Übungsblatt 2 Abgabe: Dienstag 29.10.2019

Aufgabe 3 *(8 Punkte)*

Irreversible Prozesse:
Ein teilchenundurchlässiger, und zunächst wärmeundurchlässiger, fixierter Kolben in einem Gehäuse (Zylinder) teile das Gehäusevolumen in zwei Kammern mit den Volumina $V_0/4$ und $3V_0/4$. Jede Kammer enthält 1 mol eines idealen einatomigen Gases. Die Temperaturen in den beiden Kammern sind T_k und T_g (wobei die Indizes k und g für kleine und große Kammer stehen).

a) Der Kolben werde nun ab einem bestimmten Zeitpunkt plötzlich wärmedurchlässig und frei im Gehäuse beweglich, und das System relaxiere dadurch in einen neuen Gleichgewichtszustand, der die Entropie unter Erhaltung der Gesamtenergie des Systems (bestehend aus beiden Kammern) maximiert. Charakterisieren Sie diesen neuen Gleichgewichtszustand (Drücke, Temperaturen, und Volumina der beiden Kammern) und berechnen Sie die Entropiedifferenzen für $T_k \gg T_g$, $T_k \ll T_g$, und $T_k = T_g$ [Hinweis: für jede Kammer $\Delta S = Nk_B(\frac{3}{2}\ln(\frac{T}{T_0}) + \ln(\frac{V}{V_0})]$.

b) Ausgehend von diesem neuen Gleichgewichtszustand, betrachten Sie nun eine kleine virtuelle Änderung der Energie des Systems, wobei die Entropie des Systems den Wert des neuen Gleichgewichts in (a) beibehält. Um dies physikalisch zu realisieren, kann man den Kolben wieder wärmeundurchlässig machen und danach quasistatisch durch Anwendung einer äußeren Kraft verschieben. Zeigen Sie, dass die externe Kraftquelle in diesem Falle Arbeit am System verrichten muss um den Kolben zu verschieben, und zwar unabhängig von der Richtung in der der Kolben verschoben wird. Somit ist der Gleichgewichtszustand, der in (a) erreicht wurde, ein Zustand minimaler Energie bei konstanter Entropie.

Aufgabe 4 *(4 Punkte)*

Thermodynamische Identitäten:
Aus der Definition der freien Energie

$$F(T,V,N) = U(T,V,N) - TS(T,V,N) \tag{1}$$

leiten Sie die Beziehung

$$\frac{\partial U}{\partial T}\Big|_{V,N} = T\frac{\partial S}{\partial T}\Big|_{V,N} \equiv C_V \tag{2}$$

her. Verwenden Sie dabei die Darstellung der Entropie durch partielle Ableitungen der freien Energie.

Aufgabe 5 *(8 Punkte)*

Thermodynamische Koeffizienten:
Wir haben die Beziehungen $\delta i_\alpha = \sum_\beta U_{\alpha,\beta}\delta x^\beta$ sowie $\delta x^\alpha = \sum_\beta U^{\alpha,\beta}\delta i_\beta$ in der Vorlesung diskutiert, welche mit $(\delta x^1, \delta x^2) \equiv (\delta S, \delta V)$, $(\delta i_1, \delta i_2) \equiv (\delta T, -\delta p)$ (wobei 1 und 2 hier keine Exponenten sondern Indizes sind) explizit die folgende Form

annehmen:

$$\begin{pmatrix} \delta T \\ \\ -\delta p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dfrac{T}{C_V} & \dfrac{1}{V\alpha_S} \\ -\dfrac{T}{\Gamma_V} & \dfrac{1}{V\kappa_S} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta S \\ \\ \delta V \end{pmatrix} \tag{3}$$

und

$$\begin{pmatrix} \delta S \\ \\ \delta V \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dfrac{C_p}{T} & -\dfrac{\Gamma_T}{T} \\ V\alpha_p & V\kappa_T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta T \\ \\ -\delta p \end{pmatrix}. \tag{4}$$

C_p, C_V sind Wärmekapazitäten bei konstantem Druck bzw. Volumen, α_S, α_p thermische Ausdehungskoeffizienten bei konstanter Entropie bzw. konstantem Druck, κ_S, κ_T Kompressibilitäten bei konstanter Entropie bzw. Temperatur, und $\Gamma_T = T\partial S/\partial p|_T$, $\Gamma_V = T\partial S/\partial p|_V$ Koeffizienten der Entropievariation mit dem Druck bei konstanter Temperatur bzw. konstantem Volumen. Die 2x2-Matrix in (3) entspricht $U_{\alpha,\beta}$, und die 2x2-Matrix in (4) entspricht $U^{\alpha,\beta}$. Die Matrizen $U_{\alpha,\beta}$ und $U^{\alpha,\beta}$ sind invers zueinander, d.h. $\sum_\gamma U_{\alpha,\gamma}U^{\gamma,\beta} = \delta^\beta_\alpha$. Desweiteren gilt: $U_{\alpha,\beta} = \partial^2 U/\partial x^\alpha \partial x^\beta$ ist symmetrisch und positiv definit, und dasselbe gilt für die inverse Matrix $U^{\alpha,\beta}$.

a) Leiten Sie aus den Maxwellrelationen $U_{\alpha,\beta} = U_{\beta,\alpha}$ und $U^{\alpha,\beta} = U^{\beta,\alpha}$ sowie aus der Beziehung $\sum_\gamma U_{\alpha,\gamma}U^{\gamma,\beta} = \delta^\beta_\alpha$, bzw. explizit

$$\begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} \\ U_{21} & U_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U^{11} & U^{12} \\ U^{21} & U^{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \tag{5}$$

die thermodynamischen Identitäten und Ungleichungen

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} > 1, \qquad \frac{\alpha_p}{\alpha_S} = 1 - \frac{C_p}{C_V} = \frac{\Gamma_T}{\Gamma_V} < 0 \tag{6}$$

sowie

$$\Gamma_T = \frac{C_V \kappa_T}{\alpha_S}, \qquad \Gamma_V = \frac{C_p \kappa_S}{\alpha_p}, \qquad \frac{\Gamma_V}{\alpha_S} = \frac{\Gamma_T}{\alpha_p} = -TV < 0 \tag{7}$$

her. Verwenden Sie dabei, dass eine 2x2-Matrix positiv definit ist wenn ihre Diagonalelemente positiv sind und ihre Determinante positiv ist. Welche der Koeffizienten sind immer positiv und welche können positiv oder negativ sein?

b) Gegeben sei für ein ideales Gas die Zustandsgleichung $pV = Nk_BT$, sowie die Beziehungen $C_p - C_V = Nk_B$ und $C_V = \frac{3}{2}Nk_B$. Leiten Sie daraus unter Verwendung der Identitäten in (a) die restlichen Koeffizienten κ_T, κ_S, α_p, α_S, Γ_T, und Γ_V her.

Zusatzaufgabe 2 *(5 Punkte)*

Finden Sie die Beziehung zwischen T, p, und μ für ein System, dessen innere Energie durch

$$U = A\frac{S^4}{NV^2} \tag{8}$$

gegeben ist, wobei A eine Konstante ist. Benutzen Sie dazu die Gibbs-Duhem-Beziehung $d\mu = -s dT + v dp$ mit $s = S/N$ und $v = V/N$.