

THEORETISCHE PHYSIK II (LEHRAMT, GEOPHYSIK, WAHLFACH)

David Wierichs, David Gross

Übungsblatt 12 Abgabe: 04.07.

1 Fundamentalgleichung für ein klassisches ideales Gas

Auf diesem Zettel soll die entropische Fundamentalgleichung $S(U, V, N)$ für ein klassisches ideales Gas berechnet werden. Wie in der Vorlesung besprochen, enthält diese Gleichung alle Information, um Gleichgewichtsbedingungen zwischen gekoppelten Systemen zu bestimmen. Im Laufe des Zettels werden wir über das *Gibbsche Paradoxon* stolpern: Wenn man die allgemeine klassische Formel für die Entropie auf das Gas anwendet, erhält man für einige Probleme unphysikalische Ergebnisse. Man kann sie durch eine *ad hoc*-Modifikation korrigieren, die erst in der Quantenmechanik wirklich verständlich wird. Aber dazu später mehr.

Konkret müssen wir die Funktion

$$S(U, V, N) = k \ln \left(\frac{1}{h^{3N}} V_{\text{Phasenraum}} \right) \quad (1)$$

mit

$$V_{\text{Phasenraum}} = \int_{\Omega(U, V, N)} d\vec{x} d\vec{p}$$

berechnen. Dabei ist k die Boltzmannkonstante und h das Phasenraumvolumen eines Mikrozustands. Desweiteren ist $\Omega(U, V, N)$ die Menge der Punkte im Phasenraum von N Teilchen, auf denen alle Teilchen in einem Kasten mit Volumen V enthalten sind, und die Hamiltonfunktion $H(\vec{x}, \vec{p})$ den Wert U annimmt.

- a) Die Hamiltonfunktion des idealen Gases ist $H(\vec{x}, \vec{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{\|\vec{p}_i\|^2}{2m}$, wobei $\vec{p}_i = ((p_i)_x, (p_i)_y, (p_i)_z) \in \mathbb{R}^3$ der Impulsvektor des i -ten Teilchens und $\vec{p} = ((p_1)_x, \dots, (p_N)_z) \in \mathbb{R}^{3N}$ der Vektor aller Impulse ist. Zeigen Sie, dass $H(\vec{x}, \vec{p}) = U$ genau dann gilt, wenn \vec{p} die Länge $\sqrt{2mU}$ hat. Damit ist also

$$\Omega(U, V, N) = \left\{ (\vec{x}, \vec{p}) \in \mathbb{R}^{6N} \mid 0 \leq x_i \leq V^{1/3}, \|\vec{p}\| = \sqrt{2mU} \right\}.$$

ein Produkt aus einem $3N$ -dimensionalen Kasten mit Volumen V und einer Kugel in $3N$ Dimensionen mit Radius $\sqrt{2mU}$. Erklären Sie, wie man daraus für das Phasenraumvolumen den Ausdruck

$$V_{\text{Phasenraum}} = V^N (2\pi mU)^{\frac{3N}{2}} \frac{2}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}$$

erhält.

Hinweis: Die Oberfläche der Einheitssphäre in M Dimensionen ist durch

$$\int_{S^{M-1}(1)} d\vec{p} = \frac{2\pi^{\frac{M}{2}}}{\Gamma\left(\frac{M}{2}\right)} \quad (2)$$

mit der Gammafunktion $\Gamma(x)$ gegeben.

- b) Nun nähern wir $S(U, V, N)$ durch einen besser zu verstehenden Ausdruck – insbesondere sollten wir schleunigst diese Gammafunktion eliminieren. Zeigen Sie, dass

$$S(U, V, N) \approx kN \ln \left[V \left(\frac{4\pi emU}{3Nh^2} \right)^{3/2} \right] \quad (3)$$

gilt. Sie können dabei annehmen, dass N gerade ist – in diesem Fall gilt die Formel $\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) = \left(\frac{3N}{2} - 1\right)!$. Nutzen Sie auch Stirlings Näherung $n! \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n$ von Übungsblatt 10.

Hinweis: Es ist bequem, zunächst $\exp(S(U, V, N)/k)$ zu berechnen.

- c) Wie zuvor angedeutet, liefert die Formel (3) leider manchmal falsche Vorhersagen. Zunächst sehen wir uns an, wo das Problem liegt – dann überlegen wir, wie wir damit umgehen.

Zeigen Sie, dass für $\lambda > 0$ gilt

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) > \lambda S(U, V, N).$$

Um zu sehen, warum das physikalisch inakzeptabel ist, betrachten Sie zunächst zwei identische Gasbehälter die jeweils Zustandsgrößen U, V, N haben und die durch eine Wand getrennt sind. Wie wir in der Vorlesung gesehen haben, ist die Entropie dieser beiden Systeme zusammen einfach $2S(U, V, N)$. Nimmt man die Trennwand heraus, erhält man ein Gesamtsystem mit Zustandsgrößen $2U, 2V, 2N$. Wie Sie eben gezeigt haben, ist $S(2U, 2V, 2N) > 2S(U, V, N)$. Das bedeutet, dass die Entropie sinkt, wenn man die Trennwand wieder einfügt. Der zweite Hauptsatz (sehen wir uns noch genauer an) sagt aber, dass Prozesse die die Entropie senken unmöglich sind. Sie wissen jedoch aus Ihrer Erfahrung, dass das Einführen einer Trennwand nicht nur nicht unmöglich, sondern tatsächlich ein Kinderspiel ist. Ein Widerspruch zwischen Vorhersagen der Theorie und der experimentellen Erfahrung! Dieses Problem nennt man das *Gibbs'sche Paradoxon*.

- d) Watt nun?

Eine Lösung geht so: Betrachten Sie einen Mikrozustand. Vertauscht man zwei Teilchen, erhält man einen anderen Mikrozustand, der prinzipiell vom ersten nicht zu unterscheiden ist (da alle Gasmoleküle identisch sind). Das suggeriert, dass man Mikrozustände, die sich nur durch eine Permutation der Teilchen unterscheiden, nur einmal zählen sollte. *Argumentieren Sie, dass dies bedeutet, dass man (1) durch den Ausdruck*

$$\tilde{S}(U, V, N) = k \ln \left(\frac{1}{N! h^{3N}} V_{\text{Phasenraum}} \right) \quad (4)$$

ersetzen muss.

Berechnen Sie $\tilde{S}(U, V, N)$ und zeigen Sie, dass das Problem damit verschwindet.

Hinweis: Sie müssen nicht von vorne anfangen. Nutzen Sie die Rechenregeln des Logarithmus, um den zusätzlichen Faktor herauszuziehen, separat zu behandeln, und erst am Ende wieder hinzuzufügen. Nutzen Sie erneut Stirlings Formel.

In der klassischen Mechanik ist der Korrekturfaktor $1/N!$ nicht streng ableitbar. In der Quantenmechanik kommt er als Teil der Behandlung ununterscheidbarer Teilchen aber automatisch vor! Dies zeigt einmal mehr, dass die Quantenmechanik für die statistische Physik das Leben häufig einfacher macht.