Universität Bonn
Physikalisches Institut
Prof. Dr. J. Kroha, U. Pohl, R. Kramer

25.10.2024
Wintersemester 2024/25

Theoretische Physik IV: Statistische Physik
Übungsblatt 3

(Abgaben auf eCampus hochladbar bis 13 Uhr am 01.11.2024)

3.1 Legendre-Transformation **8 Punkte**

In dieser Aufgabe wollen wir uns an die Legendre-Transformation erinnern, die bereits in der theoretischen Mechanik eine wichtige Rolle beim Übergang vom Lagrange- zum Hamilton-Formalismus gespielt hat. In der statistischen Physik und Thermodynamik tritt sie beim Wechsel zwischen verschiedenen Sätzen von Zustandsvariablen auf.
Sei $x \mapsto f(x)$ eine reellwertige, zweifach stetig differenzierbare Funktion in einer Variablen. Die Idee der Legendre-Transformation ist es, aus f eine neue Funktion $\mathcal{L}[f](z)$ mit Abhängigkeit von $z := f'(x)$, nämlich die *Legendre-Transformierte* von f, zu konstruieren. Es gelte überall $f''(x) \neq 0$, sodass eine Umkehrfunktion h zu f' existiert. Wir schreiben also $x = h(z)$ und definieren $\mathcal{L}[f](z)$ durch[1]

$$\mathcal{L}[f](z) = f(h(z)) - h(z)\ z\ . \tag{1}$$

a) (3P) Berechnen Sie die Legendre-Transformierte der auf $(0, \infty)$ definierten Funktion $x \mapsto f(x) = x^\alpha$ für reelle Exponenten $\alpha > 1$. Beachten Sie, dass Ihr Ergebnis nun nur noch von z abhängt.

Wir kehren zum allgemeinen Fall zurück. Unter obigen Voraussetzungen ist die Transformation umkehrbar, d.h., $\mathcal{L}[f]$ enthält genauso viel Information wie f. Es gilt sogar, dass die Transformation Inverse ist, d.h. sie erfüllt

$$\mathcal{L}\big[\mathcal{L}[f]\big](w) = f(w). \tag{2}$$

b) (3P) Beweisen Sie Gleichung (2) durch Nachrechnen.

Ihnen könnte hierbei aufgefallen sein, dass das totale Differential der Legendre-Transformierten durch $\mathrm{d}(\mathcal{L}[f]) = x\ \mathrm{d}z$ gegeben ist, im Gegensatz zum totalen Differential der ursprünglichen Funktion $\mathrm{d}f = z\ \mathrm{d}x$.

c) (2P) Die Funktion $f(x)$ habe nun ein Extremum bei $x = x_0$. Zeigen Sie, dass dann gilt:

$$f(x)\big|_{x=x_0} = \mathcal{L}[f](0) \tag{3}$$

Die Legendre Transformation stellt also einen Zusammenhang zwischen dem Extremum eines Funktionals $f(x)$ und dem Achsenabschnitt der Transformierten $\mathcal{L}[f](z)$ her.

[1] In der klassischen Mechanik wird die Legendre-Transformierte üblicherweise mit umgekehrtem Vorzeichen definiert und entspricht hiesigem $-\mathcal{L}[f](z)$.

3.2 Anwendung der Legendre Transformationen **14 Punkte**

Die Legendre Transformation der Inneren Energie führt zu weiteren Maxwell Relationen. Hier wollen wir zwei Fälle betrachten, die im weiteren Verlauf der Vorlesung besonders wichtig werden. Diese sind die (helmholtzsche) freie Energie $F(T,V,N)$, welche insbesondere für Systeme relevant wird, die Energie mit ihrer Umgebung austauschen, und das großkanonischen Potential $\Phi(T,V,\mu)$, welches oft für fermionische und bosonische Quantensysteme verwendet wird.

a) (5P) Berechnen Sie die Legendre-Transformierte von $U(S,V,N)$ auf die Freie Energie $F(T,V,N)$ und bestimmen Sie die daraus folgenden Maxwell Relationen:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} \quad , \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{N,V} \quad , \quad \left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{N,T} . \tag{4}$$

b) (5P) Berechnen Sie die Legendre-Transformierte von $U(S,V,N)$ auf das großkanonische Potential $\Phi(T,V,\mu)$ und bestimmen Sie die daraus die folgenden Maxwell Relationen:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\mu} \quad , \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu,V} \quad , \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{\mu,T} . \tag{5}$$

Darauf aufbauend kann mithilfe der Legendre-Transformation eine interessante Relation zwischen den intensiven Zustandsgrößen gezeigt werden. Aus dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik folgt, dass die Innere Energie eines Stoffgemisches nur von extensiven Größen abhängt, also

$$\mathrm{d}U(S,V,N) = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V + \sum_{i=1}^{n} \mu_i\,\mathrm{d}N_i .$$

c) (4P) Zeigen Sie mithilfe geeigneter Legendre-Transformationen die Gibbs-Duhem-Relation

$$\sum_{i=1}^{n} N_i\,\mathrm{d}\mu_i = V\,\mathrm{d}p - S\,\mathrm{d}T . \tag{6}$$

Diese Gleichung gibt eine Relation zwischen den intensiven Zustandsgrößen, welche folglich im thermodynamischen Gleichgewicht nicht unabhängig voneinander sind.

Wir sehen also, dass Maxwell-Relationen für jedes thermodynamische Potential eines *beliebigen* Systems gelten, so lange das Potential exakt differenzierbar ist.

3.3 Energiedichte eines thermodynamischen Systems **18 Punkte**

Wir betrachten eine Verallgemeinerung der Zustandsgleichungen $pV = Nk_BT$ und $U = \frac{f}{2}Nk_BT$ des idealen Gases

$$pV = \alpha U \ , \tag{7}$$

wobei α eine positive Konstante ist. Im Folgenden wollen wir die innere Energie $U = U(T, V)$, den Druck $p = p(T, V)$ und die Entropie $S = S(T, V)$ als Funktionen der Temperatur T und des Volumens V untersuchen. Dabei nehmen wir N als konstant an.

a) (7P) Benutzen Sie die aus der Freien Energie folgende Maxwell-Relation

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \ , \tag{8}$$

um die folgende Differentialgleichung für $U(T, V)$ herzuleiten:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\frac{\alpha}{V}U + \frac{\alpha T}{V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \ . \tag{9}$$

Hinweis: Bilden Sie ein geeignetes Differential und vergleichen Sie mit dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik, $\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V$.

b) (4P) Verifizieren Sie, dass diese Differentialgleichung durch den Ansatz

$$U(T, V) = \frac{1}{V^\alpha}\ \phi(TV^\alpha) \tag{10}$$

gelöst wird, wobei ϕ eine beliebig differenzierbare Funktion ist.[2]

c) (4P) Zeigen Sie, dass die Entropie von der Form $S = \psi(TV^\alpha)$ ist, wobei die Funktion ψ die Eigenschaft $\phi'(x) = x\ \psi'(x)$ besitzt.[3]

d) (3P) Wir nehmen nun zusätzlich an, dass die Energiedichte U/V nur von T abhängt. Zeigen Sie, dass in diesem Fall

$$\frac{U}{V} = \sigma T^{\frac{\alpha+1}{\alpha}} \tag{11}$$

gelten muss, wobei σ eine Proportionalitätskonstante ist. Für $\alpha = 1/3$ erhält man daraus das Stefan-Boltzmann-Gesetz

$$\frac{U}{V} = \sigma T^4 \tag{12}$$

für Schwarzkörperstrahlung.

[2] Ohne Beweis bemerken wir, dass dies auch die allgemeine Lösung der vorliegenden partiellen Differentialgleichung ist.

[3] Auch hier genügt es, den gegebenen Ansatz zu verifizieren.