Statistische Physik I — Plenum 1

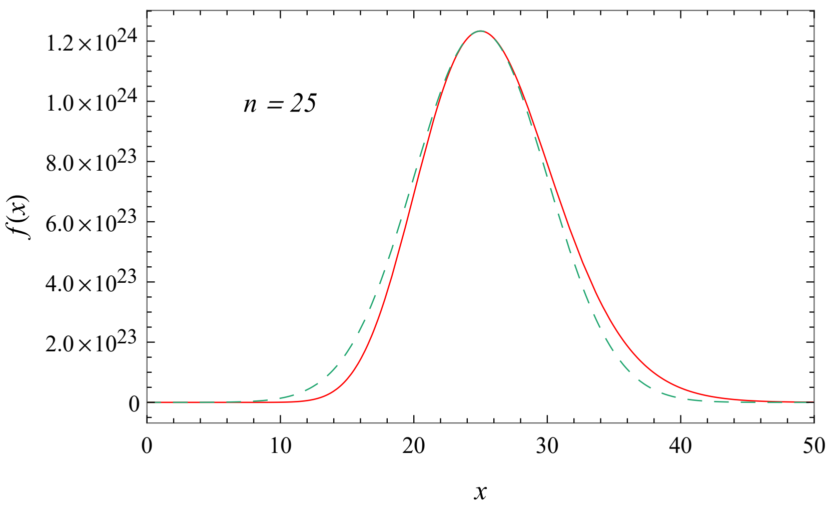
(Plenum: Do. 16.03.2023)

1. **Stirling Formel**:
Betrachten Sie die Darstellung der Fakultät $n!$ als Spezialfall der Gamma-Funktion, d.h.,

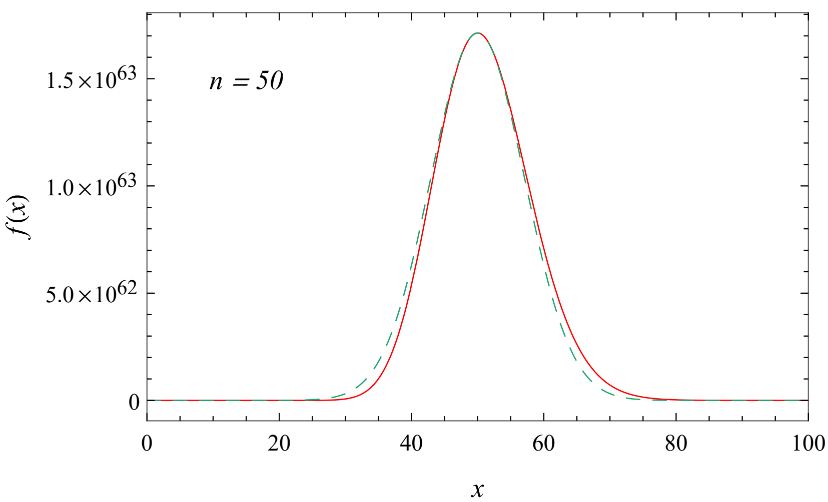
$$n! = \Gamma(n+1) = \int_0^\infty x^n e^{-x}\, dx.$$

(a) Skizzieren Sie den Verlauf des Integranden $f(x) = x^n e^{-x}$ für große n.

Lösung: Der Integrand $f(x) = x^n e^{-x}$ (rote durchgezogene Linie) und seine Gaußsche Approximation $(n/e)^n e^{-(x-n)^2/(2n)}$ (grüne gestrichelte Linie) für $n = 25$.



Der Integrand $f(x) = x^n e^{-x}$ (rote durchgezogene Linie) und seine Gaußsche Approximation $(n/e)^n e^{-(x-n)^2/(2n)}$ (grüne gestrichelte Linie) für $n = 50$.



(b) Schreiben Sie den Integranden als Exponentialfunktion, $f(x) = e^{g(x)}$, und entwickeln Sie den Exponenten $g(x)$ um sein Maximum.

Lösung:

$$\begin{aligned}
g(x) &= \log\big(f(x)\big) = \log\big(x^n e^{-x}\big) = \log(x^n) + \log(e^{-x}) = n\log(x) - x \\
\frac{\partial g}{\partial x} &= \frac{n}{x} - 1 \\
\frac{\partial^2 g}{\partial x^2} &= -\frac{n}{x^2}
\end{aligned}$$

Die erste Ableitung ist 0 für $x = n$. Dort ist die zweite Ableitung negativ $(-1/n)$, daher ist dies das Maximum von $g(x)$ und von $f(x)$. Taylor-Entwicklung ergibt also

$$\begin{aligned}
g(x)\big|_{x=n} &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left.\frac{\partial^m g(x)}{\partial x^m}\right|_{x=n} (x-n)^m \\
&= g(n) + \underbrace{\left.\frac{\partial g(x)}{\partial x}\right|_{x=n}}_{=0} (x-n) + \frac{1}{2} \underbrace{\left.\frac{\partial^2 g(x)}{\partial x^2}\right|_{x=n}}_{-1/n} (x-n)^2 + \mathcal{O}\big((x-n)^3\big) \\
&\approx n\log(n) - n - \frac{1}{2n}(x-n)^2\,,
\end{aligned}$$

wobei $\mathcal{O}(x)$ eine Größe ist, für die der Grenzwert $\lim_{x\to 0} \mathcal{O}(x)/x$ beschränkt ist.

(c) Leiten Sie daraus die Stirling Formel

$$n! \approx \sqrt{2\pi n}\left(\frac{n}{e}\right)^n$$

für große n her.

Lösung: Mit der obigen Taylor-Entwicklung ist

$$f(x) = e^{g(x)} \approx e^{n\log(n) - n - \frac{1}{2n}(x-n)^2} = n^n e^{-n} e^{-(x-n)^2/(2n)}.$$

Somit ist

$$n! = \Gamma(n+1) = \int_0^\infty x^n e^{-x}\, dx \approx n^n e^{-n} \int_0^\infty e^{-(x-n)^2/(2n)}\, dx.$$

Die Bedingung $n \gg 1$ führt dazu, dass für $x \leq 0$ der Integrand $e^{-(x-n)^2/(2n)} \simeq 0$ erfüllt. Daher können die Integrationsgrenzen erweitert werden, sodass über die gesamte reelle Achse integriert wird, d.h.,

$$n! \approx n^n e^{-n} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x-n)^2/(2n)}\, dx = \sqrt{2\pi n}\left(\frac{n}{e}\right)^n .$$

(d) Begründen Sie die weitere Näherung

$$\log(n!) \approx n\log(n) - n$$

anhand eines konkreten Zahlenbeispiels.

Lösung: Da für große n gilt $\log(\sqrt{n}) \ll n$ können wir weiter nähern

$$\log(n!) \approx \log\left[\sqrt{2\pi n}\left(\frac{n}{e}\right)^n\right] = \log\left(\sqrt{2\pi n}\right) + \log\left[\left(\frac{n}{e}\right)^n\right]$$
$$\approx n\log(n) - n\log(e) = n\log(n) - n.$$

So erhält man z.B. für $n = 1000$ den Wert $\log\left(\sqrt{2\pi 1000}\right) \approx 4.37$ und

$$1000\log(1000) - 1000 \approx 5907.8\,,$$

und da $\log(1000!) \approx 5912.1$ ist auch die weitere Näherung gut.

2. **Stirling-Wärmepumpe**:
Betrachten Sie einen Kreisprozess (Stirling-Zyklus), bei dem ein ideales Gas, ausgehend von einem Gleichgewichtszustand mit Temperatur T_1 und Volumen V_1, folgende Schritte durchläuft:

(i) Isotherme Kompression (gekoppelt an Wärmebad mit Temperatur T_1),

(ii) Isochore Abkühlung (bei Volumen V_2) durch Kopplung an Wärmebad mit Temperatur $T_2 < T_1$,

(iii) Isotherme Expansion (gekoppelt an Wärmebad mit Temperatur T_2),

(iv) Isochore Erwärmung durch Kopplung an Wärmebad mit Temperatur T_1.

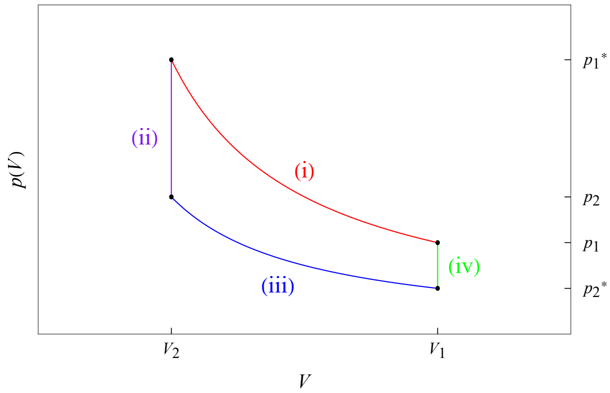
Die Zahl N der Atome im Gas bleibt konstant.

(a) Skizzieren Sie den Kreisprozess im p-V und T-S Diagramm und geben Sie (ohne Rechnung) das Vorzeichen der in jedem Schritt am System geleisteten Arbeit ΔW_j (j=i,ii,iii,iv) und der in jedem Schritt vom System aufgenommenen Wärmemenge ΔQ_j an.

Lösung: Für die Skizze im p-V Diagramm brauchen wir vorerst nur die thermische Zustandsgleichung $pV = Nk_BT$. Ausgehend von dieser Gleichung betrachten wir nun die einzelnen Schritte des Kreisprozesses:

(i) **Isotherme Kompression**: Die Temperatur wird konstant gehalten, $T = T_1$, die Kompression reduziert das Volumen von $V = V_1$ auf $V = V_2 < V_1$. Laut der thermischen Zustandsgleichung haven wir $p(V) = \frac{Nk_BT_1}{V}$, d.h., dieser Prozess wird im p-V Diagramm als Hyperbelsegment dargestellt, dessen Anfangspunkt $(V_1, p_1 = \frac{Nk_BT_1}{V_1})$ und Endpunkt $(V_2, p_1^* = \frac{Nk_BT_1}{V_2})$.

Das Vorzeichen der Arbeit in diesem Schritt is positiv, $\Delta W_{(i)} > 0$, da durch die Kompression **Arbeit** am System **geleistet** wird. Um dabei die Temperatur konstant zu halten, muss Wärme an die Umgebung abgegeben werden, d.h., in diesem Schritt ist $\Delta S_{(i)} < 0$ und die vom System **aufgenommene Wärme** ist $\Delta Q_{(i)} < 0$.



(ii) **Isochore Abkühlung**: Volumen bleibt konstant bei $V = V_2$ (Isochoren sind vertikale Linien im p-V Diagramm), durch Kopplung an Wärmebad mit Temperatur $T = T_2 < T_1$ sinkt der Druck von p_1^* auf $p_2 = \frac{Nk_\mathrm{B}T_2}{V_2}$.

Bei isochorer Abkühlung ist $\Delta W_{\text{(ii)}} = 0$ und die Temperatur kann sich also nur durch Abgabe von Wärme verringern. D.h. in diesem Schritt ist $\Delta T_{\text{(ii)}} < 0$, $\Delta S_{\text{(ii)}} < 0$ und $\Delta Q_{\text{(ii)}} < 0$.

(iii) **Isotherme Expansion**: Bei konstanter Temperatur $T = T_2$ wird das Volumen von $V = V_2$ wieder auf $V = V_1 > V_2$ erhöht. Die Kurve entspricht wieder einem Hyperbelsegment, diesmal mit Anfangspunkt $(V_2, p_2 = \frac{Nk_\mathrm{B}T_2}{V_2})$ und Endpunkt $(V_1, p_2^* = \frac{Nk_\mathrm{B}T_2}{V_1})$.

Bei der isothermen Expansion leistet nun das System Arbeit, das Vorzeichen der Arbeit in diesem Schritt ist negativ, $\Delta W_{\text{(iii)}} < 0$, aber um die Temperatur konstant zu halten, steigt die Entropie, $\Delta S_{\text{(iii)}} > 0$, und Wärme wird aufgenommen, $\Delta Q_{\text{(iii)}} > 0$.

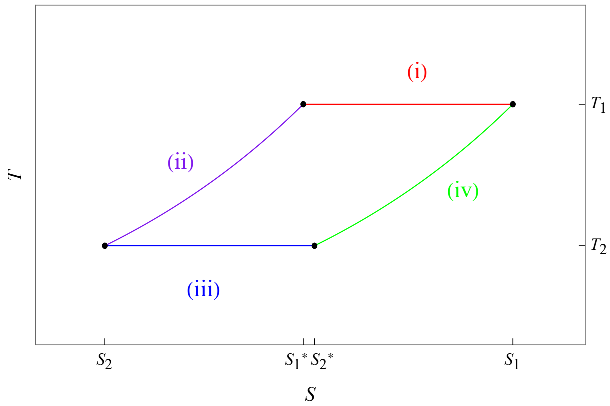
(iv) **Isochore Erwärmung**: Das Volumen wird wieder konstant gehalten bei $V = V_1$ (vertikale Linie im p-V Diagramm), durch Kopplung an Wärmebad mit Temperatur $T = T_1 > T_2$ wird das Gas erwärmt, der Druck steigt von $p_2^* = \frac{Nk_\mathrm{B}T_2}{V_1}$ auf $p_1 = \frac{Nk_\mathrm{B}T_1}{V_1}$.

Da es sich wieder um einen isochoren Prozess handelt, gilt $\Delta W_{\text{(iv)}} = 0$ und die Temperatur kann sich also nur durch Aufnahme von Wärme erhöhen. D.h. in diesem Schritt ist $\Delta T_{\text{(iv)}} > 0$, $\Delta S_{\text{(iv)}} > 0$ und $\Delta Q_{\text{(iv)}} > 0$.

Der qualitative Verlauf der Linien im T-S Diagramm kann aus den obigen Überlegungen schon erkannt werden. Die Isothermen (i) und (iii) sind hier durch horizontale Linien dargestellt, die exakte Form der Isochoren (ii) und (iv) (welche für die Skizze nicht unbedingt benötigt wird) erhält man aus

$$S \equiv S(E, V, N) = k_\mathrm{B}N \left\{ \frac{5}{2} + \log \left[C \frac{V}{N} \left(\frac{E}{N} \right)^{3/2} \right] \right\}$$

zusammen mit der kalorischen Zustandsgleichung $E = \frac{3}{2} N k_\mathrm{B} T$.



$$S_1 = k_B N \left\{ \frac{5}{2} + \log\left[C \frac{V_1}{N} \left(\frac{3}{2} k_B T_1 \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right\}, \quad S_1^* = k_B N \left\{ \frac{5}{2} + \log\left[C \frac{V_2}{N} \left(\frac{3}{2} k_B T_1 \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right\},$$
$$S_2 = k_B N \left\{ \frac{5}{2} + \log\left[C \frac{V_2}{N} \left(\frac{3}{2} k_B T_2 \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right\}, \quad S_2^* = k_B N \left\{ \frac{5}{2} + \log\left[C \frac{V_1}{N} \left(\frac{3}{2} k_B T_2 \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right\}.$$

(b) Berechnen Sie für jeden der Schritte j=i,ii,iii,iv die vom System geleistete Arbeit ΔW_j und die vom System aufgenommene Wärme ΔQ_j als Funktionen der Temperaturen und Volumina der jeweiligen Anfangs- und Endzustände. Benutzen Sie dazu die thermische und kalorische Zustandsgleichung.

Lösung:

Isotherme Kompression: Wir verwenden den Ausdruck für die Kompressionsarbeit und setzen die thermische Zustandsgleichung ein,

$$\Delta W_{(i)} = -\int_{V_1}^{V_2} p\, dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{N k_B T_1}{V}\, dV = N k_B T_1 \log(V_1/V_2) > 0,$$

und da die Energie des Gases gleich bleibt bei $T = T_1 =$ const., gilt

$$\Delta Q_{(i)} = -\Delta W_{(i)} = -N k_B T_1 \log(V_1/V_2) < 0.$$

Isochore Abkühlung: Da bei $V = V_2 =$ const. keine Arbeit geleistet wird, gilt

$$\Delta W_{(ii)} = 0,$$
$$\Delta Q_{(ii)} = \Delta E_{(ii)} = -\frac{3}{2} N k_B (T_1 - T_2) < 0,$$

wobei wir die kalorische Zustandsgleichung $E = \frac{3}{2} N k_B T$ verwendet haben.

Isotherme Expansion: Analog zur isothermen Kompression gilt (nur mit anderem Vorzeichen und bei konstanter Temperatur $T = T_2$)

$$\Delta W_{(iii)} = -N k_B T_2 \log(V_1/V_2) < 0,$$
$$\Delta Q_{(iii)} = -\Delta W_{(iii)} > 0.$$

Isochore Erwärmung: Analog zur isochoren Abkühlung gilt (nur mit anderem Vorzeichen)

$$\Delta W_{(iv)} = 0,$$
$$\Delta Q_{(iv)} = \Delta E_{(iv)} = \frac{3}{2} N k_B (T_1 - T_2) > 0.$$

(c) Leiten Sie einen Ausdruck für die insgesamt am System geleistete Arbeit W und für die *Heizeffektivität*

$$\eta^{\mathrm{H}} = \frac{-Q_1}{W},$$

her, wobei Q_1 die vom warmen Reservoir (T_1) ans System übertragene Wärme bezeichnet. Interpretieren Sie η^{H}. Vergleichen Sie η^{H} einer Stirling-Wärmepumpe, die mit $V_1/V_2 = 10$ zwischen zwei Temperaturen $T_1 = 300$ K and $T_2 = 270$ K arbeitet, mit der direkten Umwandlung von mechanischer oder elektrischer Arbeit in Wärme, $\eta^{\mathrm{H}} = 1$.

Lösung: Die insgesamte Arbeit pro Zyklus ist

$$W = \Delta W_{(\mathrm{i})} + \Delta W_{(\mathrm{ii})} + \Delta W_{(\mathrm{iii})} + \Delta W_{(\mathrm{iv})} = N k_{\mathrm{B}} (T_1 - T_2) \log(V_1/V_2) > 0,$$

d.h., Arbeit muss von außen geleistet werden.

Während seines thermischen Kontakts mit dem warmen Reservoir nimmt das System die Wärme

$$Q_1 = \Delta Q_{(\mathrm{i})} + \Delta Q_{(\mathrm{iv})} = -N k_{\mathrm{B}} T_1 \log(V_1/V_2) + \frac{3}{2} N k_{\mathrm{B}} (T_1 - T_2)$$

auf.

Für $T_1 \gg (T_1 - T_2)$ ist $Q_1 < 0$. Das bedeutet, dass Wärme vom System an das warme Reservoir abgegeben wird.

Die Heizeffektivität ist dann

$$\begin{aligned}
\eta^{\mathrm{H}} &= \frac{N k_{\mathrm{B}} T_1 \log(V_1/V_2) - \frac{3}{2} N k_{\mathrm{B}} (T_1 - T_2)}{N k_{\mathrm{B}} (T_1 - T_2) \log(V_1/V_2)} \\
&= \frac{T_1}{T_1 - T_2} - \frac{3}{2\log(V_1/V_2)} \approx \frac{T_1}{T_1 - T_2} > 1\,.
\end{aligned}$$

Für das angegebene Beispiel ist $\eta^{\mathrm{H}} = 9.35 \approx 10 > 1$.

Anmerkung: Abgesehen von der hier vernachlässigten Korrektur $-\frac{3}{2\log(V_1/V_2)}$ erhalten wir den den Kehrwert des Wirkungsgrades eines Carnot-Prozesses, bei dem Wärme aus dem Reservoir entnommen und reversibel in vom System geleistete Arbeit umgewandelt wird, während hier Arbeit am System geleistet wird, um dem Reservoir Wärme zuzuführen.