Statistische Physik - Theorie der Wärme

(PD Dr. M. Falcke)

Übungsblatt 3: Zentraler Grenzwertsatz, Mikrokanonisches Ensemble, Entropie

Aufgabe 1 (3 Punkte)

Eine Größe X sei die Summe von N unabhängigen Größen x_i, die alle die gleiche Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho(x_i)$ und die gleiche charakteristische Funktion $G(k)$ besitzen.

a. Zeigen Sie, daß die charakteristische Funktion $\tilde{G}(k)$ von $\rho(X)$ durch $\tilde{G}(k) = [G(k)]^N$ gegeben ist.

b. Berechnen Sie $\tilde{G}(k)$, $\langle X \rangle$ und $\langle X^2 \rangle$, wenn $\rho(x_i)$ eine Gaussverteilung mit Mittelwert μ und Varianz σ^2 ist.

c. Für die Verbundwahrscheinlichkeit $\rho(x_1, \ldots, x_n)$ der n Größen x_i gelte

$$\rho(x_1, \ldots, x_n) \sim \exp\left\{-(x-\mu)^T A^{-1}(x-\mu)/2\right\} ,$$

wobei A die Kovarianzmatrix ist, d.h. $a_{ij} = \langle (x_i - \mu_i)(x_j - \mu_j) \rangle$. Weiterhin seien die x_i paarweise unkorreliert. Zeigen Sie, daß die x_i statistisch unabhängig sind. Wie sind sie verteilt?

Aufgabe 2 (4 Punkte)

Ein Massenpunkt der Masse m bewege sich frei zwischen $0 \leq x \leq l$ und wird an Wänden bei $x = 0$ und $x = l$ elastisch reflektiert.

a. Illustrieren Sie die Trajektorie des Massenpunktes im Phasenraum.

b. Wie groß ist das Phasenraumvolumen $\Sigma(E)$, d.h. das Phasenraumvolumen für Energien kleiner gleich E?

c. Zeigen Sie, daß $\Sigma(E)$ konstant bleibt, wenn die Wand bei $x = l$ adiabatisch (d.h. $|v_{Teilchen}| \gg |v_{Wand}|$) nach rechts bewegt wird, wobei für die Masse M der Wand $M \gg m$ gelte.

d. Betrachten Sie das gleiche Problem nun quantenmechanisch, d.h. ein Teilchen in einem Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden bei $x = 0$ und $x = l$. Wie groß ist die gesamte Anzahl der Energiezustände mit Energien kleiner gleich E? Setzen Sie diese Zahl in Relation zu $\Sigma(E)$?

Aufgabe 3 (3 Punkte)

Sei $\rho(x), x \in \mathbb{R}$ eine Wahrscheinlichkeitsdichte, dann wird die Entropie S allgemein über

$$S = -k_B \int \rho(x) \ln \rho(x) dx = -k_B \langle \ln \rho(x) \rangle ,$$

definiert.

a. Zeigen Sie, daß für das mikrokanonische Ensemble die vorstehende Definition mit der aus der Vorlesung übereinstimmt.

b. Berechnen Sie die zu einer Gauß-Verteilung $\rho(x) \sim \exp(-\alpha x^2), \alpha > 0$ gehörende Entropie. Diskutieren Sie insbesondere ihre Abhängigkeit vom mittleren Schwankungsquadrat $\langle (\Delta x)^2 \rangle$!

Abgabetermin: Mittwoch, 8.11.2006 vor Beginn der Vorlesung.

Lösungen

Aufgabe 1

a. Sei $X = \sum_{i=1}^n x_i$, so gilt zunächst

$$\rho(X) = \langle\delta(X - \sum_{i=1}^n x_i)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x_1, \dots, x_n)\delta(X - \sum_{i=1}^n x_i)\ dx_1 \cdot \ldots \cdot dx_n \tag{1}$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x_1, \dots, x_{n-1}, X - \sum_{i=1}^{n-1} x_i)\ dx_1 \cdot \ldots \cdot dx_{n-1}. \tag{2}$$

Damit erhalten wir

$$\begin{aligned}
\tilde{G}(k) &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikX}\rho(X)dX \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikX}\left(\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x_1, \dots, x_{n-1}, X - \sum_{i=1}^{n-1} x_i)dx_1 \cdot \ldots \cdot dx_{n-1}\right) dX \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} e^{ik\sum_{i=1}^n x_i}\rho(x_1, \dots, x_{n-1}, x_n)\ dx_1 \cdot \ldots \cdot dx_{n-1}dx_n \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik\sum_{i=1}^n x_i}\rho(x_1) \cdot \ldots \cdot \rho(x_n)\ dx_1 \cdot \ldots \cdot dx_n \\
&= \prod_i \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx_i}\rho(x_i)dx_i\right] = \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx}\rho(x)dx\right]^N \\
&= [G(k)]^N
\end{aligned} \tag{3}$$

wo wir beim Übergang von Zeile 2 zu Zeile 3 $x_n := X - \sum_{i=1}^{n-1} x_i$ gesetzt haben, um in der folgenden Zeile die Unabhängigkeit der x_i zu benutzen.

b. Nach Blatt 2, Aufgabe 3 lautet die charakteristische Funktion für eine Gauss-Verteilung

$$G(k) = e^{ik\mu}e^{-k^2\sigma^2/2}\,. \tag{4}$$

Daher gilt

$$\tilde{G}(k) = \left[e^{ik\mu}e^{-k^2\sigma^2/2}\right]^N = e^{ik\mu N}e^{-k^2\sigma^2 N/2}\,. \tag{5}$$

Für die Momente bedeutet dies

$$\langle X\rangle = \frac{\partial}{\partial ik}\tilde{G}(k)\Big|_{k=0} = \frac{\partial}{\partial ik}\left[e^{ik\mu N}e^{-k^2\sigma^2 N/2}\right]_{k=0} = N\mu \tag{6}$$

und

$$\langle X^2\rangle = \left(\frac{\partial}{\partial ik}\right)^2 \tilde{G}(k)\Big|_{k=0} = \frac{\partial}{\partial ik}\left[(N\mu + Nik\sigma^2)e^{ik\mu N}e^{-k^2\sigma^2 N/2}\right]_{k=0} = N\sigma^2 + N^2\mu^2 \tag{7}$$

c. Da die x_i unkorreliert sind, gilt $a_{ij} = \langle (x_i - \mu_i)(x_j - \mu_j) \rangle = \delta_{ij} \langle (x_i - \mu_i)^2 \rangle = \delta_{ij}\sigma_i^2$. Somit ist A diagonal, was äquivalent zu $A^{-1} = \mathrm{diag}\left(\sigma_1^{-2}, \ldots, \sigma_n^{-2}\right)$ ist. Für die Verbundwahrscheinlichkeit ergibt sich daher

$$\rho(x_1, \ldots, x_n) \sim \exp\left\{\sum_i (x_i - \mu_i)^2/2\sigma_i^2\right\} = \prod_i \exp\left\{(x_i - \mu_i)^2/2\sigma_i^2\right\} = \prod_i \rho(x_i)\,, \qquad (8)$$

woraus die Behauptung folgt. Zusätzlich sieht man, daß die einzelnen Größen gauß-verteilt sind.

Aufgabe 2

a. Das Teilchen habe einen Impuls p, wenn es sich nach rechts bewegt und einen Impuls $-p$ für die entgegengesetze Richtung. Da sich der Impuls nur bei $x = 0$ und $x = l$ ändert und zwischen den Endpunkten konstant bleibt, ergibt sich das Phasenraumbild wie in Abbildung 1.

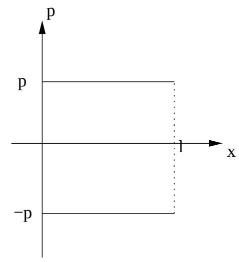

Abbildung 1: Phasenraumtrajektorie eines freien Teilchens mit elastischen Stößen bei $x = 0$ und $x = l$.

b. Wie aus Abbildung 1 ersichtlich, beträgt das Phasenraumvolumen

$$\Sigma(E) = 2lp = 2l\sqrt{2mE}. \qquad (9)$$

c. Für einen eindimensionalen elastischen Stoß zweier Teilchen mit den Massen m_1 und m_2, die vor dem Stoß die Impulse p_1 und p_2 besitzen, gilt nach dem Stoß

$$p_1' = \frac{p_1(m_1 - m_2) + 2m_1 p_2}{m_1 + m_2}\,, \qquad p_2' = \frac{p_2(m_2 - m_1) + 2m_2 p_1}{m_1 + m_2}\,. \qquad (10)$$

Hierbei ist zu beachten, daß die Impulse vorzeichenbehaftet sind, d.h. $p > 0$ entspricht einer Geschwindigkeit nach rechts und $p < 0$ einer Bewegung nach links. Sei $m_1 = m$ die Masse des Teilchen und $m_2 \gg m_1$ diejenige der Wand, dann ergibt sich mit $u = v_2$ und $p_1 = p$

$$p_1' = -\left(p_1 m_2 + 2mp_2\right)/m_2 = -p + 2mu\,. \qquad (11)$$

Da die Wand adiabatisch bewegt wird, ist $u \ll v$, so daß $p_1' < 0$. Daher verringert sich der Impuls des Teilchens bei jedem Stoß um $2mu$. Ändert die Wand ihre Position um δl, so benötigt sie dafür die Zeit $\delta l/u$. In der gleichen Zeit stößt das Teilchen

$$n = \frac{1}{2l}\int_0^{\delta l/u} v(t)\ dt \qquad (12)$$

mal gegen die Wand, wobei sich seine Geschwindigkeit bei jedem Stoß um $\delta v = 2u$ verringert. Die adiabatische Näherung besteht nun darin (wegen $u \ll v$) $v(t) \approx v$ zu setzen, d.h. das Teilchen stößt in der Zeit $\delta l/u$ genau $n = (\delta l/u)/(2l/v) = p\delta l/(2lmu)$-mal auf die Wand. Damit ändert sich der Impuls des Teilchen um

$$\delta p = -2mu \times p\delta l/(2mul) = -p\delta l/l, \qquad (13)$$

woraus $\delta(pl) = p\delta l + l\delta p = 0$ folgt. Aus Teilaufgabe b. finden wir somit, daß $\delta\Sigma(E) = 2\delta(pl) = 0$ gilt, d.h. das Phasenraumvolumen (und somit die Entropie des Systems) bleibt bei der adiabatischen Bewegung der Wand konstant.

Eine genauere Rechnung muß die Verringerung der Geschwindigkeit des Teilchens nach jedem Stoß, sowie die Positionsänderung der Wand mitberücksichtigen. Seien l_n mit $l_0 \equiv l < l_1 < l_2, \ldots$ die Positionen, an denen das Teilchen zum $(n+1)$-ten Mal mit der Wand zusammenstößt und $\delta l_{n+1} = l_{n+1} - l_n$ die Verrückung der Wand nach dem $(n+1)$-ten Stoß, dann gilt offenbar für die Zeitdauer τ_{n+1} zwischen dem $(n+1)$-ten und dem $(n+2)$-ten Stoß:

$$\tau_{n+1} = \frac{\delta l_{n+1}}{u} = \frac{l_{n+1} + l_n}{v_{n+1}} = \frac{2l_n + \delta l_{n+1}}{v_{n+1}}, \quad n = 0, 1, \ldots \tag{14}$$

also

$$l_{n+1} - l_n = \delta l_{n+1} = \frac{2u}{v_{n+1} - u} l_n = \frac{2u}{v - (2n+3)u} l_n, \tag{15}$$

denn die Geschwindigkeit v_{n+1} hat sich nach dem $(n+1)$-ten Stoß auf $v - 2(n+1)u$ verringert, z.B. nach dem ersten Stoß $(n = 0)$ mit der Wand bei $l = l_0$, fliegt das Teilchen die Strecke $2l_0 + \delta l_1$ mit der Geschwindigkeit $v - 2u$ bis zum zweiten Stoß bei l_1 usw..

Gleichung (15) stellt eine Rekursionsgleichung für die zu bestimmende Folge l_n dar, die sich in Form

$$l_{n+1} = \frac{v - (2n+1)u}{v - (2n+3)u}\, l_n, \quad l_0 = l, \quad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{16}$$

schreiben läßt. Ihre Lösung ist durch

$$l_n = \frac{l\left(1 - \frac{u}{v}\right)}{1 - 2(n+1)\frac{u}{v}} \approx \frac{l}{1 - 2n\frac{u}{v}} \tag{17}$$

gegeben. Dies zeigt, daß die Lösung (17) nicht für alle $n \geq 0$ definiert ist, denn die Anzahl der Stöße ist nach oben durch

$$n_{max} = \frac{v}{2u} - \frac{1}{2} \sim \frac{v}{2u} \tag{18}$$

begrenzt. In diesem Fall hat sich die Geschwindigkeit des Teilchens asymptotisch derjenigen der Wand angenähert, sodaß kein weiterer Stoß mehr statt finden bzw. die Wand vom Teilchen erst im Unendlichen erreicht werden kann. Somit ist das Teilchen ein "freies" Teilchen geworden, daß dann den Impuls $p_{min} = m(v - 2n_{max}u) = mu$ besitzt. Für ein Gasteilchen bei Zimmertemperatur gilt etwa $v \approx 100 m/s$. Nehmen wir weiter an, daß $u \approx 1 mm/s$, dann ergäbe sich $n_{max} \approx 10^5/2$. Dies zeigt, daß unter realen Bedingungen das Verhältnis u/v zwar kein, aber immer endlich sein wird und damit die adiabatische Näherung nur eine gewisse Zeit, nämlich für $n < n_{max}$ gelten kann.

Um die Änderung des Phasenraumvolumens nach dem n-ten Stoß zu berechnen, benutzen wir die Rekursionsrelation (16) und vergleichen Σ_{n+1} mit Σ_n. Offenbar gilt

$$\begin{aligned}
\delta\Sigma_n &= \Sigma_{n+1} - \Sigma_n = 2(p_{n+1}l_{n+1} - p_n l_n) && (19)\\
&= \{(mv - 2(n+1)mu)\frac{1 - (2n+1)\frac{u}{v}}{1 - (2n+3)\frac{u}{v}} - (mv - 2nmu)\}2l_n && (20)\\
&= \{\left(1 - (2n+3)\frac{u}{v} + \frac{u}{v}\right)\frac{1 - (2n+1)\frac{u}{v}}{1 - (2n+3)\frac{u}{v}} - (1 - 2n\frac{u}{v})\}2mvl_n && (21)\\
&= 2mul_n\left(\frac{1 - (2n+1)\frac{u}{v}}{1 - (2n+3)\frac{u}{v}} - 1\right) = 2mu(l_{n+1} - l_n) > 0 && (22)
\end{aligned}$$

was immer positiv ist. Insbesondere nimmt der Abstand zweier aufeinander folgender Stöße mit wachsendem n zu. Somit vergrößert sich das Phasenraumvolumen bei jedem Stoß bis es bei $n = n_{max} - 1$ unendlich groß wird. Andererseits können wir im Rahmen der adiabatischen Näherung die von n unabhängigen Terme $u/v \ll 1$ und $3u/v \ll 1$ im Zähler und Nenner des Bruches in der letzten Gleichung vernachlässigen und erhalten wiederum $\delta\Sigma_n = \delta\Sigma \approx 0$, solange $l_n \ll l_{n_{max}}$ gilt.

d. Im quantenmechanischen Fall betrachten wir die Schrödinger Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = E\psi(x)\,. \tag{23}$$

Die Fundamentallösung dieser Gleichung lautet

$$\psi(x) = A\sin(\omega x) + B\cos(\omega x)\,, \quad w^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}\,, \tag{24}$$

mit noch zu bestimmenden Koeffizienten A und B. Da $\psi(0) = 0$ gilt, muß B identisch verschwinden, also $B = 0$. Außerdem erfüllt die Wellenfunktion $\psi(l) = 0$, was $w = \pi n/l, n \in \mathbb{N}$ nach sich zieht. Somit erhalten wir für die Energieeigenwerte

$$E_n = \frac{h^2}{8ml^2}n^2\,. \tag{25}$$

Für die Anzahl der Zustände nach quantenmechanischer Zählweise $\Sigma_q(E)$ erhalten wir daher

$$\Sigma_q(E) = \sum_{E_n \le E} 1 = \left[\sqrt{\frac{8ml^2}{h^2}E}\right]\,, \tag{26}$$

wobei $[x] := \max(i \in \mathbb{N} | i \le x)$ bedeutet. Der Vergleich mit dem klassischen Resultat (9) zeigt also

$$\Sigma_q(E) \approx 2l\sqrt{2mE}/h = \Sigma(E)/h\,, \tag{27}$$

daß jedem (Quanten-) Zustand ein Phasenraumvolumen der Größe h zur Verfügung steht. Allgemein gilt, daß ein Zustand im Phasenraum ein Volumen von h^f einnimmt, wobei f die Anzahl der Freiheitsgrade eines Teilchens sind.

Aufgabe 3

a. Für das mikrokanonische Ensemble gilt

$$\rho(x) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E)\delta E} & E \le H \le E + \delta E\,, \\ 0 & \text{sonst}\,. \end{cases} \tag{28}$$

Somit erhalten wir

$$\begin{aligned} S &= -k_B \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x)\ln(\rho(x))\,dx = -k_B \ln\{1/\Omega(E)\delta E\} \int_{E \le H \le E+\delta E} \frac{1}{\Omega(E)\delta E} d^{3N}q d^{3N}p \\ &= k_B \ln\{\Omega(E)\delta E\} \end{aligned} \tag{29}$$

b. Die Normierung der Wahrscheinlichkeitsdichte ergibt sich aus

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\,, \tag{30}$$

so daß

$$\rho(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha x^2}\,, \tag{31}$$

gilt. Weiterhin ist der Parameter α durch die Schwankungsbreite $\langle(\Delta x)^2\rangle$ gegeben,

$$\langle(\Delta x)^2\rangle = \langle x^2\rangle = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2}dx = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{1}{2\alpha}, \tag{32}$$

da das 1. Moment identisch verschwindet. Somit erhalten wir

$$\rho(x) = \sqrt{\frac{1}{2\pi\langle(\Delta x)^2\rangle}} e^{-\frac{x^2}{2\langle(\Delta x)^2\rangle}} . \tag{33}$$

Aus der Definition für die Entropie

$$S = -k_B \int \rho(x) \ln \rho(x) dx = -k_B \langle \ln \rho(x) \rangle \, , \tag{34}$$

folgt daher

$$\begin{aligned} S &= -k_B \int\limits_{-\infty}^{\infty} dx \sqrt{\frac{1}{2\pi\langle(\Delta x)^2\rangle}} e^{-\frac{x^2}{2\langle(\Delta x)^2\rangle}} \left(\ln(\sqrt{\frac{1}{2\pi\langle(\Delta x)^2\rangle}}) - \frac{x^2}{2\langle(\Delta x)^2\rangle} \right) \\ &= k_B \ln(\sqrt{2\pi\langle(\Delta x)^2\rangle}) + \frac{k_B}{2} = k_B \ln(\sqrt{\langle(\Delta x)^2\rangle}) + \text{const.} \, , \end{aligned} \tag{35}$$

d.h. die Entropie wächst mit dem Logarithmus der mittleren quadratischen Abweichung.