Thermodynamik
Serie 8 - Musterlösung

HS 2020
Prof. P. Jetzer

M. Haney, S. Tiwari, M. Ebersold
https://www.physik.uzh.ch/de/lehre/PHY341/

Ausgeteilt am: 10.11.20
Abzugeben bis: 17.11.20

---

1. Ausdehnungskoeffizient am absoluten Nullpunkt

a) Zuerst verwenden wir eine Maxwell-Beziehung:

$$\beta V = \frac{\partial V}{\partial T} = -\frac{\partial S}{\partial p}$$

Wir versuchen jetzt, die Entropie $S(p,T)$ mit der Wärmekapazität C_p auszudrücken :

$$\delta Q = TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}dT + \frac{\partial S}{\partial p}dp\right)$$

Mit der Definition

$$\delta Q|_{p=\text{const}} = C_p dT$$

folgt:

$$C_p = T\frac{\partial S}{\partial T}$$

Da $p = const$ $(dp = 0)$, gilt:

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T}dT$$

womit folgt:

$$dS = \frac{C_p dT}{T}$$

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T}\,dT$$

mit dem experimentellen Ansatz erhalten wir :

$$S = \int_0^T a(p)T^{x-1} + b(p)T^x + \ldots dT$$

$$S = \frac{a(p)T^x}{x} + \frac{b(p)T^{x+1}}{x+1} + \dots$$

Mithilfe der ersten Gleichung:

$$\beta V = -\frac{\partial S}{\partial p} = -\frac{T^x a'(p)}{x} - \frac{T^{x+1}b'(p)}{x+1}$$

Und schliesslich:

$$\lim_{T\to 0} \frac{\beta V}{C_p} = \lim_{T\to 0} \frac{T^x \left(-\frac{a'(p)}{x} - \frac{Tb'(p)}{x+1} + \dots\right)}{T^x(a(p) + Tb(T) + \dots)} = -\frac{a'(p)}{xa(p)}$$

b) Aus $S = const$ ($dS = 0$) folgt:

$$dT = \frac{\beta TV}{C_p} dp$$

Womit zusammen mit dem Resultat aus a) direkt folgt:

$$\frac{\partial T}{\partial p} = \frac{\beta TV}{C_p} \underset{T\to 0}{\to} 0$$

Dies kann wie folgt interpretiert werden: die Abkühlung eines Gases durch adiabatische Expansion führt, für $T \to 0$, zu keiner Temperaturerniedrigung. Es liegt die Vermutung nahe, dass der absolute Nullpunkt unerreichbar ist.

2. Boltzmann H-Funktion im Gleichgewicht

a) **Gauss'sche Integrale**: In kartesischen Koordinaten finden wir

$$\begin{aligned}\iint \mathrm{d}x\mathrm{d}y e^{-(x^2+y^2)/c^2} &= \left(\int \mathrm{d}x e^{-x^2/c^2}\right)\left(\int \mathrm{d}y e^{-y^2/c^2}\right) \\ &= \left(\int \mathrm{d}x e^{-x^2/c^2}\right)^2 , \end{aligned} \tag{1}$$

während bei Integration in Polarkoordinaten

$$\begin{aligned}\int_0^\infty \mathrm{d}r \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\theta r e^{-r^2/c^2} &= 2\pi \int_0^\infty e^{-r^2/c^2} r\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta \\ &\overset{\text{sub.}}{=} 2c^2\pi \int_{-\infty}^0 \mathrm{d}s \frac{1}{2} e^s = c^2\pi \, . \end{aligned} \tag{2}$$

Somit finden wir das gesuchte Resultat mit $\int_\infty^\infty \mathrm{d}x \, \exp(-x^2/c^2) = c\sqrt{\pi}$ und $c = \sqrt{2}$. Des weiteren ist

$$\begin{aligned}\int_0^\infty \mathrm{d}x \, x^{2n} e^{-\alpha x^2} &= -\int_0^\infty \mathrm{d}x \, x^{2(n-1)}(-x^2) e^{-\alpha x^2} = -\int_0^\infty \mathrm{d}x \, x^{2(n-1)} \frac{\partial}{\partial \alpha} e^{-\alpha x^2} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \alpha}\int_0^\infty \mathrm{d}x \, x^{2(n-1)} e^{-\alpha x^2} = \left(-\frac{\partial}{\partial \alpha}\right)^n \int_0^\infty \mathrm{d}x \, e^{-\alpha x^2} \\ &= \frac{1}{2}(-1)^n \frac{\partial^n}{\partial \alpha^n} \alpha^{-1/2}\sqrt{\pi} = \frac{(2n)!}{2^{2n+1} n!} \alpha^{-(2n+1)/2} \sqrt{\pi} \, , \end{aligned} \tag{3}$$

und für ungerade Vorfaktoren finden wir

$$\int_0^\infty \mathrm{d}x\, x^{2n+1} e^{-\alpha x^2} = \left(-\frac{\partial}{\partial\alpha}\right)^n \int_0^\infty \mathrm{d}x\, x e^{-\alpha x^2} \stackrel{(2)}{=} \left(-\frac{\partial}{\partial\alpha}\right)^n \frac{1}{2\alpha} = \frac{n!}{2\alpha^{n+1}}\,. \tag{4}$$

b) **Resultierende Eigenschaften**: Wir verwenden die in a) berechneten Integrale, sowie:

$$\int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}x\; x e^{-(x-b)^2/c^2} = \int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}x'\; (x'+b) e^{-x'^2/c^2} = bc\sqrt{\pi}\,, \tag{5}$$

und schreiben die Gleichgewichtsverteilfunktion f_0 einfacher als

$$f_0 = n\left(\frac{1}{2\pi m k_\mathrm{B} T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{(p-p_0)^2}{2mk_\mathrm{B}T}\right) = a\exp(-(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}_0)^2/c^2)\,.$$

Der Mittelwert einer Grösse $A(\boldsymbol{p})$ berechnet sich mithilfe der Verteilungsfunktion f_0 als

$$\langle A\rangle = \frac{\int \mathrm{d}^3p\; A(\boldsymbol{p}) f_0(\boldsymbol{p})}{\int \mathrm{d}^3p\; f_0(\boldsymbol{p})}\,. \tag{6}$$

Wir berechnen zuerst die Normierung mit der Substitution $\tilde{\boldsymbol{p}} = \boldsymbol{p} - \boldsymbol{p_0}$:

$$\begin{aligned}\int \mathrm{d}^3p\; f_0(\boldsymbol{p}) &= \int \mathrm{d}\tilde{p_x}\mathrm{d}\tilde{p_y}\mathrm{d}\tilde{p_z}\, a\exp\left(-\frac{\tilde{p_x}^2+\tilde{p_y}^2+\tilde{p_z}^2}{c^2}\right)\\ &= a\int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}\tilde{p_x}\exp\left(-\frac{\tilde{p_x}^2}{c^2}\right)\int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}\tilde{p_y}\exp\left(-\frac{\tilde{p_y}^2}{c^2}\right)\int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}\tilde{p_z}\exp\left(-\frac{\tilde{p_z}^2}{c^2}\right)\\ &= ac^3\pi^{3/2}\,.\end{aligned} \tag{7}$$

Das Integral im Zähler berechnet sich für den Fall $A(\boldsymbol{p}) = \boldsymbol{p}$ folgendermassen:

$$\begin{aligned}\int \mathrm{d}^3p\, \boldsymbol{p} f_0(\boldsymbol{p}) &= \int \mathrm{d}\tilde{p_x}\mathrm{d}\tilde{p_y}\mathrm{d}\tilde{p_z}\begin{pmatrix}\tilde{p_x}+p_{0x}\\ \tilde{p_y}+p_{0y}\\ \tilde{p_z}+p_{0z}\end{pmatrix} a\exp\left(-\frac{\tilde{p_x}^2+\tilde{p_y}^2+\tilde{p_z}^2}{c^2}\right)\\ &= \boldsymbol{p_0} ac^3\pi^{3/2}\,,\end{aligned} \tag{8}$$

wobei die Integrale $\sim \tilde{p_i}\exp(-\tilde{p_i}^2/c^2)$ jeweils verschwinden da eine ungerade Funktion über die ganze Achse integriert wird. Für einen nicht verschwindenden Parameter $\boldsymbol{p}_0$ ist der mittlere Impuls gegeben durch:

$$\langle\boldsymbol{p}\rangle = \frac{\int \mathrm{d}^3p\; \boldsymbol{p} f_0(\boldsymbol{p})}{\int \mathrm{d}^3p\; f_0(\boldsymbol{p})} = \frac{\boldsymbol{p}_0\, ac^3\pi^{3/2}}{ac^3\pi^{3/2}} = \boldsymbol{p}_0\,. \tag{9}$$

Die mittlere Energie $\langle\varepsilon\rangle$ für $\boldsymbol{p}_0 = \boldsymbol{0}$ berechnet sich zu:

$$\left\langle\frac{p^2}{2m}\right\rangle = \frac{\int \mathrm{d}^3p\; \frac{p^2}{2m} f_0(\boldsymbol{p})}{\int \mathrm{d}^3p\; f_0(\boldsymbol{p})} \stackrel{(3)}{=} \frac{\frac{3}{4m}ac^5\pi^{3/2}}{ac^3\pi^{3/2}} = \frac{3c^2}{4m} = \frac{3}{2}k_\mathrm{B}T\,. \tag{10}$$

Die mittlere Geschwindigkeit der Maxwell-Boltzmann Verteilung ist:

$$\left\langle\frac{|\boldsymbol{p}|}{m}\right\rangle = \frac{\int \mathrm{d}^3p\; \frac{|p|}{m} f_0(\boldsymbol{p})}{\int \mathrm{d}^3p\; f_0(\boldsymbol{p})} = \frac{(4\pi a/m)\int_0^\infty \mathrm{d}p\; p^3 e^{-p^2/c^2}}{ac^3\pi^{3/2}} \stackrel{(4)}{=} \frac{2\pi ac^4/m}{ac^3\pi^{3/2}} = \frac{2c}{\sqrt{\pi}m} = \sqrt{\frac{8k_\mathrm{B}T}{\pi m}}. \tag{11}$$

c) **Boltzmann $\boldsymbol{H}$-Funktion im Gleichgewicht**: Ausgehend von der obenstehenden Maxwell-Boltzmann Verteilung f_0 im Gleichgewicht berechnet sich die H-Funktion für $\boldsymbol{p}_0 = \mathbf{0}$ zu:

$$
\begin{aligned}
H_0 &= \int \mathrm{d}^3p \ f_0 \log f_0 = \int \mathrm{d}^3p \ a e^{-p^2/c^2} \log(a e^{-p^2/c^2}) \\
&= a \log(a) \int \mathrm{d}^3p \ e^{-p^2/c^2} - \frac{a}{c^2} \int \mathrm{d}^3p \ p^2 e^{-p^2/c^2} \\
&= a \log(a) c^3 \pi^{3/2} - \frac{3}{2} a c^3 \pi^{3/2} \\
&= n \log \frac{n}{(2\pi m k_\mathrm{B} T)^{3/2}} - \frac{3}{2} n \,.
\end{aligned}
$$

d) **Entropie aus der Boltzmann $\boldsymbol{H}$-Funktion**: Die berechnete H-Funktion ist intensiv (es kommen keine extensiven Grössen vor), somit ist $S = -k_\mathrm{B} V H_0$ extensiv:

$$
\alpha S = -k_\mathrm{B} \alpha V \left(n \log \frac{n}{(2\pi m k_\mathrm{B} T)^{3/2}} - \frac{3}{2} n \right) \,.
$$