

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 Integritätskriterium 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 Uhrzeigersinn

($A \rightarrow B \rightarrow D \rightarrow C \rightarrow A$), sondern gegen den Uhrzeigersinn ($A \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow B \rightarrow A$) 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 Maxwell'sche 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) 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

$$dU = T dS - p dV - \vec{M} d\vec{H} = T dS - p dV - \sum_i M_i dH_i \quad (1)$$

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

$$A = F + \vec{M} \cdot \vec{H} = F + \sum_i M_i H_i. \quad (2)$$

Leiten Sie ausgehend von den Gleichungen (1) und (2) die folgenden Relationen ab

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

und beweisen Sie damit die Maxwell-Relationen

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

(2 Punkte)