

Übungen zur Vorlesung *Thermodynamik und Statistik*

(WiSe 2013/14, Übungsblatt 9)

<http://www.condmat.uni-oldenburg.de/TeachingSP/SP.html>

Abgabe: Montag, 16. Dezember bis 17:00 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

$$S(\{p_i\}) = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$$

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

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

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

Berechnen Sie daraus die molekulare Vibrationswärmekapazität in niedrigster nichttriviale 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 Zykelarstellung der kanonischen Zustandssumme:

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

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 $\mathcal{O}((\lambda^3/V)^3)$ (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?)

$$\frac{PV}{k_B T} = \frac{1}{a} \int_0^\infty \ln[1 + a z e^{-\beta \varepsilon(p)}] \frac{V 4\pi p^2 dp}{h^3}$$

und

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

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

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

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)**