

# LÖSUNGSVORSCHLAG ZUM ÜBUNGSBLATT NR.2

## Aufgabe 1

Im Allgemeinen setzt sich nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik eine infinitesimale Änderung der inneren Energie aus einer infinitesimalen Änderung der zugeführten Wärme und der geleisteten Arbeit zusammen. (Hierbei muss man jedoch beachten, dass die innere Energie eine Zustandsgröße ist, anders als Wärme und Arbeit):

$$dU = \delta q + \delta w. \quad (1)$$

Ist die innere Energie eine Funktion von  $S$  und  $V$ , so lässt sich das totale Differential schreiben als:

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S dV = T dS - P dV. \quad (2)$$

Wegen der Definition  $dS = \delta q/T$  kann man den ersten Anteil  $T dS$  als  $\delta q$  identifizieren. Für einen adiabatischen Prozess verschwindet jedoch gerade der Wärmeaustausch  $\delta q$  und damit setzt sich die Änderung der inneren Energie nur aus der geleisteten Volumenarbeit  $-P dV$  zusammen. Andererseits kann man die innere Energie als Funktion von  $T$  und  $V$  schreiben.  $T$  ist hierbei die zu  $S$  konjugierte Variable (dies bedeutet unter anderem, dass  $S$  und  $T$  in totalen Differentialen immer als Paare auftreten):

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV \equiv C_V dT + \pi_T dV. \quad (3)$$

Was bedeuten die beiden Terme physikalisch? Der erste Term beschreibt eine Änderung der inneren Energie in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem Volumen. Dies bedeutet nichts anderes als dass die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle des Gases sich erhöht oder erniedrigt, je nachdem ob sich die Temperatur erhöht oder erniedrigt. Das Maß für die Änderung der inneren Energie mit der Temperatur bei konstantem Volumen beschreibt man phänomenologisch mit der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Volumen  $C_V$ . Der zweite Koeffizient  $\pi_T$  gibt an, wie sich die innere Energie bei konstanter Temperatur ändert, wenn sich das Gas ausdehnt oder zusammenzieht. Die Expansion oder Kompression eines Gases wird jedoch nur dann seine innere Energie ändern, wenn eine Kraft zwischen den einzelnen Molekülen des Gases herrscht (weil dann Arbeit verrichtet werden muss, um die Moleküle innerhalb des Kraftpotentials zu bewegen). Solche auftretenden Kräfte könnten beispielsweise van-der-Waals-Kräfte sein. Jegliche Art von Kräften zwischen den Gasteilchen werden jedoch beim idealen Gas vernachlässigt, weshalb dann  $\pi_T$  verschwindet.

Wir haben also nun zwei unterschiedliche Ausdrücke für  $dU$ , nämlich (2) und (3) und setzen diese gleich:

$$-P dV = C_V dT. \quad (4)$$

Was bedeutet nun diese Gleichung wieder physikalisch? Sie sagt uns, dass bei einem adiabatischen Prozess die am Gas geleistete Volumenarbeit (linke Seite) bei dessen Expansion oder Kompression zu einer Änderung der Temperatur des Gases führt (rechte Seite). Zur Berechnung von  $C_V$  verwenden wir den angegebenen Ausdruck für die innere Energie eines idealen Gases:

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \frac{f}{2} Nk, \quad (5)$$

und  $P$  ist nach der idealen Gasgleichung gegeben durch

$$P = \frac{NkT}{V}. \quad (6)$$

Einsetzen in (4) liefert:

$$-\frac{NkT}{V} dV = \frac{f}{2} Nk dT \Leftrightarrow -\frac{1}{V} dV = \frac{f}{2} \frac{1}{T} dT. \quad (7)$$

Eine unbestimmte Integration beider Seiten führt zu (mit einer Integrationskonstanten  $C$ ):

$$-\ln(V) = \frac{f}{2} \ln(T) + C = \ln(T^{f/2}) + C. \quad (8)$$

Damit ergibt sich das angegebene Ergebnis (die zweite Gleichung):

$$\ln(VT^{f/2}) = -C \Rightarrow VT^{f/2} = \exp(-C) \Rightarrow \boxed{VT^{f/2} = \text{const.}} \quad (9)$$

Exponentieren wir diese Gleichung mit  $2/f$  ergibt sich:

$$V^{2/f}T = \text{const.}', \quad (10)$$

und mit  $T = pV/(Nk)$  folgt:

$$pV^{1+2/f} = Nk \cdot \text{const.}' \Rightarrow \boxed{pV^{(f+2)/f} = \text{const.}''}, \quad (11)$$

da  $N$  nach Aufgabenstellung konstant sein soll.

## Aufgabe 2

Die Entropie ist definiert als  $dS = \delta q/T$ . Von dieser Beziehung gehen wir zunächst aus, um die Gleichung aus dem Hinweis herzuleiten:

$$dS = \frac{\delta q}{T} = \frac{dU - \delta W}{T} = \frac{dU + p dV}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV. \quad (12)$$

Dividieren wir anschließend noch durch die Teilchenzahl  $N$ , erhalten wir die zu zeigende Zwischenbeziehung:

$$\frac{dS}{N} = \frac{1}{T} \frac{dU}{N} + \frac{p}{T} \frac{dV}{N} \Rightarrow \boxed{ds = \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} dv}, \quad (13)$$

wobei

$$s = \frac{S}{N}, \quad u = \frac{U}{N}, \quad v = \frac{V}{N}. \quad (14)$$

Lassen wir nun vorerst die Teilchenzahl  $N$  konstant. Dann ergibt sich mit  $1/T = f/2(Nk/U)$  und  $p/T = Nk/V$ :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV = \frac{f}{2} Nk \frac{1}{U} dU + Nk \frac{1}{V} dV. \quad (15)$$

Dies läßt sich nun integrieren, wobei wir als Integrationskonstanten  $U_0$  und  $V_0$  einführen. Die sich ergebene Integrationskonstante kann von den Anfangswerten  $U_0$ ,  $V_0$  und der Teilchenzahl  $N$  abhängen:

$$S = \frac{f}{2} Nk \int_{U_0}^U \frac{1}{U} dU + Nk \int_{V_0}^V \frac{1}{V} dV = \frac{f}{2} Nk \ln \left( \frac{U}{U_0} \right) + Nk \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) + S(U_0, V_0, N). \quad (16)$$

An dieser Stelle benötigen wir nun die Homogenitätsrelation  $S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$ , welche wir anwenden. Diese Beziehung besagt, dass die Entropie  $S$  eine extensive Größe (und zwar vom Grad 1) bezüglich der Abhängigen  $U$ ,  $V$  und  $N$  ist. Allgemein ist eine Funktion  $f(x)$  extensiv vom Grad  $n$  bezüglich der Variablen  $x$ , wenn

$$f(\lambda \cdot x) = \lambda^n f(x). \quad (17)$$

In der Homogenitätsrelation steckt viel Physik. Sie besagt, dass die Entropie  $S$  proportional zur inneren Energie, zum Volumen und zur Teilchenzahl (Stoffmenge) ist.

- Erhöhung der inneren Energie: Damit nimmt die Energie der Teilchen des Gases zu. Deren mittlere Geschwindigkeit nimmt zu (Anregung der Translationsfreiheitsgrade) und sofern es sich um Moleküle handelt wird zusätzlich Energie in deren Rotation und Schwingung gesteckt (Anregung der Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade). Dies bedeutet, dass die Anzahl der anregbaren Mikrozustände zunimmt und damit auch die Entropie als Maß für die Unordnung.
- Erhöhung des Volumens: Auch hier nehmen die Anzahl der Mikrozustände zu, da jedem Teilchen ein größerer Raum zur Verfügung steht. Dies führt zu einer Erhöhung der Entropie.

- Erhöhung der Teilchenzahl: Erhöht sich die Anzahl der Teilchen, so auch die Zahl der Mikrozustände, welche das Gas annehmen kann (und damit die Entropie).

$$S(U_0, V_0, \lambda N) + \frac{f}{2}(\lambda N)k \ln(\lambda U) + (\lambda N)k \ln(\lambda V) \stackrel{!}{=} \lambda S(T_0, V_0, N) + \lambda \cdot \frac{f}{2}Nk \ln U + \lambda \cdot Nk \ln V. \quad (18)$$

Hieraus ergibt sich dann durch Anwenden von  $\ln(a \cdot b) = \ln a + \ln b$  usw.:

$$S(T_0, V_0, \lambda N) = \lambda S(T_0, V_0, N) - \lambda \cdot \frac{f}{2}Nk \ln \lambda - \lambda \cdot Nk \ln \lambda, \quad (19)$$

$$S(T_0, V_0, \lambda N) = \lambda S(T_0, V_0, N) - \lambda \left[ \left( \frac{f+2}{2} \right) Nk \ln \lambda \right]. \quad (20)$$

Da  $\lambda$  beliebig sein kann (jedoch dimensionslos sein sollte), setzen wir  $\lambda = N_0/N$  und erhalten nun

$$S(T_0, V_0, N) = \frac{N}{N_0} S(T_0, V_0, N_0) + \left( \frac{f+2}{f} \right) Nk \ln \left( \frac{N_0}{N} \right) = \frac{N}{N_0} S_0 - \left( \frac{f+2}{f} \right) Nk \ln \left( \frac{N}{N_0} \right), \quad (21)$$

und schlussendlich ergibt sich:

$$\boxed{S(U, V, N) = \frac{N}{N_0} S_0 + Nk \left[ \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) + \frac{f}{2} \ln \left( \frac{U}{U_0} \right) - \left( \frac{f+2}{f} \right) \ln \left( \frac{N}{N_0} \right) \right]}. \quad (22)$$

**b.)**

Nach dem dritten Hauptsatz der Thermodynamik strebt die Entropie aller thermodynamischen Systeme am absoluten Nullpunkt der Temperatur gegen einen konstanten Wert. Üblicherweise setzt man diese Konstante auf Null. Das ist physikalisch sinnvoll, sollte sich nämlich bei der reversiblen Abkühlung eines jeden Stoffes zum absoluten Temperaturnullpunkt ein perfekter Kristall ohne Fehlstellen bilden. Vernachlässigt man den Rand des Kristalls (die Kristallgrenze enthält im Prinzip lauter Fehlstellen, da sich hier der Kristall vom umliegenden Medium trennt).

Betrachtet man ein ideales Gas aus  $N = N_0$  Teilchen im Volumen  $V = V_0$ , dann gilt

$$U = \frac{f}{2} N_0 k T, \quad U_0 = \frac{f}{2} N_0 k T_0, \quad (23)$$

und somit:

$$S(T) = S_0 + \frac{f}{2} N_0 k \ln \left( \frac{T}{T_0} \right). \quad (24)$$

Der Ausdruck ist für  $T \mapsto 0$  offensichtlich divergent (wegen des Logarithmus).  $S_0$  lässt sich somit nicht so wählen, dass  $S(0) \mapsto 0$ . Der Widerspruch kommt von der Näherung des idealen Gases zustande (punktförmige Teilchen, keinerlei Anziehungskräfte zwischen den Teilchen), welcher jedoch sicher nicht bei niedriger Temperatur oder sogar am Temperaturnullpunkt gültig ist. Bei niedrigen Temperaturen muss man auf die van-der-Waals-Gleichung (Berücksichtigung des Teilchenvolumens und deren Anziehungskraft) zurückgreifen und bei tiefsten Temperaturen kommt sogar die quantenmechanische Natur der Teilchen (ob es sich um Bosonen oder Fermionen handelt) zum Tragen. Alle diese Effekte werden von der idealen Gasgleichung nicht berücksichtigt.

## Aufgabe 3

Eine Responsefunktion (Antwortfunktion) ist eine Größe, die beschreibt, wie sich ein thermodynamisches System unter Änderung der Systemparameter verhält. Diese Größen sind experimentell zugänglich, anders als die thermodynamischen Potentiale  $U$  (innere Energie),  $H$  (Enthalpie),  $F$  (freie Energie) usw.

**a.)**

Wir betrachten die Funktion  $B = B(T, S)$  mit dem totalen Differential

$$dB = \left. \frac{\partial B}{\partial T} \right|_S dT + \left. \frac{\partial B}{\partial S} \right|_T dS, \quad (25)$$

und die nach  $S$  aufgelöste Funktion  $S = S(B, T)$  mit

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial B} \right|_T dB + \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_B dT. \quad (26)$$

Einsetzen von (26) in (25) führt auf:

$$dB = \left. \frac{\partial B}{\partial T} \right|_S dT + dB + \left. \frac{\partial B}{\partial S} \right|_T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_B dT, \quad (27)$$

also

$$\boxed{\left. \frac{\partial B}{\partial T} \right|_S + \left. \frac{\partial B}{\partial S} \right|_T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_B = 0.} \quad (28)$$

Betrachten wir nun die Funktion  $M = M(T, S)$  mit dem totalen Differential

$$dM = \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_S dT + \left. \frac{\partial M}{\partial S} \right|_T dS, \quad (29)$$

und die nach  $S$  aufgelöste Funktion  $S = S(M, T)$  mit

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial M} \right|_T dM + \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_M dT, \quad (30)$$

so ergibt sich hieraus analog zu vorher:

$$\boxed{\left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_S + \left. \frac{\partial M}{\partial S} \right|_T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_M = 0.} \quad (31)$$

Dividieren wir nun die beiden Gleichungen in den Kästen (28) und (31) durcheinander, so führt dies auf

$$\left. \frac{\partial B}{\partial M} \right|_S = \frac{\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_B}{\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_M} \left. \frac{\partial B}{\partial M} \right|_T, \quad (32)$$

und mit den angegebenen Responsefunktionen erhalten wir

$$\frac{1}{\chi_S} = \frac{c_B}{c_M} \cdot \frac{1}{\chi_T}, \quad (33)$$

bzw. das Endergebnis:

$$\boxed{\frac{\chi_T}{\chi_S} = \frac{c_B}{c_M}.} \quad (34)$$

Bemerkung: Es wurden nirgendwo die Annahmen aus der Aufgabe  $dB = 0$  und  $dM = 0$  verwendet. Die Beziehung lässt sich somit auch ohne die Einschränkung herleiten; die Herleitung ist dann auch nicht so viel länger.

**b.)**

Wir betrachten zunächst die Funktion  $S = S(T, M)$  mit der Nebenbedingung  $B = B(T, M)$ . Das totale Differential von  $S$  lautet:

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_M dT + \left. \frac{\partial S}{\partial M} \right|_T dM. \quad (35)$$

Wir lösen  $B = B(T, M)$  nach  $M = M(B, T)$  auf, betrachten also  $S = S(T, M(B, T))$ . Aus dem totalen Differential folgt durch Ableitung nach  $T$  bei konstantem  $B$ :

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_B = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_M + \left. \frac{\partial S}{\partial M} \right|_T \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_B \Rightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_B - \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_M = \left. \frac{\partial S}{\partial M} \right|_T \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_B. \quad (36)$$

Die linke Seite der Gleichung können wir im Prinzip schon durch die Responsefunktionen  $c_B$  und  $c_M$  ausdrücken. Die rechte Seite muss noch auf eine entsprechende Form gebracht werden, damit wir weitere Definitionen von Responsefunktionen benutzen können. Dazu benötigen wir zunächst eine der Maxwell-Relationen, die aus der freien Energie  $F = F(T, M)$  folgt. Das totale Differential für die freie Energie ist bereits angegeben:

$$dF = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_M dT + \left. \frac{\partial F}{\partial M} \right|_T dM = -S dT + B dM. \quad (37)$$

Da  $F$  ein totales Differential besitzt, handelt es sich um eine Zustandsfunktion. Wenden wir den Schwarzschen Satz an, dass man nämlich zwei partielle Ableitung vertauschen kann (sofern die entsprechende Funktion zweimal stetig differenzierbar ist):

$$\left. \frac{\partial}{\partial T} \right|_M \left. \frac{\partial F}{\partial M} \right|_T = \left. \frac{\partial}{\partial M} \right|_T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_M \Rightarrow \boxed{- \left. \frac{\partial S}{\partial M} \right|_T = \left. \frac{\partial B}{\partial T} \right|_M}. \quad (38)$$

Die letzte Gleichung im Kasten in eine Maxwell-Relation. Diese Maxwell-Relationen sind sehr wichtig, stellen sie nämlich nützliche Beziehungen zwischen thermodynamischen Zustandsfunktionen her, die nicht unbedingt sofort ersichtlich sind. Jedenfalls wird diese Maxwell-Relation nun benötigt, um die rechte Seite von (36) auswerten zu können:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial M} \right|_T \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_B = - \left. \frac{\partial B}{\partial T} \right|_M \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_B = - \frac{\left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_B}{\left. \frac{\partial T}{\partial B} \right|_M} = - \frac{\left( \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_B \right)^2}{\left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_B \left. \frac{\partial T}{\partial B} \right|_M}. \quad (39)$$

Den Nennern müssen wir nun noch weiter umformen. Dazu bilden wir das totale Differential von  $M = M(T, B)$

$$dM = \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_B dT + \left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_T dB, \quad (40)$$

und setzen das totale Differential der nach  $T$  aufgelösten Funktion  $T = T(M, B)$ , also

$$dT = \left. \frac{\partial T}{\partial M} \right|_B dM + \left. \frac{\partial T}{\partial B} \right|_M dB, \quad (41)$$

ein:

$$dM = dM + \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_B \left. \frac{\partial T}{\partial B} \right|_M dB + \left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_T \Rightarrow \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_B \left. \frac{\partial T}{\partial B} \right|_M = - \left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_T. \quad (42)$$

Dies können wir nun verwenden und erhalten:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_B - \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_M = \frac{\left( \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_B \right)^2}{\left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_B \left. \frac{\partial T}{\partial B} \right|_M} = \frac{\left( \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_B \right)^2}{\left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_T}, \quad (43)$$

was mit den angegebenen Definition der Responsefunktionen auf die Endgleichung führt:

$$\boxed{c_B - c_M = T \frac{\alpha_B^2}{\chi_T}}. \quad (44)$$

In der Gasdynamik gibt es einen ähnlichen Ausdruck. Da gilt nämlich:

$$C_P - C_V = TV \frac{\alpha^2}{\kappa}, \quad (45)$$

mit den Wärmekapazitäten bei konstantem Druck und Volumen

$$C_P = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_P, \quad C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V, \quad (46)$$

dem thermischen Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  (als Maß dafür, wie stark sich ein Gas bei Temperaturänderung ausdehnt bzw. zusammenzieht) und dem Kompressibilitätskoeffizient  $\kappa$  (als Maß dafür, wie stark das Volumen eines Gases von einer Druckänderung abhängt)

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P, \quad \kappa = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T. \quad (47)$$

Bei einem idealen Gas gilt gerade (nachrechnen!):

$$\boxed{C_P - C_V = Nk.} \tag{48}$$

Der Unterschied zwischen beiden Wärmekapazitäten kommt daher, dass sich die innere Energie bei konstantem Druck nicht so sehr mit der Temperatur ändert, weil sich das Gas zusätzlich ausdehnt (also Volumenarbeit leistet). Man muss also die Temperatur mehr erhöhen, um auf dieselbe innere Energie zu kommen. Analoges gilt bei der zu zeigenden Beziehung. Hier muss man bei konstantem äußeren Magnetfeld  $B$  die Temperatur zusätzlich erhöhen um die Entropie im gleichen Maße (wie beim konstanter Magnetisierung) zu ändern.