

Übungen zur Theoretischen Physik F SS 09

Prof. Dr. A. Shnirman
Dr. B. NarozhnyLösungsvorschlag zu Blatt 2
29.04.2009

1. Ideales Gas

1. Hauptsatz: $dU = \delta Q - p dV + \mu dN$.Adiabatische Zustandsänderung: $\delta Q = 0$, konstante Teilchenzahl: $dN = 0$,also: $\boxed{dU = -p dV}$. In einem thermisch isolierten Gas in einem geschlossenen Behälter kann sich die innere Energie nur durch mechanische Arbeit ändern.Bekannt ist außerdem: $\boxed{U = \frac{f}{2} NkT} \rightarrow dU = \frac{f}{2} Nk dT$ und $\boxed{pV = NkT} \rightarrow p dV + V dp = Nk dT$, zusammen $\rightarrow dU = \frac{f}{2} [p dV + V dp]$.Mit dem 1. Hauptsatz von eben gibt das $(1 + \frac{f}{2})p dV = -\frac{f}{2}V dp$,

was jetzt integriert werden kann, von einem thermodynamischen Zustand 0 zu einem anderen 1 über einen reversiblen Weg,

$$\left(1 + \frac{f}{2}\right) \int_0^1 \frac{dV}{V} = -\frac{f}{2} \int_0^1 \frac{dp}{p}$$

Daraus folgt, mit $V_1 \equiv V$, $p_1 \equiv p$, denn der Zustand 1 ist beliebig,

$$\left(1 + \frac{f}{2}\right) \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = -\frac{f}{2} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \Rightarrow \left(1 + \frac{f}{2}\right) \ln(V) + \ln(p) = \text{const}_1 \Rightarrow \boxed{p V^{(1+2/f)} = \text{const}_2}$$

Analog ergibt sich aus $dU = -p dV$ und $dU = \frac{f}{2} Nk dT$ und $pV = NkT \rightarrow p = \frac{NkT}{V}$ unmittelbar $\frac{Nk}{V} dV = -\frac{f}{2} \frac{Nk}{T} dT$, also

$$\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = -\frac{f}{2} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \Rightarrow \boxed{V T^{f/2} = \text{const}_3}$$

2. Entropie des idealen Gases

(a) Die "Fundamentalbeziehung" lautet: $TS = U + pV - \mu N \Rightarrow S = \frac{1}{T}U + \frac{p}{T}V - \frac{\mu}{T}N$.Mit $S = S(U, V, N)$ folgt $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$.

Es ist jetzt praktisch, Dichten einzuführen:

$$s = S/N, u = U/N, v = V/N \Rightarrow s = \frac{1}{T}u + \frac{p}{T}v - \frac{\mu}{T}$$

Mit $S = S(U, V, N)$ ist auch $s = s(U, V, N) = s(u, v, N)$, s hängt offenbar nicht explizit von N ab, also:

$$\boxed{s = s(u, v), ds = \frac{1}{T}du + \frac{p}{T}dv}$$

Dass s nicht von N abhängt, folgt auch ganz allgemein:

U, V, N, S sind extensiv, das heißt z.B. $S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$. Die Dichten sind (trivialerweise) intensiv, also $s(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = s(U, V, N)$. Dies kann nur erfüllt werden, wenn U, V, N nur als Quotienten (Dichten) eingehen, also $s = s(U/N, V/N)$ oder $s(U/V, U/N)$ oder $s(U/V, V/N)$.

ds läßt sich jetzt integrieren, wenn man T und p rauswirft:

$$U = \frac{f}{2} N k T \Rightarrow u = \frac{f}{2} k T \Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{f}{2} k \frac{1}{u}, pV = N k T \Rightarrow \frac{p}{T} = k \frac{1}{v}$$

$$ds = \frac{f}{2} k \frac{du}{u} + k \frac{dv}{v} \Rightarrow s - s_0 = \frac{f}{2} k \ln\left(\frac{u}{u_0}\right) + k \ln\left(\frac{v}{v_0}\right)$$

Die Integrationskonstanten sind $s_0 = S_0/N_0, u_0 = U_0/N_0, v_0 = V_0/N_0$, einsetzen liefert

$$\begin{aligned} S &= S_0 \frac{N}{N_0} + N k \left[\frac{f}{2} \left(\ln\left(\frac{U}{U_0}\right) + \ln\left(\frac{N_0}{N}\right) \right) + \left(\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + \ln\left(\frac{N_0}{N}\right) \right) \right] \\ &= N \frac{S_0}{N_0} + N k \left[\frac{f}{2} \ln\left(\frac{U}{U_0}\right) + \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) - \left(\frac{f}{2} + 1\right) \ln\left(\frac{N}{N_0}\right) \right] \end{aligned}$$

- (b) Nehmen wir o.B.d.A. mal an, dass das Gas aus konstanten $N = N_0$ Teilchen besteht und im konstanten Volumen $V = V_0$ eingeschlossen ist, dann hängt U von der Temperatur ab über $U = \frac{f}{2} N_0 k T$, also, mit $U_0 \equiv \frac{f}{2} N_0 k T_0, T_0 = \text{const.}$,

$$S(T) = S_0 + \frac{f}{2} N_0 k \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

Für $T \rightarrow 0$ divergiert dies, es läßt sich kein S_0 finden, so dass $S(T \rightarrow 0) = 0$ wäre. Das "ideale Gas" ist eine brauchbare Näherung für ideale Gase nur bei hohen Temperaturen. Bei $T \rightarrow 0$ muss die Quantennatur der Teilchen (Fermionen oder Bosonen) berücksichtigt werden, die zu einem nichtentarteten Grundzustand des Gases führt. Dann folgt aus der informationstheoretischen Fundierung der Entropie (siehe Vorlesung) sofort $S(T \rightarrow 0) = 0$.

3. Thermodynamische Antwortfunktionen:

(a)

$$c_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H,$$

$$c_M = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H + T \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_M.$$

Betrachte nun $dM = 0$ (für $M = \text{const}$)

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T dH = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_M = - \frac{\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H}{\left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T}.$$

Die letzte Ableitung ist gleich die Antwortfunktion

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T.$$

Daher

$$c_M = c_H - T \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T \frac{\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H}{\chi_T} = c_H \left[1 - \frac{T}{c_H \chi_T} \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \right]. \quad (1)$$

Die letzte Antwortfunktion ist

$$\chi_S = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S.$$

Jetzt betrachte $dS = 0$ (für $S = \text{const}$)

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H}.$$

Daher

$$\chi_S = \chi_T - \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H} = \chi_T \left[1 - \frac{T}{c_H \chi_T} \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \right]. \quad (2)$$

Von (1) und (2) folgt

$$\boxed{\frac{c_M}{c_H} = \frac{\chi_S}{\chi_T}}.$$

(b) Von

$$M = \chi(T)H,$$

und

$$dF = -SdT - MdH,$$

folgt

$$F = F_0 - \frac{1}{2} \chi(T) H^2.$$

Laut Definition

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_H = S_0 + \frac{1}{2} \chi'(T) H^2.$$

Daher

$$c_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H = c_0 + \frac{1}{2} T H^2 \chi''(T). \quad (3)$$

Für $M = \text{const}$

$$S = S_0 + \frac{1}{2} M^2 \frac{\chi'(T)}{\chi^2(T)},$$

$$\begin{aligned} c_M = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_M &= c_0 + \frac{1}{2} T M^2 \left(\frac{\chi'(T)}{\chi^2(T)} \right)' \\ &= c_0 + \frac{1}{2} T H^2 \chi^2(T) \left(\frac{\chi''(T)}{\chi^2(T)} - 2 \frac{[\chi'(T)]^2}{\chi^3(T)} \right) \\ &= c_H - T H^2 \frac{[\chi'(T)]^2}{\chi(T)}. \end{aligned} \quad (4)$$

Die andere Antwortfunktionen sind

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \chi(T), \quad (5)$$

und

$$\chi_S = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_S = \chi(T) + H \chi'(T) \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S.$$

Betrachte nun dS :

$$dS = \frac{\partial S_0}{\partial T} dT + \frac{1}{2} H^2 \chi''(T) dT + \chi'(T) H dH = \frac{c_H}{T} dT + \chi'(T) H dH.$$

Für $dS = 0$ ($S = \text{const}$)

$$\frac{c_H}{T} dT + \chi'(T) H dH = 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = -\chi'(T) \frac{HT}{c_H}.$$

Daher

$$\chi_S = \chi(T) - [\chi'(T)]^2 \frac{H^2 T}{c_H} = \chi_T - [\chi'(T)]^2 \frac{H^2 T}{c_H}. \quad (6)$$

Von (3), (4), (5), und (6) folgt

$$\frac{c_M}{c_H} = 1 - T H^2 \frac{[\chi'(T)]^2}{c_H \chi_T} = \frac{\chi_S}{\chi_T}$$

(c) **Physikalische Bedeutung der Freien Energie:**

Gesamtsystem abgeschlossen:

$$dU_{\text{tot}} = 0$$

Gesamtänderung setzt sich aus Änderungen der Teilsysteme zusammen:

$$0 = dU_{\text{tot}} = dU_{\Sigma} + dU_R = dU_{\Sigma} + \delta Q_R$$

Wärmeaustausch zwischen Σ und R :

$$\delta Q_{\Sigma} = -\delta Q_R = -T_R dS_R$$

Zweiter Hauptsatz:

$$\begin{aligned} 0 &\leq dS_{\text{tot}} = dS_{\Sigma} + dS_R \\ \Rightarrow dU_{\Sigma} &\leq T_R dS_{\Sigma} = d(T_R S_{\Sigma}) \end{aligned}$$

Wir betrachten nun zwei Gleichgewichtszustände des Teilsystems Σ , zwischen denen sich das Teilsystem auf möglicherweise irreversible Weise ändert (z.B. durch Fluktuationen oder durch plötzliche zeitabhängige Prozesse mit einer anschließenden Relaxation ins neue Gleichgewicht). Am Anfang und am Ende eines solchen Prozesses ist das Teilsystem Σ in einem Zustand mit wohldefinierter Temperatur $T_{\Sigma} = T_R$. [Bem.: im Nichtgleichgewicht braucht die Temperatur in Σ nicht wohldefiniert zu sein, obwohl die Temperatur in R immer wohldefiniert und gleich T_R ist.] Es gilt dann für kleine Änderungen dU_{Σ} von einem Gleichgewicht in ein anderes,

$$\text{da } T_{\Sigma} = T_R \quad \Rightarrow \quad dU_{\Sigma} \leq T_{\Sigma} dS_{\Sigma} = d(T_{\Sigma} S_{\Sigma})$$

Dies ist eine Ungleichung, da der Wärmeaustausch zwischen den beiden Gleichgewichtszuständen irreversibel sein kann. D.h. $d(U_{\Sigma} - T_{\Sigma} S_{\Sigma}) \leq 0$ gilt immer, solange ein System an ein Wärmebad gekoppelt bleibt.

Das bedeutet aber, $dF \leq 0$. Die Helmholtzsche Freie Energie ist im Gleichgewicht minimal.

(d) **Stirlingsche Formel:**

$$n! = \int_0^{\infty} dx x^n e^{-x} = \int_0^{\infty} dx \exp[\overbrace{n \ln x - x}^{f(x)}]$$

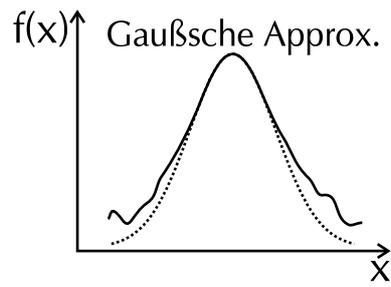
Betrachte Exponenten:

$$\begin{aligned} f(x) &= n \ln x - x \\ f'(x) &= \frac{n}{x} - 1 && \Rightarrow \text{Extremum für } x = n \\ f''(x) &= -\frac{n}{x^2} && \Rightarrow \text{Maximum bei } x = n \end{aligned}$$

also

$$f(x) = f(n) + \frac{1}{2} f''(n) (x - n)^2 + \dots = n \ln n - n - \frac{1}{2n} \overbrace{(x - n)^2}^{\zeta} + \dots$$

Das Integral wird dominiert vom Beitrag beim Maximum des Exponenten. Gaußsche Näherung für die Abweichung:



$$n! = \left(\frac{n}{e}\right)^n \int_{-n}^{\infty} d\zeta e^{-\frac{1}{2n}\zeta^2} \overbrace{e^{\delta^{(3)}f(\zeta)}}^{\approx 1} \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n \int_{-\infty}^{\infty} d\zeta e^{-\frac{1}{2n}\zeta^2} = \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n$$