Zentralübung

Thermodynamik und Statistische Physik (T4)

Lösungsskizze Blatt 8

WiSe 2019/20

Aufgabe 1: Polymere

a) Um die Entropie zu berechnen, berechnen wir Ω. Wir haben $N = N_\alpha + N_\beta + N_\gamma$ Molekule in entsprechenden Zuständen. Die Anzahl von Mikrozuständen sind die Möglichkeiten, erstmal (oBdA) N_β Molekule aus N zu wählen, und dann (oBdA) N_α aus $N_\alpha + N_\gamma = N - N_\beta$ zu wählen, mit Gesamtlänge L und Gesamtenergie E. Also ist

$$\Omega(E, L, N) = \binom{N}{N_\beta}\binom{N-N_\beta}{N_\alpha} = \frac{N!}{N_\alpha! N_\beta! N_\gamma!}.$$

Um die E, L-Abhängigkeit mitzunehmen:
$N = N_\alpha + N_\beta + N_\gamma$, $L = (N_\alpha + 2N_\beta + 3N_\gamma)a$ und $E = (N - N_\beta)\Delta$. Wir finden aus der ersten und letzen Bedingung, dass (OBdA) $N_\beta = N - \frac{E}{\Delta}$ und $N_\gamma = N - N_\beta - N_\alpha$, und einsetzen in L ergibt $L = \big(N_\alpha + 2N_\beta + 3(N - N_\beta - N_\alpha)\big)a = (3N - 2N_\alpha - N_\beta)a \implies N_\alpha = \frac{3}{2}N - \frac{1}{2}N_\beta - \frac{L}{2a}$.
Einsetzen von $N_{\alpha/\beta/\gamma}(E, L, N)$ in $\Omega(E, L)$ liefert

$$\Omega(E, L, N) = \frac{N!}{N_\alpha! N_\beta! N_\gamma!} = \frac{N!}{(N + \frac{E}{2\Delta} - \frac{L}{2a})!(N - \frac{E}{\Delta})!(\frac{E}{2\Delta} - N + \frac{L}{2a})!},$$

und

$$S(E, L, N) = k\big(\ln N! - \ln(N + \tfrac{E}{2\Delta} - \tfrac{L}{2a})! - \ln(N - \tfrac{E}{\Delta})! - \ln(\tfrac{E}{2\Delta} - N + \tfrac{L}{2a})!\big)$$

b) Wir haben, dass $\mathrm{d}S = \frac{1}{T}(\mathrm{d}E - J\mathrm{d}L - \mu\mathrm{d}N)$, und aus der Stirling Formel folgt $\partial_n \ln n! \simeq \ln n$. Also ist die Spannung:

$$\begin{aligned}
-\frac{J}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{E,N} \\
&= k\left(\frac{\partial}{\partial L}\right)_{E,N}\big(-\ln(N + \tfrac{E}{2\Delta} - \tfrac{L}{2a})! - \ln(\tfrac{E}{2\Delta} - N + \tfrac{L}{2a})!\big) \\
&= \tfrac{k}{2a}\big(\ln(N + \tfrac{E}{2\Delta} - \tfrac{L}{2a}) - \ln(\tfrac{E}{2\Delta} - N + \tfrac{L}{2a})\big)
\end{aligned}$$

Und dann ist

$$N + \tfrac{E}{2\Delta} - \tfrac{L_0}{2a} = \tfrac{E}{2\Delta} - N + \tfrac{L_0}{2a} \implies L_0 = 2Na.$$

c) Aus der Gleichung von b), folgt

$$-\tfrac{J}{T} = \tfrac{k}{2a}\big(\ln(\tfrac{E}{\Delta} - \tfrac{L-L_0}{a}) - \ln(\tfrac{E}{\Delta} + \tfrac{L-L_0}{a})\big) \implies \ldots \implies e^{-2\beta aJ} = \frac{\frac{E}{\Delta} - \frac{L-L_0}{a}}{\frac{E}{\Delta} + \frac{L-L_0}{a}}$$

$$\implies \tfrac{L-L_0}{a} \overset{(*)}{=} \tfrac{E}{\Delta}\tanh(\beta Ja)$$

Laut Hinweis, berechnen wir noch

$$\begin{aligned}
\frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{L,N} \\
&= k\left(\frac{\partial}{\partial E}\right)_{L,N}\big(-\ln(N + \tfrac{E}{2\Delta} - \tfrac{L}{2a})! - \ln(N - \tfrac{E}{\Delta})! - \ln(\tfrac{E}{2\Delta} - N + \tfrac{L}{2a})!\big) \\
&= \tfrac{k}{2\Delta}\big(-\ln(N + \tfrac{E}{2\Delta} - \tfrac{L}{2a}) + 2\ln(N - \tfrac{E}{\Delta}) - \ln(\tfrac{E}{2\Delta} - N + \tfrac{L}{2a})\big) \\
&= \tfrac{k}{2\Delta}\big(-\ln(\tfrac{E}{2\Delta} - \tfrac{L-L_0}{2a}) + 2\ln(N - \tfrac{E}{\Delta}) - \ln(\tfrac{E}{2\Delta} + \tfrac{L-L_0}{2a})\big)
\end{aligned}$$

und davon folgt

$$\left(\tfrac{L-L_0}{2a}\right)^2 \overset{(**)}{=} \left(\tfrac{E}{2\Delta}\right)^2 - e^{-2\beta\Delta}\left(N - \tfrac{E}{\Delta}\right)^2.$$

Durch $(*), (**)$ und $\tanh^2(x) - 1 = -\cosh^{-2}(x)$ finden wir

$$\tfrac{E}{2\Delta} = \cosh(\beta Ja)e^{-\beta\Delta}(N - \tfrac{E}{\Delta})$$

und wir lösen nach E und finden

$$E = 2N\Delta \frac{\cosh(\beta Ja)e^{-\beta\Delta}}{1 + 2\cosh(\beta Ja)e^{-\beta\Delta}},$$

$$L - L_0 = L_0 \frac{\sinh(\beta Ja)e^{-\beta\Delta}}{1 + 2\cosh(\beta Ja)e^{-\beta\Delta}}.$$

Setzen wir $\beta Ja = x$ und $\beta\Delta = y$ und entwickeln wir alle Funktionen in x, y:

$$\begin{aligned} L - L_0 &= L_0 \frac{\sinh(x)e^{-y}}{1 + 2\cosh(x)e^{-y}} \\ &= L_0\big(x + \mathcal{O}(x^2)\big)\big(1 - y + \mathcal{O}(y^2)\big)\big(\tfrac{1}{3} + \tfrac{2}{9}y + \mathcal{O}(x^2, y^2)\big) \\ &= \gamma(T)J + \mathcal{O}\big((\beta Ja)^2, (\beta\Delta)^2\big) \end{aligned}$$

wo die "Federkonstante"

$$\gamma(T) = L_0 \tfrac{a}{3kT}\big(1 - \tfrac{\Delta}{3kT}\big)$$

ist. Temperaturabhängigkeit: Lösen $\gamma'(T_{\max}) = 0 \implies \ldots T_{\max} = \frac{2\Delta}{3k}$. Für $T > T_{\max}$ wird $\gamma(T)$ kleiner mit zunemender Temperatur, also bei Fester Spannung J wird $L - L_0$ kleiner mit zunemender Temperatur, also das Polymer wird härter. Umgekehrt für $T < T_{\max}$.

Aufgabe 2: Zeitentwicklung der Entropie und Liouville Gleichung

a) Wir haben

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= -\int \mathrm{d}\Gamma\ \frac{\partial\rho}{\partial t}(\ln\rho + 1) \\ &= -\int \mathrm{d}\Gamma\ \{H, \rho\}_{\text{P.B.}}\,(\ln\rho + 1) \\ &= -\int \mathrm{d}\Gamma\ \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial\rho}{\partial p_i} - \frac{\partial\rho}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i}\right)(\ln\rho + 1) \\ &\overset{\text{I.b.P}}{=} \int \mathrm{d}\Gamma\ \rho\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial}{\partial p_i}\big[(\ln\rho + 1)\frac{\partial H}{\partial q_i}\big] - \frac{\partial}{\partial q_i}\big[\frac{\partial H}{\partial p_i}(\ln\rho + 1)\big]\right) \\ &= \int \mathrm{d}\Gamma\ \rho\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{1}{\rho}\frac{\partial\rho}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i} + \cancel{(\ln\rho + 1)\frac{\partial^2 H}{\partial q_i\partial p_i}} - \cancel{\frac{\partial^2 H}{\partial q_i\partial p_i}(\ln\rho + 1)} - \frac{1}{\rho}\frac{\partial\rho}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i}\right) \\ &\overset{\text{I.b.P}}{=} -\int \mathrm{d}\Gamma\rho\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_i\partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i\partial q_i}\right) = 0. \end{aligned}$$

b) Wir haben zwei Bedingungen: $\int \mathrm{d}\Gamma\rho(\Gamma) = 1$ und $\int \mathrm{d}\Gamma\rho(\Gamma)H(\Gamma) = E$. Dann haben wir zusammen mit Lagrange Multiplikatoren die Entropie

$$S(t) = \int \mathrm{d}\Gamma\ \Big(\rho[-\ln\rho - \alpha - \beta H]\Big) + \alpha + \beta E,$$

und Extremisierung ergibt

$$0 = \frac{\partial S}{\partial\rho(\Gamma)}\bigg|_{\rho=\rho_{\max}} = -\ln\rho_{\max} - 1 - \alpha - \beta H \implies \rho_{\max} = Ae^{-\beta H}.$$

c) $\rho_{\max}$ erfüllt auch die Liouville Gleichung, also ist

$$\frac{\partial \rho_{\max}}{\partial t} = \{H, \rho_{\max}\}_{\text{P.B.}} = A \left\{H, e^{-\beta H}\right\}_{\text{P.B.}} = 0$$

da $\{g, F(g)\}_{\text{P.B.}}$ gilt.

Aufgabe 3: Ultrarelativistisches Gas

a) Die Hamilton Funktion ist eine Summe ohne Wechselwirkung, also der Integrand von

$$Z_N = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{1}{N!} \int \mathrm{d}^{3N}p \; \mathrm{d}^{3N}q \; \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^{N} |\vec{p}_i| c\right)$$

faktorisiert genau so, dass $Z_N = \frac{Z_1^N}{N!}$ gilt, wo

$$\begin{aligned}
Z_1 &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \mathrm{d}^3p_i \; \mathrm{d}^3q_i \; \exp\left(-\beta|\vec{p}_i|c\right) \qquad (i\text{-unabhängig}) \\
&= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int \mathrm{d}^3p \; \exp\left(-\beta|\vec{p}|c\right) \\
&= \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \mathrm{d}p \, p^2 \exp\left(-\beta pc\right), \qquad \beta pc = y \\
&= \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar\beta c)^3} \int_0^\infty \mathrm{d}y \; y^2 e^{-y} = \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar\beta c)^3} \Gamma(3) \\
&= \frac{8\pi V}{(2\pi\hbar\beta c)^3}.
\end{aligned}$$

b) Die freie Energie ist

$$F = -kT \ln Z_N = -NkT \ln Z_1 + kT \ln N! = -NkT \ln \frac{8\pi V}{(2\pi\hbar\beta c)^3} + kT \ln N!.$$

c) Wir haben aus der TD $F = U - TS$, $\mathrm{d}F = -p\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T + \mu\mathrm{d}N$. Dann ist mit
$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{NkT}{V}$,
$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk \ln Z_1 + NkT\partial_T \ln Z_1 - k \ln N! = Nk \ln Z_1 + 3Nk - k \ln N!$,
$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right) = -kT \ln Z_1 + kT\partial_N \ln N! \simeq= -kT \ln Z_1 + kT \ln N = -kT \ln \frac{Z_1}{N}$,
$U = -\partial_\beta \ln Z_N = -N\partial_\beta \ln Z_1 = -N\partial_\beta \ln \beta^{-3} = \frac{3N}{\beta} = 3NkT$,
$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = 3Nk$.

d) $U = 3NkT = 3pV$ folgt direkt aus c). Nicht-relativistischer Fall $U = \frac{3}{2}pV$.

e) Wir haben $P_k = \sum_{i=1}^N p_{i,k}$ also ist $P_k^2 = (\sum_{i=1}^N p_{i,k})^2 = \sum_{i=1}^N p_{i,k}^2 + 2\sum_{i>j=1}^N p_{i,k}p_{j,k}$. Dann ist

$$\begin{aligned}
\langle P_k^2 \rangle &= \frac{1}{N! Z_N h^{3N}} \int \mathrm{d}^{3N}p \; \mathrm{d}^{3N}q \; P_k^2 \exp^{-\beta H} \\
&= \frac{V^N}{N! Z_N h^{3N}} \int \mathrm{d}^{3N}p \left(\sum_{i=1}^N p_{i,k}^2 + 2 \sum_{i>j=1}^N p_{i,k}p_{j,k} \right) e^{-\beta \sum_{\ell=1}^N |\vec{p}_\ell| c} \\
&= \frac{V^N}{N! Z_N h^{3N}} \int \mathrm{d}^{3N}p \left[\left(\sum_{i=1}^N p_{i,k}^2 \right) e^{-\beta \sum_{\ell=1}^N |\vec{p}_\ell| c} + 2 \left(\sum_{i>j=1}^N p_{i,k}p_{j,k} \right) e^{-\beta \sum_{\ell=1}^N |\vec{p}_\ell| c} \right].
\end{aligned}$$

Der zweite Term ist eine Summe von Produkten von zwei Faktoren. Jeder Term dieser Summe involviert eine Integration von der Form $\sim \int_{\mathbb{R}} \mathrm{d}p_{j,\ell} \; p_{j,k} e^{\cdots}$, wo das Exponential symmetrisch in $p_{j,k} \mapsto -p_{j,k}$ ist, und daher ist dieser gesamter Term 0. Da die Teilchen ununterscheidbar sind, haben wir dann[1]

$$
\begin{aligned}
\langle P_k^2 \rangle &= \frac{V^N}{N! Z_N h^{3N}} \int \mathrm{d}^{3N} p \, \left(\sum_{i=1}^N p_{i,k}^2 \right) e^{-\beta \sum_{\ell=1}^N |\vec{p}_\ell| c}. \\
&= \frac{V^N}{N! Z_N h^{3N}} \sum_{i=1}^N \left[\left(\prod_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^N \int \mathrm{d}^3 p_j \; e^{-\beta |\vec{p}_j| c} \right) \left(\int \mathrm{d}^3 p_i \; p_{i,k}^2 e^{-\beta |\vec{p}_i| c} \right) \right] \\
&\overset{\text{Unun.}}{=} \frac{V N Z_1^{N-1}}{N! Z_N h^3} \int \mathrm{d}^3 p \; p_{\cdot,k}^2 e^{-\beta |\vec{p}| c}.
\end{aligned}
$$

Wir benutzen Kugelkoordinaten um das letzte Integral zu berechnen, mit $k \in \{x, y, z\}$:

$$
\begin{aligned}
p_x^2 &= p^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi \\
p_y^2 &= p^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi \\
p_y^2 &= p^2 \cos^2 \theta.
\end{aligned}
$$

Dann ist

$$
\begin{aligned}
\int \mathrm{d}^3 p \; p_x^2 e^{-\beta |\vec{p}| c} &= \int_0^\pi \mathrm{d}\theta \; \sin^3 \theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi \; \cos^2 \phi \int_0^\infty \mathrm{d}p \; p^4 e^{-\beta p c} = \tfrac{4}{3} \cdot \pi \cdot (\beta c)^{-5} \Gamma(5) \\
\int \mathrm{d}^3 p \; p_y^2 e^{-\beta |\vec{p}| c} &= \int_0^\pi \mathrm{d}\theta \; \sin^3 \theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi \; \sin^2 \phi \int_0^\infty \mathrm{d}p \; p^4 e^{-\beta p c} = \tfrac{4}{3} \cdot \pi \cdot (\beta c)^{-5} \Gamma(5) \\
\int \mathrm{d}^3 p \; p_z^2 e^{-\beta |\vec{p}| c} &= \int_0^\pi \mathrm{d}\theta \; \sin \theta \cos^2 \theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi \; \int_0^\infty \mathrm{d}p \; p^4 e^{-\beta p c} = \tfrac{2}{3} \cdot 2\pi \cdot (\beta c)^{-5} \Gamma(5)
\end{aligned}
$$

(wie erwartet, da $\langle p_x^2 \rangle = \langle p_y^2 \rangle = \langle p_z^2 \rangle$) und somit ist

$$
\langle P_x^2 \rangle = \langle P_y^2 \rangle = \langle P_z^2 \rangle = \frac{V N Z_1^{N-1}}{N! Z_N h^3} \frac{4\pi (4!)}{3 (\beta c)^5} = \frac{V N}{Z_1 h^3} \frac{4\pi (4!)}{3 (\beta c)^5} = \frac{4}{(\beta c)^2} N.
$$

Bei Fragen E-Mail an *tabler.alexander@physik.uni-muenchen.de*

[1] In der Zentralübung am 10.12 gab es ein Fehler in dem letzen Schritt dieser Rechnung. Danke an J.Z. für die Anmerkung.