

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

Übungsblatt 9: Thermodynamische Identitäten, Kreisprozeß

Lösungen

Aufgabe 1

Nach den Rechenregeln für die Jakobi Determinante ergibt sich

$$\begin{aligned}
 C_p &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = T \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)} = T \frac{\partial(S, p)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, p)} \\
 &= \left[\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \right]^{-1} C_V \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = C_V \frac{\kappa_T}{\kappa_S},
 \end{aligned} \tag{1}$$

woraus die erste Behauptung unmittelbar folgt. Ausgehend vom Differential der freien Energie

$$dF = -SdT - pdV \tag{2}$$

erhalten wir die Maxwell Relation

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \tag{3}$$

Weiterin ist

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} = - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right]^{-1} = - \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T, \tag{4}$$

woraus nun

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \tag{5}$$

folgt. Für die letzte Identität gehen wir vom Differential der freien Enthalpie aus

$$dG = -SdT + Vdp. \tag{6}$$

Hier lautet die Maxwell-Relation

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial G} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \tag{7}$$

In Analogie zur vorherigen Relation finden wir

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(p, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(p, S)} = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \right]^{-1} = - \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T, \tag{8}$$

womit wir schließlich erhalten:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = - \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \tag{9}$$

Aufgabe 2

Thermische $p = p(V, T)$ und kalorische Zustandsgleichung $U = U(V, T)$ eines Systems sind nicht unabhängig voneinander vorgebar. Ihr Zusammenhang erschließt sich über die gemischten partiellen Ableitungen der Entropie nach ihren natürlichen Variablen. Zunächst setzt man das vollständige Differential der inneren Energie $dU = (\partial U/\partial T)_V dT + (\partial U/\partial V)_T dV$ in die Gibbs'sche Fundamentalgleichung ein

$$TdS = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \quad (10)$$

$$\stackrel{!}{=} T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV. \quad (11)$$

Daraus erhält man durch Vergleich

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \quad (12)$$

und wegen der Vertauschbarkeit der gemischten zweiten Ableitungen $\partial^2 S/\partial T\partial V = \partial^2 S/\partial V\partial T$ schließlich die gesuchte Relation

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \quad (13)$$

Unter Benutzung dieses Zusammenhanges folgt für das Photonengas

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = u(T) = T \frac{1}{3} \frac{du(T)}{dT} - \frac{1}{3} u(T) \quad (14)$$

also die Differentialgleichung

$$4 \frac{dT}{T} = \frac{du}{u} \quad (15)$$

welche durch

$$U(T, V) = b \cdot VT^4, \quad b = \text{const} \quad (16)$$

gelöst wird. Die thermische Zustandsgleichung hat demnach die Form

$$p(T, V) = \frac{1}{3} b \cdot T^4. \quad (17)$$

Aufgabe 3

- a. Abbildung 1 zeigt den Kreisprozeß im $p - V$ Diagramm. Die einzelnen Schritte sind durchnummeriert.

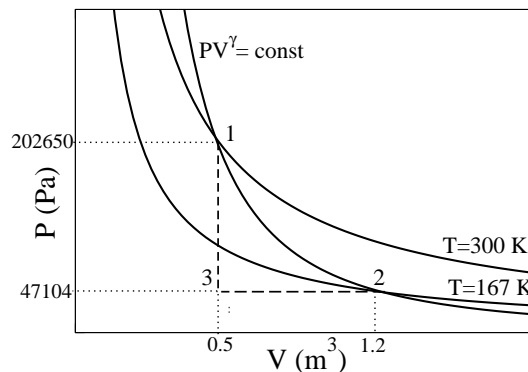


Abbildung 1: Verlauf des Kreisprozesses in der $p - V$ Ebene. Die Achsen sind nicht maßstabsgetreu skaliert.

- b. Aus der Adiabengleichung $pV^\gamma = c_1$ folgt nach der Zustandsgleichung des idealen Gases unmittelbar $TV^{\gamma-1} = c_2$, wobei $c_1, c_2 = \text{const.}$ Daher ist mit $p_1 = 202650 \text{ Pa}$, $T_1 = 300 \text{ K}$, $V_1 = 0,5 \text{ m}^3$ und $V_2 = 1,2 \text{ m}^3$:

$$p_2 = \frac{p_1 V_1^\gamma}{V_2^\gamma} = 47104 \text{ Pa} \quad \Leftrightarrow \quad T_2 = \frac{T_1 V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}} = 167,36 \text{ K}. \quad (18)$$

Nach der isobaren Kompression zum Ursprungsvolumen gilt $p_3 = p_2$ und $V_3 = V_1$ sowie mittels der Zustandsgleichung des idealen Gases

$$T_3 = \frac{T_2 p_3 V_3}{p_2 V_2} = 70 \text{ K}. \quad (19)$$

- c. Sei $W = \oint p dV$ die Arbeit, die während des ganzen Kreisprozesses verrichtet wird. Der Beitrag aus dem ersten Teilschritt ergibt sich zu

$$\begin{aligned} W_1 &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = c_1 \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV = \frac{c_1}{1-\gamma} [V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}] = \frac{c_1}{1-\gamma} \left[\frac{p_2 V_2}{c_1} - \frac{p_1 V_1}{c_1} \right] \\ &= 67200,3 \text{ J}, \end{aligned} \quad (20)$$

wobei wir die Adiabtengleichung verwendet haben. Im zweiten Teilschritt erhalten wir

$$W_2 = \int_{V_2}^{V_3} p dV = p_2 \int_{V_2}^{V_3} dV = p_2 [V_3 - V_2] = -32972,8 \text{ J}. \quad (21)$$

Da sich im dritten Schritt das Volumen nicht mehr ändert, verschwindet W_3 . Daher finden wir abschließend $W = W_1 + W_2 = 34227,5 \text{ J}$.

- d. Aus Aufgabe 1, Blatt 5 wissen wir, dass die Entropie eines idealen Gases

$$S = Nk_B \left[\ln \left(\frac{V}{N\lambda^3} \right) + \frac{5}{2} \right] \quad (22)$$

beträgt, wobei $\lambda := h/\sqrt{2\pi mk_B T}$ die thermische Wellenlänge bezeichnet. Daher erhalten wir auf dem ersten Teilstück

$$\begin{aligned} S &= Nk_B \left[\ln \left\{ \left(\frac{c_1}{T} \right)^{1/\gamma-1} \frac{(2\pi mk_B T)^{3/2}}{Nh^3} \right\} + \frac{5}{2} \right] = Nk_B \left[\ln \left\{ \frac{(2\pi c_1 mk_B)^{3/2}}{Nh^3} \right\} + \frac{5}{2} \right] \\ &= \text{const.} \end{aligned} \quad (23)$$

Im zweiten Schritt folgt wegen $pV = Nk_B T$ und $p = \text{const}$

$$S = Nk_B \left[\ln \left\{ \frac{k_B T (2\pi mk_B T)^{3/2}}{p h^3} \right\} + \frac{5}{2} \right] = Nk_B \left[\ln \left\{ c_3 T^{5/2} \right\} + \frac{5}{2} \right] \quad (24)$$

mit $c_3 = \text{const.}$ Somit ist

$$T(S) \propto \exp \left\{ \frac{2S}{5Nk_B} - 1 \right\}. \quad (25)$$

Da das Volumen im letzten Schritt konstant gehalten wird, resultiert die einzige Temperaturabhängigkeit der Entropie aus der thermischen Wellenlänge, also

$$S = Nk_B \left[\ln \left\{ c_4 T^{3/2} \right\} + \frac{5}{2} \right] \quad \Leftrightarrow \quad T(S) \propto \exp \left\{ \frac{2S}{3Nk_B} - \frac{5}{3} \right\} \quad (26)$$

mit $c_4 = \text{const.}$ Abbildung 2 illustriert den Zusammenhang zwischen T und S.

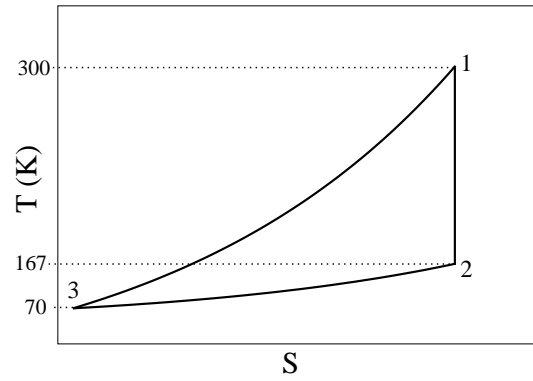


Abbildung 2: Verlauf des Kreisprozesses in der $T - S$ Ebene. Die Achsen sind nicht maßstabsgetreu skaliert.

- e. Die Gibbs-Duhem-Relation besagt, dass $F + pV - \mu N = 0$ ist. Da die freie Energie eines idealen Gases nach Aufgabe 1, Blatt 5 bekannt ist, erhalten wir umgekehrt

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = - \frac{\partial}{\partial N} N k_B T \left[\ln \left\{ \frac{V}{\lambda N} \right\} + 1 \right] = - k_B T \ln \left\{ \frac{V}{\lambda N} \right\} = \frac{F}{N} + k_B T. \quad (27)$$

Daraus ergibt sich mit Hilfe der Zustandsgleichung des idealen Gases

$$F + pV - \left(\frac{F}{N} + k_B T \right) N = pV - N k_B T = 0, \quad (28)$$

was die Gibbs-Duhem-Relation bestätigt.