3. Plenum aus Statistischer Physik (Lösung)

1. (a) Wahrscheinlichkeitsdichte eines mikrokanonischen Ensembles (Energie E)

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \cdots, \vec{r}_N, \vec{p}_N) = \frac{1}{Z_{\mathrm{MK}}} \frac{1}{N! h^{3N}} \delta(E-H)$$

Weil $\int \rho \, d^{3N}r d^{3N}p = 1$, ist der Normierungsfaktor

$$Z_{\mathrm{MK}} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \delta(E-H) d^{3N}r d^{3N}p = \frac{1}{N! h^{3N}} \left(\frac{\partial}{\partial E} \int \Theta(E-H) d^{3N}r d^{3N}p \right)_{V,N}$$

wobei $\Theta(x)$ die Treppenfunktion ist (d.h $\Theta(x) = 1$ wenn $x > 1$ und $\Theta(x) = 0$ sonst). Das Integral ist das Phasenraumvolumen für $H < E$.

$$\begin{aligned}
\Phi(E,N,V) &= \int \Theta(E-H) d^{3N}r d^{3N}p \left(= \int_{H<E} d^{3N}r d^{3N}p \right) \\
&= \left(\int_V d^3r \right)^N \int_{\sum p^2/(2m)<E} d^{3N}p \\
&= V^N \frac{\pi^{3N/2} (2mE)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2+1)}
\end{aligned}$$

und die Ableitung des Integrals ist die Zustandsdichte $D(E,N,V) = (\partial\Phi/\partial E)_{V,N}$. Der Normierungsfaktor ist

$$\begin{aligned}
Z_{\mathrm{MK}} &= \frac{1}{N! h^{3N}} D(E,N,V) \\
&= \frac{1}{N! h^{3N}} \frac{3}{2} N V^N \frac{\pi^{3N/2} (2m)^{3N/2} E^{3N/2-1}}{\Gamma(3N/2+1)} \\
&= \frac{3}{2} N \frac{1}{N! \Gamma(3N/2+1)} \left(\frac{V (2m\pi)^{3/2}}{h^3} \right)^N E^{3N/2-1}
\end{aligned}$$

(b) Wenn die Energie von $N/2$ Teilchen $E/2+\epsilon$ ist, muss die Energie der anderen Hälfte $E/2-\epsilon$ sein ($-\Delta/2 < \epsilon < \Delta/2$). Es gibt $N!/((N/2)!)^2$ Möglichkeiten, $N/2$ Teilchen aus gesamten N Teilchen auszuwählen. Deshalb ist dei Wahrscheinlichkeit

$$\begin{aligned}
W &= \frac{N!}{((N/2)!)^2} \frac{1}{Z_{\mathrm{MK}}} \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{-\Delta/2}^{\Delta/2} d\epsilon \int \delta \left(\frac{E}{2} + \epsilon - \sum_{i=1}^{N/2} \frac{|p_i|^2}{2m} \right) \\
&\quad \times \delta \left(\frac{E}{2} - \epsilon - \sum_{i=N/2+1}^{N} \frac{|p_i|^2}{2m} \right) d^{3N}r d^{3N}p \\
&\overset{\Delta\to 0}{\simeq} \frac{N!}{((N/2)!)^2} \frac{\Delta}{D(E,N,V)} \left(\int_V d^3r \right)^N \int \delta \left(\frac{E}{2} - \sum_{i=1}^{N/2} \frac{|p_i|^2}{2m} \right) d^{3N/2}p \\
&\quad \times \int \delta \left(\frac{E}{2} - \sum_{i=N/2+1}^{N} \frac{|p_i|^2}{2m} \right) d^{3N/2}p \\
&= \frac{N!}{((N/2)!)^2} \frac{\Delta}{D(E,N,V)} \left(D\left(\frac{E}{2}, \frac{N}{2}, V \right) \right)^2
\end{aligned}$$

$$= \frac{3}{2}N\frac{N!}{((N/2)!)^2}\frac{\Gamma(3N/2+1)}{2^{3N/2}\Gamma(3N/4+1)^2}\frac{\Delta}{E}$$

(c) $N!/((N/2)!)^2$ Möglichkeiten, $N/2$ Teilchen aus gesamten N Teilchen auszuwählen. V_1 ist das Volumen einer Hälfte und V_2 ist das Volumen der anderen Hälfte des Kastens.

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{Z_{\mathrm{MK}}}\frac{1}{N!h^{3N}}\frac{N!}{(N/2)!(N/2)!}\left(\int_{V_1} d^3r\right)^{N/2}\left(\int_{V_2} d^3r\right)^{N/2}\int \delta(E-H)d^{3N}p \\ &= \frac{1}{D}\frac{N!}{(N/2)!(N/2)!}\left(\frac{V}{2}\right)^{N/2}\left(\frac{V}{2}\right)^{N/2}\frac{D}{V^N} \\ &= \frac{N!}{2^N((N/2)!)^2} \end{aligned}$$

2. Maximierung der Entropie mit zwei Lagrange-Multiplikatoren, λ_1 und λ_2.

$$A(\{p_i\},\lambda_1,\lambda_2) = -k_B\sum_i p_i\ln p_i + \lambda_1\left(\sum_i p_i - 1\right) + \lambda_2\left(\sum_i E_i p_i - \bar{E}\right).$$

Eine Bedingung für das Extremum, $\partial A/\partial p_i = 0$:

$$-k_B\ln p_i - k_B + \lambda_1 + \lambda_2 E_i = 0\,.$$

Diese Bedingung ergibt

$$\ln p_i = -1 + \frac{1}{k_B}\lambda_1 + \frac{1}{k_B}\lambda_2 E_i \qquad \text{oder} \qquad p_i = e^{-1+\lambda_1/k_B}e^{\lambda_2 E_i/k_B}\,.$$

Jetzt bestimmen wir die zwei Lagrange-Multiplikatoren. Die maximale Entropie (die Entropie im Gleichgewichtszustand) ist

$$\begin{aligned} S &= -k_B\sum_i p_i\ln p_i \\ &= -k_B\sum_i p_i\left(-1+\frac{1}{k_B}\lambda_1+\frac{1}{k_B}\lambda_2 E_i\right) \\ &= k_B - \lambda_1 - \lambda_2 E \end{aligned}$$

Weil $\partial S/\partial E = 1/T$, $\lambda_2 = -1/T$. Mit diesem λ_2, ist die Entropie

$$S = k_B - \lambda_1 + \frac{E}{T}$$

Wenn diese Entropie mit $S = -F/T + E/T$ verglichen wird,

$$\lambda_1 = k_B + \frac{F}{T}\,.$$

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung, die die Entropie maximiert, ist

$$p_i = e^{\beta F}e^{-\beta E_i}$$