

**Statistische Physik - Theorie der Wärme**  
(PD Dr. M. Falcke)

**Übungsblatt 10:** Entmagnetisierung, Stabilität Thermodynamischer Systeme,  
Entropie und spezifische Wärme

**Aufgabe 1**

(5 Punkte)

In Gegenwart eines magnetisches Feldes  $H$  lautet das totale Differential der inneren Energie

$$dU = TdS - MdH,$$

wobei  $M$  das magnetische Moment bezeichnet. Die Magnetisierung  $M/V$  hänge mit dem magnetischen Feld bei  $M = VT_c H / (\mu_0 T)$  zusammen, wobei  $T_c$  die Curie-Temperatur bezeichnet. Die Wärmekapazität bei konstantem  $H$ -Feld sei  $C_H$ , wobei  $C_H = aT^3$  mit  $a \in \mathbb{R}^+$  für verschwindendes  $H$  gelte.

- Berechnen Sie die komplette Funktion  $C_H(H, T)$  für  $H \neq 0$ .
- Berechnen Sie die Entropie  $S(T, H)$ .
- Berechnen Sie die adiabatischen Kurven  $S(T, H) = \text{const.}$
- Diskutieren Sie ihr Verhalten in einem  $H - T$  Diagramm. Welche Schritte sind zur Abkühlung einer Probe zu unternehmen?

**Aufgabe 2**

(3 Punkte)

In der Vorlesung wurde behauptet, daß aus dem globalen Stabilitätskriterium für thermodynamische Systeme (Bedingung der Konkavität der Entropie)

$$S(U + \Delta U, V + \Delta V, N) + S(U - \Delta U, V - \Delta V, N) \leq 2S(U, V, N)$$

im Limes  $\Delta U \rightarrow 0$ ,  $\Delta V \rightarrow 0$  die folgenden lokalen Stabilitätsbedingungen folgen:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} \leq 0, \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U,N} \leq 0,$$
$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U,N} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)_N^2 \geq 0.$$

Beweisen Sie diese Behauptung!

**Aufgabe 3**

(3 Punkte)

Zeigen Sie, dass das Verhältnis des Entropiezuwachses bei Erwärmung eines idealen Gases von  $T_1$  auf  $T_2$  bei konstantem Druck bzw. bei konstantem Volumen durch das Verhältnis  $c_p/c_V$  der spezifischen Wärmen gegeben ist.

**Abgabetermin:** Mittwoch, 10.01.2007 vor Beginn der Vorlesung.

# Lösungen

## Aufgabe 1

- a. In Analogie zur Thermodynamik von Gasen definiert man die Wärmekapazität bei konstantem  $H$ -Feld als

$$C_H = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_H = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_H. \quad (1)$$

Aus  $dU = TdS - MdH$  und  $F = E - TS$  folgt

$$dF = dU - SdT - TdS = -SdT - MdH, \quad (2)$$

Damit ist

$$\left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = - \frac{\partial}{\partial H} \frac{\partial F}{\partial T} = - \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial F}{\partial H} = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \quad (3)$$

und daher

$$\left( \frac{\partial C_H}{\partial H} \right)_T = T \frac{\partial^2 S}{\partial H \partial T} = T \frac{\partial^2 M}{\partial T^2}. \quad (4)$$

Integration von Gleichung 4 liefert

$$C_H(H, T) = C_H(0, T) + T \int_0^H \frac{\partial^2 M}{\partial T^2} dH, \quad (5)$$

was unter Verwendung von  $M = VT_C H / (\mu_0 T) \Rightarrow \partial^2 M / \partial T^2 = 2VT_C H / (\mu_0 T^3)$  in

$$C_H(H, T) = aT^3 + \frac{VT_C H^2}{\mu_0 T^2} \quad (6)$$

übergeht, wobei wir  $C_H(0, T) = aT^3$  eingesetzt haben.

- b. Die Definition der Wärmekapazität  $C_H$  erlaubt die Berechnung der Entropie über die Integration

$$S(H, T) = S(H, T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_H}{T} dT = S(H, T_0) + \frac{a}{3}(T^3 - T_0^3) - \frac{VT_C H^2}{2\mu_0} \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2} \right). \quad (7)$$

Wegen des Poles im Integranden haben wir nur von einer minimalen Temperatur  $T = T_0$  bis  $T$  integriert, d.h. die Zustandsgleichung

$$M(H, T) = \frac{VT_C}{\mu_0 T} H,$$

die man formal als ersten Term einer Hochtemperaturentwicklung der für "klassische" paramagnetische Spin-1/2-Systeme geltenden thermischen Zustandsgleichung

$$M(H, T) = n\mu \left( \coth \frac{\mu H}{kT} - \frac{kT}{\mu H} \right)$$

erhalten kann, wird bei  $T = 0$  sicher ihre Gültigkeit verlieren, da hier der eigentliche Quantencharakter des Spin Systems berücksichtigt werden muß.

- c. Für die folgende Rechnung setzen wir

$$\tilde{S}(H, T) \equiv S(H, T) - S(H, T_0) + \frac{a}{3} T_0^3 - \frac{VT_C H^2}{2\mu_0 T_0^2}$$

und betrachten zur Bestimmung der Adiabaten mit  $\tilde{S} = \text{const}$  nun

$$\tilde{S} = \frac{aT^3}{3} - \frac{VT_C H^2}{2\mu_0 T^2} \Leftrightarrow H = \sqrt{\frac{2\mu_0 T^2}{VT_C} \left( \frac{aT^3}{3} - \tilde{S} \right)}. \quad (8)$$

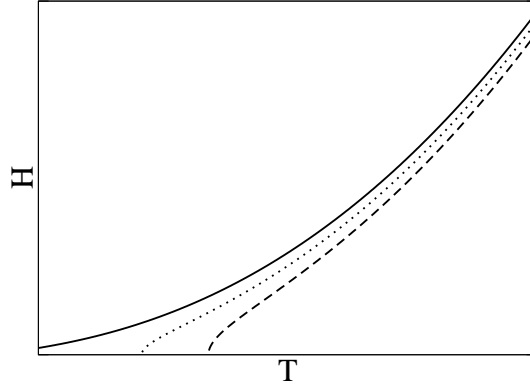


Abbildung 1: Magnetfeld in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Werte der Entropie.  $\tilde{S}$  wächst von oben nach unten

d. Abbildung 1 zeigt den Verlauf der Adiabaten für verschiedene Werte von  $\tilde{S}$ .

Um eine Probe abzukühlen, wird zunächst isotherm das Magnetfeld eingeschaltet. Dann wird das System thermisch isoliert und das Magnetfeld adiabatisch verringert. Da bei diesem Vorgang die Entropie konstant bleibt, erhalten wir aus  $\tilde{S}(T_2, H) = \tilde{S}(T_1, 0)$  wegen  $a > 0$

$$\frac{aT_2^3}{3} - \frac{VT_C H^2}{2\mu_0 T_2^2} = \frac{aT_1^3}{3} \Leftrightarrow T_1^3 = T_2^3 - \frac{3VT_C H^2}{2a\mu_0 T_2^2} < T_2^3. \quad (9)$$

Dies bestätigt die Abkühlung.

## Aufgabe 2

Wir entwickeln das globale Stabilitätskriterium

$$S(U + \Delta U, V + \Delta V, N) + S(U - \Delta U, V - \Delta V, N) \leq 2S(U, V, N) \quad (10)$$

in eine Potenzreihe nach  $\Delta U$  und  $\Delta V$ . Wir erhalten zunächst:

$$\begin{aligned} S(U \pm \Delta U, V \pm \Delta V, N) &= S \pm S_U(\Delta U) \pm S_V(\Delta V) \\ &+ \frac{1}{2} \left( S_{UU}(\Delta U)^2 + 2S_{UV}(\Delta U)(\Delta V) + S_{VV}(\Delta V)^2 \right). \end{aligned}$$

Hier bezeichnen tiefgestellte Indizes partielle Ableitungen der Entropie nach ihren natürlichen Variablen wobei die jeweils anderen Größen konstant gehalten werden, also  $S_{UU} \equiv \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V,N}$ . Damit erhalten wir aus der Ungleichung (10) die Bedingung

$$S_{UU}(\Delta U)^2 + 2S_{UV}(\Delta U)(\Delta V) + S_{VV}(\Delta V)^2 \leq 0, \quad (11)$$

die für alle  $\Delta U$  und  $\Delta V$  gelten muss.

Wählt man also zunächst  $\Delta U \neq 0$  und  $\Delta V \equiv 0$ , so erhält man aus (11) wegen  $(\Delta U)^2 > 0$  die Bedingung

$$\left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V,N} < 0. \quad (12)$$

Analog erhält man aus der umgekehrten Wahl ( $\Delta U \equiv 0$ ,  $\Delta V \neq 0$ ) die Bedingung

$$\left( \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{U,N} < 0.$$

Im allgemeinen Fall ( $\Delta U \neq 0$ ,  $\Delta V \neq 0$ ) multipliziert man (11) mit  $S_{UU}$  durch und fügt die "Null"  $\pm(S_{UV})^2(\Delta V)^2$  ein, womit die Ungleichung (11) (wegen  $S_{UU} < 0$ ) in die Form

$$[S_{UU}(\Delta U) + S_{UV}(\Delta V)]^2 + (S_{UU}S_{VV} - S_{UV}^2)(\Delta V)^2 \geq 0 \quad (13)$$

gebracht werden kann. Das der erste Summand auf der linken Seite der Ungleichung sowie auch  $(\Delta V)^2$  als Quadrat einer Größe immer positiv ist, folgt hieraus die dritte lokale Stabilitätsforderung

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U,N} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)_N \geq 0.$$

### Aufgabe 3

Die Gibbs'sche Fundamentalgleichung lautet:

$$TdS = \delta Q = dU + pdV.$$

Für ein ideales Gas ist die Zustandsgleichung:

$$pV = Nk_B T$$

und die innere Energie:

$$U = \frac{3}{2} Nk_B T.$$

Wir können also die spezifische Wärme mit konstantem Volumen berechnen:

$$c_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V = \frac{3}{2} Nk_B.$$

Für eine isobare Zustandsänderung gilt:

$$c_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = \left(\frac{dU}{dT}\right) + p \left(\frac{dV}{dT}\right) = \frac{3}{2} Nk_B + Nk_B = \frac{5}{2} Nk_B.$$

Also:

$$\frac{c_p}{c_V} = 5.$$

Wir berechnen jetzt die entsprechende Entropiezunahme. Für eine isochore Zustandsänderung gilt:

$$dS_V = \left(\frac{dU}{T}\right) = \frac{3}{2} \frac{Nk_B dT}{T}$$

während eine isobare Zustandsänderung ergibt:

$$dS_p = \frac{3}{2} \frac{Nk_B dT}{T} + p \frac{Nk_B dT}{pT} = \frac{5}{2} \frac{Nk_B dT}{T}.$$

Daraus folgt unmittelbar:

$$\frac{c_p}{c_V} = \frac{dS_p}{dS_V}.$$