5.Übung zur Thermodynamik und Statistik WS2011/12

Ausgabe: 8. November 2011 Priv.-Doz. Dr. U. Löw
Abgabe: 17. November 2011 bis $13^{\underline{00}}$Uhr

Hausaufgabe 5.1: Klassische Zustandsgleichung idealer Gase — 6 Punkte

Die Entropie für ideale Gase ist durch die *Formel von Sackur und Tetrode* gegeben:

$$S = k_{\mathrm{B}} N \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{U}{N} + S_0 \right)$$

Dabei ist

$$S_0 = \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m}{3h^2} + \frac{5}{2},$$

wobei m die Masse eines Gasteilchens ist. Leiten sie daraus die klassische Zustandssgleichung idealer Gase

$$pV = k_{\mathrm{B}} N T$$

her. Zeigen Sie dazu zunächst allgemein den Zusammenhang

$$\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_U = \frac{p}{T}.$$

Hausaufgabe 5.2: Entropie des VdW Gases — 3 Punkte

Zeigen Sie, dass für die innere Energie des van-der-Waals Gases

$$U(T, V) = C_V T - \frac{a}{V} + U_0 \tag{1}$$

gilt und berechnen Sie die Entropie.

Hausaufgabe 5.3: Vergleich von $\int \frac{\delta Q}{T}$ auf reversiblem und irreversiblem Weg — 6 Punkte

In einem konstanten Volumen V_2 befinde sich eine ideales Gas. Die Temperatur sei T_2 und der Druck p_2.

(a) Der Behälter wird in ein Wärmebad der Temperatur T_1 gebracht. Durch Wärmeleitung wird dann die Wärmemenge

$$\Delta Q = c_{\mathrm{V}}(T_2 - T_1)$$

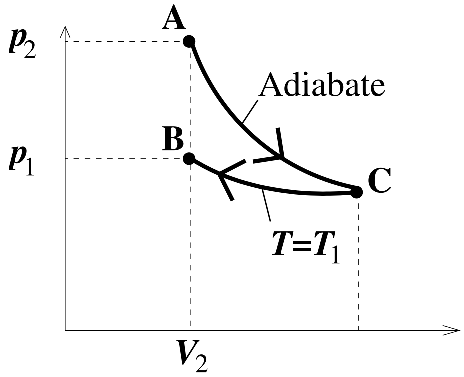
an das Bad abgegeben. Was ist in diesem Fall

$$\left(\int \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{irreversibel}}.$$

(b) Zwischen dem Endzustand (T_1, V_2, $p_1 = \frac{RT_1}{V_2}$) und dem Anfangszustand gibt es auch reversible Wege, z.B. den in der Abbildung gezeigten.
Berechnen Sie

$$\left(\int \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{reversibel}}$$

auf diesem Weg.



TdS Übungszettel 5 Philip Hebler, Juri Nyrow

Aufgabe 5.1

$$S = k_B N \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{U}{N}\right) + S_0 \right)$$

1	2	3	Σ
6	2	2	10

$dU = \delta Q - p\,dV \qquad T\,dS = \delta Q$ und

$\Rightarrow dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV = \frac{\partial S}{\partial U} dU + \frac{\partial S}{\partial V} dV$

$\frac{\partial S}{\partial V} = k_B N \frac{1}{N} \frac{N}{V} = k_B \frac{N}{V}$

Koeffizientenvergleich: $\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T} = k_B \frac{N}{V} \Leftrightarrow pV = k_B N T$

6

Aufgabe 5.3:

a) $S_1 = \int \left(\frac{\delta Q}{T}\right)\Big|_{\text{irreversibel}}$, $V = \text{const}$; $dU = \delta Q - \underbrace{p\,dV}_{=0}$

$= \int \frac{dU}{T} \qquad dU = \underbrace{\frac{\partial U}{\partial T}\Big|_V}_{=C_V} dT + \underbrace{\frac{\partial U}{\partial V}\Big|_T dV}_{=0}$

$= \int_{T_2}^{T_1} \frac{C_V\,dT}{T} = C_V \ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right) = \frac{\delta Q}{(T_2 - T_1)} \ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right)$ f

b) $S_2 = \int \left(\frac{\delta Q}{T}\right)\Big|_{\text{irreversibel}}$ adiabate $\delta Q = 0 \to S_2 = 0$

$S_2 = \int \left(\frac{\delta Q}{T}\right)\Big|_{\text{irreversibel}}$ isotherm $T = \text{const}$

$\delta Q = \delta W$

$= \int \frac{dU - p\,dV}{T} = \int \left(\frac{\frac{\partial U}{\partial V} - p}{T} \right) dV$ mit $dU = \underbrace{\frac{\partial U}{\partial T}\Big|_V dT}_{=0} + \underbrace{\frac{\partial U}{\partial V}\Big|_T}_{=-p} dV$

$= \int \left(\frac{-\cancel{2}p}{T} \right) dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{-2 k_B N}{V} \right) dV = \cancel{2} R \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$ ✓

Weiterrechnen 2

Aufgabe 5.2:

$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\Big|_T + p \right) dV$

ist zwar richtig, aber nur weil die gemischten Ableitungen sich wegheben. Die hätte ich gerne noch gesehen −1P

vollst. Differential: $-\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\Big|_V \frac{1}{T} \right)_T + \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\Big|_T + p \right) \right]_V = 0$

$\Leftrightarrow -\frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T}\Big|_V - \frac{1}{T^2} \left(p + \frac{\partial U}{\partial V}\Big|_T \right) + \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial T} p = 0 \quad | \cdot \frac{1}{T^2}$

$\Leftrightarrow \frac{\partial U}{\partial V}\Big|_T = T \frac{\partial p}{\partial T}\Big|_V - p$

Allg. $dU = C_V\,dT + \frac{\partial U}{\partial V}\Big|_T dV = C_V\,dT + \frac{a}{V^2} dV$

Stammfunktion: $U(T,V) = C_V T - \frac{a}{V} + U_0$ ← Konstante aus dem Integral

$$dS = \frac{c_V}{T}\,dT + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\Big|_T + p\right)dV$$

$$= \frac{c_V}{T}\,dT + \frac{1}{T}\left(\frac{a}{V^2} + \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right)dV$$

$$\Rightarrow dS = \frac{c_V}{T}\,dT + \frac{1}{T}\,\frac{RT}{V-b}\,dV$$

Stammfunktion: $S(T,V) = C_V \ln(T) + R \ln(V-b)$

2

24.11.11 TuS Blatt 5

$\boxed{A2}$: $dS = \frac{1}{T}(dU + p\,dV)$

$$dS = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\Big|_V dT + \frac{\partial U}{\partial V}\Big|_T dV + \left(\frac{NT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right)dV\right)$$

$$\frac{\partial S}{\partial T}\Big|_V = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}\Big|_V$$

$$\frac{\partial S}{\partial V}\Big|_T = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial V}\Big|_T + \frac{N}{V-b} - \frac{a}{TV^2}$$

$$(1)\quad \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}\Big|_V\right) = \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}$$

$$(2)\quad \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial V}\Big|_T + \frac{N}{V-b} - \frac{a}{TV^2}\right) = \frac{a}{T^2V^2} - \frac{1}{T^2}\frac{\partial U}{\partial V}\Big|_T + \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}$$

$$(1) = (2) \Rightarrow \frac{a}{T^2V^2} = \frac{1}{T^2}\frac{\partial U}{\partial V}\Big|_T \Rightarrow \frac{\partial U}{\partial V}\Big|_T = \frac{a}{V^2} \Rightarrow U = -\frac{a}{V} + c(T)$$

$$\frac{\partial U}{\partial T}\Big|_V = C_V \Rightarrow U = C_V T + c_2(V)$$

$$U = C_V T - \frac{a}{V} + U_0$$

$$\frac{\partial S}{\partial T}\Big|_V = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}\Big|_V = \frac{C_V}{T} \Rightarrow S = C_V \ln\frac{T}{T_0} + \tilde{c}(V)$$

$$\frac{\partial S}{\partial V}\Big|_T = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial V}\Big|_T + \frac{N}{V-b} - \frac{a}{TV^2} = \frac{a}{TV^2} + \frac{N}{V-b} - \frac{a}{TV^2} = \frac{N}{V-b}$$

$$\Rightarrow S = N\ln\left(\frac{V-b}{V_0-b}\right) + \tilde{c}_1(T)$$

$$S = N\ln\left(\frac{V-b}{V_0-b}\right) + C_V\ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

$\boxed{A3}$ b) $A \to C$: Adiabate, $\delta Q = 0$, $\int \frac{\delta Q}{T} = 0$

$C \to B$: $\delta Q = \underbrace{C_V\,\delta T}_{=0} + p\,dV + \underbrace{\frac{\partial U}{\partial V}\Big|_T dV}_{=0,\text{ wegen idealem Gas}}$ isotherm, $dT = 0$

$$\int \frac{\delta Q}{T} = \int_{V_c}^{V_2} \frac{p(V)}{T}\,dV \overset{pV=RT}{=} \int_{V_c}^{V_2} \frac{R}{V}\,dV = R\ln\left(\frac{V_2}{V_c}\right)$$

$$V^{\kappa-1}\,T = \text{const.}$$

$$\left(\frac{V_2}{V_c}\right)^{\kappa-1} = \frac{T_1}{T_2}, \quad \kappa = \frac{C_p}{C_V} = \frac{f+2}{f} = 1 + \frac{2}{f} = 1 + \frac{R}{C_V}$$ (f: Anzahl Freiheitsgrade)

$$\Rightarrow \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{f}{2}R\ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right) = C_V\ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right)$$

a) $\Delta S = -\frac{\Delta Q}{T_1} = C_V\frac{T_1 - T_2}{T_1}$