Übung Nr. 5

Diskussionsthema: Die Hauptsätze der Thermodynamik.

14. Energiefluktuationen im kanonischen Ensemble

i. Energiefluktuationen und Wärmekapazität
Ein System sei mit einem Wärmebad gekoppelt, mit dem es Energie austauschen kann. Dann ist die innere Energie U des Systems eine Zustandsvariable.

Drücken Sie die Varianz der Verteilung von U durch die Wärmekapazität aus. Wenden Sie das Ergebnis auf den Fall eines Wassertröpfchens mit einem Durchmesser von 1 μm an.

Hinweis: Die spezifische Wärmekapazität von Wasser unter normalen Bedingungen ist 4,18 J K^{-1} g^{-1} (vgl. die Definition der Kalorie).

ii. Sei jetzt ein Wassertropfen im mikrokanonischen Gleichgewicht mit wohldefinierter innerer Energie U. Die Energie U_λ eines Bruchteils des Tropfens mit relativem Massenanteil λ ist eine Zufallsvariable, die um deren Erwartungswert $\langle U_\lambda \rangle = \lambda U$ fluktuieren kann. Was ist die Anzahl W der Energieniveaus des Tropfens, für die der Bruchteil eine Energie in einem kleinen Intervall um U_λ besitzt? Bestimmen Sie die Wahrscheinlichkeitsverteilung der reduzierten Zufallsvariablen $x \equiv (U_\lambda - \lambda U)/\lambda U$.

Hinweis: Sie können eine Taylor-Entwicklung von W um $x = 0$ betrachten.

15. Homogene Potentiale

Seien N gleichartige Teilchen mit der Masse m im kanonischen Gleichgewicht bei der Temperatur T in einem Behälter des Volumens $\mathcal{V}$. Der Einfachheit halber kann man einen würfelförmigen Behälter betrachten. Zudem werden quantenmechanische Effekte vernachlässigt. Die Gesamtenergie der N Teilchen besteht aus kinetischer und potentieller Energien. Es wird angenommen, dass die letztere eine *homogene Funktion V vom Grad r* der $3N$ Ortskoordinaten der Teilchen, d.h. für eine beliebige positive Zahl λ gilt

$$V(\lambda q_1, \ldots, \lambda q_{3N}) = |\lambda|^r V(q_1, \ldots, q_{3N}).$$

(Beispielsweise gilt das mit $r = -1$ für Mengen von Elektronen und Atomkernen, die miteinander durch ein Coulomb-Potential wechselwirken.)

i. Zeigen Sie, dass die kanonische Zustandssumme $Z_N(\beta, \mathcal{V})$ der Beziehung

$$Z_N(T, \mathcal{V}) = \lambda^{3N(1+r/2)} Z_N\left(\frac{T}{\lambda^r}, \frac{\mathcal{V}}{\lambda^3}\right)$$

genügt, mit λ einem beliebigen positiven reellen Parameter.

Hinweis: Man braucht nicht zu integrieren, sondern nur die Substitution $q_j = \lambda q'_j$ bzw. $p_j = \lambda^{r/2} p'_j$ für die Orts- bzw. Impulskoordinaten zu machen.

ii. Folgern Sie daraus, dass die freie Energie die Beziehung

$$F(T, \mathcal{V}, N) = -\frac{3(r+2)}{2r} N k_B T \ln \frac{T}{T_0} + \frac{T}{T_0} F\left(T_0, \frac{T_0^{3/r}}{T^{3/r}} \mathcal{V}, N\right)$$

mit T_0 einer beliebigen Temperatur erfüllt. Somit hängt die freie Energie von nur 2 Variablen ab.

iii. Zeigen Sie dann ausgehend von dieser Formel für die freie Energie, dass der Druck von nur einer Variablen abhängt:

$$\mathcal{P}(T, \mathcal{V}, N) = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1-3/r} f\left(\frac{NT^{3/r}}{\mathcal{V}T_0^{3/r}}\right),$$

mit f einer unbestimmten Funktion.

Hinweis: Benutzen Sie, dass F bzw. $\mathcal{P}$ eine extensive bzw. intensive Größe ist.

16. Totales Differential

Die Eigenschaft einer Größe, ein totales (oder „exaktes“) Differential zu besitzen, ist in der Physik in vielen Gebieten von Interesse bzw. von Vorteil. Frischen Sie deshalb Ihre Kenntnisse über totale Differentiale auf und lösen Sie die folgenden Probleme.

i. Gegeben sei der folgende Ausdruck

$$\delta U = U_S \, \mathrm{d}S + U_V \, \mathrm{d}V.$$

Geben Sie an, welche Bedingung die Funktionen U_S und U_V erfüllen müssen, damit δU ein totales Differential ist.

ii. Überprüfen Sie durch Integration, ob $\delta f = (x^2 - y)\,\mathrm{d}x + x\,\mathrm{d}y$ ein totales Differential ist. Integrieren Sie dabei vom Punkt $(1, 1)$ nach $(2, 2)$ auf den folgenden Wegen
(1) $\mathcal{C}_1$: 2 gerade Teilstrecken von $(1, 1)$ nach $(2, 1)$ und von $(2, 1)$ nach $(2, 2)$;
(2) $\mathcal{C}_2$: 2 gerade Teilstrecken von $(1, 1)$ nach $(1, 2)$ und von $(1, 2)$ nach $(2, 2)$;
(3) $\mathcal{C}_3$: entlang der Diagonalen von $(1, 1)$ nach $(2, 2)$.
Was müsste gelten, wenn δf ein totales Differential wäre?

iii. Geben Sie Beispiele aus verschiedenen Gebieten der Physik an, bei denen Größen ein totales Differential haben.