Übungen in *Statistische Physik*

Übungsblatt 7

Bitte geben Sie Ihre Lösungen am **Dienstag, den 11.06.2019** in der Vorlesung ab.

1) 8 Punkte

Nutzen Sie aus, dass die Differenziale der thermodynamischen Potentiale exakt sind und leiten Sie die folgenden Relationen her:

$$\left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_S = -\left.\frac{\partial p}{\partial S}\right|_V \ , \quad \left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_S = -\left.\frac{\partial V}{\partial S}\right|_p \ , \quad \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T = -\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V \ , \quad \left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p = -\left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_T \ .$$

Eine kurze Begründung Ihrer Schritte wird erwartet.

2) 12 Punkte

Beweisen Sie die folgenden Gleichungen

$$C_V = -\frac{\alpha T}{\kappa_T}\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_S \ , \quad C_P = \alpha T V \left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_S \ , \quad \frac{C_P}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} \ ,$$

wobei mit α der Ausdehnungskoeffizient, mit κ_T die isotherme Kompressibilität und mit κ_S die adiabatische Kompressibilität bezeichnet werden. Erklären Sie kurz Ihre Schritte bzw. welche thermodynamischen Relationen Sie verwenden.
Begründen Sie physikalisch, warum $C_P \geq C_V \geq 0$ sowie $\kappa_T \geq \kappa_S \geq 0$ gilt.

3) 4 Punkte

Leiten Sie die folgenden thermodynamischen Relationen her:

$$\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{T,N} = \frac{\alpha}{\kappa_T} \ , \quad \left.\frac{\partial S}{\partial N}\right|_{T,V} = -\frac{\alpha}{\kappa_C} \ ,$$

wobei α der thermische Expansionskoeffizient, κ_T die isothermische Kompressibilität und κ_C die Ladungskompressibilität sind:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_{p,\mu} \ , \quad \kappa_T = -\frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_{T,N} \ , \quad \kappa_C = \frac{1}{N}\left.\frac{\partial N}{\partial \mu}\right|_{T,V} \ .$$

4) 10 Punkte

Betrachten Sie ein System S, welches sich im Kontakt mit einem Wärmebad B befindet. Die Dynamik des Systems werde durch den zugehörigen Hamiltonoperator

$$\hat{H}_S = \sum_n \varepsilon_n \, |n\rangle\langle n|$$

beschrieben. Es lässt sich zeigen, dass aufgrund des Kontakts mit dem Wärmebad die Rate k_{nm} für den Übergang $|m\rangle \to |n\rangle$ im Gegensatz zu einem isolierten System nicht mit der Rate k_{mn} für den entgegengesetzten Übergang $|n\rangle \to |m\rangle$ übereinstimmt, sondern dass beide Raten über

$$\frac{k_{nm}}{k_{mn}} = \mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_n - \varepsilon_m)} \tag{1}$$

miteinander im Verhältnis stehen, wobei $\beta = 1/k_{\mathrm{B}}T$ und T die Temperatur des Bades ist.

i) Verwenden Sie das Ratenverhältnis (1), sowie die *Master-Gleichung*

$$\frac{\mathrm{d}p_m}{\mathrm{d}t} = \sum_{n\neq m} \left(k_{mn}\, p_n - k_{nm}\, p_m\right) \,,$$

wobei p_m die Wahrscheinlichkeit dafür ist, das System im Zustand $|m\rangle$ vorzufinden, um zu zeigen dass die freie Energie

$$F = \sum_n \varepsilon_n p_n - k_\mathrm{B} T \sum_n p_n \ln p_n$$

mit der Zeit monoton abfällt, d. h., $\mathrm{d}F/\mathrm{d}t \leq 0$, wobei T die Temperatur des Bades ist.

ii) Was können Sie über die Prozesse, die spontan bei einem System im Kontakt mit einem thermischen Bad ablaufen, sagen.

iii) Bestimmen Sie die Wahrscheinlichkeitsverteilung p_n für das thermische Gelichgewicht, d. h., die stationäre Verteilung welche nach hinreichend langer Zeit angenommen wird und für welche $\mathrm{d}p_n/\mathrm{d}t = 0$ für alle n gilt.

Hinweis: Für diese Aufgabe kann es hilfreich sein den Beweis für $\mathrm{d}S/\mathrm{d}t \geq 0$ für isolierte Systeme zu verstehen.