Lösungen zum 2. Tutorium VU Statistische Physik II, 25.03.2019

1. **Effusion**

   Betrachten Sie einen geschlossenen zylindrischen Behälter bei Raumtemperatur mit Radius $R = 5\text{cm}$ und Höhe $H = 10\text{cm}$, dessen Wände aus einem porösen Material bestehen. Insgesamt 0.01% der Oberfläche bestehe aus Poren mit Durchmesser $d = 0.05\mu\text{m}$. Anfänglich befinde sich außerhalb und innerhalb des Behälters Stickstoff N_2. Nun werde das äußere Gas abrupt durch Wasserstoff H_2 ersetzt.
   Hinweis: Die Umgebung kann als unendliches Teilchenreservoir bei Standarddruck angenommen werden.

   a) Skizzieren Sie die Situation und stellen Sie eine Vermutung an, was passieren wird. Diskutieren Sie die vorhandenen Längenskalen und zeigen Sie, dass die mittlere freie Weglänge größer als der Porendurchmesser ist.

      Lösung:

      Die Teilchendichte n_0 bei Raumtemperatur $T \approx 25°\text{C} = 298K$ und Standarddruck $p_0 \approx 1\text{bar}$ ist

      $$n_0 = \frac{p_0}{k_B T_0} \approx 2.4 \times 10^{25} m^{-3}.$$

      Wenn man die Reichweite der Wechselwirkung grob mit $d_\text{W} \approx 1\text{Å}$ abschätzt erhält man für die mittlere freie Weglänge

      $$l \approx \frac{1}{n_0 \pi d_\text{W}^2} \approx 1300\text{nm}.$$

      Eine genauere Abschätzung für die Wechselwirkungsreichweite $d_\text{W} \approx 3.14\text{Å}$ erhält man aus dem gemessenen Kovolumen der Van-der-Waals Gleichung. Berücksichtigt man noch die gegenseitige Bewegung der Teilchen (Faktor $\sqrt{2}$) erhält man die bessere Abschätzung

      $$l \approx \frac{1}{\sqrt{2} n_0 \pi d_\text{W}^2} \approx 94\text{nm}.$$

      Alle Längenskalen aufgelistet:
      Der mittlere Abstand der Teilchen $(n_0)^{-\frac{1}{3}} \approx 3\text{nm}$
      Die thermische Wellenlänge $\lambda_T \approx 0.04\text{nm}$
      Die Reichweite der Wechselwirkung $d_\text{W} \approx 0.3\text{nm}$
      Der Porendurchmesser $d = 50\text{nm}$
      Die Abmessung des Behälters $H = 2R = 10\text{cm}$

b) Berechnen Sie die Anzahl an Wasserstoffteilchen, die pro Zeiteinheit von außen in den Behälter gelangen, indem Sie annehmen, dass alle Teilchen, die zufällig eine Pore treffen, durchgelassen werden.

Lösung:

Außen soll die konstante Teilchendichte n_0 herrschen. Die gesamte Oberfläche des Behälters ist $A = 2\pi R(H + R)$ und die gesamte Porenfläche damit

$$A_\mathrm{P} = 10^{-4} A.$$

Damit erhält man für die Anzahl an H_2-Teilchen die pro Zeiteinheit von außen in den Behälter gelangen

$$\dot{N}_\mathrm{H} = A_\mathrm{P} \int\limits_{p_x > 0} \frac{p_x}{m} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p})\, d^3p = A_\mathrm{P} n_0 \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \approx 5 \times 10^{22}\,\mathrm{s}^{-1}$$

c) Berechnen Sie die zeitabhängige Gesamtanzahl an Teilchen (H_2 und N_2) im Inneren des Zylinders und daraus folgend den zeitabhängigen Druck. Nehmen Sie an, dass die Temperatur im Prozess konstant bleibt. Nach welcher Zeit wird der Druck maximal?

Lösung:

Die Änderung der Dichte der H_2-Teilchen im Inneren des porösen Behälters ist

$$\dot{n}_\mathrm{H}(t) = \frac{c}{\sqrt{2}}(n_o - n_\mathrm{H}(t)),$$

mit

$$c = \frac{A_P}{V}\sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m_\mathrm{p}}} = 3.7\mathrm{s}^{-1}$$

wobei m_p die Protonenmasse bezeichnet und die Masse der H_2-Teilchen mit $m = 2m_\mathrm{p}$ abgeschätzt wurde. Die Änderung der Dichte der N_2-Teilchen im Inneren ist entsprechend

$$\dot{n}_\mathrm{N}(t) = -\frac{c}{\sqrt{28}} n_\mathrm{N}(t)$$

Die Lösung der zwei Differentialgleichungen führt auf die Dichte im Inneren als Funktion der Zeit

$$n(t) = n_\mathrm{H}(t) + n_\mathrm{H}(t) = n_0(1 - e^{-\frac{ct}{\sqrt{2}}} + e^{-\frac{ct}{\sqrt{28}}})$$

mit dem Druck

$$P(t) = k_B T n(t).$$

Der Druck wird maximal, wenn $P'(t_\mathrm{max}) = 0$. Für die Zeit ergibt sich

$$t_\mathrm{max} = \frac{\ln\left(\frac{\sqrt{28}}{\sqrt{2}}\right)}{\frac{c}{\sqrt{2}} - \frac{c}{\sqrt{28}}} \approx 0.7\mathrm{s}.$$

2. **Drehviskosimeter**

Ein zylindrischer Behälter mit Radius R und Höhe H drehe sich mit Winkelgeschwindigkeit ω um einen rotationsfreien inneren Zylinder gleicher Höhe und Radius $R' < R$. Im Zwischenraum befinde sich ein Gas mit Viskosität η und Massendichte ρ. Randeffekte können vernachlässigt werden. In Zylinderkoordinaten (r, φ, z) verschwinden die Komponenten des Geschwindigkeitsfeldes in z und r Richtung $u_z = u_r = 0$. Für die verbleibende Komponente in φ Richtung $u_\varphi(r)$ reduzieren sich die (inkompressiblen) Navier-Stokes Gleichungen auf

$$\frac{\partial u_\varphi}{\partial t} = \frac{\eta}{\rho}\left(\frac{\partial^2 u_\varphi}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial u_\varphi}{\partial r} - \frac{u_\varphi}{r^2}\right) \qquad \text{und} \qquad \frac{\partial P}{\partial r} = \frac{\rho\, u_\varphi^2}{r}.$$

a) Berechnen Sie das stationäre Geschwindigkeitsfeld zwischen den Zylindern.
Hinweis: Verwenden Sie einen Potenzansatz und die no-slip condition.

Lösung:

Mit dem Ansatz $u_\varphi = r^n$ erhält man $u_\varphi = Ar + \frac{B}{r}$. Die Anschlussbedingung $u_\varphi(R') = 0$ und $u_\varphi(R) = \omega R$ ergibt das Gleichungssystem

$$AR' + \frac{B}{R'} = 0 \qquad \text{und} \qquad AR + \frac{B}{R} = \omega R,$$

welches durch

$$A = \frac{\omega R^2}{R^2 - R'^2} \qquad \text{und} \qquad B = -\frac{\omega R^2 R'^2}{R^2 - R'^2}$$

gelöst wird. Das Geschwindigkeitsfeld ist demnach

$$u_\varphi(R) = \frac{r\omega R^2}{R^2 - R'^2} - \frac{1}{r}\frac{\omega R^2 R'^2}{R^2 - R'^2}$$

b) Welches Drehmoment wirkt auf den inneren Zylinder?
Hinweis: Die tangential zur Zylinderwand wirkende Schubspannung ist

$$\sigma_{\varphi r} = \eta \frac{\partial u_\varphi}{\partial r}\bigg|_{r=R'}$$

Lösung:

Einsetzen ergibt

$$\sigma_{\varphi r} = \eta \frac{2\omega R^2}{R^2 - R'^2}$$

und daraus das Drehmoment

$$M(t) = 2\pi R'^2 H \sigma_{\varphi r} = 4\pi\omega H \eta \frac{R^2 R'^2}{R^2 - R'^2}.$$

3. **Reversibilität und Rekurrenzzeit**

In einem isolierten Behälter mit Volumen V befinde sich ein homogen verteiltes ideales Gas aus N Teilchen der Masse m. Am Anfang befinde sich das System in einem sehr speziellen Zustand, bei dem jedes Teilchen den gleichen Impuls $\mathbf{p} = (p_x^0, 0, 0)$ hat.

a) Infolge der Teilchenstöße stellt sich nach kurzer Zeit ein thermisches Gleichgewicht ein. Berechnen Sie die Entropieänderung zwischen Anfangszustand und Gleichgewichtszustand als Funktion von V, N und p_x^0.
Hinweis: Der Anfangszustand kann als eindeutiger Mikrozustand angesehen werden.

Lösung:

Am Anfang hat jedes Teilchen den gleichen Impuls $\mathbf{p} = (p_x^0, 0, 0)$. Aufgrund der Unschärferelation ist der Impuls nur bis auf eine Unschärfe $\Delta\mathbf{p} = (\Delta p_x, \Delta p_y, \Delta p_z)$ bestimmt. Wählt man für die Ortsunschärfe die Ausdehnung des gesamten Behälters

$$\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \approx \frac{h^3}{V}$$

und berücksichtigt, dass jede der $N!$ Permutation der Teilchen einmal im Phasenraum vorkommt so erhält man

$$\Omega_A = \frac{1}{N! h^{3N}} N! \int_{p_x^0}^{p_x^0+\Delta p_x} \int_0^{\Delta p_y} \int_0^{\Delta p_z} d^{3N}p\, d^{3N}q = \frac{1}{h^{3N}} V^N (\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z)^N = 1,$$

und daher $S_A = k_B \ln(\Omega_A) = 0$. Nachdem sich ein Gleichgewicht eingestellt hat, ist die Entropie gleich $S_G = k_B \ln(\Delta E \Omega(E, V, N)) \approx k_B \ln(\Phi(E, V, N))$ mit

$$\Phi(E, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{E<H} d^{3N}q\, d^{3N}p = \frac{V^N (2m\pi E)^{\frac{N}{2}}}{h^{3N} N! \Gamma(\frac{3N}{2} + 1)}.$$

Unter Verwendung der Stirling Formel $N! \approx N^N e^{-N}$ erhält man nach längerer Rechnung das Resultat

$$\Delta S = S_G - S_A = S_G = N k_B \left(\ln\left(\frac{1}{n\lambda_T^3} \right) + \frac{5}{2} \right),$$

mit

$$\lambda_T = \sqrt{\frac{3Nh^2}{4\pi m E}} = \sqrt{\frac{3h^2}{2\pi \left(p_x^0\right)^2}},$$

wobei wir $E = N\frac{\left(p_x^0\right)^2}{2m}$ verwendet haben.

b) Zeigen Sie, dass für die Entropie $S = -k_B \langle \ln(\rho) \rangle$ allgemein aus der Liouville Gleichung $\dot{\rho} = \{H, \rho\}$ folgt, dass $\frac{dS}{dt} = 0$ (keine Entropieänderung zwischen Anfangszustand und Gleichgewichtszustand). Wir werden versuchen diesen Widerspruch im Tutorium gemeinsam aufzulösen.

Lösung:

Die Änderung der (Gibbs-)Entropie

$$S = -\frac{k_B}{h^{3N} N!} \int \ln(\rho) \rho \, d^{3N}q \, d^{3N}p$$

ist laut Liouville Gleichung

$$\dot{\rho} = \{H, \rho\}$$

gegeben durch

$$\begin{aligned}
-\frac{1}{k_B} \frac{dS}{dt} &= \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{h^{3N} N!} \int \ln(\rho) \rho \, d^{3N}q \, d^{3N}p \right] \\
&= \frac{1}{h^{3N} N!} \int \ln(\rho) \dot{\rho} \, d^{3N}q \, d^{3N}p + \frac{1}{h^{3N} N!} \int \dot{\rho} \, d^{3N}q \, d^{3N}p \\
&= \frac{1}{h^{3N} N!} \int \ln(\rho) \{H, \rho\} \, d^{3N}q \, d^{3N}p + \frac{1}{h^{3N} N!} \int \{H, \rho\} \, d^{3N}q \, d^{3N}p \\
&= \frac{1}{h^{3N} N!} \int \{H, \ln(\rho) \rho\} \, d^{3N}q \, d^{3N}p,
\end{aligned}$$

wobei wir die Produktregel für die Poissonklammer

$$\{H, fg\} = f\{H, g\} + \{H, f\}g$$

verwendet haben. Nun ist es ein allgemeines Resultat, dass das Integral über eine Poissonklammer $\{H, f\}$ verschwindet falls f im Unendlichen verschwindet. Um dies zu zeigen verwenden wir partielle Integration

$$\begin{aligned}
&\int \{H, f\} \, d^{3N}q \, d^{3N}p = \sum_{i=1}^{3N} \int \left(\partial_{q_i} H \partial_{p_i} f - \partial_{p_i} H \partial_{q_i} f \right) \, d^{3N}q \, d^{3N}p \\
&= \sum_{i=1}^{3N} \int\limits_{\text{Rand von } p_i} [f \partial_{q_i} H] \, d^{3N}q \, d^{3N-1}p - \sum_{i=1}^{3N} \int\limits_{\text{Rand von } q_i} [f \partial_{p_i} H] \, d^{3N-1}q \, d^{3N}p \\
&- \sum_{i=1}^{3N} \int \left(\partial_{p_i} \partial_{q_i} H - \partial_{q_i} \partial_{p_i} H \right) f \, d^{3N}q \, d^{3N}p = 0,
\end{aligned}$$

wobei wir im letzten Schritt den Satz von Schwarz $\partial_{p_i} \partial_{q_i} H - \partial_{q_i} \partial_{p_i} H = 0$ verwendet haben. Da $\ln(\rho)\rho$ im Unendlichen verschwindet ist $\frac{dS}{dt} = 0$ gezeigt.

c) Laut dem Poincaréschen Wiederkehrsatz kommt ein endliches System seinem Anfangszustand nach endlicher Zeit wieder beliebig nahe. Schätzen Sie diese Zeit für das gegebene System ab, indem Sie die gesamte Anzahl an zugänglichen Zuständen durch die Kollisionsfrequenz dividieren.
Hinweis: Sie können $N \approx 10^{23}$ annehmen.

Lösung:

Die Anzahl der zugänglichen Zustände ist

$$\Omega = e^{\frac{S}{k_B}} = e^{N\left(\ln\left(\frac{1}{n\lambda_T^3}\right)+\frac{5}{2}\right)} \approx e^N$$

wobei wir $n^{-\frac{1}{3}} > \lambda_T$ verwendet haben. Nimmt man an, dass jedes Teilchen innerhalb der Stoßzeit τ einen Stoß ausführt, lässt sich die Kollisionsfrequenz f_K abschätzen durch

$$f_K = \frac{N}{2}\frac{1}{\tau} = \frac{N}{2} n\langle v\rangle \pi d^2.$$

Damit erhält man

$$t_{\text{Rek}} = \frac{e^N}{f_K} = e^N \frac{2}{Nn\langle v\rangle \pi d^2}.$$

Für ein makroskopisches System $N \approx 10^{23}$ wird t_{Rek} durch den Term e^N dominiert und man kann

$$t_{\text{Rek}} \approx e^{10^{23}} s$$

abschätzen.

d) Stellen Sie sich vor, nach der Zeit t_0 werden die Teilchenimpulse aller Teilchen umgekehrt $(\underline{\mathbf{q}}, \underline{\mathbf{p}}) \to (\underline{\mathbf{q}}, -\underline{\mathbf{p}})$. Wie verläuft die nachfolgende Dynamik? Wird diese noch durch die Boltzmann Gleichung beschrieben?

Lösung:

Aufgrund der Reversibilität der mikroskopischen Gesetze verläuft die Dynamik nachdem die Impulse verkehrt wurden

$$f_1^{\text{S}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = f_1(\mathbf{r}, -\mathbf{p}, t)$$

so als würde man die Zeit rückwärts laufen lassen

$$f_1^{\text{Z}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, -t).$$

Es gilt also

$$f_1^{\text{S}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = f_1(\mathbf{r}, -\mathbf{p}, t) = f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, -t) = f_1^{\text{Z}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t).$$

Aus der Boltzmann Gleichung erhält man allerdings, dass f_1^{S} und f_1^{Z} nicht die gleiche Gleichung erfüllen. Man bekommt nämlich für f_1^{S}

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\mathbf{p}}{m}\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}\right) f_1^{\text{S}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \left(\frac{\partial f_1^{\text{S}}}{\partial t}\right)_{\text{coll}},$$

mit

$$\left(\frac{\partial f_1^{\mathrm{S}}}{\partial t}\right)_{\mathrm{coll}} = \int d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}'_2 w(\mathbf{p},\mathbf{p}_2,\mathbf{p}'_1,\mathbf{p}'_2)[f_1^{\mathrm{S}}(\mathbf{r},\mathbf{p}'_1,t)f_1^{\mathrm{S}}(\mathbf{r},\mathbf{p}'_2,t) - f_1^{\mathrm{S}}(\mathbf{r},\mathbf{p},t)f_1^{\mathrm{S}}(\mathbf{r},\mathbf{p}_2,t)],$$

wobei wir die Spiegelsymmetrie $w(\mathbf{p},\mathbf{p}_2,\mathbf{p}'_1,\mathbf{p}'_2) = w(-\mathbf{p},-\mathbf{p}_2,-\mathbf{p}'_1,-\mathbf{p}'_2)$ verwendet haben. Für f_1^{Z} erhält man allerdings

$$\left(-\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m}\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}\right) f_1^{\mathrm{Z}}(\mathbf{r},\mathbf{p},t) = \left(\frac{\partial f_1^{\mathrm{Z}}}{\partial t}\right)_{\mathrm{coll}},$$

mit

$$\left(\frac{\partial f_1^{\mathrm{Z}}}{\partial t}\right)_{\mathrm{coll}} = \int d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}'_2 w(\mathbf{p},\mathbf{p}_2,\mathbf{p}'_1,\mathbf{p}'_2)[f_1^{\mathrm{Z}}(\mathbf{r},\mathbf{p}'_1,t)f_1^{\mathrm{Z}}(\mathbf{r},\mathbf{p}'_2,t) - f_1^{\mathrm{Z}}(\mathbf{r},\mathbf{p},t)f_1^{\mathrm{Z}}(\mathbf{r},\mathbf{p}_2,t)].$$

Es fehlt also der Vorzeichenwechsel im Stoßintegral. Tatsächlich ist der Boltzmann'sche Stoßzahlansatz verantwortlich für die gebrochene Zeitumkehrsymmetrie. In diesem wird angenommen, dass die Teilchen durch den Stoß von einem unkorrelierten Zustand in einen korrelierten Zustand übergehen. Dadurch wird ein Zeitpfeil ausgezeichnet.