

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

Übungsblatt 9: Thermodynamische Identitäten, Thermische/Kalorische
Zustandsgleichung, Kreisprozesse

Aufgabe 1

(4 Punkte)

Beweisen Sie die thermodynamischen Identitäten

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Hierbei bezeichnet κ_T die isotherme und κ_S die adiabatische Kompressibilität.

Aufgabe 2

(2 Punkte)

Ein in einem Hohlraum eingeschlossenes Photonengas (Hohlraumstrahlung) wird durch die Zustandsgleichung

$$p = \frac{1}{3}u(T), \quad u = \frac{U}{V}$$

beschrieben. Welche Aussagen lassen sich über die Form der thermischen und kalorischen Zustandsgleichung aus der zugehörigen Gibbsschen Fundamentalgleichung

$$TdS = dU + pdV$$

ableiten.

Aufgabe 3

(5 Punkte)

Ein ideales Gas erfüllt bei 300 K ein Volumen von $0,5 \text{ m}^3$ bei einem Druck von 202650 Pa. Zunächst expandiert das Gas adiabatisch bis zu einem Volumen von $1,2 \text{ m}^3$. Im folgenden Schritt wird es isobar bis zu seinem ursprünglichen Volumen komprimiert. Schließlich wird der Druck isochor so lange erhöht, bis das Gas wieder in seinen Ausgangszustand zurückkehrt. Der Adiabatenkoeffizient sei $5/3$.

- Stellen Sie den Kreisprozess in einem $p - V$ Diagramm dar.
- Bestimmen Sie die Temperatur am Ende eines jeden Teilschrittes.
- Berechnen Sie die Arbeit, die während eines Umlaufs verrichtet wird.
- Wie hängt die Temperatur mit der Entropie während der drei Teilschritte zusammen? Stellen Sie den Kreisprozess in einem $T - S$ Diagramm dar.
- Verifizieren Sie die Gibbs-Duhem-Relation.

Hinweis: Verwenden Sie die Adiabatengleichung $pV^\gamma = \text{const}$ entlang einer Adiabaten.

Abgabetermin: Mittwoch, 20.12.2006 vor Beginn der Vorlesung.

Lösungen

Aufgabe 1

Nach den Rechenregeln für die Jakobi Determinante ergibt sich

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

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

$$dF = -SdT - p dV \quad (2)$$

erhalten wir die Maxwell Relation

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

Weiterin ist

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

woraus nun

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

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

$$dG = -SdT + V dp. \quad (6)$$

Hier lautet die Maxwell-Relation

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

In Analogie zur vorherigen Relation finden wir

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

womit wir schließlich erhalten:

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

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 Gibbsche 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.

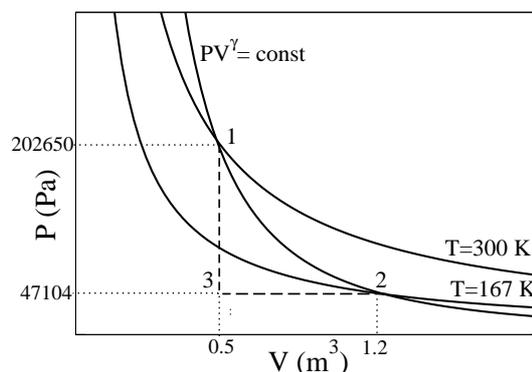


Abbildung 1: Verlauf des Kreisprozesses in der $p - V$ Ebene. Die Achsen sind nicht maßstabsgetreu skaliert.

- b. Aus der Adiabatengleichung $pV^\gamma = c_1$ 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 $W = \oint pdV$ die Arbeit, die während des ganzen Kreisprozesses verrichtet wird. Der Beitrag aus dem ersten Teilschritt ergibt sich zu

$$W_1 = \int_{V_1}^{V_2} pdV = c_1 \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV = \frac{c_1}{1-\gamma} [V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}] = \frac{c_1}{1-\gamma} \left[\frac{p_2 V_2}{c_1} - \frac{p_1 V_1}{c_1} \right] \quad (20)$$

$$= 67200,3 \text{ J},$$

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

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

Da sich im dritten Schritt das Volumen nicht mehr ändert, verschwindet W_3 . Daher finden wir abschließend $W = W_1 + W_2 = 34227,5 \text{ J}$: das System leistet also Arbeit an der Umgebung.

- 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

$$S = Nk_B \left[\ln \left\{ \left(\frac{c_1}{T} \right)^{1/\gamma-1} \frac{(2\pi mk_B T)^{3/2}}{Nh^3} \right\} + \frac{5}{2} \right] = Nk_B \left[\ln \left\{ \frac{(2\pi c_1 m k_B)^{3/2}}{Nh^3} \right\} + \frac{5}{2} \right] \quad (23)$$

= const.

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

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

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

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

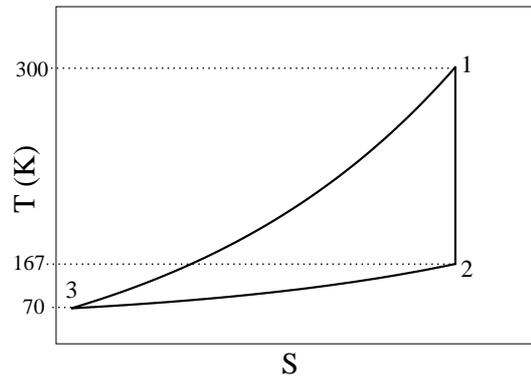


Abbildung 2: Verlauf des Kreisprozesses in der $T - S$ Ebene. Die Achsen sind nicht maßstabsgetreu skaliert.

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

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

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

- e. Die Gibbs-Duhem-Relation besagt, dass $F + pV - \mu N = 0$ ist. Die freie Energie eines idealen Gases berechnet sich zu

$$F = U - TS = \frac{3}{2}Nk_B T - TNk_B \left[\ln \left(\frac{V}{N\lambda^3} \right) + \frac{5}{2} \right] \quad (27)$$

$$= -Nk_B T \left[\ln \left(\frac{V}{N\lambda^3} \right) + 1 \right]. \quad (28)$$

Daraus erhalten wir umgehend

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -\frac{\partial}{\partial N} Nk_B T \left[\ln \left\{ \frac{V}{\lambda^3 N} \right\} + 1 \right] = -k_B T \ln \left\{ \frac{V}{\lambda^3 N} \right\} = \frac{F}{N} + k_B T. \quad (29)$$

Daraus ergibt sich mit Hilfe der Zustandsgleichung des idealen Gases

$$F + pV - \left(\frac{F}{N} + k_B T \right) N = pV - Nk_B T = 0, \quad (30)$$

was die Gibbs-Duhem-Relation bestätigt.