

Übungen zu Theoretische Physik IV

Priv.-Doz. Dr. Stefan Förste

<http://www.th.physik.uni-bonn.de/people/forste/exercises/ws1213/tp4>

–ANWESENHEITSÜBUNGEN–

A 4.1 Exakte Differentiale und Integrierbarkeit

In Aufgabe A 3.1 haben wir den Ableitungsbegriff der mehrdimensionalen Analysis und totale Differentiale besprochen. Wir haben gesehen, dass jedes totale Differential eine Linearform ist und deshalb als Linearkombination der Basis $\{dx^i\}$ des Dualraums geschrieben werden kann. Ein Element des Dualraums, das ein totales Differential einer Funktion ist, heißt exaktes Differential. Es sei nun $A = \sum_{i=1}^n a_i(x_1, \dots, x_n) dx^i$ eine beliebige Linearform. Dann ist A genau dann exakt wenn die folgenden, äquivalenten *Integrierbarkeitskriterien* erfüllt sind¹:

- $\exists F$ mit $A = dF$.
 - $\frac{\partial a^i}{\partial x_j} = \frac{\partial a^j}{\partial x_i} \quad \forall i, j \in \{1, \dots, n\}$.
 - $\oint A = \oint (\sum_{i=1}^n a_i(x_1, \dots, x_n) dx^i) = 0$.
 - $\int_{P_0}^{P_1} A = \int_{P_0}^{P_1} (\sum_{i=1}^n a_i(x_1, \dots, x_n) dx^i)$ ist unabhängig vom Weg.
- (a) Es sei $n = 2$. Betrachte die Linearform $A = x_1 x_2 dx^1 + x_1^2 dx^2$. Zeige, dass A nicht exakt ist, wohl aber $\frac{1}{x_1} A$. Berechne die *Stammfunktion* F , für die $dF = \frac{1}{x_1} A = x_2 dx^1 + x_1 dx^2$ gilt.

Der Faktor $\frac{1}{x_1}$, der aus dem obigen Beispiel einer nicht exakten Linearform A eine exakte Linearform $\frac{1}{x_1} A$ macht ist ein Beispiel für einen *integrierenden Faktor*. Sei also A eine beliebige, nicht exakte Linearform. Dann ist g ein integrierender Faktor falls

$$\frac{\partial(ga^j)}{\partial x_i} = \frac{\partial(ga^i)}{\partial x_j}, \quad \forall i, j \in \{1, \dots, n\}$$

erfüllt ist.

- (b) Es sei wieder $n = 2$ und $A = x_1 x_2 dx^1 + x_1^2 dx^2$. Bestimme den integrierenden Faktor.

In der Vorlesung wurde der 1. Hauptsatz der Thermodynamik (bei konstanter Teilchenzahl)

$$dE = TdS - PdV$$

aus dem totalen Differential der Entropie im mikrokanonischen Ensemble gefolgert. Dabei kann der erste Term als Änderung der Wärmemenge, δQ und der zweite Term als die geleistete Arbeit, δA verstanden werden.

¹Das gilt notwendigerweise nur auf sternförmigen Teilgebieten des \mathbb{R}^n .

- (c) Zeige, dass δQ und δA keine exakten Differentiale sind. Es ist also nicht möglich entsprechende thermodynamische Zustandsgrößen zu definieren. Gib einen integrierenden Faktor für δQ an.

Tipp: Benutze, dass $dF = -SdT - pdV$ ein exaktes Differential ist.

Der Zusammenhang zwischen am System geleisteter Arbeit beziehungsweise zugeführter Wärme und den thermodynamischen Zustandsgrößen besteht also nur in differentieller Form. Man kann durchaus das Integral $\int_C \delta Q = \int_C TdS$ längs eines Weges C betrachten (und analog für δA), der Wert eines solchen Integrals hängt aber nicht nur von Anfangs- und Endpunkt sondern auch von der Form des Weges ab. Insbesondere ist $\oint_C \delta Q$ entlang eines geschlossenen Weges C verschieden von Null, was für thermodynamische Kreisprozesse, die wir später betrachten werden, eine zentrale Rolle spielt.

A 4.2 Legendre Transformation

Es sei $f(x_1, \dots, x_n)$ eine Funktion. Ziel der Legendre Transformation ist es die Abhängigkeit der Funktion f von den Variablen (x_1, \dots, x_n) zu den Variablen $(x_1, \dots, x_{i-1}, u_i, x_{i+1}, \dots, x_n)$, mit $u_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}$, zu verändern. Betrachte zunächst den Fall $n = 1$ und schreibe abkürzend $x = x_1$.

Es sei $T_{x_0}(x)$ die Schar der Tangenten an die Funktion $f(x)$ in den Punkten x_0 . Sie ist gegeben durch

$$T_{x_0}(x) = f(x_0) + \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{x=x_0} (x - x_0) \equiv f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0).$$

Die Achsenabschnitte $g(x_0)$ dieser Tangenten sind gegeben durch

$$g(x_0) = f(x_0) - x_0 f'(x_0).$$

Ist die Abbildung $x \mapsto f'(x)$ bijektiv, so enthält die Funktion $g(x)$ die gleiche Information wie $f(x)$ (dies ist der Fall wenn $f'(x)$ streng monoton ist). Man bezeichnet g dann als *Legendre Transformierte* von f und es gilt

$$g = f - xu, \quad u \equiv \frac{\partial f}{\partial x}.$$

Anschaulich ist $g(x)$ der zum Punkt $(x, f(x))$ gehörige y -Achsenabschnitt der Tangente.

- (a) Zeige, dass g nur von u abhängt.
- (b) Berechne die Legendre Transformierte g der Funktion $f(x) = x^2$ sowie ihr totales Differential.
- (c) Was ist die Legendre Transformierte der Funktion $f(x) = x$?
- (d) Zeige, dass die Legendre Transformation involutiv ist, das heißt, dass zweifache Anwendung auf eine Funktion wieder die Ausgangsfunktion liefert.

Die Verallgemeinerung für beliebiges n ist nun unkompliziert. Soll die Variable x_i durch $u_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}$ ersetzt werden, so bildet man

$$g(x_1, \dots, x_{i-1}, u_i, x_{i+1}, \dots, x_n) = f(x_1, \dots, x_n) - x_i u_i.$$

(e) Zeige, dass g nicht von x_i abhängt.

Die bekannteste Anwendung der Legendre Transformation ist der Übergang von der Lagrange- zur Hamiltonfunktion in der klassischen Mechanik. Doch auch in der Thermodynamik hat sie breite Anwendungen. Thermodynamische Systeme sind durch drei Zustandsgrößen vollständig bestimmt. Man kann dann durch Legendre Transformationen zu anderen Zustandsgrößen übergehen. Im mikrokanonischen Ensemble sind die Zustandsgrößen beispielsweise innere Energie E , Volumen V und Teilchenzahl N während sie im kanonischen Ensemble durch die Temperatur T , V und N gegeben sind. Die thermodynamische Funktion des mikrokanonischen Ensembles ist die Entropie $S(E, V, N)$ und ihre Legendre Transformation, die freie Energie $F(T, V, N)$, ist die thermodynamische Funktion des kanonischen Ensembles.

–HAUSÜBUNGEN–

H 4.1 Reales Gas

(3+4+3=10) Punkte

Wir wollen ein reales Gas im kanonischen Ensemble betrachten. Gegeben seien also N ($N \gg 1$) Moleküle in einem Kasten mit Volumen V . Das System habe die Temperatur T . Die Hamiltonfunktion ist gegeben durch

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < k} U(|x_i - x_k|),$$

wobei x_i und p_i Ort und Impuls des i -ten Teilchens beschreiben und das Potential U nur von den relative Abständen der Teilchen abhängt. Als gute Näherung für das Zweiteilchenpotential verwenden wir das *Sutherland Potential*

$$U(r) = \begin{cases} \infty & r < r_0 \\ -U_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 & r \geq r_0 \end{cases},$$

das die Moleküle als harte Kugeln mit Radius $r_0/2$ auffasst.

(a) Betrachte die kanonische Zustandssumme

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N}x d^{3N}p \exp \{-\beta H(x_i, p_i)\}.$$

Zeige, dass

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3N/2} \left\{ V^N + V^{N-2} \sum_{i < k} \int d^3x_i \int d^3x_k (\exp\{-\beta U(|x_i - x_k|)\} - 1) + \dots \right\},$$

indem du Z um den Parameter $1 \gg f_{ik} = \exp\{-\beta U(|x_i - x_k|)\} - 1$ entwickelst.

Tipp: $\prod_{i < k} (1 + f_{ik}) = 1 + \sum_{i < k} f_{ik} + \dots$

(b) Zeige, dass

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3N/2} V^N \left\{ 1 + \frac{N^2 u}{2V} + \dots \right\}$$

ist und dass

$$p = \frac{\partial}{\partial V} (kT \log Z) \approx \frac{NkT}{V} \left(1 - \frac{u N}{2V} \right),$$

gilt, wobei wir abkürzend

$$u = 4\pi \int_0^\infty r^2 dr (\exp\{-\beta U(r)\} - 1)$$

schreiben. Die Zustandsgleichung des realen Gases unterscheidet sich also durch den Korrekturfaktor $(1 - \frac{u N}{2V})$ von der des idealen Gases.

(c) Nun wollen wir das oben angegebene Potential verwenden um das Integral in u zu lösen. Zeige, dass die Zustandsgleichung durch

$$p = \frac{NkT}{V} \left\{ 1 + \frac{2\pi N r_0^3}{3V} \left(1 - \frac{U_0}{kT} \right) \right\}$$

gegeben ist.

Tipp: Benutze $\beta U_0 \ll 1$ um die Exponentialfunktion linear zu nähern.

Man kann nun die Zustandsgleichung in die Form

$$\left(p + \frac{aN^2}{V^2} \right) \left(\frac{V}{N} - b \right) = kT,$$

also die Zustandsgleichung eines Van-der-Waals Gases bringen. Dabei wird benutzt, dass das Eigenvolumen $4\pi r_0^3/3$ der Moleküle für nicht zu hohe Dichten klein gegen das Volumen pro Teilchen V/N ist. Auf diese Weise lassen sich aus der statistischen Physik die Van-der-Waals Parameter

$$a = \frac{2\pi}{3} r_0^3 U_0, \quad b = \frac{2\pi}{3} r_0^3$$

berechnen.

H 4.2 Gibbs'sches Paradoxon

(2+3=5) Punkte

Ein thermisch abgeschlossener Behälter ist durch eine Trennwand in zwei Kammern unterteilt. Beide Kammern enthalten ideale Gase mit der konstanten Wärmekapazität $c_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N}$. Die eine Kammer enthält N_1 Teilchen bei der Temperatur T_1 und dem Druck p_1 , die andere N_2 Teilchen bei der Temperatur T_2 und dem Druck p_2 .

(a) Die Trennwand werde nun verschiebbar gemacht und ihre thermische Isolierung entfernt. Nach dem Druck- und Temperaturengleich besitzen beide Kammern den gleichen Druck p und die gleiche Temperatur T . Berechne diese mit Hilfe der Zustandsgleichungen für das ideale Gas.

- (b) Anschließend wird die Trennwand entfernt. Berechne die Änderung der Gesamtentropie S aufgrund der Mischung, falls die Gase (1) verschieden und (2) identisch sind. Die Entropie eines idealen Gases sei dabei durch

$$S = Nk \left[\log V + \frac{3}{2} (1 + \log(2pmkT/h^2)) \right],$$

approximiert. Warum führt der 2. Fall zu einem Widerspruch?

H 4.3 Energiefluktuation im kanonischen Ensemble

5 Punkte

Im Falle eines kanonischen Ensemble ist die Wahrscheinlichkeit für einen Zustand der Energie E_i durch

$$P(E_i) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_i)$$

gegeben. Dabei ist $Z = \sum_k \exp(-\beta E_k)$. Zeige, dass für das Schwankungsquadrat der Energie

$$(\Delta E)^2 = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$$

gilt. Die relative Breite der Energieverteilung $\frac{\sqrt{(\Delta E)^2}}{\langle E \rangle}$ ist also proportional zu $N^{-\frac{1}{2}}$. Im Grenzwert $N \rightarrow \infty$ nähert sich die Energieverteilung im kanonischen Ensemble also derer des mikrokanonischen Ensembles an, die bei gegebenem Energiewert E_0 durch $\delta(E - E_0)$ gegeben ist.