Freie Universität Berlin
Fachbereich Physik

WS 2005/2006
16.11.2005

Statistische Physik - Theorie der Wärme
(PD Dr. M. Falcke)

Übungsblatt 5: Van-der-Waals Gas / Kanonisches Ensemble

Lösungen

Aufgabe 1

Aus der kanonischen Zustandssumme erhält man zunächst die freie Energie gemäss $F = -kT \ln Z$. Das totale Differential der freien Energie lautet: $dF = -SdT - pdV + \mu dN$, sodass sich die thermische Zustandsgleichung aus $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$ ergbit. Die kalorische Zustandsgleichung erhält man über die Beziehung $E = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}$.

(a) thermische Zustandsgleichung:

$$\begin{aligned} p &= -\frac{\partial F}{\partial V} = kT\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial V} \\ &= kT\frac{\lambda^{3N}N!}{(V-V_0)^N}e^{-\frac{N^2a}{VkT}}\left(\frac{N(V-V_0)^{N-1}}{\lambda^{3N}N!}e^{\frac{N^2a}{VkT}} - \frac{N^2a}{kTV^2}\frac{(V-V_0)^N}{\lambda^{3N}N!}e^{\frac{N^2a}{VkT}}\right) \\ &= \frac{NkT}{V-V_0} - \frac{N^2a}{V^2}, \end{aligned}$$

was sich auch in der Form: $(p + \frac{N^2a}{V^2})(V - V_0) = NkT$ schreiben lässt. Das effektive Volumen ist also gegenüber dem des idealen Gases um V_0 verringert, während es aufgrund der gegenseitigen Anziehung der Moleküle zu einem zusätzlichen Druckterm $\frac{N^2a}{V^2}$ kommt.

(b) Kalorische Zustandsgleichung: Wir berechnen zunächst die freie Energie und benutzen die Stirlingsche Näherung $N! \approx N^N e^{-N}$, d.h. wir vernachlässigen Terme der Ordnung $\mathcal{O}(\log N)$

$$\begin{aligned} F &= -kT\ln Z = -kT\ln\left(\frac{(V-V_0)^N}{\lambda^{3N}N^Ne^{-N}}\right) - \frac{N^2a}{V} \\ &= -kTN\ln\left(\frac{(V-V_0)e}{\lambda^3N}\right) - \frac{N^2a}{V}. \end{aligned}$$

Daraus folgt für die Entropie

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial F}{\partial T} = kN\ln\left(\frac{(V-V_0)e}{\lambda^3N}\right) + kTN\frac{\lambda^3N}{e(V-V_0)}\left(\frac{-3e(V-V_0)}{N\lambda^4}\right)\left(\frac{-\lambda}{2T}\right) \\ &= kN\left(\ln\left(\frac{(V-V_0)e}{\lambda^3N}\right) + \frac{3}{2}\right). \end{aligned}$$

Hier haben wir in der ersten Zeile $\frac{d\lambda}{dT} = -\frac{\lambda}{2T}$ benutzt, wobei $\lambda(T) = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$ die thermische Wellenlänge ist. Somit ergibt sich für die Energie schließlich

$$E = F + TS = \frac{3}{2}kTN - \frac{N^2a}{V}.$$

Sie ist also um den Term $\frac{N^2 a}{V}$ gegenüber der des idealen Gases verringert. Alternativ läßt sich auch ausnutzen, dass

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \tag{1}$$

gilt,woraus umgehend

$$E = k_B T^2 \left[\frac{\lambda^{3N} N^N e^{-N}}{(V - V_0)^N} \cdot \frac{(V - V_0)^N}{N^N e^{-N}} (-3N) \lambda^{-3N-1} \frac{d\lambda}{dT} - \frac{N a^2}{V k_B T^2} \right] = \frac{3}{2} kTN - \frac{N^2 a}{V} \tag{2}$$

folgt.

(c) Die spezifische Wärme erhält man über die Beziehung

$$C_V = T \frac{\partial S}{\partial T} = TkN \left(\frac{-3\lambda^3}{\lambda^4} \right) \left(\frac{-\lambda}{2T} \right) = \frac{3}{2} kN.$$

Sie ist also dieselbe wie die des idealen Gases.

Aufgabe 2

Die optische Falle läßt sich idealisiert als eine Feder vorstellen, die sich bis auf verschwindende Länge zusammendrücken läßt. Damit entspricht die Fragestellung der Bewegung eine Masse m an einer Feder unter der zusätzlichen Wirkung der Schwerkraft. Wir wählen das Koordinatensystem derart, dass die z-Achse nach unten zeigt und die Ruhelage der Feder $z = 0$ entspricht, siehe Abbildung 1. Damit lautet die Schwerkraft $\mathbf{F}_G = mg\mathbf{e}_z$ und die Rückstellkraft der Feder $\mathbf{F}_R = -az\mathbf{e}_z$.

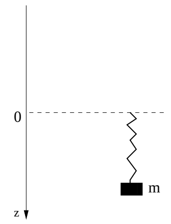

Abbildung 1: Masse an einer Feder.

a. Klassisch ergibt sich die mittlere Auslenkung der Feder aus dem Gleichgewicht der Kräfte, also $mg = az$, woraus

$$\bar{z}_{kl} = \frac{mg}{a} \tag{3}$$

folgt. Im Sinne der statistischen Mechanik müssen wir den Ausdruck

$$\bar{z}_{stat} = \langle z \rangle = \frac{1}{Z} \int_0^\infty z \exp\{-\beta H(z)\} \, dz \tag{4}$$

auswerten, wobei Z die Zustandssumme und $H(z)$ die Energie der Feder bei der Auslenkung z bezeichnet. Die Energie folgt aus den zu den beiden Kräften gehörenden Potentialen als

$$H(z) = -mgz + \frac{a}{2} z^2 = \frac{a}{2} z^2 - mgz + \left(\frac{mg}{\sqrt{2a}} \right)^2 - \left(\frac{mg}{\sqrt{2a}} \right)^2 = \frac{a}{2} \left(z - \frac{mg}{a} \right)^2 - \frac{m^2 g^2}{2a}. \tag{5}$$

Somit erhalten wir für die Zustandssumme

$$\begin{aligned} Z &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{ \frac{-\beta a}{2} \left(z - \frac{mg}{a} \right)^2 + \frac{\beta m^2 g^2}{2a} \right\} dz = \sqrt{\frac{2}{a}} \exp\left\{ \frac{\beta m^2 g^2}{2a} \right\} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\{-\beta y^2\} \, dy \\ &= \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{a}} \exp\left\{ \frac{m^2 g^2}{2a k_B T} \right\} \end{aligned} \tag{6}$$

wobei wir $y := \sqrt{a/2}(z - mg/a)$ gesetzt haben. Mit der gleichen Substitution gilt

$$\begin{aligned}\int\limits_{-\infty}^{\infty} z \exp\left\{\frac{-\beta a}{2}\left(z - \frac{mg}{a}\right)^2 + \frac{\beta m^2 g^2}{2a}\right\} dz = \frac{2}{a} \exp\left\{\frac{\beta m^2 g^2}{2a}\right\} \underbrace{\int\limits_{-\infty}^{\infty} y \exp\left\{-\beta y^2\right\} dy}_{=0} \\ + \underbrace{\frac{mg}{a}\sqrt{\frac{2}{a}} \exp\left\{\frac{\beta m^2 g^2}{2a}\right\} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\beta y^2\right\} dy}_{=Z},\end{aligned} \tag{7}$$

so daß der Mittelwert im statistischen Sinne dem klassischen entspricht, denn

$$\bar{z}_{stat} = \frac{mg}{a}\,. \tag{8}$$

b. In Analogie zum ersten Moment finden wir ausgehend von

$$\begin{aligned}&\int\limits_{-\infty}^{\infty} z^2 \exp\left\{\frac{-\beta a}{2}\left(z - \frac{mg}{a}\right)^2 + \frac{\beta m^2 g^2}{2a}\right\} \\ &= \left(\frac{2}{a}\right)^{3/2} \exp\left\{\frac{\beta m^2 g^2}{2a}\right\} \int\limits_{-\infty}^{\infty} y^2 \exp\left\{-\beta y^2\right\} dy + \frac{2mg}{a^2} \exp\left\{\frac{\beta m^2 g^2}{2a}\right\} \int\limits_{-\infty}^{\infty} y \exp\left\{-\beta y^2\right\} dy \\ &+ \left(\frac{mg}{a}\right)^2 \sqrt{\frac{2}{a}} \exp\left\{\frac{\beta m^2 g^2}{2a}\right\} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\beta y^2\right\} dy \\ &= \sqrt{2\pi}\left(\frac{k_B T}{a}\right)^{3/2} \exp\left\{\frac{\beta m^2 g^2}{2a}\right\} + \left(\frac{mg}{a}\right)^2 \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{a}} \exp\left\{\frac{\beta m^2 g^2}{2a}\right\}\end{aligned} \tag{9}$$

für das zweite Moment:

$$\langle z^2 \rangle = \frac{1}{Z} \int\limits_{0}^{\infty} z^2 \exp\left\{-\beta H(z)\right\} dz = \frac{k_B T}{a} + \left(\frac{mg}{a}\right)^2 . \tag{10}$$

Damit gilt für die Fluktuationen

$$\sigma_z = \sqrt{\langle z^2 \rangle - \langle z \rangle^2} = \sqrt{\frac{k_B T}{a} + \left(\frac{mg}{a}\right)^2 - \left(\frac{mg}{a}\right)^2} = \sqrt{\frac{k_B T}{a}}\,. \tag{11}$$

c. Aus $\langle z \rangle = \sigma_z$ folgt unmittelbar

$$a_{min} = \frac{m^2 g^2}{k_B T} = \frac{145.56^2\, 10^{-54}\, \mathrm{kg}^2 \cdot 9.81^2\, \mathrm{m}^2 K}{1.380 \cdot 10^{-23}\, \mathrm{J} \cdot 20\, \mathrm{Ks}^4} = 7.388\, 10^{-27} \frac{\mathrm{N}}{\mathrm{m}}\,, \tag{12}$$

da ^{87}Rb aus 37 Protonen und 50 Neutronen besteht und somit

$$m = 37 \cdot 1.672\, 10^{-27}\, \mathrm{kg} + 50 \cdot 1.674\, 10^{-27}\, \mathrm{kg} = 145.56\, 10^{-27}\, \mathrm{kg}\,. \tag{13}$$

Aufgabe 3

a. Befinden sich in einem Volumen V insgesamt N elektrische Dipole mit Dipolmomenten $\boldsymbol{\mu}_i, i = 1, \ldots, N$, so ist die Polarisation $\mathbf{P}$ allgemein als folgender Mittelwert definiert:

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \sum_i \langle \boldsymbol{\mu}_i \rangle\,. \tag{14}$$

In einem polaren Gas ohne externes Feld verschwindet die Polarisation, da im Mittel das permanente Dipolmoment in jede Richtung gleichwahrscheinlich zeigt. Wird ein externes Feld angelegt, so richten sich die Dipolmomente in Richtung des Feldes aus, jedoch ständig gestört durch die thermische Bewegung. Im Sinne der klassischen Statistik ist es daher notwendig, zunächst die mittlere Polarisation pro Teilchen zu berechnen, um Gleichung (14) auszuwerten.

Bezeichne ϑ den Winkel zwischen dem elektrischen Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}$ und dem externen elektrischen Feld $\mathbf{E}$, dann entspricht

$$u = -\mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\mu} = -E\mu \cos \vartheta \tag{15}$$

der potentiellen Energie. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit legen wir das elektrische Feld in Richtung der positiven z Achse. Damit ist die Wahrscheinlichkeit, den Winkel ϑ in einem infinitesimalen Raumwinkel $d\omega$ um ϑ zu finden, durch

$$p(\vartheta)d\omega = C \exp\left\{-\beta u\right\} d\omega = C \exp\left\{\beta E\mu \cos \vartheta\right\} \sin \vartheta d\vartheta d\phi \tag{16}$$

gegeben. Hierbei bezeichnet C die Normierungskonstante

$$C^{-1} = \int_0^\pi d\vartheta \int_0^{2\pi} d\phi \exp\left\{\beta E\mu \cos \vartheta\right\} \sin \vartheta \,. \tag{17}$$

Um die mittlere Polarisation zu berechnen, müssen wir den Mittelwert für jede Komponente (μ_x, μ_y, μ_z) auswerten. Dazu wechseln wir zu Kugelkoordinaten, in denen

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mu \sin \vartheta \cos \phi \\ \mu \sin \vartheta \sin \phi \\ \mu \cos \vartheta \end{pmatrix} \tag{18}$$

gilt. Aufgrund der ϕ Integration bei der Mittelwertbildung verschwinden $\langle \mu_x \rangle$ und $\langle \mu_y \rangle$, so daß nur die Polarisation in Richtung des externen Feldes von Null verschieden ist. Wir erhalten

$$\langle \mu \cos \vartheta \rangle = C \int_0^\pi d\vartheta \int_0^{2\pi} d\phi \, \mu \cos \vartheta \exp\left\{\beta E\mu \cos \vartheta\right\} \sin \vartheta \,. \tag{19}$$

Da sich die ϕ Integration herauskürzt, benötigen wir nur die Integrale

$$\int_0^\pi d\vartheta \exp\left\{\beta E\mu \cos \vartheta\right\} \sin \vartheta = \int_{-1}^1 dy \exp\left\{\beta E\mu y\right\} = \frac{1}{\beta E\mu} \left[e^{\beta E\mu} - e^{-\beta E\mu}\right] = \frac{2 \sinh\left(\beta E\mu\right)}{\beta E\mu} \tag{20}$$

und

$$\int_0^\pi d\vartheta \cos \vartheta \exp\left\{\beta E\mu \cos \vartheta\right\} \sin \vartheta = \int_{-1}^1 y \exp\left\{\beta E\mu y\right\} dy = \frac{d}{d\beta E\mu} \int_{-1}^1 \exp\left\{\beta E\mu y\right\} dy \,. \tag{21}$$

Somit erhalten wir

$$\langle \cos \vartheta \rangle = \left[\frac{d}{da} \ln\left(\frac{\sinh a}{a}\right)\right]_{a=\beta E\mu} = \coth\left(\beta E\mu\right) - \frac{1}{\beta E\mu} =: L\left(\beta E\mu\right) \,. \tag{22}$$

und abschließend für den Betrag der Polarisation

$$P = \frac{N}{V} \mu \langle \cos \vartheta \rangle = \frac{N}{V} \mu L \left(\frac{E\mu}{k_B T}\right) \,. \tag{23}$$

b. Bei der Untersuchung von Dielektrika führt man die dielektrische Verschiebung $\mathbf{D}$ gemäß $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$ ein, wobei ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums bezeichnet. In einem homogenen und isotropen Medium steht die Polarisation stets in Richtung des externen Feldes. Für kleine Felder E kann daher

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E} \tag{24}$$

angesetzt werden. Hierbei ist χ die Suszeptibilität, also die Konstante in der linearen Antwort. Damit erhalten wir aus der dielektrischen Verschiebung

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \epsilon_0 \chi \mathbf{E} = (1 + \chi)\, \epsilon_0 \mathbf{E} =: \epsilon_r \epsilon_0 \mathbf{E}\,. \tag{25}$$

Für $\mu E \ll k_B T$ läßt sich L um 0 entwickeln, wofür allgemein gilt:

$$L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \mathcal{O}(a^5),\,. \tag{26}$$

Berücksichtigen wir nur den linearen Term, so ist $\mathbf{P}$ linear in $\mathbf{E}$, und Gleichung (25) liefert:

$$\epsilon_r = 1 + \frac{1}{\epsilon_0} \frac{N}{V} \frac{\mu^2}{3 k_B T}\,. \tag{27}$$