Thermodynamik
Serie 9 - Musterlösung

HS 2020
Prof. P. Jetzer

M. Haney, S. Tiwari, M. Ebersold
https://www.physik.uzh.ch/de/lehre/PHY341/

Ausgeteilt am: 17.11.20
Abzugeben bis: 24.11.20

1. Entropie

a) $g(x)$ ist konkav falls $g''(x) \leq 0$. Berechne nun die zweite Variation von $H(f)$ bei einer kleinen Änderung $f(\vec{x},\vec{v}) \to f(\vec{x},\vec{v}) + \epsilon\, df(\vec{x},\vec{v})$:

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{d\epsilon^2} H(f+\epsilon\, df)\Big|_{\epsilon=0} &= -\frac{d^2}{d\epsilon^2}\int d^3x\, d^3v (f+\epsilon\, df)\ln(f+\epsilon\, df)\Big|_{\epsilon=0} \\ &= -\int d^3x\, d^3v\, \frac{df^2}{f} \leq 0\,, \end{aligned} \tag{1}$$

da sowohl $f \geq 0$ und $df^2 \geq 0$. Bei einer kleiner Änderung df ist die zweite Ableitung von $H(f)$ also negativ, i.e. H ist konkav.

b) Wir suchen $f(\vec{x},\vec{v})$ mit

$$\int d^3x\, d^3v\, f = N\,, \tag{2}$$

$$\int d^3x\, d^3v\, \left(\frac{mv^2}{2} + \omega(\vec{x})\right) f = U\,, \tag{3}$$

so dass $H(f)$ maximal wird. Zur Bestimmung des Extremum mit Nebenbedingungen verwenden wir Lagrange-Multiplikatoren.

$$0 = \delta(H(f) - \lambda_1 N(f) - \lambda_2 U(f))\,, \tag{4}$$

$$\iff 0 = \delta\left(-\int d^3x\, d^3v\, \left[f\ln(f) + \lambda_1 f + \lambda_2\left(\frac{mv^2}{2}+\omega(\vec{x})\right) f\right]\right)\,, \tag{5}$$

$$\iff 0 = -\int d^3x\, d^3v\, \left[\delta f\ln(f) + \delta f + \lambda_1 \delta f + \lambda_2\left(\frac{mv^2}{2}+\omega(\vec{x})\right)\delta f\right]\,, \tag{6}$$

$$\iff 0 = -\int d^3x\, d^3v\, \delta f\left[\ln(f) + 1 + \lambda_1 + \lambda_2\left(\frac{mv^2}{2}+\omega(\vec{x})\right)\right]\,. \tag{7}$$

Diese Gleichung muss für jede Variation δf gelten, also folgt

$$0 = \ln(f) + 1 + \lambda_1 + \lambda_2\left(\frac{mv^2}{2}+\omega(\vec{x})\right)\,, \tag{8}$$

$$\Rightarrow\ f(\vec{x},\vec{v}) = \exp\left(-1-\lambda_1-\lambda_2\left(\frac{mv^2}{2}+\omega(\vec{x})\right)\right)\,. \tag{9}$$

Die Lagrange-Multiplikatoren λ_1 und λ_2 bestimmen wir über die Nebenbedingungen $N = N(f)$ und $U = U(f)$:

$$N = \int d^3x\, d^3v \, \exp\left(-1 - \lambda_1 - \lambda_2 \left(\frac{mv^2}{2} + \omega(\vec{x})\right)\right) , \tag{10}$$

$$\Rightarrow Ne^{1+\lambda_1} = \int d^3x\, d^3v \, \exp\left(-\lambda_2 \left(\frac{mv^2}{2} + \omega(\vec{x})\right)\right) , \tag{11}$$

$$Ue^{1+\lambda_1} = \int d^3x\, d^3v \, \left(\frac{mv^2}{2} + \omega(\vec{x})\right) \exp\left(-\lambda_2 \left(\frac{mv^2}{2} + \omega(\vec{x})\right)\right) . \tag{12}$$

Mit $Z(\lambda_2) = \int d^3x\, e^{-\lambda_2 \omega(\vec{x})}$ folgt aus 11:

$$Ne^{1+\lambda_1} = Z(\lambda_2) \int d^3v \, \exp\left(-\lambda_2 \frac{mv^2}{2}\right) , \tag{13}$$

$$\Rightarrow Z(\lambda_2) = Ne^{1+\lambda_1} \left(\frac{m\lambda_2}{2\pi}\right)^{3/2} . \tag{14}$$

Für 12 gilt

$$Ue^{1+\lambda_1} = \int d^3x\, d^3v \left[\frac{mv^2}{2} \exp\left(-\lambda_2 \frac{mv^2}{2}\right) e^{-\lambda_2 \omega(\vec{x})}\right. \tag{15}$$

$$\left. + \,\omega(\vec{x}) \exp\left(-\lambda_2 \frac{mv^2}{2}\right) e^{-\lambda_2 \omega(\vec{x})}\right] \tag{16}$$

$$= Z(\lambda_2) \int d^3v \left[\frac{mv^2}{2} \exp\left(-\lambda_2 \frac{mv^2}{2}\right)\right] - Z'(\lambda_2) \int d^3v \, \exp\left(-\lambda_2 \frac{mv^2}{2}\right) \tag{17}$$

$$= Z(\lambda_2) \frac{3}{2\lambda_2} \left(\frac{2\pi}{m\lambda_2}\right)^{3/2} - Z'(\lambda_2) \left(\frac{2\pi}{m\lambda_2}\right)^{3/2} . \tag{18}$$

Falls $\omega(\vec{x})$ bekannt ist, kann man $Z(\lambda_2)$ berechnen und Gleichungen 14 und 18 nach $\lambda_1(N, U)$ und $\lambda_2(N, U)$ auflösen und daraus die Funktion f aus 9 bestimmen.

c) Bestimme nun das Maximum von $H(U, V, N)$ für $\omega(\vec{x}) = 0$. Aus 14 erhalten wir

$$Z(\lambda_2) = \int d^3x \, 1 = V = Ne^{1+\lambda_1} \left(\frac{m\lambda_2}{2\pi}\right)^{3/2} , \tag{19}$$

$$\Rightarrow e^{1+\lambda_1} = \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi}{m\lambda_2}\right)^{3/2} . \tag{20}$$

Einsetzen in 18 ergibt

$$U \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi}{m\lambda_2}\right)^{3/2} = V \frac{3}{2\lambda_2} \left(\frac{2\pi}{m\lambda_2}\right)^{3/2} , \tag{21}$$

$$\Rightarrow \lambda_2 = \frac{3}{2} \frac{N}{U} , \tag{22}$$

$$\Rightarrow e^{1+\lambda_1} = \frac{V}{N} \left(\frac{4\pi U}{3Nm}\right)^{3/2} . \tag{23}$$

Wir erhalten also

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{3Nm}{4\pi U}\right)^{3/2} \frac{N}{V} \exp\left(-\frac{3}{2}\frac{N}{U}\frac{mv^2}{2}\right) . \tag{24}$$

Mit $\int d^3x = V$ und $f = f(\vec{v})$ erhalten wir für $H(f)$:

$$H(f) = H(U,V,N) = -N \ln\left(\left(\frac{3mN}{4\pi U}\right)^{3/2} \frac{N}{V}\right) + \frac{3}{2}N . \tag{25}$$

Die Entropie ergibt sich zu

$$S(U,V,N) = kH(U,V,N) = -kN \ln\left(\left(\frac{3mN}{4\pi U}\right)^{3/2} \frac{N}{V}\right) + \frac{3}{2}kN , \tag{26}$$

und wir erhalten die kalorische und die thermische Zustandsgleichung

$$\left.\frac{\partial S}{\partial U}\right|_{V,N} = \frac{1}{T} = \frac{3}{2}\frac{kN}{U} , \tag{27}$$

$$\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{U,N} = \frac{p}{T} = \frac{kN}{V} . \tag{28}$$