

| | | |
|---|------------------------------|---|
| Universität Osnabrück Fachbereich Physik | Math. Methoden II SS 2005 | Apl. Prof. Dr. Jürgen Schnack Dipl.-Phys. Matthias Exler |
|---|------------------------------|---|

Aufgabenblatt 8

8.1 Kanonisches Ensemble

- Wie lautet der statistische Operator des kanonischen Ensembles (\equiv die kanonische Gesamtheit) allgemein?
- Wie sind die Zustandssumme Z , die innere Energie U und die Entropie S definiert?
- Für die freie Energie F gilt

$$F = U - TS = -k_B T \ln(Z) . \quad (1)$$

Leiten Sie ausgehend von der linken Seite die Gleichheit her.

8.2 Totales Differential

- Gegeben sei der folgende Ausdruck

$$\delta U = U_S dS + U_V dV . \quad (2)$$

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

- Überprüfen Sie durch Integration, ob

$$\delta f = (x^2 - y) dx + x dy \quad (3)$$

ein totales Differential ist. Integrieren Sie dabei von $(1, 1)$ nach $(2, 2)$ auf den Wegen

- C_1 : 2 Teilstrecken von $(1, 1)$ nach $(2, 1)$ und von $(2, 1)$ nach $(2, 2)$,
- C_2 : 2 Teilstrecken von $(1, 1)$ nach $(1, 2)$ und von $(1, 2)$ nach $(2, 2)$,
- C_3 : entlang der Diagonalen von $(1, 1)$ nach $(2, 2)$.

Was müßte gelten, wenn δf ein totales Differential wäre?

8.3 Thermodynamische Potentiale

Definieren Sie ausgehend vom ersten Hauptsatz

$$dU = T dS - p dV \quad (4)$$

für ein Gas fester Teilchenzahl die thermodynamischen Potentiale freie Energie F , Enthalpie H und Gibbssche freie Enthalpie G .

Stellen Sie die vier zugehörigen Maxwell-Relationen auf.

8.4 Legendre-Transformation

Lesen Sie die angefügten Auszüge über die Legendre-Transformation aus Walter Greiner, Ludwig Neise, Horst Stöcker, Theoretische Physik, 11 Bde. u. 4 Erg.-Bde., Bd.9, Thermodynamik und Statistische Mechanik, Harri Deutsch, Ffm., 1993.

- a. Wie lautet die Legendre-Transformierte von

$$f(x) = x^4, \quad \text{mit } x \geq 0 ? \quad (5)$$

- b. Warum existiert keine Legendre-Transformierte zu

$$f(x) = x^3, \quad \text{mit } x \in \mathbb{R} ? \quad (6)$$

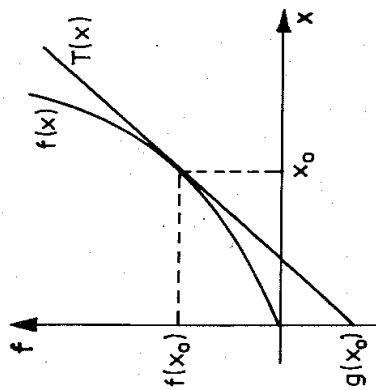
Legendre-Transformation im Zusammenhang mit der Thermodynamik nun etwas genauer anschauen.

Die Legendre-Transformation

Zunächst beschränken wir uns auf Funktionen einer Variablen. Die Ergebnisse können dann leicht auf Funktionen mehrerer Variabler übertragen werden. Gegeben sei eine Funktion $f(x)$ der Variablen x , mit dem totalen Differential

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx = p(x) dx. \quad (12)$$

Die Funktion $p(x) = f'(x)$ gibt dabei zu jedem Wert der Variablen x die Steigung der Kurve $f(x)$ an. Wir setzen hier die Differenzierbarkeit von $f(x)$ für alle x voraus. Aufgabe der Legendre-Transformation ist es, eine Funktion $g(p)$ mit der neuen Variablen $p = f'(x)$ anzugeben, die zur Funktion $f(x)$ äquivalent ist, also die gleiche Information enthält. $g(p)$ muß sich demnach eindeutig aus $f(x)$ berechnen lassen und umgekehrt. Diese neuen Funktionen $g(p)$ können wir an Hand der anschaulichen Interpretation der Variablen p als Steigung der Funktion $f(x)$ leicht ermitteln. Dazu ist der y -Achsenabschnitt der Tangente im Punkt $(x_0, f(x_0))$ geeignet. Diese Tangente hat folgende Geradengleichung:



Zur Legendre-Transformation

$$T(x) = f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0). \quad (13)$$

Der y -Achsenabschnitt $g = T(0)$ ist daher

$$g(x_0) = f(x_0) - x_0 f'(x_0), \quad (14)$$

und hängt natürlich vom betrachteten Punkt x_0 ab. Man bezeichnet die Funktion $g(x)$ für eine beliebige Stelle x als die Legendre-Transformierte von $f(x)$ und es gilt

$$g = f - xp \quad \text{mit} \quad p = \frac{\partial f}{\partial x}. \quad (15)$$

Anschaulich ist $g(x)$ der zum Punkt $(x, f(x))$ gehörige y -Achsenabschnitt der Tangente.

Wir zeigen nun, daß g nur von der Steigung $p = f'(x)$ abhängt. Dazu bilden wir das totale Differential von (15):

$$dg = df - p dx - x dp. \quad (16)$$

Setzt man für df Gleichung (12) ein, so ist

$$dg = -x dp. \quad (17)$$

Somit kann g nur von der Variablen p abhängen. Um $g(p)$ explizit ausrechnen zu können, müssen wir in Gleichung (15),

$$g(x) = f(x) - x f'(x), \quad (18)$$

die Variable x mit Hilfe der Gleichung

$$p = f'(x) \quad (19)$$

eliminieren. Dies geht aber nur dann, wenn sich Gleichung (19) eindeutig nach x auflösen läßt, wenn also zu f' eine Umkehrfunktion f'^{-1} existiert. Dann kann man

$$x = f'^{-1}(p) \quad (20)$$

in Gleichung (18) einsetzen und erhält explizit die Funktion

$$g(p) = f(f'^{-1}(p)) - f'^{-1}(p)p. \quad (21)$$

4.2 Beispiel: $f(x) = x^2$

$$f(x) = x^2, \quad f'(x) = p = 2x.$$

Die Legendre-Transformierte lautet

$$g(x) = x^2 - px.$$

Die Umkehrfunktion f'^{-1} existiert und kann aus 1 berechnet werden:

$$f'^{-1}(p) = x = \frac{1}{2}p.$$

Setzt man dies in Gleichung 2 ein, so ist

$$g(p) = \frac{1}{4}p^2 - \frac{1}{2}p^2 = -\frac{1}{4}p^2.$$

Das Differential lautet

$$dg = -\frac{1}{2}p dp = -x dp,$$

was mit Gleichung (17) übereinstimmt.

Es ist somit klar, daß eine eindeutige Legendre-Transformierte nur existiert, wenn die Gleichung (19) umkehrbar (bijektiv) ist, wenn also zu jedem Wert der Variablen x eindeutig eine bestimmte Steigung p gehört und umgekehrt. Aus der Mathematik ist bekannt, daß die Umkehrbarkeit von Gleichung (19) die strenge Monotonie der Funktion $f'(x)$ voraussetzt. Die strenge Monotonie von $f'(x)$ ist damit auch die Voraussetzung für die Existenz der Legendre-Transformierten $g(p)$. Ist die Steigung $f'(x)$ nicht streng monoton, so gibt es zu einem Wert der Steigung p mehrere mögliche x -Werte und die Transformation ist nicht mehr eindeutig.

4.3 Beispiel: $f(x) = x$

$$f(x) = x, \quad f'(x) = 1 = p. \quad 1$$

Die letzte Gleichung läßt sich nicht nach x auflösen. Insbesondere ist die Legendre-Transformierte (formal)

$$g(x) = x - px = x - x = 0, \quad 2$$

enthält also nicht die gleiche Information wie $f(x)$.

Als nächstes zeigen wir, daß man aus der Legendre-Transformierten die ursprüngliche Funktion $f(x)$ eindeutig zurückerhalten kann. Es gilt nach Gleichung (15)

$$f(p) = g(p) + xp. \quad (22)$$

In dieser Gleichung können wir p eindeutig durch x ersetzen. Nach Gleichung (17) ist

$$x = -g'(p). \quad (23)$$

Wegen der strengen Monotonie von $f'(x)$ ist auch die Umkehrfunktion (20) streng monoton. Daher läßt sich Gleichung (23) eindeutig nach $p(x)$ auflösen. Dies können wir in (22) einsetzen und erhalten die Funktion $f(x)$ eindeutig zurück.

4.4 Beispiel: Rücktransformation

Wir betrachten noch einmal unser erstes Beispiel. Dort war

$$g(p) = -\frac{1}{4}p^2. \quad 1$$

Bildet man

$$-x = g'(p) = -\frac{1}{2}p, \quad 2$$

so kann dies nach $p(x)$ aufgelöst werden. Gleichung (22) lautet hier

$$f(p) = -\frac{1}{4}p^2 + xp. \quad 3$$

Setzt man darin $p(x)$ ein, so folgt

$$f(x) = -x^2 + 2x^2 = x^2, \quad 4$$

was mit der Ausgangsfunktion genau übereinstimmt.

Die Übertragung der Legendre-Transformation auf Funktionen mehrerer Variabler ist nun klar. Sei etwa $f(x, y)$ gegeben, so ist das totale Differential

$$df = p(x, y) dx + q(x, y) dy, \quad (24)$$

wobei

$$p(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x} \quad \text{und} \quad q(x, y) = \frac{\partial f}{\partial y} \quad (25)$$

gesetzt wurde. Soll die Variable x durch p ersetzt werden, so bildet man

$$g(x, y) = f(x, y) - xp, \quad (26)$$

mit dem totalen Differential

$$\begin{aligned} dg &= df - p dx - x dp \\ &= -x dp + q dy. \end{aligned} \quad (27)$$

g ist nur eine Funktion von p und y . Um $g(p, y)$ explizit berechnen zu können, muß die erste der Gleichungen (25) umkehrbar sein, und zwar für alle Werte von y . Dann kann man die Funktion $x(p, y)$ ausrechnen und in (26) einsetzen, womit die neue Funktion $g(p, y)$ bekannt ist. Analog können auch beide Variable x und y durch p und q ersetzt werden. Dazu bildet man

$$h(x, y) = f(x, y) - px - qy. \quad (28)$$

Um $h(p, q)$ explizit berechnen zu können, muß das Gleichungssystem (25) nach $x(p, q)$ und $y(p, q)$ auflösbar sein. Dann können diese Funktionen in (28) eingesetzt werden und man erhält explizit die neue Funktion $h(p, q)$, die völlig äquivalent zur alten Funktion $f(x, y)$ ist.

Die Existenz der Legendre-Transformierten benötigt wegen der Auflösbarkeitsbedingung recht strenge Voraussetzungen, und es muß im Einzelfall überprüft werden, ob diese erfüllt sind. Man kann jedoch immer den Geltungsbereich der Variablen auf Bereiche einschränken, in denen diese Voraussetzungen erfüllt sind; dann hat man entsprechend stückweise definierte Legendre-Transformierte. In den nächsten Abschnitten wollen wir die Anwendungen der Legendre-Transformation in der Thermodynamik ausführlich studieren.