

# Statistische Physik I (SS 2020): Tutorium 5

## 13. Ultrarelativistisches klassisches Gas

Betrachten Sie ein klassisches Gas aus  $N$  nichtwechselwirkenden Teilchen in einem Volumen  $V$ . Die Bewegung der Teilchen ist ultrarelativistisch und wird durch die Hamiltonfunktion

$$H(\underline{q}, \underline{p}) = \sum_{i=1}^N c|\vec{p}_i|, \quad (1)$$

beschrieben, wobei  $\vec{p}_i = (p_{i,x}, p_{i,y}, p_{i,z})$  den Impuls des  $i$ -ten Teilchens bezeichnet.

- (a) Wie lautet die kanonische Phasenraumdicke für das ultrarelativistische Gas? Berechnen Sie die kanonische Zustandssumme  $Z_K$ .

Die kanonische Phasenraumdicke ist

$$\rho_K(\underline{q}, \underline{p}) = \frac{1}{Z_K} \exp\left(-\frac{\sum_{i=1}^N c|\vec{p}_i|}{k_B T}\right)$$

und die kanonische Zustandssumme ist

$$\begin{aligned} Z_K &= \frac{1}{N!} \left[ h^{-3} \int \int d^3q d^3p \exp\left(-\frac{c|\vec{p}|}{k_B T}\right) \right]^N \\ &= \frac{1}{N!} \left[ \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \exp\left(-\frac{cp}{k_B T}\right) \right]^N = \frac{1}{N!} \left[ 8\pi V \left(\frac{k_B T}{hc}\right)^3 \right]^N. \end{aligned} \quad (2)$$

- (b) Berechnen Sie die freie Energie  $F(T, V, N)$  und die Entropie  $S(T, V, N)$  für  $N \gg 1$ . Erfüllt die Entropie den 3. Hauptsatz der Thermodynamik? Wie lauten die kalorische Zustandsgleichung  $E(T, V, N)$  und die thermische Zustandsgleichung  $p(T, V, N)$  für ein ultrarelativistisches Gas?

Die freie Energie  $F = -k_B T \log Z_K$  ist für  $N \gg 1$  (Stirling Formel)

$$F(T, V, N) = -Nk_B T \left\{ \log \left[ \frac{8\pi V}{N} \left(\frac{k_B T}{hc}\right)^3 \right] + 1 \right\}.$$

Die Entropie ist

$$S(T, V, N) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, N} = Nk_B \left\{ 4 + \log \left[ \frac{8\pi V}{N} \left(\frac{k_B T}{hc}\right)^3 \right] \right\}.$$

Wir finden  $S \rightarrow -\infty$  for  $T \rightarrow 0$ . Genau wie im Fall des idealen nichtrelativistischen Gases erfüllt auch hier die Entropie den 3. Hauptsatz der Thermodynamik nicht. Dieser scheinbare Widerspruch

kann dann erst durch eine korrekte quantenmechanische Beschreibung aufgelöst werden. Dann findet man, dass alle Stoffe bei  $T \rightarrow 0$  in einen kondensierten Zustand übergehen (meistens in einen Festkörperzustand, mit Ausnahme von Helium, das auch bei  $T \rightarrow 0$  flüssig bleiben kann). Aus der Legendre Transformation  $E = F + TS$  leiten wir die kalorische Zustandsgleichung für das ultrarelativistische Gas  $E = 3Nk_B T$  her. Aus  $p = -\partial F/\partial V$  folgt  $pV = Nk_B T$ , wie beim nichtrelativistischen Gas.

- (c) **Freiwillige Zusatzaufgabe:** Berechnen Sie nun auch die mikrokanonische Zustandssumme  $\Omega(E, N, V)$  und die mikrokanonische Entropie  $S(E, V, N)$ . Zeigen Sie, dass das Resultat für große  $N$  mit der Berechnung aus Aufgabe (b) übereinstimmt.

*Bemerkung:* Diese Aufgabe illustriert, dass für große  $N$  die mikrokanonische und die kanonische Beschreibung ident sind, es aber in der Praxis gewöhnlich einfacher ist, Berechnungen mit der kanonischen Phasenraumdicke durchzuführen.

Das Phasenraumvolumen zur Energie  $E$  eines ultrarelativistischen Gases ist

$$\Phi(E) = \int_{H < E} d\Gamma = \frac{V^N (4\pi)^N}{N! h^{3N}} \int_0^\infty dp_1 p_1^2 \cdots \int_0^\infty dp_N p_N^2 \Theta \left( E - c \sum_{i=1}^N p_i \right),$$

wobei  $p_i = |\vec{p}_i|$  und

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1, & x \geq 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases}$$

ist die Heaviside-Stufenfunktion. Wir führen nun *dimensionslosen* Variablen

$$s_i = cp_i/E, \quad i = 1, 2, \dots, N,$$

ein und erhalten

$$\Phi(E) = \frac{\mathcal{I}_N(1)}{N!} \left[ 4\pi V \left( \frac{E}{hc} \right)^3 \right]^N.$$

Das verbleibende Integral

$$\mathcal{I}_N(R) = \int_0^\infty ds_1 s_1^2 \cdots \int_0^\infty ds_N s_N^2 \Theta \left( R - \sum_{i=1}^N s_i \right)$$

hängt nur noch von  $N$ , aber nicht mehr von  $E$  und  $V$  ab. Um  $\mathcal{I}_N$  zu berechnen verwenden wir

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_N(1) &= \int_0^1 ds_N s_N^2 \int_0^{1-s_N} ds_{N-1} s_{N-1}^2 \cdots \int_0^{1-\sum_{i=2}^N s_i} ds_1 s_1^2 \\ &= \int_0^1 ds_N s_N^2 \mathcal{I}_{N-1}(1-s_N). \end{aligned} \tag{3}$$

Weiters, durch eine einfache Reskalierung der Variablen

$$k_i = s_i/(1-s_N), \quad i = 1, 2, 3, \dots, N-1,$$

kann man zeigen, dass  $\mathcal{I}_{N-1}(1-s_N) = (1-s_N)^{3N-3} \mathcal{I}_{N-1}(1)$ . Damit erhalten wir die rekursive Relation

$$\mathcal{I}_N(1) = \mathcal{I}_{N-1}(1) \int_0^1 ds s^2 (1-s)^{3N-3}.$$

Durch partielle Integration erhalten wir

$$\int_0^1 ds s^2 (1-s)^{3N-3} = \int_0^1 dt (1-t)^2 t^{3N-3} = \frac{2}{3N(3N-1)(3N-2)} = \frac{2(3(N-1))!}{(3N)!}$$

Ausgehend von  $\mathcal{I}_1(1) = \int_0^1 ds s^2 = \frac{1}{3} = 2^1/(3 \cdot 1)!$  erhält man dann durch Induktion das gesuchte Resultat

$$\mathcal{I}_N(1) = \frac{2(3(N-1))!}{(3N)!} \mathcal{I}_{N-1}(1) = \frac{2^N}{(3N)!}.$$

Damit erhalten wir auch die mikrokanonische Zustandssumme

$$\Omega(E, N, V) \simeq \Phi(E, V, N) = \frac{1}{N!(3N)!} \left[ 8\pi V \left( \frac{E}{hc} \right)^3 \right]^N$$

und die mikrokanonische Entropie (Stirling-Formel)

$$S(E) = k_B \log \Omega(E, N, V) \approx k_B N \left\{ \log \left[ 8\pi \frac{V}{N} \left( \frac{E}{3Nhc} \right)^3 \right] + 4 \right\}.$$

Durch Differenzieren

$$\frac{dS}{dE} \equiv \frac{1}{T} = \frac{3k_B N}{E}$$

bestätigen wir die in der Aufgabe **13(b)** hergeleitete kalorische Zustandsgleichung für das ultrarelativistische Gas  $E = 3Nk_B T$ .

## 14. Das Tonks Gas: harte Kugeln in 1D

Betrachten Sie ein Gas von  $N$  harten Kugeln (Tonks Gas) in einer Dimension. Die harten Kugeln haben einen Durchmesser von  $\ell$  und wechselwirken ansonsten nicht miteinander. Die entsprechende Hamiltonfunktion lautet:

$$H(\underline{x}, \underline{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=2}^N \mathcal{V}_{\text{hart}}(|x_i - x_{i-1}|),$$

wobei  $\mathcal{V}_{\text{hart}}(|x|) = \infty$  für  $|x| \leq \ell$  und  $\mathcal{V}_{\text{hart}}(|x|) = 0$  für  $|x| > \ell$ .

- (a) Berechnen Sie die kanonische Zustandssumme  $Z_K(T, V, N)$  des Tonks Gases in einer Dimension (mit  $V \equiv L$ , die lineare Größe des Systems). *Hinweis:* Zur Berechnung des Volumsintegrals, machen Sie eine Skizze einer konkreten Anordnung von Kugeln mit  $x_{i+1} > x_i$ . Welches Volumen steht für die erste Kugel für gegebene Positionen  $x_2, \dots, x_N$  der restlichen Kugeln zur Verfügung? Welche Integrationsgrenzen ergeben sich für  $x_2$ , usw.

Laut der Definition hat man:

$$Z_K(T, V, N) = \frac{1}{h^N N!} \int d\underline{p} d\underline{x} e^{-\frac{H(\underline{p}, \underline{x})}{k_B T}} \quad (4)$$

$$= \frac{1}{h^N N!} \int d\underline{p} e^{-\frac{H_0(\underline{p})}{k_B T}} \int d\underline{x} e^{-\frac{\mathcal{V}_{\text{hart}}(\underline{x})}{k_B T}} \quad (5)$$

wobei  $d\underline{p} = \prod_{i=1}^N dp_i$ ,  $d\underline{x} = \prod_{i=1}^N dx_i$  und  $H_0(\underline{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$ .

Das Integral über  $p$  ist ident zu dem Fall eines idealen Gases, daher:

$$Z_K(T, V, N) = \frac{1}{\lambda_T^N} \frac{1}{N!} \int d\underline{x} e^{-\frac{v_{\text{hart}}(\underline{x})}{k_B T}} = \frac{1}{\lambda_T^N} Q_N(T, V, N),$$

mit  $\lambda_T = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}$ .

Das Integral über  $\underline{x}$  kann explizit durchgeführt werden. Die harte Kugeln in 1D können Ihren Platz miteinander nicht tauschen. Daher kann man fixierte Konfigurationen bei der Berechnung des Integrales in  $\underline{x}$  annehmen, wie zB:  $0 < x_1 < x_2 \dots < x_N$ . Und da die Kugeln identisch sind, werden alle  $N!$  möglichen Permutationen der Reihenfolge dasselbe Resultat liefern:

$$Q_N(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left[ N! \int_{(N-1)\ell}^V dx_N \cdots \int_{\ell}^{x_3-\ell} dx_2 \int_0^{x_2-\ell} dx_1 \right]. \quad (6)$$

Die Integrationsgrenzen können durch einführen von verschoben Koordinaten  $y_n = x_n - (n-1)\ell$  weiter vereinfacht werden und man erhält:

$$Q_N(T, V, N) = \int_0^{V-(N-1)\ell} dy_N \cdots \int_0^{y_3} dy_2 \int_0^{y_2} dy_1 \quad (7)$$

$$= \int_0^{V-(N-1)\ell} dy_N \cdots \frac{y_3^2}{2!} dy_3 \quad (8)$$

$$= \int_0^{V-(N-1)\ell} dy_N \cdots \frac{y_4^3}{3!} dy_4 = \dots = \frac{[V - (N-1)\ell]^N}{N!}. \quad (9)$$

Daher findet man:

$$Z_K(T, V, N) = \frac{[V - (N-1)\ell]^N}{N! \lambda_T^N},$$

d.h. derselbe Ausdruck wie für ein ideales Gas, aber mit  $V \rightarrow V - b$ , wobei  $b = (N-1)\ell \simeq N\ell$ .

*Kleine Anmerkung:* das Ergebnis ist leicht abhängig von den Randbedingungen, die man für das System annimmt (zB, harte/nicht harte Wände des eindimensionalen Gefäßes). Solche Änderungen sind aber  $\mathcal{O}(1)$  und daher vernachlässigbar für  $N \rightarrow \infty$ .

- (b) Berechnen Sie die Helmholtz Freie Energie  $F(T, V, N)$  und die Entropie  $S(T, V, N)$  des Systems, und leiten Sie auch die thermische und kalorische Zustandsgleichungen her. Interpretieren Sie die Ergebnisse durch einen Vergleich mit den entsprechenden Ausdrücken für ein ideales und ein van der Waals Gas.

Laut der Definition (s. VO) haben wir:

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln \left( \frac{[V - (N-1)\ell]^N}{N! \lambda_T^N} \right) \simeq -N k_B T \ln \left( e \frac{V - N\ell}{N \lambda_T} \right) \quad (\text{für großen } N)$$

und:

$$S(T, V, N) = N k_B \left[ \ln \left( \frac{V - b}{N \lambda_T} \right) + \frac{3}{2} \right]$$

Die Zustandsgleichungen des Tonks Gases in 1D lauten:

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N} = \frac{N k_B T}{V - N\ell} = \frac{N k_B T}{V - b}$$

und:

$$E = -\frac{\partial \ln(Z_K)}{\partial \beta} = \frac{\partial [\ln(\lambda_T^N)]}{\partial \beta} = \frac{1}{2} N \frac{\partial [\ln \beta]}{\partial \beta} = \frac{1}{2} N k_B T,$$

mit  $\beta = (k_B T)^{-1}$ .

Die zwei Zustandsgleichungen haben eine ähnliche Form wie jene des idealen Gases mit den folgenden kleinen Unterschieden:

(i)  $V \rightarrow V - b$ , da das verfügbare Volumen zu der Bewegung des Tonks Gases durch den Anteil der Größe der harten Kugeln selbst ( $b = N\ell$ , das sogenannte Kovolumen) entsprechend reduziert ist.

(ii) Außerdem ist die Bewegung der Kugeln auf 1D beschränkt. Daher wird die Anzahl der Freiheitsgraden in der kalorischen Zustandsgleichung, sowie in der Entropie, entsprechend reduziert.

Der Vergleich mit dem Van der Waal Gas zeigt, dass dem Tonks Gases die Korrektur des Drucks  $p$  fehlt (für das VdW Gas hat man  $p \rightarrow p + \frac{a}{V^2}$ ). Die Ursache der fehlenden Korrektur ist, dass man *keine* Wechselwirkung zwischen den harten Kugeln in der Hamiltonfunktion des Tonks Gases berücksichtigt hat.

*Zusätzliche Anmerkung* - Eine der einfachsten Modellierungen für die Wechselwirkung zwischen den harten Kugeln ist folgende: man betrachtet eine zusätzliche lineare Anziehungskraft zwischen benachbarten Kugeln (mit elastischer Konstante  $\Lambda$ ), wie im sogenannten "Takahashi Gas". In diesem Fall kann man dann zeigen, dass der Druck, der in der thermischen Zustandsgleichung erscheint, mit der volumensunabhängigen Konstante ( $\Lambda$ ) korrigiert wird ( $p \rightarrow p + \Lambda$ ). Der verbleibende Unterschied zum Van der Waals Gas, der zu unphysikalischen Folgen (zB ein negativer Druck für niedrigen T!) leiten kann, ist von der sehr groben Modellierung der Wechselwirkung zwischen den harten Kugeln in 1D verursacht.

## 15. Großkanonisches Ensemble

(a) Zeigen Sie, dass für das großkanonische Ensemble aus der Definition der Entropie  $S = -k_B \langle \ln \rho_G \rangle$  und dem großkanonischen Potential  $J = -k_B T \ln Z_G$  die allgemeine Relation

$$S = - \left( \frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V, \mu} \quad (10)$$

folgt.

Durch direktes Ableiten der Definition von  $J$  erhält man

$$- \frac{\partial J}{\partial T} \Big|_{V, \mu} = k_B \ln Z_G + k_B T \frac{1}{Z_G} \frac{\partial}{\partial T} Z_G \quad (11)$$

und mit

$$k_B T \frac{\partial}{\partial T} e^{-\beta(H-\mu N)} = k_B T \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta(H-\mu N)} = \frac{(H-\mu N)}{T} e^{-\beta(H-\mu N)} \quad (12)$$

und der Definition von  $Z_G$  folgt

$$- \frac{\partial J}{\partial T} \Big|_{V, \mu} = k_B \frac{1}{Z_G} \sum_N \int d\Gamma_N \underbrace{\left[ \ln Z_G + \frac{(H-\mu N)}{k_B T} \right]}_{= -\ln \rho_G} e^{-\beta(H-\mu N)} = -k_B \langle \ln \rho_G \rangle \quad (13)$$

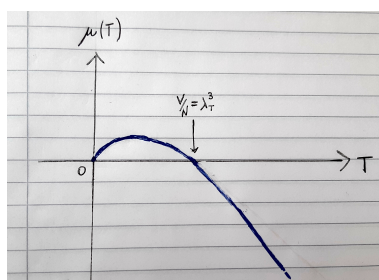
- (b) Berechnen Sie die großkanonische Zustandssumme  $Z_G$  und daraus  $J(T, V, \mu)$  und  $N(T, V, \mu)$  für ein ideales Gas (in einem 3D Behälter mit Volumen  $V$ ) und verifizieren Sie die thermische Zustandsgleichung. Bestimmen Sie  $\mu(T, V, N)$  und skizzieren Sie  $\mu(T)$  als Funktion der Temperatur. *Hinweis:* Verwenden Sie  $\lambda_T = \sqrt{h^2/(2\pi mk_B T)}$  zur Vereinfachung der Resultate.

Verwenden Sie

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_K(N), \quad Z_K(N) = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\lambda_T^3} \right)^N, \quad \Rightarrow Z_G = e^{\left( \frac{zV}{\lambda_T^3} \right)}, \quad J = -k_B T \left( \frac{zV}{\lambda_T^3} \right), \quad (14)$$

mit  $z = e^{\beta\mu}$ . Weiters

$$\langle N \rangle = - \left. \frac{\partial J}{\partial \mu} \right|_{T,V} = \frac{-J}{k_B T} = \frac{p(T, \mu)V}{k_B T}, \quad \mu = -k_B T \log \left( \frac{V}{N \lambda_T^3} \right) \quad (15)$$



- (c) Drücken Sie die Varianz der Teilchenzahl  $(\Delta N)^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$  in einem großkanonischen Ensemble durch die 2. Ableitung von  $\ln Z_G$  aus und zeigen Sie, dass für ein ideales Gas

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (16)$$

Aus

$$N^2 e^{-\beta(H-\mu N)} = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} e^{-\beta(H-\mu N)}, \quad \Rightarrow \quad \langle N^2 \rangle = (k_B T)^2 \frac{1}{Z_G} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} Z_G \quad (17)$$

Durch Umformung der Ableitung und  $\langle N \rangle = k_B T \partial_\mu \ln Z_G$  ergibt sich

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{1}{\beta^2} \left[ \frac{1}{Z_G} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} Z_G - \left( \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_G \right)^2 \right] = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln Z_G \quad (18)$$

durch nachrechnen. Weiters

$$\frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln Z_G = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \langle N \rangle = \langle N \rangle \quad (19)$$

wobei die letzte Gleichung für ideale Gase gilt.

*Bemerkung:* Das großkanonische Ensemble wird in der nächsten Vorlesung mit dem 22.4. als regulärem Termin behandelt. Die Folien und das Video dazu werden aber schon eine Woche früher im TISS bereitgestellt.

Kreuze für: 13(a); 13(b); 14(a)+(b); 15(a); 15(b); 15(c)