Prof. Dr. Giovanna Morigi Endre Kajari

WS 2011/12 **TPIV: Quantenphysik und statistische Physik** **Blatt 02**

Vorrechnen des Übungsblattes: Freitag, 04.11. und Montag 07.11.2011

4. Volumenabhängigkeit der inneren Energie für verschiedene Zustandsgleichungen

In dieser Aufgabe soll untersucht werden, wie die innere Energie für einige Zustandsgleichungen $f(p,V,T)=0$ bei reversiblen Zustandsänderungen vom Volumen V abhängt.

(a) Im Folgenden betrachten wir dazu die innere Energie U als Funktion der Temperatur T und des Volumens V und bezeichnen mit $dS=\delta Q/T=\frac{1}{T}\,dU+\frac{p}{T}\,dV$ die Änderung der Entropie S. Leiten Sie aus dem Integrabilitätskriterium für das vollständige Differential dS die Relation

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

ab.

(2 Punkte)

(b) Wie hängt die innere Energie $U(T,V)$ für das ideale Gas $pV=NkT$ bzw. für das Van-der-Waals-Gas

$$\left(p+\frac{\alpha}{(V/N)^2}\right)\left(\frac{V}{N}-4v_0\right)=kT$$

vom Volumen ab?

(2 Punkte)

(c) Wie lautet der Zusammenhang zwischen Druck p und Temperatur T für die Zustandsgleichung eines Gases, bei dem die innere Energie U nur von der Temperatur, nicht aber vom Volumen abhängt?

(1 Punkt)

5. Kühlung mit Hilfe des Carnotschen Kreisprozesses

Der in der Vorlesung diskutierte Carnotsche Kreisprozess kann zum Kühlen des kälteren Reservoirs der Temperatur $T_1 < T_2$ verwendet werden, indem man mechanische Arbeit $-L>0$ am System reversibel verrichtet (analog zur Vorlesung sei L die vom System verrichtete Arbeit). Dazu werden die Isothermen und Adiabaten des Kreisprozesses im Gegensatz zur Vorlesung nicht im Urzeigersinn ($A\to B\to D\to C\to A$), sondern gegen den Uhrzeigersinn ($A\to C\to D\to B\to A$) durchlaufen.

Wiederholen Sie den Gedankengang aus der Vorlesung für den Fall, dass der Carnotsche Kreisprozess gegen den Uhrzeigersinn durchlaufen wird. Zeigen Sie dann ausgehend von der adiabatischen Expansion des idealen Gases, dass die Wärmemenge Q_1, die dem kälteren Reservoir dabei entzogen wird, durch die Gleichung

$$Q_1=\frac{(-L)}{\frac{T_2}{T_1}-1}$$

gegeben ist.

(3 Punkte)

6. Thermodynamische Potentiale und Maxwellsche Relationen

Thermodynamische Potentiale sind Funktionen aus denen man alle thermodynamischen Größen ableiten kann. Voraussetzung dafür ist, dass man die richtigen Variablen (natürliche Variablen) für das jeweilige thermodynamische Potential verwendet. Neben der inneren Energie U gibt es weitere thermodynamische Potentiale, von denen wir im Folgenden die Enthalpie H, die freie Energie F, die freie Enthalpie G, das große Potential Ω und schließlich die Helmholtzsche freie Energie A betrachten.

(a) Bei thermodynamischen Prozessen mit variablen Teilchenzahlen N_i, wobei $i\in\{1,\dots n\}$ die verschiedenen Teilchensorten bezeichne, ist die innere Energie eine Funktion der extensiven Größen S, V und N_i, d.h. $U=U(S,V,N_1,\dots,N_n)=U(S,V,N_i)$. Dabei ändert sich die innere Energie bei Zustandsänderungen des thermodynamischen Systems gemäß

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N_i}dS+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N_i}dV+\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V,N_k\neq N_i}dN_i=T\,dS-p\,dV+\sum_{i=1}^{n}\mu_i\,dN_i\,, \qquad (1)$$

wobei die chemischen Potentiale

$$\mu_i=\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V,N_k\neq N_i}$$

ein Maß dafür sind, um wieviel sich die innere Energie ändert, wenn dN_i Teichen dem System hinzugefügt werden. Bei U, S, V und N_i handelt es sich um extensive thermodynamische Größen, bei T, p und μ_i entsprechend um intensive. Alle anderen thermodynamischen Potentiale ergeben sich aus der inneren Energie U gemäß:

Thermodynamisches Potential		**Natürliche Variablen**
$U(S,V,N_i)$	(innere Energie)	S,V,N_i
$H(S,p,N_i)=U+pV$	(Enthalpie)	S,p,N_i
$F(T,V,N_i)=U-TS$	(freie Energie)	T,V,N_i
$G(T,p,N_i)=H-TS$	(freie Enthalpie)	T,p,N_i
$\Omega(T,V,\mu_i)=F-\sum_i \mu_i\,N_i$	(großes Potential)	T,V,μ_i

Leiten Sie ausgehend von Gleichung (1) die Identitäten

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N_i}=T\,,\quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,N_i}=T\,,\quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N_i}=-S\,,\quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N_i}=-S\,,\quad \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu_i}=-S\,,$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N_i}=-p\,,\quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N_i}=V\,,\quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N_i}=-p\,,\quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N_i}=V\,,\quad \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu_i}=-p\,,$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V,N_k\neq N_i}=\mu_i,\quad \left(\frac{\partial H}{\partial N_i}\right)_{S,p,N_k\neq N_i}=\mu_i,\quad \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_k\neq N_i}=\mu_i,\quad \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T,p,N_k\neq N_i}=\mu_i,\quad \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_i}\right)_{T,V,\mu_k\neq\mu_i}=-N_i\,,$$

ab, und schließen damit auf die Gültigkeit der sogenannten Maxwellschen Relationen

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N_i}=-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N_i}\,,\quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,N_i}=\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p,N_i}\,,$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N_i}=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N_i}\,,\quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N_i}=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N_i}\,,$$

und

$$
\begin{aligned}
\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right)_{S,N_i} &= -\left(\frac{\partial p}{\partial N_i}\right)_{S,V,N_k\neq N_i}, &\quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial S}\right)_{V,N_i} &= \left(\frac{\partial T}{\partial N_i}\right)_{S,V,N_k\neq N_i}, \\
\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{S,N_i} &= \left(\frac{\partial V}{\partial N_i}\right)_{S,p,N_k\neq N_i}, &\quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial S}\right)_{p,N_i} &= \left(\frac{\partial T}{\partial N_i}\right)_{S,p,N_k\neq N_i}, \\
\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right)_{T,N_i} &= -\left(\frac{\partial p}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_k\neq N_i}, &\quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{V,N_i} &= -\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_k\neq N_i}, \\
\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,N_i} &= \left(\frac{\partial V}{\partial N_i}\right)_{T,p,N_k\neq N_i}, &\quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,N_i} &= -\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{T,p,N_k\neq N_i}, \\
\left(\frac{\partial N_i}{\partial V}\right)_{T,\mu_i} &= \left(\frac{\partial p}{\partial \mu_i}\right)_{T,V,\mu_k\neq \mu_i}, &\quad \left(\frac{\partial N_i}{\partial T}\right)_{V,\mu_i} &= \left(\frac{\partial S}{\partial \mu_i}\right)_{T,V,\mu_k\neq \mu_i}.
\end{aligned}
$$

(4 Punkte)

(b) Die Änderung der inneren Energie $U(S, V, \vec{H})$ eines Körpers mit magnetischem Moment $\vec{M}$ in einem homogenen äußeren Magnetfeld $\vec{H}$ lautet

$$
dU = T\,dS - p\,dV - \vec{M}\,d\vec{H} = T\,dS - p\,dV - \sum_i M_i\,dH_i \tag{2}
$$

für konstante Teilchenzahlen N_i. Basierend auf der freien Energie $F(T, V, \vec{H})$, definieren wir die sogenannte Helmholtzsche freie Energie $A = A(T, V, \vec{M})$ über

$$
A = F + \vec{M}\cdot\vec{H} = F + \sum_i M_i\,H_i\,. \tag{3}
$$

Leiten Sie ausgehend von den Gleichungen (2) und (3) die folgenden Relationen ab

$$
\begin{aligned}
\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,H_i} &= T\,, &\quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,H_i} &= -p\,, &\quad \left(\frac{\partial U}{\partial H_i}\right)_{S,V,H_k\neq H_i} &= -M_i, \\
\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,M_i} &= -S\,, &\quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,M_i} &= -p\,, &\quad \left(\frac{\partial A}{\partial M_i}\right)_{T,V,M_k\neq M_i} &= H_i\,,
\end{aligned}
$$

und beweisen Sie damit die Maxwell-Relationen

$$
\begin{aligned}
\left(\frac{\partial M_i}{\partial V}\right)_{S,H_k} &= \left(\frac{\partial p}{\partial H_i}\right)_{S,V,H_k\neq H_i}, &\quad \left(\frac{\partial M_i}{\partial S}\right)_{V,H_k} &= -\left(\frac{\partial T}{\partial H_i}\right)_{S,V,H_k\neq H_i}, \\
\left(\frac{\partial H_i}{\partial V}\right)_{T,M_k} &= -\left(\frac{\partial p}{\partial M_i}\right)_{T,V,M_k\neq M_i} &\quad \left(\frac{\partial H_i}{\partial T}\right)_{V,M_k} &= -\left(\frac{\partial S}{\partial M_i}\right)_{T,V,M_k\neq M_i}.
\end{aligned}
$$

(2 Punkte)