Technische Universität Berlin – Institut für Theoretische Physik 7. Mai 2019

Prof. Dr. Gernot Schaller
Dr. Javier Cerrillo, Felix Köster, Alexander Kraft

5. Übungsblatt – Theoretische Physik IV: Thermodynamik und Statistik

Abgabe: Mo. 20.05.2019 bis 12:00 Uhr, Briefkasten ER-Gebäude

Aufgabe 12 (5 Punkte): *Zustandsgleichungen*

Leiten Sie ausgehend von der differentiellen Form dF der Freien Energie $F(T, N, V)$ die folgenden Relationen her:

- thermische Zustandsgleichung:
$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$$
- chemische Zustandsgleichung:
$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$$
- Entropie:
$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}$$

Aufgabe 13 (1+4=5 Punkte): *Gibbs'sche freie Energie*

Gegeben sei die innere Energie $U = U(S, V, N)$ mit $dU = TdS - pdV + \mu dN$ eines einfachen Stoffes (z.B. Gas)

(a) Erklären Sie kurz die in dU auftretenden Größen. Gehen Sie kurz auf die Bedeutung von μ ein.

(b) Gibbs'sche freie Energie

  (i) Bestimmen Sie mithilfe von U die Gibbs'sche freie Energie $G = G(T, p, N)$.

  (ii) Zeigen Sie, dass für das Differential dG folgende Beziehung gilt: $dG = -SdT + Vdp + \mu dN$.

  (iii) Was ergeben die Ableitungen nach natürlichen Variablen? Wie lauten die zugehörigen Maxwell-Relationen?

  (iv) Zeigen Sie ausgehend von der Homogenitätsrelation $G(T, p, \lambda N) = \lambda G(T, p, N)$ die Gibbs-Duhem-Relation $G(T, p, N) = \mu N$.

Aufgabe 14 (1+4+2+3=10 Punkte): *Vorurteilsfreie Schätzung*

Betrachten Sie eine Funktion I, die von allen Werten p_i einer diskreten Wahrscheinlichkeitsverteilung p abhängt ($\rightarrow$ Funktional)

$$I(\{p_i\}) = \sum_{i=1}^{N} p_i \ln(p_i).$$

Minimieren Sie diese Funktion unter Vorgabe folgender Nebenbedingungen:

(a) Formulieren Sie die Nebenbedingungen der Normierung der Wahrscheinlichkeitsverteilung p als eine Funktion $g_0(\{p_i\}) = 0$.

(b) Minimieren Sie die folgende Funktion

$$\tilde{I}(\{p_i\}) = I(\{p_i\}) + \lambda_0 g_0(\{p_i\})$$

(wobei λ_0 ein Lagrange-Multiplikator sei) bzgl p_i. Berechnen Sie die Wahrscheinlichkeitsverteilung $p = p^{(0)}$ für die die Variation $\delta\tilde{I} = 0$ verschwindet. Benutzen Sie dann die Normierungsbedingung, um den Lagrange-Multiplikator $\Psi \equiv -(1+\lambda_0)$ zu bestimmen. Wie wird die resultierende Verteilung $p^{(0)}$ genannt?

(c) Zusätzlich zur Normierungsbedingung, seien die Mittelwerte $\langle M^\nu \rangle$ von $\nu = 1, .., m$ Zufallsvariablen M_i^ν bekannt und als Nebenbedingungen vorgegeben. Wiederholen Sie (b) unter Vorgabe dieser zusätzlichen Nebenbedingungen. Geben Sie die Nebenbedingungen als Funktionen $g_\nu(\{p_i\}) = 0$ an und minimieren Sie anschließend

$$\tilde{I}(\{p_i\}) = I(\{p_i\}) + \lambda_0 g_0(\{p_i\}) + \sum_{\nu=1}^{m} \lambda_\nu g_\nu(\{p_i\}).$$

Wie wird die resultierende Wahrscheinlichkeitsverteilung p genannt?

(d) Gegeben sei ein Würfel dubioser Herkunft. Ein Kollege war sehr fleißig und hat nächtelang gewürfelt. Leider hat er vergessen, für jede mögliche Augenzahl eine separate Statistik zu machen, so dass die Wahrscheinlichkeitsverteilung p_i nach wie vor unbekannt ist.

Ermitteln Sie die Wahrscheinlichkeitsverteilung p_i unter der Voraussetzung vorurteilsfreier Schätzung: Der Erwartungswert der Augenzahl ist bekannt und beträgt $\langle M^1 \rangle = 4,5$.

Hinweis: Sie werden im Verlauf der Aufgabe auf eine Gleichung des folgenden Typs treffen:

$$4,5 = \frac{x + 2x^2 + 3x^3 + 4x^4 + 5x^5 + 6x^6}{x + x^2 + x^3 + x^4 + x^5 + x^6}.$$

Es empfiehlt sich, diese Gleichung numerisch (z.B. mit dem Computeralgebraprogramm *Mathematica*) zu lösen.