

Bsp.: 9 Stabilität

- (a) Ein beweglicher Kolben trennt ein isoliertes System in zwei ansonsten isolierte Teilvolumen V_1 und V_2 bei konstantem Gesamtvolumen $V = V_1 + V_2$. Der Kolben bewegt sich so lange, bis die gesamte innere Energie ein Minimum erreicht. Zeigen Sie, dass dann die Drücke in den beiden Teilvolumen gleich sind $p = p_1 = p_2$.
- (b) Mechanische Stabilität garantiert die Existenz eines Minimums in (1.) für beliebige Stoffe in den beiden Teilvolumen. Zeigen Sie, dass daher die adiabatische Kompressibilität $\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{S,N}$ stets positiv ist.

Lösung:

- (a) Die differentielle Form der inneren Energie ist allgemein gegeben durch

$$dE = TdS - pdV + \mu dN \quad (1)$$

Da unsere Systeme isoliert sind gilt $dS = \frac{\delta Q}{T} = 0$ und $dN = 0$. Außerdem interessiert uns die gesamte innere Energie $E = E_1 + E_2$ wodurch sich in unserem Fall folgendes ergibt:

$$dE = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2 = -p_1 d(V - V_2) - p_2 dV_2 = -p_1 dV - (p_2 - p_1) dV_2. \quad (2)$$

Das Gesamtvolumen bleibt unverändert ($dV = 0$), also folgt schließlich

$$dE = (p_1 - p_2) dV_2. \quad (3)$$

Das Minimum der gesamten inneren Energie erhalten wir durch

$$\left(\frac{dE}{dV_2} \right)_{S,N} = p_1 - p_2 \stackrel{!}{=} 0 \quad (4)$$

$$\implies p_1 = p_2. \quad (5)$$

- (b) zz.:
- $\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{S,N} > 0$
- .

Wir wissen, dass $V > 0$. Daher bleibt zu beweisen

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{S,N} \stackrel{?}{<} 0. \quad (6)$$

Aus der differentiellen Form der inneren Energie wissen wir:

$$-p = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} \quad (7)$$

Einsetzen in Gl.(6) liefert

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S,N}^{-1} = - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{S,N}^{-1} \stackrel{?}{<} 0. \quad (8)$$

Laut Angabe garantiert mechanische Stabilität die Existenz eines Minimums der inneren Energie, weswegen ihre zweite Ableitung positiv ist. Damit ist Gl.(8) bestätigt und somit auch

$$\kappa_S > 0 \square \quad (9)$$

Bsp.: 10 Instabilität Die Helmholtz Freie Energie des van der Waals Gases ist gegeben durch

$$F(T, V, N) = -k_B T \log \left(\frac{(V - bN)^N}{N! \lambda^{3N}} \right) - \frac{aN^2}{V} \quad (10)$$

mit $\lambda = 1/\sqrt{cT}$ und den Konstanten a, b, c .

- (a) Finde die thermische und kalorische Zustandsgleichung abhängig von der Temperatur T und der Dichte $\rho = N/V$ für große N , sodass $\log(N!) \approx N \log N - N$.
- (b) Zeige, dass es Bereiche von Zuständen (T, V, N) gibt, die mechanisch nicht stabil sind und finde deren Grenzen im (T, ρ) -Diagramm. Was passiert in diesen Bereichen?

Lösung:

- (a) Einsetzen von λ liefert

$$F(T, V, N) = -k_B T \log \left(\frac{(V - bN)^N}{N!} (cT)^{3/2} \right) - \frac{aN^2}{V} \quad (11)$$

- kalorisch:

Mit $E = F + TS$ und

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = \dots \text{computer} \dots = k_B \log \left(\frac{(V - bN)^N}{N!} (cT)^{3/2} \right) + \frac{3k_B N}{2} \quad (12)$$

folgt

$$\begin{aligned} \boxed{E = F + TS} &= -k_B T \log \left(\frac{(V - bN)^N}{N!} (cT)^{3/2} \right) - \frac{aN^2}{V} \\ &+ T k_B \log \left(\frac{(V - bN)^N}{N!} (cT)^{3/2} \right) + \frac{3k_B N}{2} \\ &= \frac{3k_B N T}{2} - \frac{aN^2}{V} \\ &= \frac{3k_B \rho T}{2} V - V a \rho^2 \end{aligned} \quad (13)$$

- thermisch:

$$\boxed{p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{S, N} = \dots \text{computer} \dots = \frac{k_B \rho T}{1 - b\rho} - a\rho^2} \quad (14)$$

(b) Mechanische Stabilität ist nur gegeben, wenn

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} > 0, \text{ also } \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} < 0 \quad (15)$$

da sonst für kleine Volumschwankungen keine rücktreibende Kraft existiert. Nach Gl.(4) heißt das

$$\begin{aligned} 0 &> \frac{2aN^2}{V^3} - \frac{k_B NT}{(V - bN)^2} \\ &= \frac{2a\rho^2}{V} - \frac{k_B \rho T}{V(1 - b\rho)^2} \end{aligned} \quad (16)$$

also

$$T > \frac{2a\rho(1 - b\rho)^2}{k_B} \quad (17)$$

Ein dem mechanisch instabilen Bereiche ist das Modell mit einer einzigen Phase nicht zutreffend. Ein Teil des Gases wird flüssig und oder fest und es liegen mindestens 2 Phasen vor. Für Isotherme, in denen solche Bereiche existieren, liegen also 2 Zweige im P-V-Diagramm vor. Diese beiden Zweige beschreiben jeweils die flüssige bzw die gasförmigen Phase. Die kritische Temperatur, die oben identifiziert wurde gibt somit für gegebenes ρ an, ab wann ein Phasenübergang möglich ist.

Bsp.: 11 Thermische Dissoziation von Wasserstoff Wir modellieren die Reaktion von molekularem Wasserstoff H_2 zu atomarem Wasserstoff $2 H$ auf einer eindimensionalen Reihe an Feldern. Schwarze Felder stellen Wasserstoffatome dar, alle anderen Felder sind weiß. Es sei eine gerade Anzahl N an Wasserstoffatome auf insgesamt V Feldern verteilt.

- (a) Wie viele Kombinationsmöglichkeiten $\Omega_H(V, N)$ gibt es N Atome auf V Felder aufzuteilen? Die rechte Seite der Skizze zeigt eine Möglichkeit für den Fall $V = 12$, $N = 6$. Atome dürfen auch benachbart sein.
- (b) Zeige, dass die Anzahl der Kombinationsmöglichkeiten, alle schwarzen Felder in Paaren vorzufinden, wie auf der linken Seite skizziert, gegeben ist durch

$$\Omega_{H_2} = \binom{V - N/2}{N/2} \quad (18)$$

Moleküle dürfen auch benachbart sein.

- (c) Die Helmholtz Freien Energien der beiden Phasen seien

$$F_{H_2} = -\varepsilon N/2 - k_B T \log(\Omega_{H_2}(V, N)) \quad (19)$$

und

$$F_H = -k_B T \log(\Omega_H(V, N)) \quad (20)$$

, mit der Bindungsenergie $\varepsilon > 0$ von H_2 . Zeige, dass für $V \gg N \gg 1$ und für Temperaturen $T > \frac{\varepsilon}{k_B(\log(\frac{V}{2N})+1)}$ die dissoziierte Phase $2 H$ stabiler ist.

Lösung:

- (a) Die Frage ist gleich der Frage: Wie viele Möglichkeiten gibt es N Elemente aus V auszuwählen? Antwort:

$$\Omega_H(V, N) = \binom{V}{N} \quad (21)$$

- (b) Wir füllen zunächst gedanklich unser Volumen mit unseren $N/2 H_2$ Molekülen auf irgendeine erlaubte Art und Weise. Im Anschluss wandeln wir sowohl unsere Lücken, als auch unsere Moleküle in zwei Arten von Bausteine um. Das neue Volumen dieser Bausteine ist $\tilde{V} = V - N + N/2 = V - N/2$ und es gibt $\tilde{N} = N/2$ Moleküle. Damit reduziert sich die Frage wieder

darauf viele Möglichkeiten es gibt \tilde{N} Moleküle auf \tilde{V} Plätze aufzuteilen.
Antwort:

$$\Omega_{\text{H}_2} = \binom{V - N/2}{N/2} \quad (22)$$

(c) Zunächst entwickeln wir die Freie Helmholtz Energien mit der Stirling Formel:

$$\begin{aligned} F_{\text{H}_2} = & -\varepsilon N/2 - k_{\text{B}}T[(V - N/2) \log(V - N/2) - (V - N/2) \\ & - N/2 \log(N/2) + N/2 \\ & - (V - N) \log(V - N) + (V - N)] \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} F_{\text{H}} = & -k_{\text{B}}T[V \log(V) - V \\ & - N \log(N) + N \\ & - (V - N) \log(V - N) + (V - N)] \end{aligned} \quad (24)$$

Um zu zeigen, dass die dissoziierte Phase stabiler ist, müssen wir zeigen, dass $F_{\text{H}} < F_{\text{H}_2}$ gilt. Dazu ermitteln wir die Grenztemperatur ab der das erfüllt ist und nehmen $V \gg N \gg 1$ an:

$$\begin{aligned} \Omega_{\text{H}} - \Omega_{\text{H}_2} = & V \log(V) - N \log(N) - (V - N/2) \log(V - N) \\ & - (V - N/2) \log(V - N/2) + N/2 \log(N/2) + (V - N) \log(V - N) \\ = & V \log(V) - \frac{N}{2} [\log(N) + \log(2)] - (V - N/2) \log(V - N/2) \\ = & V \log\left(\frac{V}{V - N/2}\right) + N/2 \log\left(\frac{V - N/2}{2N}\right) \\ \approx & V \left(-\frac{N}{2V}\right) + N \log\left(\frac{V}{2N} - \frac{1}{4}\right) \\ = & N/2 \left[1 + \log\left(\frac{V}{2N} - \frac{1}{4}\right)\right] \\ \approx & N/2 \left[1 + \log\left(\frac{V}{2N}\right)\right] \end{aligned} \quad (25)$$

Die Näherungen sind jeweils Taylorentwicklungen der Logarithmen. Einsetzen in Gl.(23) und Gl.(24) liefert:

$$F_{\text{H}} - F_{\text{H}_2} \approx \varepsilon N/2 - k_{\text{B}}T \frac{N}{2} \left[1 + \log\left(\frac{V}{2N}\right)\right]. \quad (26)$$

Mit der Bedingung $F_{\text{H}} - F_{\text{H}_2} < 0$ erhalten wir aus Gl.(26) für die Grenztemperatur

$$T > T_{\text{Grenz}} \approx \frac{\varepsilon}{k_{\text{B}} \left[1 + \log\left(\frac{V}{2N}\right)\right]}, \quad (27)$$

was der Bedingung aus der Angabe entspricht. Somit ist gezeigt, dass die dissoziierte Phase für die Bedingungen, die in der Angabe gefordert werden, stabiler ist.

12. Phasenraum

Wir betrachten die Bewegung eines Teilchens mit Masse $m = 1$ in einer Dimension in einem Modell mit diskreten Zeit-, Orts- und Impulskordinaten $t, x, p \in \mathbb{Z}$. Die kinetische Energie sei $T(p) = p^2/2 \in \mathbb{R}$.

- Zeige mit vollständiger Induktion, dass der Abstand zwischen den erlaubten Energien $T(p+1) - T(p)$ für $p \geq 0$ gegeben ist durch $(2p+1)/2$ und dass die Anzahl an erlaubten Energien n im Intervall $E \leq T(p) < E + \Delta E$ für hinreichend große E durch $2\Delta E/\sqrt{E}$ abgeschätzt werden kann.
- Wiederhole obige die Abschätzung unter der Annahme kontinuierlicher Impulse $p \in \mathbb{R}$ und zeige, dass $dn = dE\rho(E)$ mit der Zustandsdichte $\rho(E) = \int_{\mathbb{R}} dp \delta(T(p) - E)$.
- Zeige, dass die Zustandsdichte $\rho(E) = \int_{\mathbb{R}}^3 dp \delta(T(\mathbf{p}) - E)$ der erlaubten Energien des Teilchen auf einem dreidimensionalen kubischen Gitter durch $4\pi\sqrt{2E}$ gegeben ist.

Hinweis: Vereinfachung des Dirac-Delta $\delta(g(x))$; x_0 ist die Nullstelle der Funktion $g(x) = 0$ im Integrationsbereich I

$$\int_I dx f(x)\delta(g(x)) = \sum_{x_0} \frac{f(x_0)}{|g'(x_0)|} \quad (12.1)$$

- Wir beginnen unseren Induktionsprozess folgendermaßen:

$$p' = 0 \mid T(1) - T(0) = \frac{1}{2},$$

$$p' = p \mid T(p+1) - T(p) = \frac{1}{2}(p^2 + 2p + 1) - \frac{1}{2}p^2 = \frac{1}{2}(2p + 1),$$

$$p' = p + 1 \mid T(p+2) - T(p+1) = \frac{1}{2}(p^2 + 4p + 4) - \frac{1}{2}(p^2 + 2p + 1) = \frac{1}{2}(2p + 3).$$

Wir können den letzten Schritt so umformen, dass er folgende Form annimmt:

$$T(p+2) - T(p+1) = \frac{1}{2}(2p + 2 + 1) = \frac{1}{2}(2(p+1) + 1). \quad \square$$

Es sollen nun zusätzlich die Anzahl n an verfügbaren Energieniveaus p im Intervall $E \leq T(p) < E + \Delta E$ abgeschätzt werden; dazu werden die möglichen Impulswerte p' und p'' für die entsprechenden Intervallsgrenzen berechnet:

$$E = T(p') = \frac{1}{2}p'^2 \implies p' = \pm\sqrt{2E},$$

$$E + \Delta E = T(p'') = \frac{1}{2}p''^2 \implies p'' = \pm\sqrt{2(E + \Delta E)},$$

Dadurch, dass die kinetische Energie quadratisch vom Impuls p abhängig ist, führen positive und negative Impulse zur gleichen kinetischen Energie — jede Energie ist somit für alle Impulse (bis auf $p = 0$) zweifach entartet. Die Anzahl $n = p'' - p'$ der erlaubten Teilchen-„Zustände“ — ausgehend von einem Energieintervall $[E, E + \Delta E]$ — ist somit eigentlich doppelt so groß, wie das Energieintervall vermuten lässt. Berücksichtigen wir die Entartung vorerst nicht, erhalten wir im Limes für große E :

$$p'' - p' = \sqrt{2E}\sqrt{1 + \Delta E/E} - \sqrt{2E} \approx \sqrt{2E} \left(1 + \frac{\Delta E}{2E} \right) - \sqrt{2E} = \frac{\Delta E}{\sqrt{2E}}$$

Zuzüglich der Entartung (sprich, ein Faktor 2) erhalten wir für die Anzahl der möglichen „Zustände“ also:

$$n = 2 \frac{\Delta E}{\sqrt{2E}} = \Delta E \sqrt{\frac{2}{E}} \quad (12.2)$$

- (b) Die Zustandsdichte ist gegeben durch die Summe über alle möglichen Zustände – für kleine Abstände zwischen den Zuständen können wir die Summe als ein Integral approximieren. Unter Verwendung der Formel für die δ -Funktion in der Angabe (12.1) können wir das Integral als eine Summe über die (im Integrationsbereich möglichen) Nullstellen p_0 auflösen. Wir verwenden für die Funktion $g(p)$ in der δ -Funktion:

$$g'(p) = p \quad \text{und} \quad 0 = \frac{p^2}{2m} - E \implies p_{\pm}^* = \sqrt{2mE}. \quad (12.3)$$

Beide Nullstellen p_+^* und p_-^* liegen im Integrationsbereich; das Integral zur Bestimmung der eindimensionalen Zustandsdichte $\rho_{1D}(E)$ wird also zu:

$$\begin{aligned} \rho_{1D}(E) &= \int_{-\infty}^{\infty} dp \delta(T(p) - E) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2E}} + \frac{1}{\sqrt{2E}} = \\ &= 2 \frac{1}{\sqrt{2E}} = \\ &= \sqrt{\frac{2}{E}}. \end{aligned}$$

Die eindimensionale Zustandsdichte ist somit indirekt proportional zu $E^{1/2}$:

$$\rho_{1D}(E) = \sqrt{\frac{2}{E}} \quad (12.4)$$

Wir sehen hier das gleiche Verhalten wie in (12.2), die Entartung wird hier natürlich durch die zweite Nullstelle inkludiert. Die Anzahl der möglichen (jetzt kontinuierlichen) Zustände in einem Energieintervall der Breite ΔE (im Falle großer Energien) ergibt sich aus der Integration über die Zustandsdichte:

$$n = \int_E^{E+\Delta E} dE \sqrt{\frac{2}{E}} = 2\sqrt{2(E+\Delta E)} - 2\sqrt{2E} \approx \Delta E \sqrt{\frac{2}{E}}.$$

Wenig überraschend erhalten wir das gleiche Ergebnis wie im diskreten Fall.

- (c) Betrachten wir den dreidimensionalen Fall, müssen wir die kinetische Energie $T(\mathbf{p})$ der folgenden Form verwenden:

$$T(\mathbf{p}) = \frac{1}{2} \mathbf{p}^2 \equiv \frac{1}{2} p^2.$$

Dieser Ausdruck ist unabhängig vom Winkel; nach einer Transformation zu Kugelkoordinaten; $T(p) - E$ können wir für den Impulsradius p also weiterhin die gleichen Nullstellen $p_{\pm}^* = \pm\sqrt{2E}$ wie im eindimensionalen Fall (12.3) verwenden — allerdings liegt nun p_-^* nicht mehr im Integrationsbereich. Die Zustandsdichte wird somit zu:

$$\begin{aligned} \rho_{3D}(E) &= \int d\Omega \int_0^{\infty} dp p^2 \delta(T(p) - E) = \\ &= 4\pi (\sqrt{2E})^2 \frac{1}{\sqrt{2E}} = \\ &= 4\pi \sqrt{2E}. \end{aligned}$$

Die dreidimensionale Zustandsdichte $\rho_{3D}(E)$ der Angabe stimmt offensichtlich mit dem hier erhaltenen Ergebnis überein; es gilt:

$$\rho_{3D}(E) = 4\pi\sqrt{2E} \quad (12.5)$$

Für den zweidimensionalen Fall berechnen wir die Zustandsdichte äquivalent zu $\rho_{3D}(E)$, wobei wir hier in Polarkoordinaten transformieren müssen:

$$\begin{aligned} \rho_{2D}(E) &= \int d\phi \int_0^\infty dp p^2 \delta(T(p) - E) = \\ &= 2\pi\sqrt{2E} \frac{1}{\sqrt{2E}} = \\ &= 2\pi. \end{aligned}$$

Wir finden daher eine konstante, zweidimensionale Zustandsdichte $\rho_{2D}(E)$ vor:

$$\rho_{2D}(E) = 2\pi \quad (12.6)$$