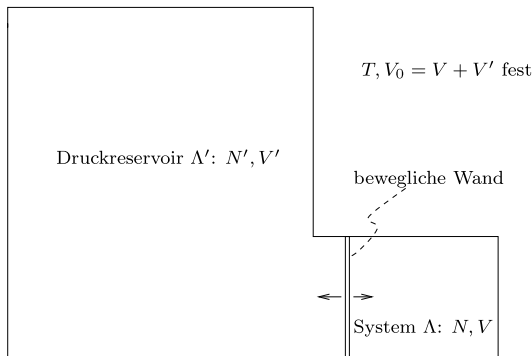


Übung 1. *Isotherm-isobare Gesamtheit*

$$F(\beta, V, N) = -\frac{1}{\beta} \log Z(\beta, V, N) \quad (1)$$

Die freie Energie $F(\beta, V, N)$ ist allgemein durch (1) gegeben, wobei $Z(\beta, V, N)$ die kanonische Zustandssumme ist. Finde die "isotherm-isobare Zustandssumme" $\tilde{Z}(\beta, p, N)$, die in analoger Weise die Gibbs'sche freie Energie $G(\beta, p, N)$ liefert:

$$G(\beta, p, N) = -kT \log \tilde{Z}(\beta, p, N) .$$



Hinweis. Kopple das System an ein Druckreservoir. System und Reservoir zusammen haben feste Volumen und Temperatur, werden also im Gleichgewicht durch die kanonische Gesamtheit beschrieben. Verfahre in analoger Weise wie bei der Herleitung der kanonischen aus der mikrokanonischen Gesamtheit.

Lösung. Wir koppeln das System Λ an ein Druckreservoir Λ' , mit dem es Volumen austauschen kann, s. Fig. Das Gleichgewicht des Gesamtsystems Λ_0 bei festen Volumen V_0 und Temperatur T ist die kanonische Gesamtheit:

$$w_0(x, x', V) = \frac{1}{Z^0(\beta)} e^{-\beta H_0(x, x')} ,$$

wobei x, x' reine Zustände der Teilsysteme bei Aufteilung $V_0 = V + V'$ des Volumens sind. Wie bei der Herleitung der kanonischen aus der mikrokanonischen Gesamtheit werde die Wechselwirkung in der Hamiltonfunktion vernachlässigt: $H_0(x, x') = H(x) + H'(x')$. Ausintegration der Freiheitsgrade des Reservoirs ergibt für das kleine System:

$$\begin{aligned} \tilde{w}(x, V) &= \frac{1}{Z^0(\beta)} \int_{\Gamma(\Lambda_0 \setminus \Lambda)} dx' e^{-\beta H_0(x, x')} \\ &= \frac{Z'(\beta, V_0 - V, N')}{Z^0(\beta)} e^{-\beta H(x)} \\ &= \frac{1}{Z^0(\beta)} e^{-\beta [F'(\beta, V_0 - V, N') + H(x)]} , \end{aligned} \quad (L.1)$$

wo $F' = -kT \log Z'$ benutzt wurde. Entwicklung von $F'(\beta, V_0 - V, N')$ um V_0 (da $V \ll V_0$) liefert

$$F'(V_0 - V) = F'(V_0) - \frac{\partial F'}{\partial V_0} \cdot V + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F'}{\partial V_0^2} \cdot V^2 + \dots \quad (L.2)$$

Im Limes eines grossen Reservoirs ist $V', N' \rightarrow \infty$ (bei festen V'/N' und V), während die intensive Grösse β fest bleibt. Dann sind die Koeffizienten von der Ordnung $F'(V_0) = O(N)$, $-p = \partial F'/\partial V_0 = O(1)$, $\partial^2 F'/\partial V_0^2 = O(1/N)$. Somit behalten wir in (L.1) nur die ersten beiden Terme aus (L.2):

$$\tilde{w}(x, V) = \frac{Z'(\beta, V_0, N')}{Z^0(\beta)} e^{-\beta [pV + H(x)]} \equiv \frac{1}{\tilde{Z}(\beta, p, N)} e^{-\beta [pV + H(x)]} .$$

Da $\tilde{w} dx dV$ ein Wahrscheinlichkeitsmass ist, beträgt die Normierung (Zustandssumme)

$$\tilde{Z}(\beta, p, N) = \int dV \int dx e^{-\beta [pV + H(x)]} = \int dV e^{-\beta pV} Z(\beta, V, N) .$$

Mit $\log \tilde{w}(x, V) = -\beta[pV + H(x)] - \log \tilde{Z}(\beta, p, N)$ ist die Entropie S dieser Gesamtheit

$$\frac{S}{k\beta} = -\frac{1}{\beta} \int \tilde{w}(x, V) \log \tilde{w}(x, V) dx dV = p \langle V \rangle_{\sim} + \langle H \rangle_{\sim} + \frac{1}{\beta} \log \tilde{Z}(\beta, p, N).$$

Aus dem Vergleich mit der Gibbs'schen freien Energie $G = U + pV - TS$ folgt

$$G = -\frac{1}{\beta} \log \tilde{Z}(\beta, p, N).$$

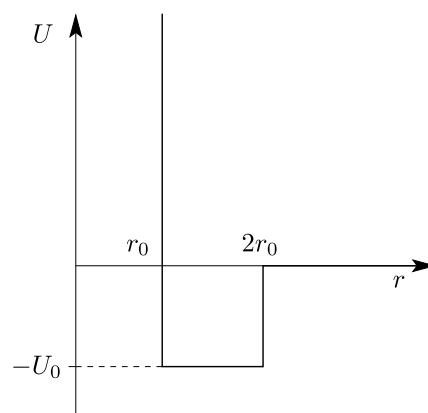
Übung 2. Takahashi-Gas

Betrachte ein Gas von N Teilchen in einer Dimension mit Hamilton-Funktion $H_N = T_N + U_N$:

$$T_N = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m},$$

$$U_N = \sum_{1 \leq i < j \leq N} U(|x_i - x_j|),$$

$$U(r) = \begin{cases} \infty & r < r_0 \\ -U_0 & r_0 < r < 2r_0 \\ 0 & r > 2r_0 \end{cases},$$



mit U_0 positiv und r_0 der "Radius" der Gasteilchen.

Berechne die isotherm-isobare Zustandssumme, vgl. Exercise 1. Bestimme das mittlere Volumen pro Teilchen und diskutiere die Grenzfälle $\beta p r_0 \rightarrow 0, \infty$ bzw. $\beta U_0 \rightarrow 0, \infty$, wobei p den Druck bezeichnet.

Hinweis. In der isothermen (kanonischen) Zustandssumme ist über den Konfigurationsraum $0 \leq x_1 \leq \dots \leq x_N \leq L$ zu integrieren. Man substituiere die Orte x_i durch die Abstände zwischen den Teilchen und zu den Wänden

$$y_i = x_{i+1} - x_i, \quad (i = 1, \dots, N-1),$$

$$y_0 = x_1, \quad y_N = L - x_N.$$

Die Nebenbedingung $\sum_{i=0}^N y_i = L$ entfällt beim Übergang zur isotherm-isobaren Gesamtheit.

Lösung. Aus Exercise 1 finden wir für die isotherm-isobare Zustandssumme

$$\tilde{Z}(\beta, p, N) = \frac{1}{N!} \int dL \prod_{i=1}^N \int dp_i \int_0^L dx_i \exp\left[-\beta\left(pL + \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} U(|x_i - x_j|)\right)\right]$$

$$= \lambda^N \int dL \int_{0 \leq x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_N \leq L} dx_i \exp\left[-\beta\left(pL + \sum_{i=1}^{N-1} U(x_{i+1} - x_i)\right)\right],$$

wobei die Konstante $\lambda = \sqrt{2\pi mkT}$ für die Berechnung von Mittelwerten weggelassen werden kann. Bei der Substitution von x_1, \dots, x_n, L durch

$$y_0 = x_1, \quad y_i = x_{i+1} - x_i, \quad (i = 1, \dots, N-1), \quad y_N = L - x_N$$

ist die Determinante gleich 1 und die Zustandssumme vereinfacht sich zu

$$\tilde{Z} = \int_0^\infty dy_0 dy_1 \cdots dy_N \prod_{i=1}^{N-1} e^{-\beta[U(y_i)+py_i]} e^{-\beta py_0} e^{-\beta py_N} = \left(\frac{1}{\beta p}\right)^2 \left(\int dy e^{-\beta[U(y)+py]}\right)^{N-1}.$$

Das mittlere Volumen pro Teilchen ist nun gegeben durch

$$v = \frac{\partial \mu}{\partial p} \quad \text{mit} \quad \mu = -\frac{1}{\beta N} \log \tilde{Z}.$$

Für grosse N findet man

$$\begin{aligned} v &\simeq -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial p} \log \int_0^\infty dy e^{-\beta[U(y)+py]} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial p} \log \left(\int_{r_0}^{2r_0} dy e^{\beta[U_0-py]} + \int_{2r_0}^\infty dy e^{-\beta py} \right) \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial p} \log \left(e^{\beta U_0} \frac{1}{\beta p} (e^{-\beta pr_0} - e^{-2\beta pr_0}) + \frac{1}{\beta p} e^{-2\beta pr_0} \right), \end{aligned}$$

was sich in den Grenzfällen $\beta pr_0 \rightarrow 0, \infty$ bzw. $\beta U_0 \rightarrow 0, \infty$ noch weiter vereinfachen lässt. Unter Verwendung von $-(\partial/\partial p) \log(\beta p)^{-1} = 1/p$ ist

$$\begin{aligned} \beta pr_0 \rightarrow 0 : v &\rightarrow \frac{1}{\beta p}, && \text{(ideales Gas)} \\ \beta pr_0 \rightarrow \infty : v &\rightarrow r_0, && \text{(dichte Packung)} \\ \beta U_0 \rightarrow 0 : v &\rightarrow \frac{1}{\beta p} + r_0, && \text{(ideales Gas bis auf Eigenvolumen)} \\ \beta U_0 \rightarrow \infty : v &\rightarrow \frac{1}{\beta p} - \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial p} \log(e^{-\beta pr_0} - e^{-2\beta pr_0}). \end{aligned}$$

Dabei kann der zweite Grenzwert $\beta pr_0 \rightarrow \infty$ wie folgt gefunden werden. Zuerst bemerken wir, dass die Ausdrücke $e^{-2\beta pr_0}$ doppelt so schnell gegen Null gehen, wie der Ausdruck in $e^{-\beta pr_0}$ und vernachlässigen sie deshalb. Dann schreiben wir den Ausdruck folgendermassen um

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial p} \log \left(e^{\beta U_0} \frac{1}{\beta p} e^{-\beta pr_0} \right) &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial p} \log \left(r_0 e^{\beta U_0} \frac{1}{r_0 \beta p} e^{-\beta pr_0} \right) \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial p} \left[\log(r_0 e^{\beta U_0}) + \log\left(\frac{1}{r_0 \beta p}\right) + \log(e^{-\beta pr_0}) \right] \\ &\rightarrow -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial p} (-\beta pr_0) \end{aligned}$$

Übung 3. *Klassische statistische Mechanik und Bohr-van Leeuwen Theorem*

Betrachte ein System von N nicht wechselwirkenden, ununterscheidbaren Teilchen mit der Ladung e , welche sich im (Kasten-)Potential $U(\mathbf{q})$ der Form

$$U(\vec{q}) = \begin{cases} 0, & \vec{q} \in V, \\ \infty & \text{sonst,} \end{cases} \quad (2)$$

befinden. Die zugehörige Hamiltonfunktion ist gegeben durch

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^N \left[\frac{\vec{p}_j^2}{2m} + U(\vec{q}_j) \right]. \quad (3)$$

- a) Finde die kanonische Zustandssumme $Z(T, V, N)$ des Systems und berechne daraus die thermodynamischen Grössen F , U , c_V , p und μ .

Lösung. *Hinweis.* Wie im Skript (Formel 5.27) definiert, ist die kanonische Zustandssumme durch

$$Z(T, V, N) = \int_{\Gamma} dx \exp^{-\beta \mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p})}$$

gegeben. Dabei sind zwei Fälle zu unterscheiden.

- (a) Teilchen werden als unterscheidbar angenommen. Wie im Skript hergeleitet wird, ist in diesem Fall die aus der mikrokanonischen Zustandssumme definierte Entropie vor der Korrektur durch Gibbs (Formel 5.20) nicht extensiv. Bei der kanonischen Zustandssumme Z ist das gleich für die freie Energie. Hier würde man Formel 5.27 anwenden, wobei der Integrationsbereich der gesamte N -Teilchen-Phasenraum ist.
- (b) Teilchen werden als ununterscheidbar angenommen. Nochmals zum Vergleich zuerst im mikrokanonischen Ensemble: Hier muss nun der Faktor $N!$ eingeführt werden und die Entropie wird dadurch extensiv. Für die kanonische Gesamtheit Z gilt weiterhin Formel 5.27, der Integrationsbereich muss nun allerdings auf den Phasenraum von ununterscheidbaren Teilchen beschränkt werden. Dieser ist um den Faktor $N!$ kleiner (da immer $N!$ Teile des Phasenraums miteinander identifiziert werden müssen.)

Da wir ununterscheidbare Teilchen betrachten, gilt der zweite Fall.

Weiter ist zu bemerken, dass im Skript wird implizit angenommen wurde, dass dx Einheitenlos ist. Falls wir über $dqdp$ integrieren, müssen wir zusätzlich durch den Faktor h^{3N} dividieren. Der Wert des Faktors ist aber irrelevant, da er nur eine multiplikative Konstante zu Z und somit eine additive Konstante zu F beiträgt.

Für die kanonische Zustandssumme des idealen Gases findet man also

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d^{3N} q \int_{\mathbb{R}^{3N}} d^{3N} p \exp^{-\beta \mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p})} \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} \prod_{j=1}^N \underbrace{\int_{\mathbb{R}^3} d^3 q_j \exp^{-\beta U(\vec{q}_j)}}_{=V} \int_{\mathbb{R}^3} d^3 p_j \exp^{-\beta \vec{p}_j^2 / 2m} \\ &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \prod_{k=1}^{3N} \int_{\mathbb{R}} dp_k \exp^{-\beta p_k^2 / 2m} \\ &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} \\ &= \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)^N, \end{aligned} \tag{L.3}$$

wobei $\lambda_T = h / \sqrt{2\pi m k_B T}$ die thermische Wellenlänge bezeichnet. Im kanonischen Ensemble ist der Zusammenhang zwischen der mikroskopischen Beschreibung der statistischen Physik und der makroskopischen Betrachtung der Thermodynamik gegeben durch die Beziehung

$$\underbrace{F(T, V, N)}_{\text{TdW}} = -k_B T \log \underbrace{Z(T, V, N)}_{\text{Mikroskopie}}. \tag{L.4}$$

Unter Benutzung der Stirling-Formel $\log N! \approx N \log N - N$ im Limes $N \rightarrow \infty$ findet man für F den Ausdruck

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= -k_B T \left(-\log N! + N \log \frac{V}{\lambda_T^3} \right) \\ &\approx -k_B T \left(-N \log N + N + N \log \frac{V}{\lambda_T^3} \right) \\ &= -N k_B T \left(\log \frac{V}{N \lambda_T^3} + 1 \right). \end{aligned} \tag{L.5}$$

Mit der freien Energie sind auch die restlichen thermodynamischen Grössen bekannt,

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -\frac{F}{T} + \frac{3}{2}k_B N = k_B N \left(\log \frac{V}{N\lambda_T^3} + \frac{5}{2}\right), \quad (\text{L.6})$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{k_B T N}{V}, \quad (\text{L.7})$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \frac{F}{N} + k_B T = -k_B T \log \frac{V}{N\lambda_T^3}, \quad (\text{L.8})$$

$$U = F + TS = \frac{3}{2}Nk_B T, \quad (\text{L.9})$$

$$c_V = \frac{3}{2}k_B. \quad (\text{L.10})$$

b) Nehme an, dass zusätzlich ein zeitunabhängiges Magnetfeld $\vec{B} = \nabla \wedge \vec{A}$ wirkt.

i) Berechne wiederum die Zustandssumme $Z(T, V, N, \vec{A})$ des Systems.

Hinweis: Beachte, dass sich der kanonische und der kinetische Impuls bei geladenen Teilchen unterscheiden durch den Term $-e\vec{A}/c$ (“minimal coupling”).

ii) Wie hängt die freie Energie vom angelegten Magnetfeld \vec{B} bzw. vom Vektorpotential \vec{A} ab? Was kann man daraus für den Magnetismus in der klassischen Mechanik schliessen? *Das Resultat ist unter dem Namen ‘Bohr-van Leeuwen Theorem’ bekannt.*

Hinweis: Die Magnetisierung ist gegeben durch

$$\vec{M} = \langle -\partial_B \mathcal{H} \rangle = k_B T \partial_B \log Z \quad (4)$$

Lösung. Für geladene Teilchen im Magnetfeld erhält man

$$\begin{aligned} Z(T, V, N; \vec{A}) &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d^{3N} q \int_{\mathbb{R}^{3N}} d^{3N} p \exp^{-\frac{\beta}{2m} \sum_{j=1}^N [\vec{p}_j - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{q}_j)]^2} e^{-\beta U(\vec{q})} \\ &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d^{3N} q \exp^{-\beta U(\vec{q})} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d^{3N} p \exp^{-\frac{\beta}{2m} \sum_{j=1}^N [\vec{p}_j - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{q}_j)]^2}. \end{aligned}$$

Für fixe \mathbf{q}_i 's kann man im inneren Integral die Substitution $\tilde{\vec{p}}_j = \vec{p}_j - e\vec{A}(\vec{q}_j)/c$ durchführen. Aufgrund der Translationsinvarianz im Impulsraum erhält man

$$\begin{aligned} Z(T, V, N; \vec{A}) &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d^{3N} q e^{-\beta U(\vec{q})} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d^{3N} \tilde{p} \exp^{-\frac{\beta}{2m} \sum_{j=1}^N \tilde{p}_j^2} \\ &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d^{3N} q e^{-\beta U(\vec{q})} \prod_{k=1}^{3N} \int_{\mathbb{R}} d\tilde{p}_k e^{-\frac{\beta}{2m} \tilde{p}_k^2} \\ &= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3N/2} \\ &= \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3}\right)^N \\ &= Z(T, V, N; \vec{A} = 0). \end{aligned} \quad (\text{L.11})$$

Offensichtlich ist die Zustandssumme unabhängig vom angelegten Magnetfeld und stimmt mit derjenigen des idealen Gases (L.3) überein. Somit folgt für die Magnetisierung

$$\vec{M} = k_B T \frac{\partial}{\partial \vec{B}} \log Z = 0. \quad (\text{L.12})$$

In der klassischen Mechanik liefert die Bewegung geladener Teilchen keinen Beitrag zur Magnetisierung des Systems. Besitzen die Teilchen keinen intrinsischen Spin, so verschwindet die Magnetisierung für alle \vec{B} (siehe dazu z.B. Kapitel 4.3. aus *Surprises in Theoretical Physics*, R. Peierls, Princeton (1979)).