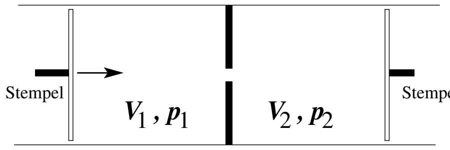
7.Übung zur Thermodynamik und Statistik WS2011/12

Ausgabe: 22. November 2011 Priv.-Doz. Dr. U. Löw
Abgabe: 1. Dezember 2011 bis $13^{\underline{00}}$Uhr

Hausaufgabe 7.1: Joule-Thomsen Effekt 5 Punkte

Ein Gasstrom werde durch eine enge Öffnung gepresst. Der Druck und das Volumen auf der linken Seite sei V_1 und p_1, und V_2, p_2 auf der rechten Seite (siehe Skizze).



(a) Welche Arbeit wird verrichtet, wenn ein Mol des Gases durch die Öffnung gepresst wird?

(b) Zeigen Sie, dass die Enthalpie $H = U + pV$ konstant bleibt.

(c) Betrachten Sie eine infinitesimale Druckänderung $\mathrm{d}p$ (d.h. $p_2 = p_1 + \mathrm{d}p$) und gehen Sie von $\mathrm{d}H = \mathrm{d}(U + pV) = 0$ aus, um zu zeigen, dass

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p} = \frac{1}{c_p}\left(T\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p - V\right). \tag{1}$$

Was ergibt sich für ein ideales Gas?

(d) Betrachten Sie nun ein Van der Waals Gas. Für die Kältetechnik ist es entscheidend, ob bei dem Versuch mit $p_1 > p_2$ eine Erhöhung oder Erniedrigung der Gastemperatur eintritt. Bestimmen Sie aus der Bedingung $\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p} = 0$ die sog. *Inversionskurve*, die die Bereiche einer Temperaturerhöhung von denen einer Temperaturerniedrigung trennt.

Hausaufgabe 7.2: Potentiale eines realen Gases 4 Punkte

Aus der Vorlesung ist bekannt, dass die innere Energie U des Van der Waals Gases durch

$$U(T, V) = C_V T - \frac{a}{V} \tag{2}$$

gegeben ist. Berechnen Sie die freie Energie F für das Van der Waals Gas. Beachten Sie, dass die innere Energie hier nicht in den natürlichen Variablen vorliegt. Benutzen Sie daher erst die Beziehung

$$\mathrm{d}S = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V \mathrm{d}V, \tag{3}$$

um über die Zustandsgleichung

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \tag{4}$$

die innere Energie als Funktion der natürlichen Variablen S und V auszurechnen. Nehmen Sie während der Rechnung an, dass C_V konstant ist.

Hausaufgabe 7.3: Gibbs-Duhem-Relation 3 Punkte

Leiten Sie aus der Gibbs-Duhem-Relation her, dass

$$U = TS - pV + \mu N \tag{5}$$

ist.
Was bedeutet dies für ein thermodynamisches Potential Y, das die unabhängigen Variablen T, p und μ besitzt?

Hausaufgabe 7.4: Jacobi-Determinante **3 Punkte**

Gegeben sind zwei differenzierbare Funktionen $u(x,y)$ und $v(x,y)$. Zeigen Sie, dass sich mit der Definition der Jacobi-Determinante

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \det\begin{pmatrix} \frac{\partial u}{\partial x}\big|_y & \frac{\partial u}{\partial y}\big|_x \\ \frac{\partial v}{\partial x}\big|_y & \frac{\partial v}{\partial y}\big|_x \end{pmatrix} = \frac{\partial u}{\partial x}\bigg|_y \frac{\partial v}{\partial y}\bigg|_x - \frac{\partial u}{\partial y}\bigg|_x \frac{\partial v}{\partial x}\bigg|_y \tag{6}$$

folgende Relationen gelten:

(a)

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial(v,u)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial(u,v)}{\partial(y,x)} = \frac{\partial(v,u)}{\partial(y,x)} \quad .$$

(b)

$$\frac{\partial(u,y)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial u}{\partial x}\bigg|_y \quad .$$

(c) Für zwei Funktionen $f\big(u(x,y),v(x,y)\big)$ und $g\big(u(x,y),v(x,y)\big)$ gilt:

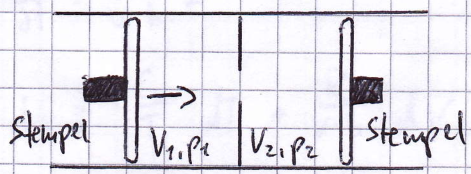
$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(f,g)}{\partial(u,v)}\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} \quad .$$

TuS Blatt 7

Philip Hebler, Juri Nyrow

1	2	3	4	Σ
3	4	1	3	11

Aufgabe 7.1:



a) $W = \int p\,dV = W_1 + W_2$

$W_1 = \int_0^{V_1} p_1\,dV = p_1 V_1$

$W_2 = \int_{V_2}^{0} p_2\,dV = p_2 V_2$

$\Rightarrow W = p_1 V_1 - p_2 V_2$

b) 1. Hauptsatz: $dU = \underbrace{dQ}_{=0} + dW$

$\Rightarrow \Delta U = U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$

$\Leftrightarrow \quad U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2 \quad \Rightarrow H_1 = H_2$

$\Rightarrow H = U + pV = \text{const}$

c) $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT \overset{!}{=} 0$

$\Rightarrow \; -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}_{=C_p} dT$

$\Leftrightarrow \; \frac{dT}{dp} = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{C_p} = -\frac{1}{C_p} \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}_{= -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V} = \frac{1}{C_p}\left(T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right)$

Hier wäre eine ausführlichere Rechnung gut -1P

3

Aufgabe 7.2:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{R}{V-b}$$

$$dS = \frac{c_V}{T}\,dT + \frac{R}{V-b}\,dV \quad \Big| \int$$

$$S = c_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + R \ln\left(\frac{V-b}{V_0-b}\right) + S_0 = S(T,V)$$

nach T auflösen um $U(S,V)$ zu bekommen

$$\frac{S-S_0}{c_V} - \frac{R}{c_V}\ln\left(\frac{V-b}{V_0-b}\right) = \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

$$\exp\left[\frac{S-S_0}{c_V} - \frac{R}{c_V}\ln\left(\frac{V-b}{V_0-b}\right)\right] = \frac{T}{T_0}$$

$$T = T_0 \exp\left[\frac{S-S_0-R}{c_V}\right]\left(\frac{V_0-b}{V-b}\right)$$

$$\Rightarrow U(S,V) = c_V T_0 \exp\left[\frac{S-S_0-R}{c_V}\right]\left(\frac{V_0-b}{V-b}\right) - \frac{a}{V}$$

$F = U - TS$ Legendre-Trafo $F = F(T,V)$

$$= U(T,V) - T\,S(T,V)$$

$$= c_V T - \frac{a}{V} - T\left(c_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + R\ln\left(\frac{V-b}{V_0-b}\right) + S_0\right)$$

4

Aufgabe 7.3:

Legendretrafo: $F = U - TS$

$$G = F + pV$$

$$\Rightarrow G = U - TS + pV = \mu N$$ Gibbs-Duhem-Relation

$$\Leftrightarrow U = TS - pV + \mu N$$

1

Aufgabe 7.4:

a) $$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \det\begin{pmatrix} \frac{\partial u}{\partial x}\Big|_y & \frac{\partial u}{\partial y}\Big|_x \\ \frac{\partial v}{\partial x}\Big|_y & \frac{\partial v}{\partial y}\Big|_x \end{pmatrix} = \frac{\partial u}{\partial x}\Big|_y \frac{\partial v}{\partial y}\Big|_x - \frac{\partial u}{\partial y}\Big|_x \frac{\partial v}{\partial x}\Big|_y$$

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = -\left\{\frac{\partial u}{\partial y}\Big|_x \frac{\partial v}{\partial x}\Big|_y + \frac{\partial u}{\partial x}\Big|_y \frac{\partial v}{\partial y}\Big|_x\right. = -\frac{\partial(u,x)}{\partial(y,x)}$$

$$= -\frac{\partial v}{\partial x}\Big|_y \frac{\partial u}{\partial y}\Big|_x + \frac{\partial v}{\partial y}\Big|_x \frac{\partial u}{\partial x}\Big|_y = -\frac{\partial(v,u)}{\partial(x,y)}$$

$$= \frac{\partial v}{\partial y}\Big|_x \frac{\partial u}{\partial x}\Big|_y - \frac{\partial v}{\partial x}\Big|_y \frac{\partial u}{\partial y}\Big|_x = \frac{\partial(v,u)}{\partial(y,x)}$$

b) $$\frac{\partial(u,y)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial u}{\partial x}\Big|_y \underbrace{\frac{\partial y}{\partial y}\Big|_x}_{=1} - \frac{\partial u}{\partial y}\Big|_x \underbrace{\frac{\partial y}{\partial x}\Big|_y}_{=0} = \frac{\partial u}{\partial x}\Big|_y$$

c) $$\frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial f}{\partial x}\Big|_y \frac{\partial g}{\partial y}\Big|_x - \frac{\partial f}{\partial y}\Big|_x \frac{\partial g}{\partial x}\Big|_y$$

$$= \left(\frac{\partial f}{\partial u}\Big|_v \frac{\partial u}{\partial x}\Big|_y + \frac{\partial f}{\partial v}\Big|_u \frac{\partial v}{\partial x}\Big|_y\right)\left(\frac{\partial g}{\partial u}\Big|_v \frac{\partial u}{\partial y}\Big|_x + \frac{\partial g}{\partial v}\Big|_u \frac{\partial v}{\partial y}\Big|_x\right)$$

$$-\left(\frac{\partial f}{\partial u}\Big|_v \frac{\partial u}{\partial y}\Big|_x + \frac{\partial f}{\partial v}\Big|_u \frac{\partial v}{\partial y}\Big|_x\right)\left(\frac{\partial g}{\partial u}\Big|_v \frac{\partial u}{\partial x}\Big|_y + \frac{\partial g}{\partial v}\Big|_u \frac{\partial v}{\partial x}\Big|_y\right)$$

$$= \cancel{\frac{\partial f}{\partial u}\Big|_v \frac{\partial u}{\partial x}\Big|_y \frac{\partial g}{\partial u}\Big|_v \frac{\partial u}{\partial y}\Big|_x} + \frac{\partial f}{\partial u}\Big|_v \frac{\partial u}{\partial x}\Big|_y \frac{\partial g}{\partial v}\Big|_u \frac{\partial v}{\partial y}\Big|_x + \frac{\partial f}{\partial v}\Big|_u \frac{\partial v}{\partial x}\Big|_y \frac{\partial g}{\partial u}\Big|_v \frac{\partial u}{\partial y}\Big|_x + \cancel{\frac{\partial f}{\partial v}\Big|_u \frac{\partial v}{\partial x}\Big|_y \frac{\partial g}{\partial v}\Big|_u \frac{\partial v}{\partial y}\Big|_x}$$

$$- \cancel{\frac{\partial f}{\partial u}\Big|_v \frac{\partial u}{\partial y}\Big|_x \frac{\partial g}{\partial u}\Big|_v \frac{\partial u}{\partial x}\Big|_y} - \frac{\partial f}{\partial u}\Big|_v \frac{\partial u}{\partial y}\Big|_x \frac{\partial g}{\partial v}\Big|_u \frac{\partial v}{\partial x}\Big|_y - \frac{\partial f}{\partial v}\Big|_u \frac{\partial v}{\partial y}\Big|_x \frac{\partial g}{\partial u}\Big|_v \frac{\partial u}{\partial x}\Big|_y - \cancel{\frac{\partial f}{\partial v}\Big|_u \frac{\partial v}{\partial y}\Big|_x \frac{\partial g}{\partial v}\Big|_u \frac{\partial v}{\partial x}\Big|_y}$$

$$= \left(\frac{\partial f}{\partial u}\Big|_v \frac{\partial g}{\partial v}\Big|_u - \frac{\partial f}{\partial v}\Big|_u \frac{\partial g}{\partial u}\Big|_v\right)\left(\frac{\partial u}{\partial x}\Big|_y \frac{\partial v}{\partial y}\Big|_x - \frac{\partial u}{\partial y}\Big|_x \frac{\partial v}{\partial x}\Big|_y\right)$$

$$= \frac{\partial(f,g)}{\partial(u,v)} \frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}$$

3

TuS Blatt 7

$\boxed{A\ 7.1:}$

c) $p_2 = p_1 + dp$

$$dH = d(U+pV) = TdS - Vdp = T\underbrace{\frac{dS}{dT}\Big|_p}_{\frac{C_p}{T}} dT + T\underbrace{\frac{\partial S}{\partial p}\Big|_T}_{-\alpha V} dp + Vdp$$

$$= C_p dT - \alpha V T dp + V dp = 0 \qquad , \alpha = \frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T}\Big|_p$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{dp} = \frac{1}{C_p}(\alpha T - 1)V = \frac{1}{C_p}\left(T\frac{\partial V}{\partial T}\Big|_p - V\right)$$

ideales Gas: $\alpha = \frac{1}{T}$

$$\frac{dT}{dp} = \frac{1}{C_p}(1-1)V = 0$$

d) $\frac{dT}{dp} = 0$, $\frac{\partial V}{\partial T}\Big|_p$ $\qquad (p + \frac{a}{V^2(T)})(V(T) - b) = RT \quad | \frac{\partial}{\partial T}$

$$\Rightarrow R = (p + \frac{a}{V^2})\frac{\partial V}{\partial T}\Big|_p - (V-b)\frac{2a}{V^3}\frac{\partial V}{\partial T}\Big|_p$$

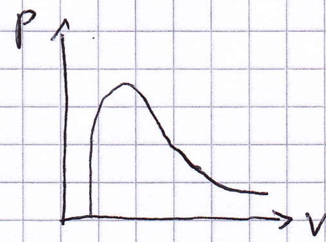
$$\Rightarrow \frac{\partial V}{\partial T}\Big|_p = \frac{R}{(p-\frac{a}{V^2}) - (V-b)\frac{2a}{V^3}}$$

$$\Rightarrow 0 = \frac{RT}{(p+\frac{a}{V^2}) - (V-b)\frac{2a}{V^3}} - V$$

$$\Leftrightarrow V = \frac{(p+\frac{a}{V^2})(V-b)}{(p+\frac{a}{V^2}) - (V-b)\frac{2a}{V^3}}$$

$$\Leftrightarrow (p + \frac{a}{V^2})(V - V + b) = (V-b)\frac{2a}{V^2}$$

$$\Leftrightarrow p = \frac{V-b}{V^2}\frac{2a}{b} - \frac{a}{V^2} = \frac{a}{V^2}\left(\frac{2V}{b} - 3\right)$$



$\boxed{A\ 7.3}$ $\quad U - ST + pV - \sum_j \mu_j N_j = 0$

$$dU - TdS + pdV - \mu dN = 0$$

integr.

$$\Rightarrow U = TS - pV + \mu N$$

$$Y(T, p, \mu) = U - \frac{\partial U}{\partial S}\cdot S - V\frac{\partial U}{\partial V} - N\frac{\partial U}{\partial N} = U - TS + pV - N\mu = 0$$