^{-\beta \epsilon_r}$$

Zustandsintegral $Z = \int d\Gamma \exp^{-\beta H}$

Erwartungswert: $\langle A_r \rangle = \frac{\sum_r \exp^{-\beta \epsilon_r} A_r}{Z}$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = \frac{\sum_r \epsilon_r \exp^{-\beta \epsilon_r}}{Z} = \frac{\sum_r \frac{\partial}{\partial \beta} \exp^{-\beta \epsilon_r}}{Z} = -\frac{\frac{\partial Z}{\partial \beta}}{Z} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

Frage 41

Wie ist die Freie Energie definiert? Wie können Energie, Entropie sowie generalisierte Kräfte (Druck, etc.) als Funktion der Freien Energie berechnet werden?

Freie Energie : $F = -k_B T \ln Z$

$$E = \frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_\alpha = k_B \ln Z + \frac{E}{T}$$

$$F_\alpha = -\left(\frac{\partial E}{\partial \alpha}\right)_S = -\left(\frac{\partial F}{\partial \alpha}\right)_T \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad m = -\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_T$$

Frage 42

Vergleiche die Konzepte des Kanonischen und des Mikrokanonischen Ensembles in einer Liste: Was ist die jeweilige physikalische Situation? Was ist jeweils die Zustandssumme und das zentrale thermodynamische Potential? Wie werden thermodynamische Größen (gen. Kräfte, Druck, Temperatur, Energie und Entropie) bestimmt? Was sind die Besetzungswahrscheinlichkeiten?

Mikrokan. Ensemble	Kanonisches Ensemble
Annahme: isoliert, $E = \text{const}$	in thermischen Kontakt, $T = \text{const}$
Zustandsintegral $\Omega = \int d\Gamma \delta(E - H(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}))$	Zustandsintegral $Z = \int d\Gamma \exp^{-\beta H(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\})}$
zentrales Thermodyn. Potential $S = k_B \ln \Omega$	$F = -k_B T \ln Z$
$P_r = \frac{1}{\Omega}$	$P_r = \frac{\exp^{-\beta \epsilon_r}}{Z}$
$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}$	$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta}$
$F_\alpha = T \left(\frac{\partial S}{\partial \alpha}\right)_E$	$F_\alpha = -\left(\frac{\partial F}{\partial \alpha}\right)_T$

Frage 43

Wende die Methoden des Kanonischen Ensembles auf das Ideale Klassische Gas an. Rechne die Erwartungswerte für den Druck, die Energie und die Entropie aus.

klassisches ideales Gas:

$$Z = \int \prod_{i=1}^N d^3\vec{r}_i \prod_{i=1}^N d^3\vec{p}_i \exp^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} \quad \text{NR: } \int dp_x dp_y dp_z \exp^{-\beta \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}} = (\int dy \exp^{\alpha y^2})^3$$

$$= V^N \left(\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}} \right)^{3N} = V^N (2m\pi k_B T)^{\frac{3N}{2}} = \left(\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \right)^2$$

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T N (\ln V + \frac{2}{3} \ln T + \text{const})$$

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\partial N (\ln V - \frac{2}{3} \ln T + \text{const})}{\partial \beta} = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = k_B T N \frac{\partial \ln V}{\partial V} = \frac{k_B T N}{V} \Rightarrow pV = N k_B T$$

$$S = \frac{E_F}{T} = k_B \ln Z + \frac{E}{T} = k_B N (\ln V + \frac{2}{3} \ln T + \text{const}) + \frac{3}{2} N k_B$$

Frage 44

Betrachte ein vereinfachtes quantisiertes Modell für ein „Polymer“, wobei die einzelnen Polymerglieder der Länge d nur nach links oder rechts zeigen können. Berechne den Erwartungswert der Länge L mit Hilfe des Kanonischen Ensembles als Funktion der Kraft (siehe auch Frage 37.).

$$Z = \sum_{\text{Zustände}} \exp^{-\beta H} = \sum_{r_j = \pm} \exp^{-\beta \sum_j H_j} \quad j = 1, \dots, N \quad r_j = \pm \text{ Zustand des Segments } j$$

$$H = \sum_j H_j \quad H_j = r_j F d = \pm F d$$

$$Z = \sum_{r_j = \pm} \exp^{-\beta \sum_j H_j} = \prod_{j=1}^N \sum_{r=\pm} \exp^{-\beta r F d}$$

$$Z_1 = \sum_{r=\pm} \exp^{-\beta r F d} = \exp^{-\beta F d} + \exp^{\beta F d} = 2 \cosh(\beta F d)$$

$$L = N \langle l \rangle \quad l = r d = \pm d \quad \langle l \rangle = \frac{\sum_{r=\pm} \exp^{-\beta r F d} r d}{Z_1}$$

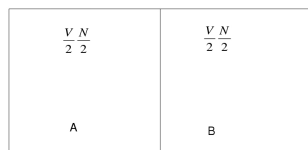
$$P_r = \frac{\exp^{-\beta H_1(r)}}{Z_1} \quad \langle A \rangle = \sum_r P_r A_r = \frac{\sum_r A_r \exp^{-\beta H(r)}}{Z}$$

$$\langle l \rangle = \frac{d \exp^{-\beta F d} - d \exp^{\beta F d}}{\cosh(\beta F d)} = -d \frac{\sinh(\beta F d)}{\cosh(\beta F d)} \quad L = \langle l \rangle = N d \tanh(\beta F d)$$

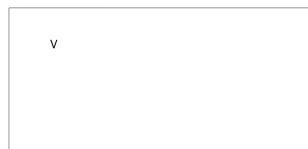
Umkehrung : $F = \frac{k_B T}{2d} \ln \left(\frac{Nd - L}{Nd + L} \right)$ im Mikrokanonischen Ensemble.

Frage 45

Berechne die Mischentropie für zwei ideale Gase. Erläutere ausführlich das Gibbssche Paradoxon und dessen Lösung.

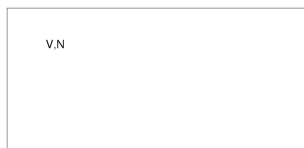


$$\begin{aligned}
 S_{\text{vorher}} &= S_1 + S_2 \\
 &= k_B \frac{N}{2} \left(\ln \frac{V}{2} + \frac{3}{2} \ln T + \text{const} \right) + k_B \frac{N}{2} \left(\ln \frac{V}{2} + \frac{3}{2} \ln T + \text{const} \right) \\
 &= k_B N \left(\ln \frac{V}{2} + \frac{3}{2} \ln T + \text{const} \right)
 \end{aligned}$$

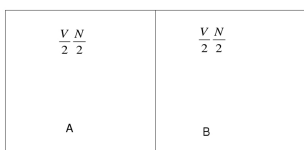


$$\begin{aligned}
 S_{\text{nachher}} &= S_1 + S_2 \\
 &= k_B \frac{N}{2} \left(\ln V + \frac{3}{2} \ln T + \text{const} \right) + k_B \frac{N}{2} \left(\ln V + \frac{3}{2} \ln T + \text{const} \right) \\
 &= k_B N \left(\ln V + \frac{3}{2} \ln T + \text{const} \right) \\
 &= S_{\text{vor}} + k_B N \ln 2
 \end{aligned}$$

Gibbssches Paradoxon: Für ununterscheidbare Gase gilt die gleiche Rechnung, aber der Prozess ist reversibel.



$$S_{\text{vorher}} = k_B N \left(\ln V + \frac{3}{2} \ln T + \text{const} \right)$$



$$\begin{aligned}
 S_{\text{nachher}} &= S_1 + S_2 \\
 &= k_B \frac{N}{2} \left(\ln \frac{V}{2} + \frac{3}{2} \ln T + \text{const} \right) + k_B \frac{N}{2} \left(\ln \frac{V}{2} + \frac{3}{2} \ln T + \text{const} \right) \\
 &= k_B N \left(\ln \frac{V}{2} + \frac{3}{2} \ln T + \text{const} \right) \\
 &= S_{\text{vor}} - k_B N \ln 2 < S_{\text{vor}}
 \end{aligned}$$

Großer Unterschied ob Teilchen unterscheidbar oder nicht sollte reversibel sein, doch zählt Z zu viele Zustände. Also Zustandssumme für ununterscheidbarer Teilchen falsch berechnet

$$Z = \frac{1}{N!} \int d\Gamma \exp^{-\beta H(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\})}$$

Für unterscheidbaren Teilchensatz

$$Z = \frac{1}{N_a!} \frac{1}{N_b!} \frac{1}{N_c!} \dots \int d\Gamma \exp^{-\beta H}$$

Frage 46

Wann sind zwei Teilsysteme unabhängig? Was passiert mit der Zustandssumme, den Wahr-

scheinlichkeiten und den Erwartungswerten in diesem Fall? Was versteht man unter einer Einteilchenzustandssumme?

Falls Energien von Freiheitsgraden einfach addiert werden können, so sind diese „unabhängig“

$$H(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}) = H_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1) + H_1(\vec{r}_2, \vec{p}_2) + \dots = \sum_{j=1}^N H_1(\vec{r}_j, \vec{p}_j)$$

Z.B. ideales Gas $H_1 = \frac{p^2}{2m}$ „Einteilchen Hamilton Operator“ d.h. $V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = 0$ (keine Wechselwirkung)

$\Rightarrow Z_1 = \sum_r \exp^{-\beta H_1(r)}$ heißt Einteilchenzustandssumme (hängt nur von der Quantenzahl bzw. koordinaten eines Teilchens ab)

$$Z = \sum_{\{r_j\}} \exp^{-\beta \sum_j H(r_j)} = \begin{cases} Z_1^N & \text{bei unterscheidbaren Teilchen} \\ \frac{Z_1^N}{N!} & \text{bei unterscheidbaren Teilchen} \end{cases}$$

Wahrscheinlichkeiten:

$$H = H_A(r_A) + H_B(r_B)$$

$$P(r_A, r_B) = \frac{\exp^{-\beta(H_A(r_A) + H_B(r_B))}}{\sum_{r_A, r_B} \exp^{-\beta(H_A(r_A) + H_B(r_B))}} = \frac{\exp^{-\beta H_A(r_A)}}{\sum_{r_A} \exp^{-\beta H_A(r_A)}} \frac{\exp^{-\beta H_B(r_B)}}{\sum_{r_B} \exp^{-\beta H_B(r_B)}} = P_A(r_A) P_B(r_B)$$

unabhängige Wahrscheinlichkeit

Frage 47

Argumentiere, dass die Änderung des statistischen Erwartungswertes der Energie in Erwartungswerte für die Änderung von Wärme und Arbeit aufgeteilt werden kann. Leite einen Zusammenhang mit Änderungen der Entropie und der generalisierten Kräfte her.

$$\langle E \rangle = \sum_r P_r \epsilon_r$$

$$dE = \sum_r \epsilon_r dP_r + \sum_r P_r d\epsilon_r$$

Änderung der Wahrscheinlichkeit + Energieniveaus wurden geändert bei gleichem Zustand r .
Änderung der Energieniveaus passiert durch externe Parameter α

$$d\epsilon_r = \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial \alpha_1} \right) d\alpha_1 + \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial \alpha_2} \right) d\alpha_2 + \dots$$

$$\begin{aligned}\sum_r P_r d\epsilon_r &= \left(\frac{\partial}{\partial \alpha_1} \left(\sum_r P_r \epsilon_r \right) \right) d\alpha_1 + \dots \\ &= \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial \alpha_1} \right)_S d\alpha_1 + \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial \alpha_2} \right)_S d\alpha_2 + \dots\end{aligned}$$

$$F_\alpha = - \left(\frac{\partial E}{\partial \alpha} \right)_S$$

$\Rightarrow \sum_r \epsilon_r dP_r = \delta Q = T dS$ muss als Wärme interpretiert werden.

Für kanonisches Ensemble:

$$S = -k_B \sum_r P_r \ln P_r$$

$$P_r = \frac{\exp^{-\beta \epsilon_r}}{Z}$$

$$\begin{aligned}dS &= -k_B \left(\sum_r dP_r \ln P_r + \sum_r P_r \frac{dP_r}{P_r} \right) \\ &= -k_B \sum_r dP_r (-\beta \epsilon_r - \ln Z) \\ &= \frac{1}{T} \sum_r dP_r \epsilon_r + k_B \ln Z \sum_r dP_r \\ \Rightarrow \sum_r dP_r \epsilon_r &= T dS\end{aligned}$$

Frage 48

Zeige allgemein, dass Energieschwankungen im kanonischen Ensemble von der spezifischen Wärme und der Temperatur bestimmt werden können. Wie verhalten sich die absoluten und relativen Energiefluktuationen als Funktion von N in einem idealen Gas?

Energie im kanonischen Ensemble ist ein Erwartungswert und hat Fluktuationen.

$$\langle H \rangle = E = \sum_r P_r \epsilon_r \quad \epsilon_r = H(r)$$

$$\Delta E^2 = \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2$$

$$\langle H \rangle = E = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

$$\langle H^2 \rangle = \frac{\sum_r \exp^{-\beta H(r)} H^2}{Z} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{Z} \sum_r \exp^{-\beta H(r)} H = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \overbrace{\sum_r \exp^{-\beta H(r)}}^Z = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$$

$$\Delta E^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial \beta} E = k_B T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} E \right) = k_B T^2 C_V$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$\partial \beta = -\frac{1}{k_B T^2} \partial T \quad \Rightarrow \quad \Delta E \propto \sqrt{C_V} T$$

Je größer die Fluktuationen, desto größer die Änderung durch externe Parameter.

$$E = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B$$

$$\Delta E = \sqrt{k_B C_V} T = \sqrt{k_B \frac{3}{2} N k_B T} = k_B T \sqrt{\frac{3}{2} N} \left(= \frac{\frac{3}{2} k_B T N}{\sqrt{\frac{3}{2} N}} = \frac{E}{\sqrt{\frac{3}{2} N}} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta E \propto \sqrt{N}$$

$$\frac{\Delta E}{E} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Schwankungen nehmen mit Größe des Systems zu.

Frage 49

Was ist der Virialsatz? Leite ihn her!

$i = 1, \dots, N$ allgemeine Eigenschaften klass. Modelle

$$H(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}) = H(\vec{q})$$

$\vec{q} = (r_1^x, r_1^y, r_1^z, p_1^x, p_1^y, p_1^z, \dots) = (q, \dots, q_{6N})$ Funktion von 6N Parametern $d\Gamma d^{6N} \vec{q}$

Betrachte Erwartungswert:

$$\begin{aligned} \left\langle q_j \frac{\partial H}{\partial q_k} \right\rangle &= \frac{\int d^{6N} \vec{q} \exp^{-\beta H} q_j \frac{\partial H}{\partial q_k}}{Z} & \text{Kettenregel: } \frac{\partial H}{\partial q_k} \exp^{-\beta H} &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \exp^{-\beta H}}{\partial q_k} \\ &= \frac{-\int d^{6N} \vec{q} q_j \frac{\partial}{\partial q_k} (\exp^{-\beta H})}{\beta Z} = \frac{1}{\beta Z} \int d^{6N} \vec{q} \frac{\partial q_j}{\partial q_k} \exp^{-\beta H} = \frac{1}{\beta Z} q_j \exp^{-\beta H} \Big|_{\text{Rand}} \rightarrow 0 \end{aligned}$$

Annahme: $H \rightarrow \infty$ falls $r \rightarrow \infty$; $p \rightarrow \infty$

$$\frac{\partial q_j}{\partial q_k} = \delta_{jk} \text{ für kanonische Koordinaten.}$$

Fazit:

$$\left\langle q_j \frac{\partial H}{\partial q_k} \right\rangle = \delta_{jk} \frac{1}{\beta Z} Z = k_B T \delta_{jk}$$

Der Virialsatz für ein klassisches System mit kanonischen Freiheitsgraden besagt:

$$\left\langle q_j \frac{\partial H}{\partial q_k} \right\rangle = k_B T \delta_{jk}$$

Frage 50

Was ist das Äquipartitionstheorem? Leite es her!

Das Äquipartitionstheorem besagt, dass die Energie in einem System gleichmäßig auf alle zur Gesamtenergie beitragenden Freiheitsgrade verteilt wird, sofern der Hamiltonian des betrachteten Systems bilinear in diesen Freiheitsgraden ist.

Beweis. Wähle einen bilinearen Hamiltonian $\mathbf{H} = \vec{q}^T \mathbf{A} \vec{q} = \sum_j k A_{jk} q_j q_k$. Die mittlere Energie „in Richtung“ des Freiheitsgrades q_j ist dann

$$\langle E \rangle = \left\langle q_j \left(\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial q_j} \right) \right\rangle \quad (2.3.1)$$

$$= \left\langle 2q_j \sum_k A_{jk} q_k \right\rangle \quad (2.3.2)$$

$$= k_B T$$

Die Projektion aller Wechselwirkungen auf q_j zeigt also, dass die mittlere Energie des Freiheitsgrades nach dem Virialsatz unabhängig von j ist.

Frage 51

Leite die Verteilung der Geschwindigkeiten in eine Richtung v_x und die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung für $|\vec{v}|$ her.

Da die Freiheitsgrade nach Raumrichtungen unabhängig sind, gilt

$$p(v_x) dv_x = \frac{e^{-\beta \epsilon(v_x)} dv_x}{\int_0^\infty e^{-\beta \epsilon(v_x)} dv_x} = \frac{e^{-\beta \frac{mv_x^2}{2}} dv_x}{\int_0^\infty e^{-\beta \frac{mv_x^2}{2}} dv_x} \quad (2.3.3)$$

$$= \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\beta \frac{mv_x^2}{2}} dv_x \quad (2.3.4)$$

Daraus erhält man durch Einsetzen in $v = |\vec{v}| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ und Integration

$$P(v) = \int_0^\infty d^3v p(v) \quad (2.3.5)$$

$$= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \int_0^\infty dv v^2 \cos\theta \left\{ \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^3 e^{-\beta m v^2} \right\}^{1/2} \quad (2.3.6)$$

$$\Rightarrow P(v)dv = 4\pi v^2 dv \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\beta \frac{m v^2}{2}} \quad (2.3.7)$$

Frage 52

Berechne die Erwartungswerte $\langle v_x \rangle$, $\langle |\vec{v}| \rangle$, $\langle v^2 \rangle$ und die wahrscheinlichste Geschwindigkeit v_{max} für die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung. Wie groß ist die Fluktuation der Geschwindigkeiten?

Unter Verwendung der Geschwindigkeitsdichte aus (??) berechnet man den Erwartungswert eines Operators $\mathbf{A}(v)$ als

$$\langle A \rangle = \int_0^\infty dv \mathbf{A}(v) P(v). \quad (2.3.8)$$

Damit erhält man für die gesuchten Erwartungswerte

$$\begin{aligned} \langle v_x \rangle &= \int_0^\infty dv_x v_x P(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \int_0^\infty dv_x v_x e^{-\beta m \frac{v_x^2}{2}} \\ &= \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \frac{2}{m\beta} = \sqrt{\frac{2}{\pi m\beta}}, \end{aligned} \quad (2.3.9)$$

$$\begin{aligned} \langle |\vec{v}| \rangle &= 4\pi \int_0^\infty dv v^2 P(v) = 4\pi \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{3/2} \int_0^\infty dv v^3 e^{-\beta m \frac{v^2}{2}} \\ &\stackrel{x=\frac{\beta m v^2}{2}}{=} 4\pi \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{3/2} \int_0^\infty dx \frac{2}{\beta^2 m^2} x e^{-x} = \sqrt{\frac{8}{\pi m\beta}} \text{ und} \end{aligned} \quad (2.3.10)$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{2}{m} \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{2}{m} \langle H(v) \rangle = \frac{2}{m} \frac{3}{2} k_B T = \frac{3 k_B T}{m}. \quad (2.3.11)$$

Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit v_{max} erhält man aus

$$0 = \left(\frac{\partial P(v)}{\partial v} \right) = 2v e^{-\beta m \frac{v^2}{2}} - \beta m v^3 e^{-\beta m \frac{v^2}{2}} \quad (2.3.12)$$

$$\Rightarrow v_{max} = \sqrt{\frac{2}{m\beta}}. \quad (2.3.13)$$

2.4 Quantisierte Modelle

Frage 53

Welche zwei Bedingungen müssen gegeben sein, damit eine klassische Näherung von Quantenfreiheitsgraden sinnvoll ist?

Effekte interferierender Wellenfunktionen müssen vernachlässigbar sein, d.h. man arbeitet bei niedrigen Dichten oder die thermische Fluktuation ist klein gegen die Quantenfluktuation (Unschärfe) der Zustände.

Frage 54

Wie ist die thermische Wellenlänge definiert? Vergleiche mit der De-Broglie Wellenlänge typischer Geschwindigkeiten aus der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung. Welche Bedingung muss für die Dichte gelten, damit Quanteninterferenzeffekte vernachlässigbar sind?

Die thermische Wellenlänge λ_{th} ist definiert als

$$\lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}. \quad (2.4.1)$$

Mit $v = \frac{p}{m} = \frac{h}{m\lambda}$ erhält man durch Vergleich $v = \sqrt{\pi} v_{max}$.

Frage 55

Berechne die Zustandssumme, den Energieerwartungswert und die spezifische Wärme für einen harmonischen Quantenoszillator.

Die Einteilchen-Zustandssumme des harmonischen Oszillators ist

$$Z_i = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega n} \stackrel{\text{(geom. Reihe)}}{=} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \stackrel{\omega \rightarrow 0}{\propto} \frac{1}{\beta}. \quad (2.4.2)$$

Für den Energieerwartungswert gilt

$$\langle \epsilon \rangle = - \left(\frac{\partial \ln Z_i}{\partial \beta} \right) = \frac{\hbar \omega e^{\beta \hbar \omega} \cdot (1 - e^{-\beta \hbar \omega})}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega})^2} = \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (2.4.3)$$

Die Spezifische Wärme ist also

$$C = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = \frac{(\hbar \omega)^2}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} e^{\beta \hbar \omega} \frac{1}{k_B T^2} \quad (2.4.4)$$

Frage 56

Wie ist die Einteilchenzustandsdichte $g(\omega)$ definiert? Leite die Einteilchenzustandsdichte für den Fall von drei-dimensionalen Wellenvektoren mit linearer Dispersionsrelation her.

Für stehende Wellen und mit der Annahme, dass die Summe über alle möglichen k durch ein Integral genähert werden kann, erhält man

$$g(\omega) = 2 \sum_{n_x, n_y, n_z} \delta(\omega - \omega_{\vec{k}}) \approx \frac{2V}{2\pi^2} \int_0^\infty k^2 dk \delta(\omega - \omega_{\vec{k}}) \quad (2.4.5)$$

$$\omega_{\vec{k}} = ck \quad \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 \quad (2.4.6)$$

Frage 57

Was ist das Plancksche Strahlungsgesetz? Leite es her. Was ist das Rayleigh-Jeans Gesetz für kleine Frequenzen?

Frage 58

Beschreibe das Einstein Modell für die spezifische Wärme von Festkörpern. Leite den entsprechenden Ausdruck für die spezifische Wärme als Funktion der Temperatur her. Was ist der Dulong-Petit Grenzwert für die spezifische Wärme?

Jedes Atom im Festkörper wird durch unabhängige Quantenoszillatoren dargestellt. Es gilt also mit der Einteilchen-Zustandssumme aus (??) $Z_1 = Z_1^x = Z_1^y = Z_1^z$ für jede Richtung x, y, z . Die Gesamt-Zustandssumme von N Teilchen ist

$$Z = \prod_{\nu=x,y,z} (Z_1^\nu)^N = Z_1^{3N}. \quad (2.4.7)$$

Um die spezifische Wärme zu berechnen, bestimmt man zunächst die Energie:

$$E = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) = -3N \frac{1}{Z_1} \left(\frac{\partial Z_1}{\partial \beta} \right) \quad (2.4.8)$$

$$= -3N \frac{\hbar \omega e^{\beta \hbar \omega}}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} = 3\hbar \omega N \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (2.4.9)$$

Die spezifische Wärme ist also

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = 3N \frac{(\hbar \omega)^2}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} e^{\beta \hbar \omega} \frac{1}{k_B T^2} \quad (2.4.10)$$

$$= 3Nk_B (\hbar \omega \beta)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2}. \quad (2.4.11)$$

Im Dulong-Petit-Grenzfall für hohe Temperaturen (also kleine β) gilt

$$C_V \xrightarrow{\beta \rightarrow 0} 3Nk_B, \quad \text{da } \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \xrightarrow{x \rightarrow 0} 1, \quad x = \hbar \omega \beta \quad (2.4.12)$$

Frage 58

Erkläre im Detail das Debye Modell für die spezifische Wärme von Festkörpern. Was sind die wichtigen Näherungen? Definiere die Debye Wellenvektor, Frequenz und Temperatur. Was ist das Tief- bzw. Hochtemperaturverhalten für die spezifische Wärme als Funktion der Temperatur?

In der Debye-Näherung verwendet man die Annahmen

- a) Alle Moden haben die gleiche, lineare Dispersion $\omega_k = vk$ und
- b) Die Gesamtzahl der Moden ist $3N$ (optische Moden werden ignoriert, da Niedrigenergienäherung).

Man setzt

$$\sum_k f(k) \approx \frac{v}{2\pi^2} \int_0^\infty k^2 dk f(x) \stackrel{!}{=} 3N \quad (2.4.13)$$

Die wesentliche Näherung ist, dass ab einem bestimmten k_D , dem Debye-Wellenvektor, $f(k > k_D) = 0$ gelten muss, um diese Gleichung zu erfüllen. Aus dem Integral erhält man

$$k_D = 6\pi^2 \frac{N}{V}. \quad (2.4.14)$$

Aus dem Debye-Wellenvektor erhält man die Debyefrequenz $\omega_D = vk_D$ und die Debyetemperatur $\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$. Für $T \ll \Theta_D$ steigt die spezifische Wärme $\propto T^3$, für $T \gg \Theta_D$ nähert sie sich der Konstanten $3Nk_B$.

Frage 59

Welche Eigenschaften haben Materialien mit hoher bzw. niedriger Debye Temperatur. Warum?

Frage 60

Schreibe einen Ausdruck für die Einteilchen-Zustandssumme über die quantisierten kinetischen Freiheitsgrade eines Gases. Was ist die Hochtemperaturentwicklung der Energie und der spezifischen Wärme? Welche Bedingung muss für die Längenskalen gelten, damit die Hochtemperaturentwicklung gerechtfertigt ist?

$$Z_1 = \sum_r \exp^{-\beta\epsilon_r}$$

Ebene Wellen mit Impuls \vec{p} , $|\vec{p}\rangle$ $E_{\vec{p}} = \frac{p^2}{2m}$ Naive Erwartung:

$$Z_1 = \int d^3p \exp^{-\beta \frac{p^2}{2m}}$$

Problem: keine Orts, bzw. Volumenabhängigkeit. Endliches Volumen notwendig.

Ein Teilchen im Potentialtopf hat quantisierte Impulse

$$k_x = n_x \frac{\pi}{L_x} \quad \vec{p} = \hbar(k_x, k_y, k_z)$$

$$\Psi(x) \sim \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z)$$

$$Z_1 = \sum_{n_x, n_y, n_z=1}^{\infty} \exp^{-\beta \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m}} = Z_1^x Z_1^y Z_1^z$$

$$Z_1^x = \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp^{-\beta \frac{\hbar^2 n_x^2 \pi^2}{2m L_x^2}}$$

Randbedingungen dürfen am Ende keine Rolle spielen.

$$Z_x = \frac{1}{2} \left(\sum_{n_x=-\infty}^{\infty} \exp^{-\alpha n_x^2} - 1 \right)$$

Was ist $\left(\sum_{n_x=-\infty}^{\infty} \exp^{-\alpha n_x^2} - 1 \right) = \sigma_3(0, \exp^{-\alpha})$

elliptische Thetafunktion 3. Art (klassische Jacobi Thetafunktion)

$$\alpha = \beta \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m L_x^2} = \frac{\pi \lambda^2}{4 L_x^2}$$

Dualität

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp^{-\alpha n^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp^{-\pi^2 \frac{n^2}{\alpha}}$$

falls $\alpha \ll 1$

$$\approx \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \left(1 + 2 \exp^{-\frac{\pi^2}{\alpha}} + \dots \right)$$

thermische Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} = \hbar \sqrt{\frac{2\pi}{m k_B T}}$$

offensichtlich $\lambda \ll L_x$ für fast alle Fälle d.h.

$$Z_x \approx \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi 4 L_x^2}{\pi \lambda^2}} = \frac{L_x}{\lambda}$$

$$\Rightarrow Z_1 = Z_1^x Z_1^y Z_1^z = \frac{V}{\lambda^3}$$

mit "richtiger Normierung", aber ansonsten $Z_1 \propto V(k_B T)^{\frac{3}{2}}$ wie im klassischen Fall

Anmerkung: gilt auch für periodische Randbedingung

$$E = \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = \frac{3}{2} k_B T$$

$$C_V = \frac{3}{2} k_B$$

Frage 61

Was ist das Verhalten der spezifischen Wärme für die Vibrationsfreiheitsgrade eines Molekül-gases?

Weitere Freiheitsgrade im realen Gas

Schwingungsmoden = Normalmoden

Jede Mode entspricht einem Quantenoszillator

$$Z_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp^{-\beta \hbar \omega n} = \frac{1}{1 - \exp^{-\beta \hbar \omega}}$$

$$E_{vib} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\hbar \omega}{\exp^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = k_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp^{\hbar \omega / k_B T}}{\exp^{\hbar \omega / k_B T} - 1}$$

Frage 62

Was ist die Zustandssumme über die quantisierten Rotationsfreiheitsgrade eines Moleküls aus zwei verschiedenen Atomen? Berechne die Tieftemperatur-Entwicklungen der Zustandssumme, der Energie und der spezifischen Wärme.

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}$$

„zusätzliche“ Energie, näherungsweise für alle Schwingungsmoden.

Summation über alle möglichen Drehimpulsquantenzahlen:

$$Z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp^{-\beta E_{rot}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp^{-l(l+1) \frac{\theta_{rot}}{T}} \quad \theta_{rot} = \frac{\hbar^2}{2Ik_B}$$

Führt zu Entartung in z-Richtung $-l \leq m \leq l$

Tieftemperaturentwicklung: Reihentwicklung

$$Z_{rot} \approx 1 + 3 \exp^{-\frac{2\theta_{rot}}{T}} + 5 \exp^{-\frac{6\theta_{rot}}{T}}$$

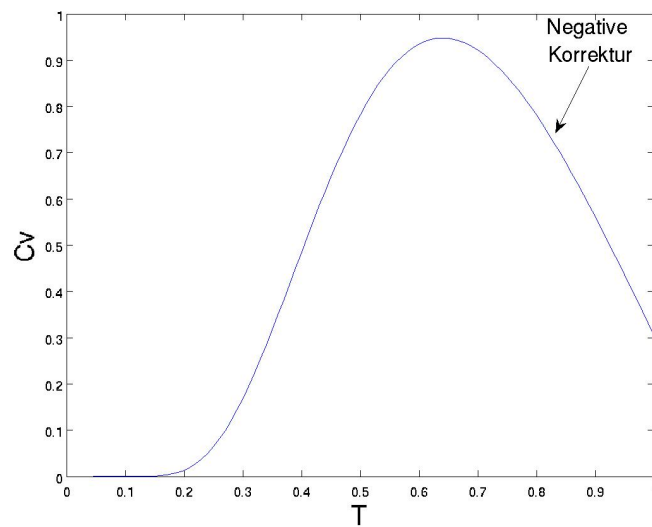


Abbildung 2.1: C_V-T Diagramm mit negativ Korrektur (= 2 klassische Rotationsfreiheitsgrade (Senkrecht zur Molekül Achse))

$$\ln(1 + \epsilon) \approx \epsilon - \frac{\epsilon^2}{2}$$

$$\ln(Z_{rot} \approx 3 \exp \frac{-2\theta_{rot}}{T} - \frac{9}{2} \exp \frac{-4\theta_{rot}}{T} + \sigma \left(\exp \frac{-2\theta_{rot}}{T} \right))$$

$$\langle E_{rot} \rangle = -\frac{\partial \ln Z_{rot}}{\partial \beta} \approx 6k_B \theta_{rot} \exp \frac{-2\theta_{rot}}{T} - 18k_B \theta_{rot} \exp \frac{-4\theta_{rot}}{T} + \dots$$

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = 12k_B \left(\frac{\theta_{rot}}{T} \right)^2 \exp \frac{-2\theta_{rot}}{T} - 72k_B \left(\frac{\theta_{rot}}{T} \right)^2 \exp \frac{-4\theta_{rot}}{T} + \dots$$

Frage 63

Erkläre wie eine Hochtemperatur-Entwicklung der Rotationszustandssumme gemacht werden kann (die MacLaurin Summen Formel sei gegeben). Erkläre, warum $c_v(T)$ ein Maximum als Funktion der Temperatur durchläuft.

Hochtemperaturentwicklung: Integralnäherung

Euler-Maclarin Integralnäherung

Allgemein:

$$\sum_{l=0}^{\infty} f(l) \approx \int_0^{\infty} f(l) dl + \frac{f(0)}{2} - \frac{f'(0)}{12} + \frac{1}{720} f''(0) + \dots$$

$$f(l) = (2l+1) \exp^{-l(l+1) \frac{\theta_{rot}}{T}}$$

$$\int_0^{\infty} dl (2l+1) \exp^{-l(l+1) \frac{\theta_{rot}}{T}} = \int_0^{\infty} dx \exp^{-x \frac{\theta_{rot}}{T}} = \frac{T}{\theta_{rot}} \quad \text{mit } x = l(l+1) \quad dx = (2l+1) dl$$

$$\frac{f(0)}{2} = \frac{1}{2}$$

$$\frac{f'(l)}{12} = \frac{1}{12} (2 \exp^{-l(l+1) \frac{\theta_{rot}}{T}} + (2l+1) \exp^{-l(l+1) \frac{\theta_{rot}}{T}} \left(-2l \frac{\theta_{rot}}{T} - \frac{\theta_{rot}}{T} \right))$$

$$\frac{f'(0)}{12} = \frac{1}{12} \left(2 - \frac{\theta_{rot}}{T} \right)$$

$$\Rightarrow Z_{rot} \approx \frac{T}{\theta_{rot}} + \frac{1}{2} - \frac{1}{12} \left(2 - \frac{\theta_{rot}}{T} \right) \approx \frac{T}{\theta_{rot}} + \frac{1}{3} + \frac{\theta_{rot}}{12T} = \frac{T}{\theta_{rot}} \left(1 + \frac{\theta_{rot}}{3T} + \frac{1}{12} \left(\frac{\theta_{rot}}{T} \right)^2 + \dots \right)$$

$$\ln Z_{rot} \approx \ln \frac{T}{\theta_{rot}} + \frac{\theta_{rot}}{3T} + \frac{1}{90} \left(\frac{\theta_{rot}}{T} \right)^2 + \dots$$

$$E_{rot} = - \frac{\partial \ln Z_{rot}}{\partial \beta} \approx k_B T - \frac{k_B \theta_{rot}}{3} - \frac{1}{45} \frac{k_B \theta_{rot}^2}{T} + \dots$$

$$C_V = \frac{\partial E_{rot}}{\partial T} \approx k_B + \frac{1}{45} \frac{k_B \theta_{rot}^2}{T} + \dots$$

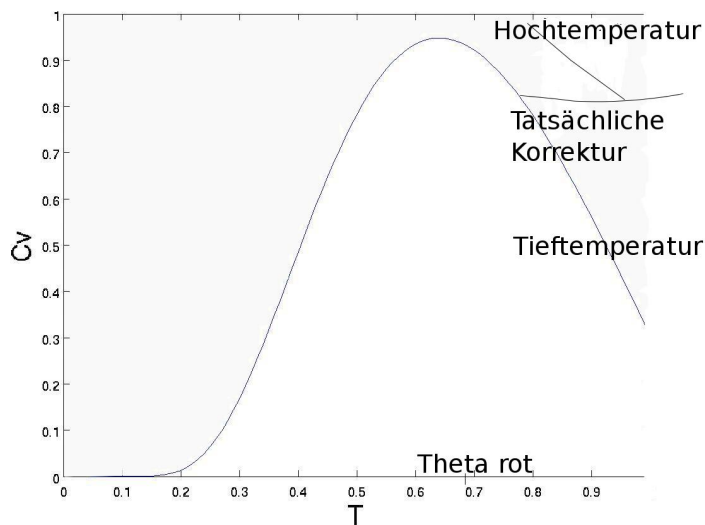


Abbildung 2.2: $C_V - T$ Diagramm mit den Unterschiedlichen Korrekturen. Besitzt Maximum da lücke voll besetzt, danach wieder runter bis wieder aufgefüllt ist.

Frage 64

Erkläre allgemein wie sich die Eigenschaften eines diskreten Spektrums (Entartung, Energieabstände) im Temperaturverlauf von $c_V(T)$ widerspiegeln (mit Beispiel).

2.5 Quantenstatistik

Frage 65

Was muss bei der Zustandssumme über die quantisierten Rotationsfreiheitsgrade eines zweiatomigen Moleküls beachtet werden, wenn das Molekül aus identischen Atomen besteht? Wie sieht dann die Zustandssumme für die Fälle aus, dass der Kernspin s ganz- oder halbzahlig ist?

Bei Molekülen mit ununterscheidbaren Atomen muss Quantenstatistik berücksichtigt werden. Interferenz mit Periode π und nicht nur mit 2π

Grundsätzlich bei ununterscheidbaren Teilchen

- Symmetrische Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2) = \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \sigma_1, \sigma_2)$ für Bosonen
- antisymmetrische Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2) = -\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \sigma_2, \sigma_1)$ für Fermionen
- σ „interne“ Quantenzahl z.B Spin (Bosonen Ganzzahlig Fermionen Halbzahlig)

Oftmals Annahme:

Ort und interne Freiheitsgrade sind nicht verschränkt. d.h.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2) = \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi(\sigma_1, \sigma_2)$$

$$\phi_{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \pm \phi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$$

$$\chi_{\pm}(\sigma_1, \sigma_2) = \pm \chi(\sigma_2, \sigma_1)$$

Für Bosonen

$$\Psi_B = \phi_+ \chi_+ \quad \text{oder} \quad \Psi_B = \phi_- \chi_-$$

Für Fermionen:

$$\Psi_{\pm} = \phi_- \chi_+ \quad \text{oder} \quad \Psi_{\pm} = \phi_+ \chi_-$$

Drehimpuls: Wellenfunktion muss gerade unter $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ sein (Relativkoordinate)

d.h. $\phi_+ = \Psi_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, m)$ sind gerade, für l teilbar durch 2

ϕ_- für ungerade $l = 1, 3, 5, \dots$

Wasserstoff H_2

Fermionen mit $S = \frac{1}{2}$

$$\left. \begin{aligned} |\chi_+\rangle &= \begin{aligned} & \left. \begin{aligned} & |\uparrow\uparrow\rangle \\ & |\downarrow\downarrow\rangle \\ & \frac{1}{\sqrt{2}}(|\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle) \end{aligned} \right\} \text{ triplets (symmetrisch)} \\ |\chi_-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\rangle) \end{aligned} \right\}$$

Für allgemeinen Spin S

$(2s+1)(2s+1)$ Zustände gesamt

$s(2s+1)$ ungerade unter Vertauschung

$(s+1)(s+1)$ gerade unter Vertauschung

$$\begin{aligned} Z_{H_2} &= \sum_{\text{alle Zustände}} \exp^{-\beta \epsilon} = \sum_{l \text{ ungerade}} \sum_{\text{triplet}} \exp^{-\beta \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}} (2l+1) + \sum_{l \text{ gerade}} \sum_{\text{singulett}} \exp^{-\beta \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}} (2l+1) \\ &= 3Z_{\text{ungerade}} + Z_{\text{gerade}} \end{aligned}$$

Allgemein Boson mit $s = 0, 1, 2, \dots$

$$Z_{\text{rot}} = (s+1)(2s+1)Z_{\text{gerade}} + s(2s+1)Z_{\text{ungerade}}$$

Wobei Z_{gerade} die Anzahl der Spinwellenfunktionen

Gesamtzahl Spinzustände $(2s+1)^2$

Fermionen: $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$

$$Z_{\text{rot}} = 2(s+1)Z_{\text{gerade}} + (s+1)(2s+1)Z_{\text{ungerade}}$$

Frage 66

Was versteht man unter Ortho- und Para-Wasserstoff? Wie kann das Verhältnis von Ortho und Para-Wasserstoff im Gleichgewicht berechnet werden? Gegen welche Werte strebt das Verhältnis für sehr große und für sehr kleine Temperaturen?

Singulett: Para-Wasserstoff mit $\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$ symmetrisch, Z_{gerade}

Triplett: Ortho-Wasserstoff mit $\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\phi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$ antisymmetrisch, $Z_{ungerade}$

$$\Psi_{para} = \Psi^S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \otimes \chi(S=0)$$

$$\Psi_{ortho} = \Psi^a(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \otimes \chi(S=1, m_s)$$

H_2 :

$$Z_{rot} = 3Z_{ungerade} + Z_{gerade}$$

$$T = 0 \rightarrow \text{Grundzustand} \quad \frac{Z_{ungerade}}{Z_{gerade}} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 \quad \text{d.h. 100\% Para} \quad 0\% \text{ ortho}$$

Allgemein:

Parawasserstoff:

$$\frac{Z_{gerade}}{3Z_{ungerade} + Z_{gerade}} \rightarrow \begin{cases} 1 & T \rightarrow 0 \\ \frac{1}{4} & T \rightarrow \infty \end{cases}$$

$$\text{für } T \rightarrow \infty : Z_{ungerade} = Z_{gerade} \propto \frac{T}{\theta_{rot}}$$

Frage 67

Erkläre die Darstellung von fermionischen und bosonischen Wellenfunktionen mit Hilfe von Besetzungszahlen. Was versteht man unter statistischer Abstoßung bzw. Anziehung?

Interferenzeffekte „automatisch“ in der Symmetrie (Bosonen) bzw. Antisymmetrisch (Fermionen) unter Vertauschung enthalten.

$$\{|r\rangle\} = \{|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle\}$$

$$\begin{array}{lll} |a\rangle_1 \otimes |a\rangle_2 & |a\rangle_1 \otimes |b\rangle_2 & |a\rangle_1 \otimes |c\rangle_2 \\ |b\rangle_1 \otimes |a\rangle_2 & \dots & \\ \dots & & |c\rangle_1 \otimes |c\rangle_2 \end{array}$$

Symmetrische Wellenfunktionen \Rightarrow 6 Bosonische Zustände (Basiszustände)

TODO

Frage 68

Mache eine vereinfachte Herleitung für die Bose-Einstein und die Fermi-Dirac Verteilungen als Summe über Besetzungszahlen eines Zustandes für den Fall dass es kein chemisches Potential gibt.

Frage 69

Beschreibe das Konzept des Großkanonischen Ensembles. Definiere die großkanonische Zustandssumme, das großkanonische Potential Φ , die Fugazität z und das chemische Potential μ .

Frage 70

Wie können p , N , E und S mit Hilfe des großkanonischen Potentials Φ berechnet werden?

N und E werden als Erwartungswerte bestimmt, d.h.

$$N = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{E(N)} \frac{N e^{-\beta E} e^{-\alpha N}}{\mathcal{Z}} = - \frac{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \beta}\right)_{\beta}}{\mathcal{Z}}$$

$$= \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \alpha}\right)_{\beta} = k_B T \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu}\right)_{\beta} = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\right)_{\beta} \quad \text{bzw.} \quad (2.5.1)$$

$$E = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{E(N)} \frac{E e^{-\beta E} e^{-\alpha N}}{\mathcal{Z}} = \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta}\right)_{\alpha}. \quad (2.5.2)$$

p und S berechnet man wie üblich als Ableitung. Durch analoge Rechnung erhält man

$$p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{T, \mu} \quad \text{und} \quad (2.5.3)$$

$$S = - \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{V, \mu}. \quad (2.5.4)$$

Frage 71

Wende das Konzept des Großkanonischen Ensembles auf ein ideales klassisches Gas an. Was ist z ? Berechne E und p als Funktion von T , V und N .

Frage 72

Leite allgemeine Ausdrücke für die nichtwechselwirkenden bosonischen und fermionischen großkanonischen Zustandssummen als Produkt über Einteilchenzustände her. Zeige, dass die Energie und die Teilchenzahl als Summe über Einteilchenzustände ausgedrückt werden können. Was versteht man dementsprechend unter der Bose-Einstein und der Fermi-Dirac Verteilung?

Zunächst betrachtet man allgemein nicht wechselwirkende Quantenteilchen, das bedeutet, dass $N = \sum_r n_r$ und $E = \sum_r \epsilon_r n_r$ gelten. dabei sind die $|r\rangle$ die Eigenzustände des Einteilchensystems in der Basis der Besetzungszahlen. Die Zustandssumme ist also

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_r\}} e^{-\beta \sum_r n_r \epsilon_r} e^{-\alpha \sum_r n_r}. \quad (2.5.5)$$

Die erste Summe kann dabei wegfallen, da $N = \sum_r n_r$ gilt. Die Summen in den e -Funktionen kann man als Produkte schreiben und diese nach dem Distributivgesetz mit der verbleibenden Summe vertauschen. Man erhält dann

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_{\{n_r\}} e^{-\beta \sum_r n_r \epsilon_r} e^{-\alpha \sum_r n_r} = \sum_{\{n_r\}} \prod_r e^{-\beta n_r \epsilon_r} e^{-\alpha n_r} \\ &= \prod_r \left(\sum_{n_r=0}^{\infty} e^{-\beta n_r \epsilon_r} e^{-\alpha n_r} \right). \end{aligned} \quad (2.5.6)$$

Ab hier muss unterschieden werden, ob Bosonen oder Fermionen betrachtet werden, da für Fermionen nur die Besetzungszahlen $n_r = 0, 1$ möglich sind:

Bosonen:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_B &= \prod_r \left(\sum_{n_r=0}^{\infty} e^{-\beta n_r \epsilon_r} e^{-\alpha n_r} \right) \\ &= \prod_r \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon_r} e^{-\alpha}} = \prod_r \frac{1}{1 - z e^{-\beta \epsilon_r}} \end{aligned} \quad (2.5.7)$$

$$\Rightarrow \Phi_B = +k_B T \ln \mathcal{Z}_B = +k_B T \sum_r (1 - z e^{-\beta \epsilon_r}) \quad (2.5.8)$$

Fermionen:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_F &= \prod_r \left(\sum_{n_r=0}^1 e^{-\beta n_r \epsilon_r} e^{-\alpha n_r} \right) \\ &= \prod_r (1 + e^{-\beta \epsilon_r} e^{-\alpha}) = \prod_r (1 + z e^{-\beta \epsilon_r}) \end{aligned} \quad (2.5.9)$$

$$\Rightarrow \Phi_F = -k_B T \ln \mathcal{Z}_F = -k_B T \sum_r (1 + z e^{-\beta \epsilon_r}) \quad (2.5.10)$$

Frage 73

Was ist die Entwicklung in z für die Bose-Einstein und die Fermi-Dirac Verteilung?

Für $z \ll 1$ ist mit $\ln(1 + \epsilon) \approx \epsilon$ $\Phi_B \approx \Phi_F \approx -k_B T z \sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \approx \Phi_{\text{klassisch}}$.

Frage 74

Leite die Einteilchen-Zustandsdichte $g(\omega)$ für ein ideales Quantengas in drei Dimensionen her.

$$g(\epsilon) = \sum_k \delta(\epsilon - \epsilon_k) \approx \int \frac{d^3k}{\Delta k^3} \delta\left(\epsilon - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) \quad \text{mit } \Delta k^3 = \frac{8\pi^3}{L^3} \quad (2.5.11)$$

$$= 4\pi \frac{V}{2\pi^2} \int k^2 dk \delta\left(\epsilon - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) \stackrel{x=\frac{\hbar^2 k^2}{2m}}{=} \frac{V}{2\pi^2} \int \frac{m}{\hbar^2} dx \sqrt{\frac{2mx}{\hbar^2}} \delta(\epsilon - x) \quad (2.5.12)$$

$$= \begin{cases} \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{m}{\hbar}\right)^{3/2} \sqrt{\epsilon} & \text{für } \epsilon > 0 \\ 0 & \text{für } \epsilon < 0 \end{cases} \quad (2.5.13)$$

Frage 75

Finde Integraalausdrücke für N und E als Funktion von z und T in einem dreidimensionalen bosonischen Quantengas. Drücke die Integrale mit Hilfe der polylogarithmischen Funktion $g_\nu(z)$ aus. Wie kann mit Hilfe dieser Ausdrücke E als Funktion von N , V und T bestimmt werden (Eine Skizze ist hilfreich hier).

Frage 76

Zeige für ein dreidimensionales Quantengas, wie der Druck mit dem Energieerwartungswert zusammenhängt.

2.6 Bose-Gas und BEC

Frage 77

Erkläre das Konzept der Virialentwicklung am Beispiel eines idealen Bosonen Gases. Berechne den ersten Koeffizienten.

Frage 78

Argumentiere dass in der Berechnung der Teilchenzahl der Grundzustand eines Bosonen Gases ab einer kritischen Temperatur gesondert behandelt werden muss. Was ist die kritische Temperatur T_C ?

Frage 79

Berechne den Kondensatsanteil x in einem dreidimensionalen Bosonengas als Funktion der Temperatur und der Kondensationstemperatur T_C .

Frage 80

Berechne die Energie und die spezifische Wärme in einem idealen Bose-Gas als Funktion der Temperatur bei gegebener Dichte (d.h. gegebener kritische Temperatur T_C). Zeichne den ungefähren Verlauf der spezifischen Wärme CV als Funktion von T eines bosonischen Gases.

Frage 81

Argumentiere, dass in einem Bosegas für $T \downarrow T_C$ der Druck proportional zu $T^{\frac{5}{2}}$ ist.

Frage 82

Wie ändert sich das großkanonische Ensemble falls innere Freiheitsgrade (z.B. Spin) berücksichtigt werden müssen? Was ist der Effekt für die Quantenstatistik und Virialentwicklung falls es entartete innere Freiheitsgrade gibt?

Frage 83

Wie kann man bei einem bosonischen Gas Wechselwirkungseffekte durch einen Molekularfeldansatz (MFT) berücksichtigen?

Frage 84

Wende das großkanonische Ensemble auf ein bosonisches Photonengas mit Entartung $g=2$ und $E_k = \hbar k c$ an. Berechne die Erwartungswerte der Energie, der Teilchenzahl und des Druckes (mit Hilfe einer Integraltabelle). Warum gibt es keine Bose-Einstein Kondensation in diesem Fall?

Frage 85

Was sind die Ausdrücke für die Teilchenzahl und die Energie eines dreidimensionalen fermionischen Gases als Funktion der Fugazität?

Frage 86

Was ist die Virialentwicklung für ein ideales Fermionengas bis zur 1. Ordnung?

Frage 87

Wie ist die Fermi Energie ϵ_F definiert? Berechne den Druck und die Energie für ein ideales dreidimensionales Fermigas bei $T=0$ als Funktion von N , V und ϵ_F .

Frage 88

Was ist die Sommerfeld Entwicklung? Leite sie her. Stelle die Koeffizienten als dimensionslose Integrale dar.

Frage 89

Wende die Sommerfeld Entwicklung auf ein ideales Fermionen Gas in drei Dimensionen an, um die Korrekturen für kleine Temperaturen zum chemischen Potential und zur spezifischen Wärme zu bestimmen.

Frage 90

Wie hängt der Entwicklungsparameter $k_B T / \epsilon_F$ in der Sommerfeld Entwicklung mit dem Parameter $\lambda^3 N / gV \propto N / gV$ zusammen (für ein ideales Fermigas)?

Frage 91

Was besagt die Boltzmann Transport Gleichung und der Stoßzahlansatz? Erläutere die Herleitung.

Frage 92

Erläutere wie man einen Phasenübergang zwischen einer geordneten und einer ungeordneten Phase quantitativ verstehen kann indem man die Freie Energie minimiert. Was bedeutet dies für die Energie und Entropie bei hohen bzw. tiefen Temperaturen?

Frage 93

Was ist die Ehrenfest Klassifikation? Was zeichnet einen Phasenübergang von 1. Ordnung aus? Was versteht man unter einem Ordnungsparameter?

Frage 94

Was besagt die Gibbsche Phasenregel für die Koexistenz verschiedener Phasen?

Frage 95

Was ist die Clausius Clapeyron Gleichung? Leite sie her.

Frage 96

Skizziere das Phasendiagramm von Wasser. Leite Gleichungen für den ungefähren Verlauf der Phasengrenzkurven zwischen Wasser/Eis, und Wasser/Dampf her. Was ist ein Tripelpunkt? Welche Beziehung zwischen den Steigungen der Phasengrenzkurven gibt es dort?

Frage 97

Wie lautet die Van-der-Waals Zustandsgleichung? Leite sie aus dem Zustandsintegral her unter der Annahme, dass das Gas ungeordnet ist und dass das Wechselwirkungspotential einen geeignet vereinfachten anziehenden und abstoßenden Teil hat.

Frage 98

Was passiert quantitativ an einem kritischen Punkt? Wie sind die kritischen Exponenten $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ definiert?

Frage 99

Was passiert wenn es einen Bereich gibt, in dem die berechnete Freie Energie als Funktion von V konkav wird?

Frage 100

Beschreibe das Gittergasmodell. Was ist der Zusammenhang mit dem Ising Modell?

Frage 101

Schätze die Freie Energie einer Domänenwand im Ising Modell in ein und zwei Dimensionen ab und diskutiere die Möglichkeit eines Phasenüberganges. Was versteht man unter spontaner Magnetisierung und spontaner Symmetriebrechung?

Frage 102

Leite die exakte Zustandssumme des Ising Modells ohne Magnetfeld in einer Dimension her. Beschreiben Sie wie man die Zustandssumme mit Magnetfeld bestimmen kann. Wie heisst die Methode?

Frage 103

Beschreibe Sie das Konzept der Renormierungsgruppe allgemein. Veranschauliche dieses Konzept an Hand des Ising Modells durch explizite Rechnungen.