Universität Oldenburg
Institut für Physik

Oldenburg, den 11. Dezember 2017

Übungen zur Vorlesung *Thermodynamik und Statistik*

(WiSe 2017/18, Übungsblatt 9)

http://www.uni-oldenburg.de/condmat/teaching/statistik/

Abgabe: Montag, 18. Dezember bis 12:00 Uhr

32) Zur Methode der Lagrange-Multiplikatoren

Es seien $\{p_i\}$ die Wahrscheinlichkeiten, mit denen die Energieniveaus ε_i eines quantenmechanischen Systems besetzt werden. Zeigen Sie, dass die kanonische Verteilung, also

$$p_i = \frac{\exp(-\beta\varepsilon_i)}{\sum_j \exp(-\beta\varepsilon_j)} ,$$

genau diejenige Verteilung ist, durch welche die Entropie

$$S\big(\{p_i\}\big) = -k_\mathrm{B} \sum_i p_i \ln p_i$$

unter der Nebenbedingung eines vorgegebenen Erwartungswertes $E = \sum_i p_i \varepsilon_i$ der Energie maximiert wird.

Hinweis: Vorsicht — man hat hier nicht nur eine Nebenbedingung, sondern zwei! **(2P)**

33) Anharmonische Molekülschwingungen (Teil 2)

In Aufgabe 29) wurde für die Zustandssumme eines Vibrationsfreiheitsgrades für schwach anharmonische Molekülschwingungen der Ausdruck

$$Z \approx \exp\left(-\frac{1}{2}x + \frac{\alpha}{4}x\right) \frac{1}{1-\mathrm{e}^{-x}} \left[1 + 2\alpha x \frac{\mathrm{e}^{-x}}{(1-\mathrm{e}^{-x})^2} + \mathcal{O}(\alpha^2)\right]$$

gefunden. Dabei ist $x = \hbar\omega/(k_\mathrm{B}T)$; der dimensionslose Parameter $\alpha \ll 1$ charakterisiert die Anharmonizität.

Berechnen Sie daraus die molekulare Vibrationswärmekapazität in niedrigster nichttrivialer Ordnung von α und zeigen Sie, dass der Einfluss der Anharmonizität mit steigender Temperatur zunimmt. **(3P)**

34) Kanonische Zustandssumme für vier Quantenteilchen

Betrachten Sie $N = 4$ freie Quantenteilchen in einem Volumen $V = L^3$ mit periodischen Randbedingungen und gehen Sie aus von der bekannten Zykeldarstellung der kanonischen Zustandssumme:

$$Z_N = \frac{1}{N!\,\lambda^{3N}} \int \mathrm{d}^{3N}r \left[1 \pm \sum_{2-\text{Zyklen}} f_{ij} f_{ji} + \sum_{3-\text{Zyklen}} f_{ij} f_{jk} f_{ki} \pm \dots \right] ,$$

wobei wie üblich

$$f_{ij} = f(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = \exp\left(-\frac{\pi}{\lambda^2} (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 \right) .$$

a) Klassifizieren Sie die 4! Permutationen der Teilchen nach der Länge ihrer Zyklen.

b) Geben Sie die Zustandssumme Z_4 sowie ihren Logarithmus $\ln Z_4$ bis zu Termen der Ordnung $\mathcal{O}\big((\lambda^3/V)^3\big)$ (einschließlich) an. Dazu brauchen Sie die auftretenden Integrale *nicht* explizit zu berechnen, sondern nur ihre Skalierung mit λ^3 und V zu erschließen; die verbleibenden (dimensionslosen) Faktoren können Sie mit geeigneten Symbolen bezeichnen. **(3P)**

35) **Druck und Energiedichte idealer Quantengase**

In dieser Aufgabe wird der Druck P zur Unterscheidung vom Impuls p mit einem Großbuchstaben bezeichnet.

Für ideale Quantengase mit Einteilchen-Energien $\varepsilon(p)$ gelten die großkanonischen Beziehungen (warum?)

$$\frac{PV}{k_\mathrm{B}T} = \frac{1}{a} \int_0^\infty \ln\big[1 + az\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon(p)}\big] \, \frac{V 4\pi p^2 \,\mathrm{d}p}{h^3}$$

und

$$N = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty \frac{p^2 \,\mathrm{d}p}{z^{-1}\mathrm{e}^{\beta\varepsilon(p)} + a} .$$

Dabei hat man $a = -1$ für Bose- und $a = +1$ für Fermi-Gase; der Grenzübergang $a \to 0$ beschreibt ein Maxwell-Boltzmann-Gas aus unterscheidbaren Teilchen. Es gelte $\varepsilon(0) = 0$ und $\varepsilon(p) \to \infty$ für $p \to \infty$. Folgern Sie, dass in allen drei Statistiken der Druck des Gases durch

$$P = \frac{1}{3}\frac{N}{V} \left\langle p \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}p} \right\rangle$$

gegeben wird. Was folgt im Falle einer „Dispersionsrelation“ der Form $\varepsilon(p) = \gamma p^s$? Welche Beziehung zwischen Druck und Energiedichte findet man daher für Photonen bzw. für nichtrelativistische Teilchen? **(2P)**