Klausurlösung Thermodyn./Stat. Phy. WS 09/10

Sven Buder

01. Februar 2013

Aufgabe 1

Frage 1

Unterschied zwischen idealem und van der Waals-Gas

Ideales Gas	Van der Waals-Gas
- verdünntes Gas von Teilchen	- langreichweitige intermolekuläre Anziehungskräfte
WW nicht berücksichtigt	- $p_{\text{eff}} > p_{\text{ideal}}$
	- kurzreichweitige Absstoßung der Teilchen $V_{\text{eff}} < V_{\text{ideal}}$
- (Punktvolumen)	- (Teilchen mit Volumen)

Maxwellkonstruktion

Bei der Maxwellkonstruktion wird der Graph, siehe Abb. 1, der für $T < T_{\text{krit}}$ nicht konvexen freien Energie $F(V)$ durch die konvexe Hülle ersetzt.

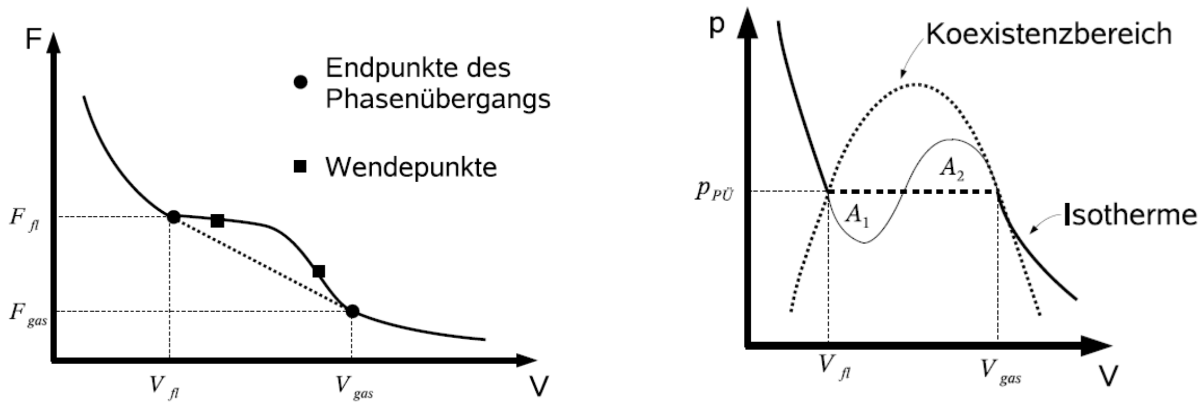


Abbildung 1: links: Schema einer Maxwellkonstruktion (links). Es wird eine Doppeltangente an $F(V)$ konstruiert, so dass die Konkavität in $F_{\text{tot}}(V)$ effektiv vermieden wird., rechts: Die instabile (dünne, durchgezogene Linie) Kurve entspricht der Ableitung des instabilen Bereichs im $F(V)$-Diagramm. Die beiden Flächen A_1 und A_2 müssen gleich sein. Die gestrichelte Linie entspricht der Ableitung der Doppeltangente aus der linken Abbildung.

Frage 2

Thermodynamisches Potentiale

bestimmen über ein Minimierungsprinzip den Gleichgewichtszustand eines Systems (z.B. ist die Freie Energie F bei gegebenem V, T minimal). Die Potentiale gehen mittels Legendre-Formation auseinander hervor.

Frage 3

Welche Freiheitsgrade hat ein ideales Gas aus zweiatomigen Molekülen?

$$f = 3\,(\text{Translation}) + 2\,(\text{Rotation}) + 2\,(\text{Schwingung}) = 7 \tag{1}$$

In der im Tutorium besprochenen Lösung wird hier die Schwingung im Gegensatz zu Wikipedia[1] vernachlässigt und $f = 5$ angenommen, was sich auch auf die Kalorischen Zustandsgleichung auswirkt.

Kalorische Zustandsgleichung

$$U = \frac{f}{2}kT$$

Beim einatomigen Gas $f = 3\,(\text{Translation})$ Freiheitsgrade und somit

$$U = \frac{3}{2}kT$$

Beim zweiatomigen Gas ($f = 7$)

$$U = \frac{7}{2}kT \neq \frac{5}{2}kT\,(\text{laut Turorium})$$

$$\Rightarrow \triangle\, U = 2\,k\,T \neq kT\,(\text{laut Turorium})$$

Frage 4

Chemisches Potential μ:

ist die Änderung der Energie eines Systems, wenn wir die Teilchenzahl um 1 ändern (S, V = const.

Variation der großkan. Gesamtheit nach μ:
ergibt Teilchenzahl

$$\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -N$$

Frage 5

Mikrozustände	Makrozustände
Angabe aller mikroskopischen Größen (z.B. Punkte im Phasenraum, Angabe der Wellenfunktion)	sehr große Menge von Mikrozuständen mit denselben makroskopischen Variablen (p, V, T)

In der mikrokanonischen Gesamtheit sind die Mikrozusätnde auf der Energiefläche gleichverteilt.

Aufgabe 2

$$pV = nRT\left(1 + B\frac{n}{V}\right) \qquad , \qquad B\frac{n}{V} \ll 1 \tag{2}$$

Wir wollen zuerst zeigen, dass $U(T, V) = U(T)$.

[1] Schwingungsfreiheitsgrade $f_{schwing} = 2\,(3\,N - f_{trans} - f_{rot}) = 2\,(3 \cdot 2 - 3 - 2) = 2$, vgl. m. http://de.wikipedia.org/wiki/Freiheitsgrad

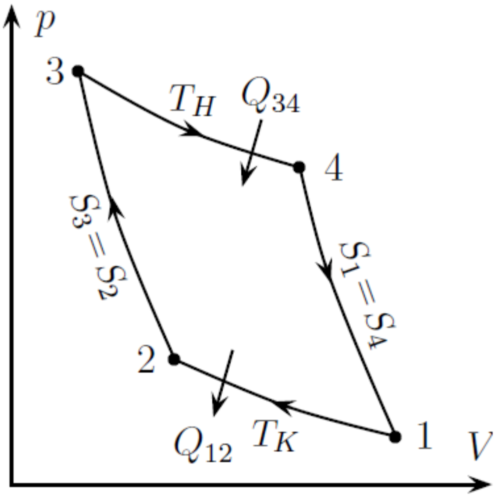
$$dU = TdS - pdV = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}dT + \frac{\partial S}{\partial V}dV\right) - pdV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) - p \qquad \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \overset{\text{Maxwell-Relationen}}{=} -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)$$

$$= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

Einsetzen der nach p umgestellten Gl. 2 und Ausrechnen führt zu

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad \Rightarrow \qquad dU = TdS \qquad \Rightarrow \qquad U = U(T) \tag{3}$$



Carnot Prozess:

$1 \to 2:$ isotherme Kompression:
$W_{12} = Q_{12} = nRT_K \log V_2/V_1$

$2 \to 3:$ isentrope Kompression:
$W_{23} = -nC_V(T_H - T_K)$

$3 \to 4:$ isotherme Expansion:
$W_{34} = Q_{34} = nRT_H \log V_4/V_3$

$4 \to 1:$ isentrope Expansion:
$W_{41} = -nC_V(T_K - T_H)$

Nun gilt es die auftretenden Arbeiten und Wärmemengen zu berechnen:
Bei isothermen Prozessen gilt:

$$\delta Q = dU + \delta W \overset{Gl.3, isotherm}{=} \delta W = pdV$$

$$\delta Q \overset{Gl.2}{=} \frac{nRT}{V}\left(1 + B\frac{n}{V}\right) dV$$

Integrieren (isotherm) von 1 zu 2 bzw. 3 zu 4 ergibt die noch von V_2 und V_4 abhängigen Wärmemengen Q_{12} und Q_{34}:

$$Q_{12} = nRT_1\left(\log\frac{V_2}{V_1}\right) - Bn\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) \tag{4}$$

$$Q_{34} = nRT_2\left(\log\frac{V_4}{V_3}\right) - Bn\left(\frac{1}{V_4} - \frac{1}{V_3}\right) \tag{5}$$

Deshalb berechnen wir zuerst die auftretenden Arbeiten (zwischen 2-3 und 4-1):
Bei diesen adiabatischen beiden Prozessschritten gilt:

$$\delta Q = 0 \qquad , \qquad dU = -\delta W = -pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = nC_v dT$$

$$W_{23} = -nC_v\left(T_2 - T_1\right) \qquad , \qquad W_{41} = -nC_v\left(T_1 - T_2\right)$$

Mit diesen Ergebnissen können wir nun weiter rechnen. Dafür gegehn wir zuerst wieder in Gl. 2:

$$\frac{nR}{V}\left(1+B\frac{n}{V}\right)dV = -nC_v\frac{dT}{T}$$

Integration liefert für die beiden Wege zwischen 2-3 und 4-1:

$$\log\frac{T_2}{T_1} = -\frac{R}{C_v}\left[\log\frac{V_3}{V_2} - Bn\left(\frac{1}{V_3}-\frac{1}{V_2}\right)\right] \tag{6}$$

$$\log\frac{T_1}{T_2} = -\frac{R}{C_v}\left[\log\frac{V_1}{V_4} - Bn\left(\frac{1}{V_1}-\frac{1}{V_4}\right)\right] \tag{7}$$

Das Einsetzen in 4 liefert nun die Lösung

$$Q_{12} = nRT_1\left[\log\frac{V_3}{V_1} - Bn\left(\frac{1}{V_3}-\frac{1}{V_1}\right) - \frac{C_v}{R}\log\frac{T_1}{T_2}\right] > 0 \tag{8}$$

$$Q_{34} = nRT_2\left[\log\frac{V_1}{V_3} - Bn\left(\frac{1}{V_3}-\frac{1}{V_3}\right) + \frac{C_v}{R}\log\frac{T_2}{T_1}\right] < 0 \tag{9}$$

Der Wirkungsgrad (siehe Skript auf S. 39) ergibt sich zu

$$\eta = 1 + \frac{Q_{34}}{Q_{12}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{10}$$

Aufgabe 3

$$f(x) = ae^{bx} - cx \tag{11}$$

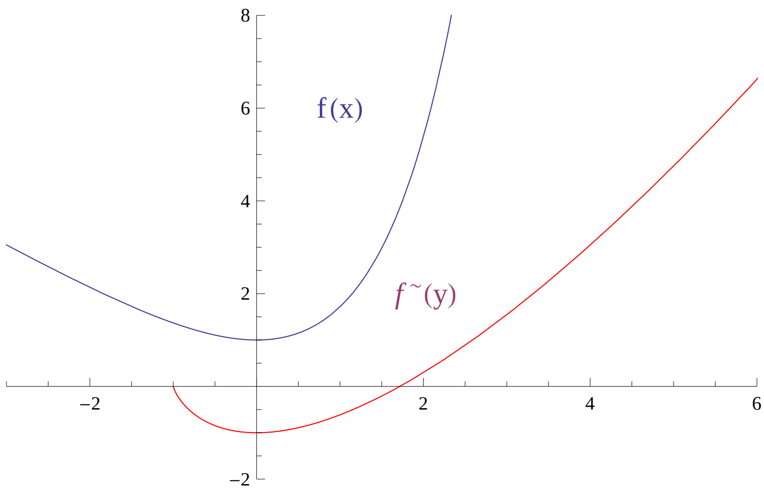
$$y = \frac{\partial f}{\partial x} = abe^{bx} - c \qquad \Rightarrow \qquad x = \frac{1}{b}\log\left(\frac{y+c}{ab}\right) \tag{12}$$

$$\Rightarrow \qquad \tilde{f}(y) = xy - f(x(y)) = \frac{1}{b}\log\left(\frac{y+c}{ab}\right)y - ae^{\left[\frac{b}{b}\log\left(\frac{y+c}{ab}\right)\right]} + \frac{c}{b}\log\left(\frac{y+c}{ab}\right) \tag{13}$$

$$\tilde{f}(y) = \frac{y}{b}\log\left(\frac{y+c}{ab}\right) - \frac{y+c}{b} + \frac{c}{b}\log\left(\frac{y+c}{ab}\right) \tag{14}$$

$$= \frac{y+c}{b}\left[\log\left(\frac{y+c}{ab}\right) - 1\right] \tag{15}$$

Mit $a, b, c = 1$ ergibt sich dann für $f(x) = e^x - x$ und $\tilde{f}(y) = y + 1 - \log(1+y)$ grafisch:



Weitere (schwierige) Aufgaben zur Legendre-Transformation finden sich bspw. auf der Seite der ETH Zürich bei den Vorlesungen zur Theorie der Wärme.

Aufgabe 4

$$p(T) = p_0 \exp\left[\frac{\triangle\, Q}{R}\frac{T - T_0}{T_0 T}\right] \tag{16}$$

Ableiten liefert

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\triangle\, Q}{R}\frac{1}{T^2}p \tag{17}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\triangle\, Q}{T\left(V_{\text{Dampf}} - V_{\text{Fluess}}\right)} \tag{18}$$

Vergleich mit Gl. 17 liefert

$$p\left(V_{\text{Dampf}} - V_{\text{Fluess}}\right) = RT \tag{19}$$

Die Annahme $V_{\text{Dampf}} \gg V_{\text{Fluess}}$ führt zum Ziel $pV = nRT$

Aufgabe 5

Grundsätzlich gilt:

für ununterscheidbare Teilchen: $Z(T,V,N) = \underbrace{\frac{1}{N!}}_{Gibbs.\,Korr.-fakt.} (Z(T,V,1))^N$

für unterscheidbare Teilchen: $Z(T,V,N) = (Z(T,V,1))^N$

Beweis zu J

z.z. $J = -\frac{zZ_1}{\beta}$ mit $z = e^{\beta\mu}$

$$J = -kT\log Z_{gr} = -kT\log \underbrace{\sum_n \frac{z^N Z_1^N}{N!}}_{e^x = \sum_n \frac{x^n}{n!}} = -kT\log\left(e^{zZ_1}\right) = -\frac{zZ_1}{\beta} \tag{20}$$

Berechnungen für ein Gas von harmonischen Oszillatoren

zu Z_1

Für harmonische Oszillatoren gilt

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}q^2$$

Wir wissen:

$$Z_1 = \frac{1}{h^3}\left(\int dp\, dq\, e^{-\beta H(q,p)}\right)^3 = \left(\frac{kT}{\hbar\omega}\right)^3 \tag{21}$$

$$\tag{22}$$

Gleichverteilungssatz

$$U = \langle H \rangle = -z\frac{\partial Z_1}{\partial \beta} = -3J \overset{J=-pV}{=} 3pV$$

Wir erwarten folglich $U = f\frac{kT}{2} = 6N\frac{kT}{2}$

$$dJ = \cdots - N d u \tag{23}$$

$$N = -\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \frac{1}{\beta}\left(\hbar\omega\beta\right)^{-3}\beta e^{\mu\beta} = \beta J \tag{24}$$

$$J = -NkT = -pV \qquad \Rightarrow \qquad -3J = 3pV = +3NkT = 6N\frac{kT}{2} = U \tag{25}$$

Aufgabe 6

Exkurs

Es gibt als Berechnungsmöglichkeiten: Minimierung Entropie, Minimierung des großkanonischen Potentials, Maximierung Energie oder Minimierung Enthalpie
Dabei ist es hilfreich zuerst die Zustandssumme zu finden, dann die Potentiale zu bestimmen und daraus alles Andere.

Widmen wir uns im folgenden einer Minimierung des großkanonischen Potentials J

$$J = E - TS - \mu N = \sum_n\sum_r p_{rn}E_r + k_bT\sum_n\sum_r p_{rn}\ln p_{rn} - \sum_n\sum_r \mu n$$

$$\text{mit} \qquad \sum_n\sum_r p_{rn} = 1 \qquad \text{und folglich auch} \qquad 0 = \lambda - \lambda\sum_n\sum_r p_{rn}$$

$$\Rightarrow \qquad J = \sum_n\sum_r p_{rn}E_r + k_bT\sum_n\sum_r p_{rn}\ln p_{rn} - \sum_n\sum_r \mu n + \lambda - \lambda\sum_n\sum_r p_{rn}$$

$$\frac{\partial J}{\partial p_{r'n'}} = E_{r'} + k_bT\left(\ln p_{r'n'} + 1\right) - \mu n' - \lambda \overset{!}{=} 0$$

$$\Rightarrow \qquad p_{r'n'} = \exp\left[\beta\left(\lambda + \mu n' - E_{r'}\right) - 1\right]$$

$$\text{mit} \qquad \sum_n\sum_r p_{nr} = 1 \qquad \text{folgt}$$

$$\sum_n\sum_r \exp\left[\beta\left(\lambda + \mu n - E_r\right) - 1\right] = 1 = \sum_n\sum_r e^{\beta\mu n}e^{-\beta E_r}e^{\beta\lambda - 1}$$

$$\Rightarrow \qquad e^{-\beta\lambda + 1} = \sum_n\sum_r e^{(\mu n - E_r)\beta} = y = Z_\beta = Z_{gr}$$

$$p_{rn}(T,V,\mu) = \frac{1}{y}e^{\beta(\mu n - E_r)}$$

Vorbereitendes

$$\langle A \rangle = \sum_\alpha w_\alpha \langle\alpha|\hat{A}|\alpha\rangle = \sum_\alpha\sum_n w_\alpha \langle\alpha|\hat{A}|n\rangle\langle n|\alpha\rangle = \sum_\alpha\sum_n w_\alpha \langle n|\alpha\rangle\langle\alpha|\hat{A}|n\rangle$$

$$\Rightarrow \qquad \langle A \rangle = \mathrm{Tr}\left(\sum_\alpha w_\alpha \underbrace{|\alpha\rangle\langle\alpha|}_{\hat{p}_\alpha}\hat{A}\right) = \mathrm{Tr}\left(\hat{\varrho}\hat{A}\right) \tag{26}$$

$$\hat{\varrho}\,|n\rangle = w_n\,|n\rangle \qquad , \qquad \ln\hat{\varrho}\,|n\rangle = \ln w_n\,|n\rangle \tag{27}$$

Entropie

$$\hat{\varrho} = \sum_{n=1}^{N} \lambda_n |n\rangle \langle n| \qquad \text{mit der Wahrscheinlichkeit } \lambda_n \text{ für das Ereignis n} \tag{28}$$

$$S = -k \operatorname{Tr}(\hat{\varrho} \ln \hat{\varrho}) \stackrel{26}{=} -k \sum_{m,n,p} \lambda_m \log \lambda_n \langle p| m\rangle \langle m| n\rangle \langle n| p\rangle \qquad \lambda_{m \neq n} \tag{29}$$

$$\stackrel{27}{=} -k \sum_n \lambda_n \ln \lambda_n \tag{30}$$

Zustände mit kleinster und größter Entropie

Für $\lambda_n = 1$ für ein Ereignis ergibt sich die kleinste Entropie, da ein reiner Zustand vorliegt. Insbesondere gilt hier $S = 0$, da alles geordnet ist.

Bei Unordnung suchen wir über die Ableitung von S nach den Ereigniswahrscheinlichkeiten das größte S:

$$S = -k \sum_n \lambda_n \ln \lambda_n \underbrace{-\lambda - \lambda \sum \lambda n}_{=0 \Leftarrow \sum \lambda_n = 1}$$

$$\frac{\partial S}{\partial \lambda_r} = -k(\ln \lambda_r + 1) + \lambda = 0$$

$$\Rightarrow \qquad \lambda_r = e^{\frac{\lambda}{k} - 1} \qquad \Rightarrow \qquad \sum_r \lambda_r = 1$$

$$\sum_r e^{\frac{\lambda}{k} - 1} = e^{\frac{\lambda}{k} - 1} \underbrace{\sum_r 1}_{N} = 1 \qquad \Rightarrow \qquad \lambda_r = e^{\frac{\lambda}{k} - 1} = \frac{1}{N}$$

$$S_{max} = -k \sum_n \frac{1}{N} \log \frac{1}{N} \stackrel{Skript}{=} k \log N$$

Aus der letzten Zeile folgt, dass eine maximale Entropie für ein gleichverteiltes System erreicht wird.

$$\delta \sum_n (\lambda_n \log \lambda_n +) = 0 \qquad \Rightarrow$$

Aufgabe 7

freie Energie $F = F(T)$

$$Z = \operatorname{Tr} e^{-\beta H} = \left(e^{-\beta \varepsilon_1} + e^{-\beta \varepsilon_2}\right)^N = e^{-\beta N \varepsilon_1} \left(1 + e^{-\beta \triangle \varepsilon}\right)^N \qquad \text{mit} \qquad \triangle\, \varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 (> 0) \tag{31}$$

$$F = -kT \log Z = N\varepsilon_1 - kTN \log \left(1 + e^{-\frac{\triangle\, \varepsilon}{kT}}\right) \tag{32}$$

$$S \stackrel{Gibbs.Gl.}{=} -\frac{\partial F}{\partial T} = -kN \log\left(1 + e^{-\beta \triangle \varepsilon}\right) + kN \frac{\beta \triangle \varepsilon}{e^{\beta \triangle \varepsilon} + 1} \tag{33}$$

Überprüfung 3. Hauptsatz

$S \stackrel{\beta \to \infty}{\longrightarrow} 0$, da im ersten Term e-Fkt. auf 0 fällt und der zweite Term über L'Hopital ebenfalls auf 0 fällt

Grenzfall

$$
\begin{aligned}
Z &= e^{-\beta E_0}\left(g_0 + g_1 e^{-\beta\triangle E_1} + g_2 e^{-\beta\triangle E_2} + \dots\right) \qquad \text{mit} \qquad \triangle\, E_n = E_n - E_0 \\
F = \log Z &= E_0 - kT\log\left(g_0 + g_1 e^{-\beta\triangle E_1} + g_2 e^{-\beta\triangle E_2} + \dots\right) \qquad \text{F strebt gegen } E_0 \\
S = -\frac{\partial F}{\partial T} &= k\log\left(g_0 + g_1 e^{-\beta\triangle E_1} + \dots\right) + k\frac{g_1\beta\,\triangle\, E_1 + \dots}{g_0 + g_1 e^{+\beta\triangle E_1} + \dots} \\
S &\xrightarrow{\beta\to\infty} k\log g_0
\end{aligned}
$$

Eine interessante Tabelle zu einer Übersicht über mikrokanonische (Ω mit S), kanonische (K mit F) und großkanonische (GK mit J) Zustände findet sich im Vorlesungsskript von Prof. Meinel in Kapitel 19 oder 20.