

Übung 3

3.1 Wärmekapazitäten

Die **Wärmekapazität** C_x eines Systems ist mit $x \in \{V, P\}$ wie folgt definiert

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x.$$

Es sind außerdem die **Maxwell-Relationen**

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_T \quad \left(\frac{\partial T}{\partial N} \right)_P = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_T \quad \left(\frac{\partial P}{\partial N} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_T.$$

Desweiteren ist die Jacobi-Determinante definiert als

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,w)} := \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_w \left(\frac{\partial v}{\partial w} \right)_x - \left(\frac{\partial u}{\partial w} \right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_w$$

und es gilt

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,v)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_v$$

Zeige nun

$$C_V = C_P + T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right)^2$$

Es ist

$$\begin{aligned} C_V &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \\ &= T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \\ &= T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(T, P)} \\ &= T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)} \\ &= T \left(\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right) \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \\ &= T \left(\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right) \\ &= C_P + T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right)^2 \end{aligned}$$

□

3.2 Thermodynamische Beziehungen in einem magnetischen System

Folgende Responsefunktionen beschreiben das System, welches von S , T , M und B abhängt:

$$C_M = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_M \quad C_B = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B$$

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T \quad \chi_S = \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_S$$

und

$$\alpha_B = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B$$

a) zz: $\frac{C_B}{C_M} = \frac{\chi_T}{\chi_S}$ Hierfür betrachte erst

$$dB = 0$$

$$dB = \left(\frac{\partial B}{\partial S} \right)_T dS + \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_S dT$$

$$\Leftrightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B = - \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_S / \left(\frac{\partial B}{\partial S} \right)_T$$

Analog ist

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_M = - \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_S / \left(\frac{\partial M}{\partial S} \right)_T$$

Desweiteren folgt damit aus der Definition von C_M und C_B

$$\begin{aligned} \frac{C_B}{C_M} &= \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_M} \\ &= \frac{\left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_S / \left(\frac{\partial B}{\partial S} \right)_T}{\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_S / \left(\frac{\partial M}{\partial S} \right)_T} \\ &= \frac{\left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_S \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial M} \right)_S}{\left(\frac{\partial B}{\partial S} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_T} \\ &= \frac{\left(\frac{\partial B}{\partial M} \right)_S}{\left(\frac{\partial B}{\partial M} \right)_T} \\ &= \frac{\chi_T}{\chi_S} \end{aligned}$$

□

b) zz: $C_B - C_M = T \frac{\alpha_B^2}{\chi_T}$ Es gelten folgende **Maxwell-Relationen**

$$\left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_M = - \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_T \quad \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B$$

1. Möglichkeit: Beginne analog zu 3.1:

$$\begin{aligned} C_B &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B \\ &= T \frac{\partial(S, B)}{\partial(T, B)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= T \frac{\partial(S, B)}{\partial(T, M)} \frac{\partial(T, M)}{\partial(T, B)} \\
&= T \left(\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_M \left(\frac{\partial B}{\partial M} \right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_T \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_M \right) \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T \\
&= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_M - T \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_T \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_M \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T \\
&= C_M - T \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_T \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_M \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T \\
&= C_M - T \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_T \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T \\
&= C_M + T \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_T \\
&= C_M + T \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_T \left(\frac{\partial B}{\partial M} \right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_T \\
&= C_M + T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B^2 \frac{1}{\chi T} \\
&= C_M + T \frac{\alpha_B^2}{\chi T} \\
\Leftrightarrow C_B - C_M &= T \frac{\alpha_B^2}{\chi T}
\end{aligned}$$

□

2. Möglichkeit:

$$\begin{aligned}
C_B &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B \\
&= T \frac{\partial}{\partial T} S(T, M(B, T)) \\
&= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_M + T \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B \\
&= C_M - T \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_M \cdot \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B
\end{aligned}$$

Wegen $dM = 0$ folgt

$$\begin{aligned}
dM &= 0 \\
&= \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dT + \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T dB \\
\Leftrightarrow \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_M &= - \frac{\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B}{\left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T}
\end{aligned}$$

Wir erhalten damit für $C_B - C_M$

$$\begin{aligned}C_B - C_M &= -T \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_M \cdot \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B \\ &= T \frac{\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B^2}{\left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T} \\ &= T \frac{\alpha_B^2}{\chi T}\end{aligned}$$

□

3.3 Adiabatische Zustandsgleichung eines idealen Gases (die zweite)

Für ein ideales Gas gilt

$$PV = nRT \quad C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{f}{2} nR = \text{const.}$$

desweiteren haben wir in 2.1 gezeigt

$$T^{\frac{f}{2}} V \quad PV^{\frac{f+2}{2}} = \text{const.}$$

a) zz: $dU = C_V dT$ Es gilt folgende Relation

$$\begin{aligned}T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \\ \Leftrightarrow C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V\end{aligned}$$

Integriert man nun über T erhält man

$$U = C_V \cdot T + \text{const.}$$

woraus folgt

$$dU = C_V dT$$

□

Man kann nun die innere Energie $U(T, V)$ berechnen, in dem man über dT integriert

$$U(T, V) = C_V \int_{T_0}^T dT = C_V (T - T_0)$$

Betrachte nun den **1. Hauptsatz der Thermodynamik**

$$dU = -pdV + TdS$$

Wir können diesen nach dS auflösen:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV$$

und wie folgt umformen

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Integrieren wir diese Gleichung erhalten wir mit Hilfe der Definitionen für C_V und der idealen Gasgleichung

$$\begin{aligned} S(T, V) &= C_V \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} + nR \int_{V_0}^V \\ &= nR \left(\frac{f}{2} \ln \frac{T}{T_0} + \ln \frac{V}{V_0} \right) \end{aligned}$$

Beachte: Die Anfangsbedingungen sind wichtig und dürfen nicht vernachlässigt werden!

b) zz; $PV^\gamma = const.$

Wegen $dS = 0$ wissen wir, dass

$$S(T, V) = nR \ln \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{f}{2}} \frac{V}{V_0} \right) = const.$$

woraus folgt, dass

$$\left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{f}{2}} \frac{V}{V_0} = const.$$

aus der idealen Gasgleichung wissen wir, dass $T \propto PV$ ist. Damit erhalten wir

$$(PV)^{\frac{f}{2}} V = P^{\frac{f}{2}} V^{\frac{f}{2}+1} = const.$$

potenzieren wir dies mit $\frac{2}{f}$ erhalten wir das Gewünschte.

$$PV^\gamma = const. \quad \text{mit} \quad \gamma = \frac{f+2}{f}$$

c) Betrachten wir nun die Mischung zweier Gase 1 und 2. Es gilt für die Entropie

$$S = S_1 + S_2 = n_1 R \ln \left(\left(\frac{T_1}{T_{01}} \right)^{\frac{f_1}{2}} \frac{V_1}{V_{10}} \right) + n_2 R \ln \left(\left(\frac{T_2}{T_{02}} \right)^{\frac{f_2}{2}} \frac{V_2}{V_{20}} \right) = const$$

Gehen wir nun davon aus, dass der Prozess abgeschlossen ist und sich das System im Gleichgewicht befindet, d.h.

$$T = T_1 = T_2, \quad V = V_1 = V_2 \quad \text{und} \quad n = n_1 + n_2.$$

Daraus erhält man, dass

$$T^{\frac{n_1 f_1 + n_2 f_2}{2}} V = const$$

bzw.

$$PV^{\frac{2(n_1 + n_2)}{n_1 f_1 + n_2 f_2} + 1} = const.$$

Es ist nun

$$\gamma_{\text{misch}} = \frac{2(n_1 + n_2)}{n_1 f_1 + n_2 f_2} + 1$$

Löst man dies nach $\frac{1}{\gamma-1}$ auf, erhält man:

$$\begin{aligned}\frac{1}{\gamma-1} &= \frac{n_1 f_1 + n_2 f_2}{2(n_1 + n_2)} \\ &= \frac{f_1 n_1}{2 n} + \frac{f_2 n_2}{2 n} \\ &= \frac{x_1}{\gamma_1 - 1} + \frac{x_2}{\gamma_2 - 1}\end{aligned}$$

3.4 Zur Wahrscheinlichkeitstheorie: Zentraler Grenzwertsatz

Es ist X eine Zufallsgröße, die den Wert $x \in M$ mit einer Wahrscheinlichkeit $p(x)$ annehmen kann. Wird die Zufallsgröße X nun N mal unabhängig gezogen ist der Mittelwert Y als neue Zufallsgröße wie folgt definiert:

$$Y : y = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

a) Sei N fest. Es ist

$$P(x_1, \dots, x_N) = p(x_1) \cdots p(x_N)$$

da die Zufallsgrößen unabhängig gezogen werden. Formal gilt damit für die Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$P_N(y) = \int dx_1 \dots dx_N \delta\left(\frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} - y\right) p(x_1) \cdots p(x_N)$$

b) Die charakteristische Funktion einer Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(x)$ ist wie folgt definiert:

$$\phi(k) = \int dx e^{ik(x-\langle x \rangle)} p(x)$$

$$\text{zz: } \Phi_N(k) = \int dx_1 \dots dx_N e^{i\frac{k}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \langle x \rangle)} p(x_1) \dots p(x_N) = \left[\phi\left(\frac{k}{N}\right)\right]^N$$

Wir setzen in die Definition der charakteristischen Funktion die Wahrscheinlichkeitsverteilung ein und berechnen das Integral.

$$\begin{aligned}\Phi_N(k) &= \int dy e^{ik(y-\langle y \rangle)} P_N(y) \\ &= \int dy dx_1 \dots dx_N e^{ik(y-\langle y \rangle)} \delta\left(\frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} - y\right) p(x_1) \cdots p(x_N) \\ &= \int dx_1 \dots dx_N e^{ik\left(\frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} - \left\langle \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \right\rangle\right)} p(x_1) \cdots p(x_N) \\ &= \int dx_1 \dots dx_N e^{i\frac{k}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \langle x \rangle)} p(x_1) \cdots p(x_N) \\ &= \left[\int dx e^{i\frac{k}{N}(x-\langle x \rangle)} p(x) \right]^N \\ &= \left[\phi\left(\frac{k}{N}\right) \right]^N\end{aligned}$$

□

c) zz: Für $N \rightarrow \infty$ gilt $\Phi_N(k) \rightarrow e^{-\frac{\sigma^2}{2N}k^2}$.

Wir Taylor-Entwickeln hierfür $\Phi_N(k)$ nach $\frac{k}{N}$ und erhalten

$$\Phi_N(k) = \left[1 - \frac{1}{2}\sigma^2 \left(\frac{k}{N} \right)^2 \right]^N \xrightarrow{N \rightarrow \infty} e^{-\frac{\sigma^2 k^2}{2N}}$$

Wir erhalten damit

$$\begin{aligned} \bar{P}(y) &= \lim_{N \rightarrow \infty} P_N(y) \\ &= \int \frac{dk}{2\pi} e^{-ik(y-\langle y \rangle)} e^{-\frac{\sigma^2 k^2}{2N}} \\ &= \sqrt{\frac{N}{2\pi}} \frac{1}{\sigma} e^{-\frac{N}{2}\sigma^2(y-\langle y \rangle)^2} \end{aligned}$$