Institut für Theoretische Physik
JLU Gießen
C. Fischer, G. Eichmann, C. Popovici

Blatt 6
WiSe 2011/12
01.12.2011

Übungen zur Statistischen Thermodynamik

Aufgabe 17 (Großkanonisches Ensemble)

Betrachten Sie ein monoatomares ideales Gas mit Volumen V, das in Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur T sowie einem Teilchenbad mit chemischem Potential μ steht.

a. Berechnen Sie die großkanonische Zustandssumme $Z = Z(V, T, \mu)$ und hieraus das großkanonische Potential Ω.

b. Berechnen Sie die mittlere Teilchenzahl $\bar{N} \equiv <N>$, die innere Energie $U = <H>$, sowie den Druck $p = -(\partial\Omega/\partial V)_{T,\mu}$. Bestätigen Sie hiermit die Zustandsgleichung des idealen Gases.

c. Zeigen Sie, dass das Schwankungsquadrat der Teilchenzahl $(\Delta N)^2 = <(N - \bar{N})^2>$ aus der Ableitung der mittleren Teilchenzahl $\bar{N} \equiv <N>$ nach dem chemischen Potential gewonnen werden kann,
$$\frac{(\Delta N)^2}{kT} = \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V}.$$
Zeigen Sie, dass die relative Schwankung der Teilchenzahl $\sqrt{(\Delta N)^2}/\bar{N}$ für große $\bar{N}$ wie $\bar{N}^{-1/2}$ verschwindet.

Aufgabe 18 (Legendre-Transformation)

Ein ideales monoatomares Gas in Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur T besitzt die freie Energie
$$F(T, V, N) = kT\left[\ln N! - N \ln \frac{V}{\lambda(T)^3}\right] \simeq kTN\left[\ln \frac{N\lambda(T)^3}{V} - 1\right]$$
wobei $\lambda(T) = h/\sqrt{2\pi mkT}$ die thermische Wellenlänge ist.

a. Berechnen Sie aus $F(T, V, N)$ mittels Legendre-Transformation die innere Energie $U(S, V, N)$ des idealen Gases.

b. Berechnen Sie aus $F(T, V, N)$ mittels Legendre-Transformation das großkanonische Potential $\Omega(T, V, \mu)$ des idealen Gases und vergleichen Sie mit der direkten Berechnung in Aufgabe **A17**.

Aufgabe 19 (Thermodynamische Potentiale)

Konstruieren Sie aus der Enthalpie $H(S, p, N)$ das thermodynamische Potential $\Psi(S, p, \mu)$ und zeigen Sie, dass die zugehörigen thermodynamischen Kräfte durch
$$T = \left(\frac{\partial\Psi}{\partial S}\right)_{p,\mu}, \quad V = \left(\frac{\partial\Psi}{\partial p}\right)_{S,\mu}, \quad N = -\left(\frac{\partial\Psi}{\partial \mu}\right)_{S,p}$$
gegeben sind.

Besprechung: Blatt 6, Theo 5 vom Mittwoch, den 1.12.2011

Aufgabe 17

a)
$$Z = Z(V,T,N) = \sum_{n=0}^{\infty} \int d\Gamma \exp(-\beta(H-\mu N)) = \sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{N! h^{3N}} \exp\left(-\beta\left(\sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} - \mu N\right)\right)$$
$$= \sum_{N=0}^{\infty} \underbrace{\exp(\beta\mu N) \frac{V^N}{N! h^{3N}}}_{M} \int d^{3N}p \exp\left(-\beta \sum_{N=0}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}\right) = \sum_{N=0}^{\infty} M \left[\sqrt{\frac{2m}{\beta}\pi}^{3N}\right]$$
$$= \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\beta\mu N) \frac{V^N}{N! h^{3N}} \sqrt{\frac{2m}{\beta}\pi}^{3N} = \sum_{N=0}^{\infty} \left(\exp(\beta\mu) \frac{V}{h^3} \sqrt{\frac{2m}{\beta}\pi}^{3}\right)^N \frac{1}{N!}$$
$$\sum_{N=0}^{\infty} \frac{x^N}{N! = \exp(x)}$$
$$Z = \exp\left(\frac{V}{h^3} \sqrt{\frac{2m}{\beta}\pi}^3 \exp(\beta\mu)\right) = \exp\left(\frac{\xi V}{\lambda_T^3}\right)$$
$$mit\ Fugerzit\ddot{a}t \quad \xi := \exp(\beta\mu)$$
$$\Omega = -\frac{1}{\beta}\ln(Z) = -\frac{\xi V}{\lambda_T^3 \beta}$$

b)
$$< N >= \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\ln(Z) = \frac{\cancel{\beta}}{\cancel{\beta}}\frac{\partial}{\partial\mu}\frac{V}{h^3}\sqrt{\frac{2m}{\beta}\pi} e^{\beta\mu} = \frac{\xi V}{\lambda_T^3}$$
$$< H > = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln(Z) + \mu < N >= -\frac{\partial}{\partial\beta}\frac{V}{h^3}\left(\frac{2m}{\beta}\pi\right)^{\frac{3}{2}} e^{\beta\mu} + \mu\frac{V}{h^3}\left(\frac{2m}{\beta}\pi\right)^{\frac{3}{2}} e^{\beta\mu}$$
$$= -\frac{V}{h^3}(2m\pi)^{\frac{3}{2}}\left[\left(-\frac{3}{2}\beta^{-\frac{5}{2}}\right)e^{\beta\mu} + \beta^{-\frac{3}{2}}\mu e^{\beta\mu}\right]$$
$$= \frac{V}{h^3}\frac{3}{2}\frac{(2m\pi)^{\frac{3}{2}}}{\beta^{\frac{5}{2}}} e^{\beta\mu} - \frac{V}{h^3}\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^3 + \frac{V}{h^3}\left(\frac{2m}{\beta}\pi\right)^{\frac{3}{2}} e^{\beta\mu}$$
$$= -\frac{3}{2}\Omega = \frac{3}{2}\frac{<N>}{\beta}$$
$$p = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)|_{T,V} = \frac{\partial}{\partial V}\left[-\frac{1}{\beta}\frac{V}{h^3}\left(\frac{2m}{\beta}\pi\right)^{\frac{3}{2}} e^{\beta\mu}\right]$$
$$= \frac{1}{h^3\beta}\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\beta\mu} = -\frac{1}{V}\Omega$$
$$pV \stackrel{!}{=} NkT$$
$$p = -\frac{1}{V}\Omega\ , \quad < N >= -\beta\Omega$$
$$\Rightarrow pV =< N > kT$$

c)
$$(\Delta N)^2 \stackrel{!}{=}< (N-\bar{N})^2 >=< N^2 > - < N >^2$$
$$< N^2 >= \frac{1}{Z}\frac{1}{\beta^2}\frac{\partial^2}{\partial\mu^2}Z$$
$$< N >= \frac{1}{Z}\frac{1}{\beta}\frac{\partial Z}{\partial\mu}$$

$$
\begin{aligned}
(\Delta N)^2 &= \tfrac{1}{Z}\tfrac{1}{\beta^2}\tfrac{\partial^2}{\partial\mu^2}Z - \tfrac{1}{Z^2} - \tfrac{1}{\beta^2}\left(\tfrac{\partial Z}{\partial \mu}\right)^2 = \tfrac{1}{\beta^2}\left(\tfrac{1}{Z}\tfrac{\partial^2}{\partial\mu^2}Z - \tfrac{1}{Z^2}\left(\tfrac{\partial Z}{\partial\mu}\right)^2\right)\\
&= \tfrac{1}{\beta^2}\left(\tfrac{1}{Z}\tfrac{\partial^2}{\partial\mu^2}Z + \left(\tfrac{\partial Z}{\partial\mu}\right)\left(\tfrac{\partial}{\partial\mu}\tfrac{1}{Z}\right)\right) = \tfrac{1}{\beta^2}\tfrac{\partial}{\partial\mu}\left(\tfrac{1}{Z}\tfrac{\partial Z}{\partial\mu}\right) = \tfrac{1}{\beta}\tfrac{\partial}{\partial\mu} < N >
\end{aligned}
$$

relative Schwankung:

$$
\frac{\sqrt{(\Delta N)^2}}{<N>} = \frac{\sqrt{-\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}}}{\frac{-\Omega}{kT}} = -\frac{1}{\sqrt{\beta\Omega}} = -\frac{1}{\sqrt{<N>}} \xrightarrow{N\to\infty} 0
$$

Aufgabe 18

$$
F(T,V,N) \approx kTN\left(\ln\left(\tfrac{N\lambda(T)^3}{V}\right)-1\right) mit \lambda(T) = \tfrac{h}{\sqrt{2mkT\pi}}
$$

a)
$$
\begin{aligned}
U &= F - T\left(\tfrac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} \quad mit\ \tfrac{\partial F}{\partial T} = S\\
&= kT\left(\ln(N!) - N\ln\left(\tfrac{V}{\lambda(T)^3}\right)\right) - TS\\
\tfrac{\partial F}{\partial T} &\approx \tfrac{\partial}{\partial T}\left(kTN\left(\ln\left(\tfrac{Nh^2}{(2mkT)^{\frac{3}{2}}V}\right)-1\right)\right)\\
&= s = kN\left(\ln\left(\tfrac{h^3NT^{-\frac{3}{2}}}{(2mk\pi)^{\frac{3}{2}}V}\right)-1\right) + \underbrace{kTN\left(\frac{V(2mk)^{\frac{3}{2}}}{NT^{-\frac{3}{2}}}\left(-\frac{3}{2}T^{-\frac{5}{2}}\frac{N}{(2mk)^{\frac{3}{2}}V}\right)\right)}_{-\frac{3}{2}kN}\\
T &= \tfrac{V^{-\frac{2}{3}}e^{-\frac{2s}{3tN}-1}}{N^{-\frac{2}{3}}(2mk)^3}\\
&\Rightarrow U = \tfrac{3k}{2}\tfrac{N^{\frac{5}{2}}}{V^{\frac{2}{3}}}\tfrac{h^2}{2\pi mk}\exp\left(-\tfrac{2}{3}\tfrac{s}{kN}-\tfrac{5}{3}\right)
\end{aligned}
$$

b)
$$
\begin{aligned}
&\Omega(T,V,\mu) = F - \tfrac{\partial F}{\partial N}N = F - \mu N = kTN\left(\ln\left(\tfrac{N\lambda^3}{V}\right)-1\right) - \mu N\\
&\tfrac{\partial F}{\partial N} = kT\left(\ln\left(\tfrac{N\lambda^3}{V}\right)-1\right) + kT\left(\tfrac{V}{N\lambda^3}\tfrac{\lambda^3}{V}\right) = kT\left(\ln\left(\tfrac{N\lambda^3}{V}\right)\right)\\
&e^{\frac{\mu}{kT}} = \tfrac{N\lambda^3}{V} \quad\Rightarrow\quad N = \tfrac{V}{\lambda^3}e^{\frac{\mu}{kT}}\\
&\Rightarrow \Omega = kT\tfrac{V}{\lambda^3}e^{\frac{\mu}{kT}} - kT\tfrac{V}{\lambda^3}e^{\frac{\mu}{kT}} - \mu N = \tfrac{V}{\lambda^3}\mu e^{\frac{\mu}{kT}} - kT\tfrac{V}{\lambda^3}e^{\frac{\mu}{kT}} - \mu N\\
&= \tfrac{V}{\lambda^3}(\mu - kT)e^{\frac{\mu}{kT}} - \mu N = -\tfrac{V}{\lambda^3}kTe^{\frac{\mu}{kT}}
\end{aligned}
$$

Aufgabe 19

$$
\begin{aligned}
&H(S,p,N) \to \Psi(S,P,M) = H - \left(\tfrac{\partial H}{\partial N}\right)N = H - \mu N\\
&\tfrac{\partial\Psi}{\partial S} = \tfrac{\partial H}{\partial S} - \tfrac{\partial \mu N}{\partial S} = T - 0 = T\\
&\tfrac{\partial\Psi}{\partial p} = \tfrac{\partial H}{\partial p} - \tfrac{\partial \mu N}{\partial p} = V - 0 = V\\
&\tfrac{\partial\Psi}{\partial \mu} = \tfrac{\partial H(S,p,N)}{\partial \mu} - \tfrac{\partial \mu N}{\partial \mu} = 0 - N = -N
\end{aligned}
$$

Herleitung der Ableitungen:

$d\Psi = dH - \mu dN - N d\mu \quad , \qquad dH = TdS + Vdp + \mu dN$

$\Rightarrow d\Psi = TdS + Vdp - Nd\mu$

$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial S}\right)_{p,\mu}$