

Theo-II: Analytische Mechanik und Thermodynamik (PTP2)

Universität Heidelberg
Sommersemester 2020

Dozent: Prof. Dr. Matthias Bartelmann
Obertutor*innen: Veronika Oehl & Christian Sorgenfrei

Übungsblatt 11

Besprechung in den virtuellen Übungsgruppen am 13. Juli 2020

Bitte schicken Sie maximal 2 Aufgaben per E-Mail zur Korrektur an Ihre Tutorin / Ihren Tutor!

1. Energie und Entropie eines Gases

An einem Gas werde eine temperaturunabhängige Wärmekapazität C_V und eine Zustandsgleichung der Form

$$P = aT \left(\frac{b}{V} - \frac{V}{c} \right)$$

mit positiven Konstanten a , b und c gemessen.

- Zeigen Sie, dass die Energie E nur eine Funktion der Temperatur T aber nicht des Volumens V ist.
- Bestimmen Sie die Entropieänderung $\Delta S \equiv S(T, V) - S(T_0, V_0)$ beim Übergang von (T_0, V_0) nach (T, V) .
- Wie ändert sich die Entropie bei isothermen Zustandsänderungen? Diskutieren Sie das Ergebnis mit Blick auf den 2. Hauptsatz.

2. Thermodynamische Potentiale des idealen Gases

In der Vorlesung haben Sie bereits gesehen, dass die Energie des idealen Gases durch

$$E = C_V T$$

und seine Entropie durch

$$S(T, V) = C_V \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V}{V_0} + S_0$$

mit $S_0 = \text{const.}$ gegeben sind.

- Zeigen Sie, dass die Enthalpie des idealen Gases durch

$$H = C_P T$$

gegeben ist. Setzen Sie dafür unter anderem $S(T, P)$ an und verwenden Sie eine geeignete Maxwell-Relation.

- Zeigen Sie, dass die Entropie als Funktion von T und P durch

$$S(T, P) = C_P \ln \frac{T}{T_0} - \nu R \ln \frac{P}{P_0} + S_0$$

mit $S_0 = \text{const.}$ gegeben ist.

- Stellen Sie die Energie E , die Enthalpie H , die freie Energie F und die freie Enthalpie G des idealen Gases in ihren natürlichen Variablen dar.

d) Verifizieren Sie, dass die Ergebnisse

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$$

erfüllen.

3. Freie Energie des Van-der-Waals-Gases

In der Vorlesung haben Sie gesehen, dass die Zustandsgleichung des Van-der-Waals-Gases durch

$$\left(P + \frac{av^2}{V^2}\right)(V - vb) = \nu RT$$

gegeben ist. Außerdem haben Sie bereits gesehen, dass seine Entropieänderung beim Übergang von (T_0, V_0) nach (T, V) durch

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V - vb}{V_0 - vb}$$

gegeben ist. Bestimmen Sie mit Hilfe der beiden vorherigen Gleichungen die Änderung der freien Energie ΔF für diesen Übergang.

4. Verständnisfragen

- Erklären Sie den Sinn der Legendre-Transformationen in der Thermodynamik und der verschiedenen thermodynamischen Potentiale.
- Erklären Sie den Ursprung der Maxwell-Relationen.
- Erläutern Sie die van der Waals'sche Zustandsgleichung und ihre Unterschiede zur Zustandsgleichung des idealen Gases.

Theo-II: Analytische Mechanik und Thermodynamik (PTP2)

Universität Heidelberg
Sommersemester 2020

Dozent: Prof. Dr. Matthias Bartelmann
Obertutor*innen: Veronika Oehl & Christian Sorgenfrei

Übungsblatt 11: Lösungen

1. Energie und Entropie eines Gases

a) In der Vorlesung wurde gezeigt, dass

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

gilt. Da $P \propto T$ ist, verschwindet die rechte Seite, und somit ist $C_V(T, V) = C_V(T) = C_V$ laut Aufgabenstellung. Außerdem wurde in der Vorlesung gezeigt, dass das Differential der Energie durch

$$dE = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right] dV$$

gegeben ist. Da wieder $P \propto T$ ist, gilt also

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = P$$

und somit

$$dE = C_V dT.$$

Damit ist die Energie nur eine Funktion der Temperatur. Mit der Forderung $E(T=0) \stackrel{!}{=} 0$ ergibt sich somit

$$E = C_V T.$$

b) In der Vorlesung wurde gezeigt, dass das Differential der Entropie $S(T, V)$ durch

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

gegeben ist. Mit

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = a \left(\frac{b}{V} - \frac{V}{c}\right)$$

ergibt sich somit

$$\Delta S = \int_{T_0}^T dT' \frac{C_V}{T'} + \int_{V_0}^V dV' a \left(\frac{b}{V'} - \frac{V'}{c}\right) = C_V \ln \frac{T}{T_0} + a \left[b \ln \frac{V}{V_0} + \frac{1}{2c} (V_0^2 - V^2) \right].$$

c) Für isotherme Zustandsänderungen ist $T = T_0$ und somit

$$\Delta S = a \left[b \ln \frac{V}{V_0} + \frac{1}{2c} (V_0^2 - V^2) \right].$$

Es ist möglich, dass ΔS negativ wird. Dies verstößt nicht gegen den 2. Hauptsatz, da dieser besagt, dass $\Delta S \geq 0$ für *abgeschlossene* Systeme gilt. Damit die Zustandsänderung jedoch isotherm ablaufen kann, muss das betrachtete System an ein Wärmebad gekoppelt sein, dessen Entropieänderung ebenfalls berücksichtigt werden muss!

2. Thermodynamische Potentiale des idealen Gases

a) Das Differential der Enthalpie ist durch

$$dH = T dS + V dP.$$

gegeben. Das Differential der Entropie $S(T, P)$ ist durch

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \quad (\text{I})$$

gegeben. Eingesetzt in das Differential dH ergibt dies

$$dH = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \right] + V dP = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V \right] dP.$$

Mit

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = C_P \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (\text{II})$$

folgt

$$dH = C_P dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP.$$

Aus der Zustandsgleichung für das ideale Gas folgt

$$V = \frac{\nu R T}{P} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\nu R}{P} \quad (\text{III})$$

und somit

$$dH = C_P dT + \left(V - \frac{\nu R T}{P} \right) dP = C_P dT + (V - V) dP = C_P dT.$$

Mit der Forderung $H(T = 0) \stackrel{!}{=} 0$ folgt damit schließlich

$$H = C_P T.$$

Viel einfacher geht es übrigens folgendermaßen. Die Enthalpie ist durch

$$H = E + PV$$

gegeben. Einsetzen von $E = C_V T$ und der idealen Gasgleichung $PV = \nu R T$ führt sofort auf

$$H = C_V T + \nu R T = (C_V + \nu R) T = C_P T.$$

b) Aus (I), (II) und (III) folgt

$$dS = \frac{C_P}{T} dT - \frac{\nu R}{P} dP.$$

Die Entropieänderung für die Zustandsänderung von (T_0, P_0) nach (T, P) ist somit durch

$$\Delta S = C_P \int_{T_0}^T \frac{dT'}{T'} - \nu R \int_{P_0}^P \frac{dP'}{P'} = C_P \ln \frac{T}{T_0} - \nu R \ln \frac{P}{P_0}$$

gegeben. Für die Entropie gilt somit $S(T, P) = \Delta S + S_0(T_0, P_0)$.

c) Löst man $S(T, V)$ nach T auf, so ergibt sich

$$T = T_0 \exp \left(\frac{S - S_0 - \nu R \ln \frac{V}{V_0}}{C_V} \right), \quad (\text{IV})$$

sodass sich mit $E = C_V T$ ergibt, dass die Energie durch

$$E(S, V) = C_V T_0 \exp \left(\frac{S - S_0 - \nu R \ln \frac{V}{V_0}}{C_V} \right)$$

gegeben ist. Löst man $S(T, P)$ nach T auf, so ergibt sich

$$T = T_0 \exp \left(\frac{S - S_0 + \nu R \ln \frac{P}{P_0}}{C_P} \right),$$

sodass sich mit $H = C_P T$ ergibt, dass die Enthalpie durch

$$H(S, P) = C_P T_0 \exp \left(\frac{S - S_0 + \nu R \ln \frac{P}{P_0}}{C_P} \right)$$

gegeben ist. Die freie Energie ist durch

$$F(T, V) = E - TS = C_V T - T \left(C_V \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V}{V_0} + S_0 \right) = C_V T \left(1 - \ln \frac{T}{T_0} \right) - \nu R T \ln \frac{V}{V_0} - TS_0$$

gegeben. Die freie Enthalpie ist durch

$$\begin{aligned} G(T, P) &= E - TS + PV = C_V T - T \left(C_P \ln \frac{T}{T_0} - \nu R \ln \frac{P}{P_0} + S_0 \right) + \nu R T \\ &= (C_V + \nu R) T - C_P T \ln \frac{T}{T_0} + \nu R T \ln \frac{P}{P_0} - TS_0 = C_P T \left(1 - \ln \frac{T}{T_0} \right) + \nu R T \ln \frac{P}{P_0} - TS_0 \end{aligned}$$

gegeben.

d) Die Ableitung $(\partial E / \partial V)_S$ ist durch

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V} \left[C_V T_0 \exp \left(\frac{S - S_0 - \nu R \ln \frac{V}{V_0}}{C_V} \right) \right] &= C_V T_0 \exp \left(\frac{S - S_0 - \nu R \ln \frac{V}{V_0}}{C_V} \right) \left(-\frac{\nu R}{C_V} \frac{V_0}{V} \frac{1}{V_0} \right) \\ &= -\frac{\nu R T}{V} = -P \end{aligned}$$

gegeben, wobei sich der erste Term in der letzten Zeile aus (IV) ergibt.

Die Ableitung $(\partial F / \partial V)_T$ ist durch

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[C_V T \left(1 - \ln \frac{T}{T_0} \right) - \nu R T \ln \frac{V}{V_0} - TS_0 \right] = -\nu R T \frac{V_0}{V} \frac{1}{V_0} = -\frac{\nu R T}{V} = -P$$

gegeben.

3. Freie Energie des Van-der-Waals-Gases

Das Differential der freien Energie ist durch

$$dF = -S dT - P dV$$

gegeben. Also ist die Änderung der freien Energie entweder durch

$$\Delta F = - \int_{T_0}^T dT' S(T', V_0) - \int_{V_0}^V dV' P(T, V')$$

oder durch

$$\Delta F = - \int_{V_0}^V dV' P(T_0, V') - \int_{T_0}^T dT' S(T', V)$$

gegeben, je nachdem, ob zuerst die Temperatur- oder die Volumenänderung durchgeführt wird. Da es sich bei dF um ein vollständiges Differential handelt, kommt es auf die Reihenfolge nicht an. Im Folgenden wird die erste Variante weiterverfolgt. Damit ist

$$\begin{aligned} \Delta F &= - \int_{T_0}^T dT' \left(C_V \ln \frac{T'}{T_0} + S_0 \right) - \int_{V_0}^V dV' \left(\frac{\nu R T}{V' - \nu b} - \frac{a \nu^2}{V'^2} \right) \\ &= -C_V T_0 \int_1^{T/T_0} dx \ln x - S_0 (T - T_0) - \nu R T \int_{V_0}^V \frac{dV'}{V' - \nu b} + a \nu^2 \int_{V_0}^V \frac{dV'}{V'^2} \\ &= -C_V T_0 \left(\frac{T}{T_0} \ln \frac{T}{T_0} - \frac{T}{T_0} + 1 \right) - S_0 (T - T_0) - \nu R T \ln \frac{V - \nu b}{V_0 - \nu b} + a \nu^2 \left(\frac{1}{V_0} - \frac{1}{V} \right) \\ &= C_V (T - T_0) + a \nu^2 \left(\frac{1}{V_0} - \frac{1}{V} \right) - T \left(C_V \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V - \nu b}{V_0 - \nu b} + S_0 \right) + S_0 T_0. \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck ist äquivalent zu

$$\Delta F = E - TS - (E_0 - T_0 S_0) = \Delta E - TS + T_0 S_0,$$

wie es sein muss, mit

$$\Delta E = C_V (T - T_0) + a \nu^2 \left(\frac{1}{V_0} - \frac{1}{V} \right)$$

für das Van-der-Waals-Gas.

4. Verständnisfragen

- a) Laut dem 1. Hauptsatz ist die Energie E in ihren natürlichen Variablen eine Funktion der Entropie S und des Volumens V , also $E(S, V)$. Ist die Energie eines Systems im Gleichgewicht bekannt, so ist es dadurch vollständig beschrieben, denn der Druck und die Temperatur sind gerade Ableitungen der Energie nach den natürlichen Variablen. Oft kann jedoch z.B. der Druck wesentlich besser experimentell kontrolliert werden als das Volumen. Um solche Fälle zu beschreiben, lohnt es sich, die Eigenschaften des betrachteten physikalischen Systems nicht als Funktion der Entropie und des Volumens, sondern der Entropie und des Drucks P zu beschreiben, also die Variablentransformation (S, V) nach (S, P) durchzuführen. Da der Druck die negative Ableitung der Energie nach dem Volumen ist, wird so ein Übergang gerade durch eine Legendre-Transformation vermittelt. Man erhält nach der Transformation die Enthalpie, die wiederum ein System im Gleichgewicht vollständig beschreibt, da ihre Ableitungen nach ihren natürlichen Variablen nun entweder die Temperatur oder das Volumen ergeben. Durch andere Legendre-Transformationen erhält man außerdem noch die freie Energie $F(T, V)$ sowie die freie Enthalpie $G(T, P)$ als thermodynamische Funktionen.

- b) Die Differentiale der thermodynamischen Potentiale sind vollständig. Daraus folgt, dass die gemischten zweiten Ableitungen gleich sein müssen. Da die ersten Ableitungen jedoch genau wieder eine Zustandsgröße ergeben, ergibt eine weitere Ableitung dieser Zustandsgrößen gerade eine Maxwell-Relation. Aus vier thermodynamischen Potentialen folgen somit vier Maxwell-Relationen.
- c) Wird die Zustandsgleichung des idealen Gases wie folgt modifiziert, $P \rightarrow P + av^2/V^2$ und $V \rightarrow V - \nu b$ mit der Stoffmenge ν und den beiden Konstanten a und b , so erhält man die van der Waals'sche Zustandsgleichung. Die Konstante a beschreibt, um wieviel der Druck aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Gasteilchen erhöht wird, und die Konstante b quantifiziert das Volumen der Gasteilchen. Offensichtlich hängen a und b vom betrachteten Gas ab.