Universität Bonn
Physikalisches Institut
Theoretische Physik

Übungsblatt 7
19.11.2019
WS 19/20

Theoretische Physik IV (Statistische Physik)

Vorlesung: Prof. Dr. Albrecht Klemm
Übungsleitung: M. Sc. Fabian Fischbach
http://www.th.physik.uni-bonn.de/people/fischbach/ws1920/tp4/index.php

–Hausaufgaben–

Abgabe der Hausaufgaben: Mo.-Mi. 25.-27.11.2019 (in den Übungen)
Besprechung der Hausaufgaben: Mo./Di. 2./3.12.2019 (in den Übungen)[1]

H.7.1 Gemisch zweier idealer Gase (8 Punkte)

Wir betrachten ein Gemisch zweier idealer (nicht wechselwirkender) Gase in einem Volumen V. Das Gemisch stehe im Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur T. Die Gasteilchenbesitzen die Masse m_1 bzw. m_2.

a) Berechnen Sie die kanonische Zustandssumme $Z_{\mathrm{K}}(T, V, N_1, N_2)$ für zunächst feste Teilchenzahlen N_i. Drücken Sie das Ergebnis durch die thermischen Wellenlängen aus, die durch $\lambda_i = h/\sqrt{2\pi m_i k_{\mathrm{B}} T}$ definiert sind.

(2 Punkte)

b) Im Folgenden wird auch der Teilchenaustausch mit dem Wärmebad zugelassen. Berechnen Sie die großkanonische Zustandssumme

$$Z_{\mathrm{GK}}(T, V, \mu_1, \mu_2) = \sum_{N_1=0}^{\infty} \sum_{N_2=0}^{\infty} Z_{\mathrm{K}}(T, V, N_1, N_2)\, \mathrm{e}^{\beta(\mu_1 N_1 + \mu_2 N_2)} , \tag{1}$$

wobei nun jede Teilchensorte i ein eigenes chemisches Potential μ_i besitzt. Drücken Sie ihr Ergebnis durch die Fugazitäten $z_i = \exp(\beta\mu_i)$ aus.

(1 Punkt)

c) Durch geeignete Ableitungen nach den Zustandsvariablen des großkanonischen Potentials

$$\Phi(T, V, \mu_1, \mu_2) = -k_{\mathrm{B}} T \log Z_{\mathrm{GK}} \tag{2}$$

berechnen Sie ferner den Druck P und die (mittleren) Teilchenzahlen N_i des Gemisches.

(1 Punkt)

[1] Wegen des Dies Academicus fallen die Mittwochsübungen am 4. Dezember 2019 (vorerst ersatzlos) aus. Betroffene Studierende geben ihre Hausaufgaben (Übungsblatt 8) bitte am Dienstag, den 3. Dezember 2019 in der Vorlesung in bereitgelegte Mappen ab und können an den Montags- und Dienstagsübungen am 2. und 3. Dezember teilnehmen (solange der Platz reicht). Sofern keine individuelle Vereinbarung mit dem jeweiligen Tutor der Mittwochsübungen getroffen wurde, erhalten Studierende der Mittwochsgruppen ihre korrigierten Hausaufgaben in der nächsten regulären Mittwochsübung (11. Dezember) zurück. Sofern die Teilnehmer der Mittwochsübungen dies wünschen und Bedarf besteht, kann eine Besprechung von Übungsblatt 7 (oder Teilen hiervon) auch noch am 11. Dezember nachgeholt werden.

d) Folgern Sie die thermische Zustandsgleichung

$$PV = k_\mathrm{B}T(N_1 + N_2)\ . \tag{3}$$

(*1 Punkt*)

e) Auf ähnliche Weise berechnen Sie die Entropie S des Gemisches.

(*2 Punkte*)

f) Nutzen Sie Ihre Ergebnisse, um für die innere Energie des Systems

$$E = \Phi + TS + (\mu_1 N_1 + \mu_2 N_2) \tag{4}$$

die Aussage

$$E = \frac{3}{2}(N_1 + N_2)k_\mathrm{B}T \tag{5}$$

zu zeigen.

(*1 Punkt*)

H.7.2 Zustandsvariablen und Ableitungsregeln (8 Punkte)

Wir betrachten ein thermodynamisches System mit Zustandsvariablen x, y und z, welche durch eine Zustandsgleichung

$$F(x, y, z) = 0 \tag{6}$$

in Beziehung stehen. Als solche bestimmt sie x, y und z als implizite Funktionen. Geometrisch betrachtet definiert (6) eine zweidimensionale Zustandsfläche. Ohne zusätzliche Symbole einzuführen schreibt man

$$x = x(y, z), \qquad y = y(x, z) \qquad \text{oder} \qquad z = z(x, y), \tag{7}$$

wenn man eine der Zustandsvariablen als Funktion der anderen beiden betrachtet.

Sei $f(x, y)$ eine physikalische Größe, die als Funktion der Zustandsvariablen x und y gegeben ist. In der Thermodynamik werden bei partiellen Ableitungen häufig die festgehaltenen Größen explizit angegeben. Diese Notation ist hilfreich, wenn man zwischen verschiedenen Sätzen von als unabhängig betrachteten Zustandsvariablen wechselt, aber das Symbol für die physikalische Größe f beibehält. Zum Beispiel schreibt man $(\partial f/\partial x)_z$, wenn f nun als Funktion von x und z betrachtet wird und z beim Ableiten festgehalten wird. Zur Gewöhnung an diese Notation und das Rechnen mit Einsformen (Differentialen) im thermodynamischen Kontext leiten wir ein paar einfache Regeln her.

a) Berechnen Sie die totalen Differentiale der impliziten Funktionen x und y in (7). Leiten Sie hieraus folgende Regeln her:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z} \tag{8}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1. \tag{9}$$

Hinweis: Substituieren Sie dy in dx und nutzen Sie die lineare Unabhängigkeit zweier Basiseinsformen auf der zweidimensionalen Zustandsfläche. (*3 Punkte*)

Seien $g(x,y), u(x,y)$ und $v(x,y)$ weitere Funktionen. Wir erinnern uns an die Jacobi-Determinante

$$\left|\frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)}\right| := \det\begin{pmatrix} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x \end{pmatrix} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y . \tag{10}$$

Wegen der mehrdimensionalen Kettenregel haben wir

$$\left|\frac{\partial(f,g)}{\partial(u,v)}\right| = \left|\frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)}\right| \left|\frac{\partial(x,y)}{\partial(u,v)}\right| . \tag{11}$$

Die folgenden Aufgabenteile können mithilfe von Beziehungen der Art (10) und (11) gelöst werden.

b) Zeigen Sie die Relation

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z . \tag{12}$$

<u>*Hinweis*</u>: Betrachten Sie $\left|\frac{\partial(f,z)}{\partial(x,z)}\right|$. (*2 Punkte*)

c) Zeigen Sie außerdem

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z . \tag{13}$$

<u>*Hinweis*</u>: Schreiben Sie den ersten Term auf der rechten Seite mithilfe einer geeigneten Jacobi-Determinante. (*3 Punkte*)

H.7.3 Exaktheit und Integrabilität von Einsformen (8 Punkte)

In dieser Aufgabe wiederholen wir mathematische Konzepte, die uns im Rahmen der Thermodynamik begegnen.

Man betrachte eine glatte Einsform $\alpha = \sum_{i=1}^{n} a_i(x_1, ..., x_n)\ \mathrm{d}x_i$, wobei die auftretenden Differentiale $\mathrm{d}x_i$ linear unabhängig seien. Sie heißt *exakt*, falls sie das totale Differential einer glatten (Stamm-)Funktion $F(x_1, ..., x_n)$ ist, d. h. falls gilt

$$\alpha = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial F}{\partial x_i}\ \mathrm{d}x_i \qquad \text{mit} \qquad a_i = \frac{\partial F}{\partial x_i}. \tag{14}$$

Die Vertauschbarkeit partieller Ableitungen von F gibt eine notwendige Bedingung für die Exaktheit von α (Integrabilitätsbedingung), nämlich dass α *geschlossen* ist:[2]

$$\frac{\partial a_i}{\partial x_j} = \frac{\partial a_j}{\partial x_i} \qquad \text{für alle } i, j. \tag{15}$$

Tatsächlich ist (15) auch hinreichend, falls $x_1, ..., x_n$ Koordinaten eines einfach zusammenhängenden Gebietes sind.[3] Für exaktes α gilt für beliebige geschlossene, kontrahierbare Wege γ in diesem Gebiet

$$\oint_\gamma \alpha = 0\ . \tag{16}$$

[2] Für $n = 3$ ist Ihnen diese Aussage, wenn vielleicht auch in anderer Sprache, aus der klassischen Vektoranalysis bekannt: Ein Feld $\vec{F}(\vec{x})$ lässt sich als Gradient einer skalaren Funktion $V(\vec{x})$ schreiben, falls $\vec{\nabla} \times \vec{F}(\vec{x}) = 0$ gilt.

[3] Das bedeutet, dass sich jedes Paar von Punkten durch einen Pfad verbinden lässt und sich ferner alle solche Pfade stetig ineinander deformieren lassen. Machen Sie sich dies zeichnerisch an einem Beispiel klar.

Wir wollen die Begriffe zunächst an einem einfachen, rein formalen Beispiel illustrieren. Es sei im Folgenden $n = 2$ und $\alpha = x_1 x_2 \, \mathrm{d}x_1 + x_1^2 \, \mathrm{d}x_2$. Zeigen Sie, dass

a) die Einsform α nicht exakt ist, (*1 Punkt*)

b) dies jedoch auf $x_1^{-1}\alpha$ zutrifft. (*1 Punkt*)

c) Bestimmen Sie eine Stammfunktion $F(x_1, x_2)$ mit $\mathrm{d}F = x_1^{-1}\alpha$. (*1 Punkt*)

Der Faktor x_1^{-1} in diesem Beispiel ist ein *integrierender Faktor*, er macht aus α eine exakte Einsform. Dieser ist nicht unbedingt eindeutig, wie wir nun sehen.

d) Setzen Sie $g\alpha$ als exakt an und bestimmen Sie anhand der Integrabilitätsbedingung die allgemeine Form des integrierenden Faktors g für obiges Beispiel. Wie ergibt sich daraus der zuvor betrachtete Spezialfall? (*3 Punkte*)

Im thermodynamischen Kontext treten Linienintegrale von Einsformen (z. B. die geleistete Arbeit als Integral von $\delta A = -p \, \mathrm{d}V$) insbesondere bei einer Abfolge von Gleichgewichtszuständen auf, die z. B. durch thermodynamischen Größen wie Volumen, Temperatur oder Teilchenzahl makroskopisch vollständig bestimmt sind. Kreisintegrale tauchen entsprechend bei Kreisprozessen auf, in denen ein thermodynamisches System wieder in den Ausgangszustand (abstrakt gesprochen ein Punkt der Zustandsfläche) zurückgeführt wird.

Zuletzt betrachten wir die durch

$$\mathcal{E}(S, V, N) := E(S, V, N) - E_0 = 0, \tag{17}$$

bestimmte zweidimensionale Zustandsfläche, wobei E_0 eine Konstante ist und S, V, N unabhängige Variablen seien. Damit sind insbesondere der Druck P, die Temperatur T und das chemische Potential μ als Funktionen von (S, V, N) anzusehen.[4] Definiere die Einsform $\delta Q := T\mathrm{d}S$.

e) Ist δQ exakt (nehmen Sie $(\partial T / \partial V)_{S,N} \neq 0$ an)? Falls nicht, bestimmen Sie einen integrierenden Faktor. (*2 Punkte*)

Für eine nicht exakte Einsform α kann das Kreisintegral (16) von Null verschieden sein. Beispielsweise gibt das Kreisintegral von δA die in einem Zyklus eines thermodynamischen Kreisprozesses netto nach außen verrichtete Arbeit an.

[4] Die genaue Form der Funktion E ist hier nicht weiter wichtig, wir nehmen aber an, dass sie hinreichend generischen Bedingungen der Gleichgewichtsthermodynamik unterliegt, sie beispielsweise zweifach stetig differenzierbar und (lokal) nach S auflösbar sei.