

# Theo-II: Analytische Mechanik und Thermodynamik (PTP2)

Universität Heidelberg  
Sommersemester 2020

Dozent: Prof. Dr. Matthias Bartelmann  
Obertutor: Dr. Christian Angrick

## Übungsblatt 8

Besprechung in den virtuellen Übungsgruppen am 22. Juni 2020

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

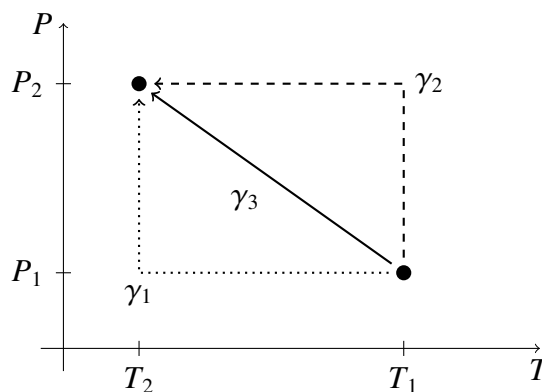
### 1. Arbeit entlang verschiedener Prozesswege

Für die Volumenänderung eines elastischen Festkörpers gelte

$$dV = -\kappa V dP + \alpha V dT,$$

wobei die beiden Konstanten  $\kappa > 0$  und  $\alpha > 0$  die isotherme Kompressibilität bzw. den isobaren Wärmeausdehnungskoeffizient bezeichnen.

- a) Bestimmen Sie die Arbeit, die an dem Festkörper verrichtet wird, wenn dieser entlang der drei folgenden Prozesswege  $\gamma_i$  von  $(P_1, T_1)$  nach  $(P_2, T_2)$  geführt wird, wobei  $P_2 > P_1$  und  $T_1 > T_2$  ist.\*



- b) Auf welchem dieser Wege wird die geringste Arbeit verrichtet?

### 2. Entropie und Temperatur

Eine Molekülkette bestehe aus  $N$  gleichartigen Molekülen, die jeweils zwei mögliche Energien,  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$ , annehmen können. Ein Mikrozustand der Molekülkette kann dadurch beschrieben werden, welches der  $N$  Moleküle gerade welche der beiden möglichen Energien angenommen hat.

- a) Zeigen Sie, dass die Anzahl der Mikrozustände als Funktion der Gesamtenergie  $E$  durch

$$\Omega(E) = \frac{N!}{N_1! N_2!}$$

gegeben ist, wobei

$$N_1 = \frac{N\varepsilon_2 - E}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad \text{und} \quad N_2 = \frac{E - N\varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

die Anzahlen der einzelnen Moleküle darstellen, die die Energien  $\varepsilon_1$  bzw.  $\varepsilon_2$  haben.

---

\*Hinweis: Nehmen Sie an, dass die relative Volumenänderung so klein ist, dass die Funktion  $V(P, T)$  während des Prozesses als konstant angenommen werden kann,  $V(P, T) \approx V(P_1, T_1) \equiv V_1$ .

- b) Berechnen Sie die Entropie  $S(E)$  und die Temperatur  $T(E)$  der Molekülkette, wobei die Fakultäten mit der *Stirling-Näherung*

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad (\text{I})$$

dargestellt werden sollen.

- c) Betrachten Sie für die Temperatur die Grenzfälle  $N_2 \rightarrow 0$  und  $N_2 \rightarrow N$ . Was passiert mit der Temperatur im Fall  $N_2 > N/2$ ? Was ist der physikalische Grund dafür?

Für das System aus  $N$  Punktteilchen der Masse  $m$  aus Aufgabe 2 des Übungsblattes 7 haben Sie berechnet, dass die Anzahl der möglichen Mikrozustände in der Energieschale  $[E, E + \delta E]$  durch

$$\Omega(E) = \left( \frac{4\pi^3 R^2 m}{h_0^3 \omega} \right)^N \frac{E^{2N-1}}{(2N-1)!} \delta E$$

gegeben ist, wobei  $R$  der Radius ist, innerhalb dessen sich die Teilchen orthogonal zur  $z$ -Achse bewegen können, und  $\omega$  die Schwingungsfrequenz ist, mit der sie parallel zur  $z$ -Achse schwingen können.

- d) Berechnen Sie für dieses System ebenfalls die Entropie  $S(E)$  und die Temperatur  $T(E)$ .

### 3. *Adiabaten bei vorgegebener innerer Energie*

Die innere Energie eines Systems sei durch  $E = aP^2V$  mit einer Konstanten  $a > 0$  gegeben. Finden Sie die Adiabaten dieses Systems in der  $P$ - $V$ -Ebene.

### 4. *Verständnisfragen*

- Erklären Sie den (physikalischen und mathematischen) Unterschied zwischen Prozess- und Zustandsgrößen.
- Wie ist die absolute Temperatur definiert? Beschreiben Sie, unter welchen Voraussetzungen negative absolute Temperaturen auftreten können.
- Was ist Entropie?

# Theo-II: Analytische Mechanik und Thermodynamik (PTP2)

Universität Heidelberg  
Sommersemester 2020

Dozent: Prof. Dr. Matthias Bartelmann

Obertutor: Dr. Christian Angrick

## Übungsblatt 8: Lösungen

### 1. Arbeit entlang verschiedener Prozesswege

- a) Die Arbeit, die am Festkörper verrichtet werden muss, um ihn entlang eines Weges  $\gamma_i$  von einem Zustand  $(P_1, V_1)$  nach  $(P_2, V_2)$  zu überführen, ist durch das Wegintegral

$$W_{\gamma_i} = \int_{\gamma_i} \delta W = - \int_{\gamma_i} P dV$$

gegeben. Der Weg  $\gamma_1$  lässt sich in zwei Teile zerlegen: Erst erfolgt eine isobare Abkühlung von  $T_1$  nach  $T_2$  bei einem Druck  $P = P_1$ . Danach wird der Druck von  $P_1$  nach  $P_2$  isotherm bei einer Temperatur  $T = T_2$  erhöht. Man erhält somit

$$W_{\gamma_1} = - \int_{T_1}^{T_2} dT P_1 \alpha V_1 + \int_{P_1}^{P_2} dP P \kappa V_1 = \frac{1}{2} \kappa V_1 (P_2^2 - P_1^2) - \alpha V_1 P_1 (T_2 - T_1).$$

In einer ähnlichen Weise lässt sich  $\gamma_2$  in eine isotherme Druckerhöhung von  $P_1$  nach  $P_2$  bei einer Temperatur  $T = T_1$  sowie einer isobaren Abkühlung von  $T_1$  nach  $T_2$  bei einem Druck  $P = P_2$  zerlegen,

$$W_{\gamma_2} = \int_{P_1}^{P_2} dP P \kappa V_1 - \int_{T_1}^{T_2} dT P_2 \alpha V_1 = \frac{1}{2} \kappa V_1 (P_2^2 - P_1^2) - \alpha V_1 P_2 (T_2 - T_1).$$

Entlang des Weges  $\gamma_3$  lautet die Steigung

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{P_2 - P_1}{T_2 - T_1} < 0,$$

sodass man die Relation

$$dT = C dP \quad \text{mit} \quad C \equiv \frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1}$$

erhält. Damit gilt entlang des Weges  $\gamma_3$  für die Arbeit

$$\begin{aligned} W_{\gamma_3} &= - \int_{\gamma_3} P V_1 (-\kappa dP + \alpha dT) = (\kappa - \alpha C) V_1 \int_{P_1}^{P_2} dP P \\ &= (\kappa - \alpha C) V_1 \frac{P_2^2 - P_1^2}{2} = \frac{1}{2} \kappa V_1 (P_2^2 - P_1^2) - \alpha V_1 (T_2 - T_1) \frac{P_1 + P_2}{2}. \end{aligned}$$

- b) Es gilt somit zusammenfassend für die drei unterschiedlichen Prozesswege

$$W_{\gamma_i} = \frac{1}{2} \kappa V_1 (P_2^2 - P_1^2) - \alpha V_1 (T_2 - T_1) \times \begin{cases} P_1 & \text{für } i = 1 \\ P_2 & \text{für } i = 2 \\ \frac{P_1 + P_2}{2} & \text{für } i = 3. \end{cases}$$

Wegen  $\alpha > 0$ ,  $T_1 > T_2$  sowie  $P_2 > (P_1 + P_2)/2 > P_1$  folgt schließlich, dass die Arbeit, die am System entlang des Weges  $\gamma_1$  verrichtet wird, am geringsten ist.

## 2. Entropie und Temperatur

a) Die Gesamtenergie der Molekülkette ist durch

$$E = N_1 \varepsilon_1 + N_2 \varepsilon_2 = N_1 \varepsilon_1 + (N - N_1) \varepsilon_2 = N_1 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) + N \varepsilon_2$$

gegeben. Somit ist die Anzahl der Moleküle mit der Energie  $\varepsilon_1$  als Funktion der Gesamtenergie durch

$$N_1(E) = \frac{N \varepsilon_2 - E}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

gegeben. Entsprechend ist die Anzahl der Moleküle mit der Energie  $\varepsilon_2$  als Funktion der Gesamtenergie durch

$$N_2(E) = N - N_1(E) = \frac{N (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) + E - N \varepsilon_2}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} = \frac{E - N \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

gegeben.

Ist die Gesamtenergie vorgegeben, so sind  $N_1$  und  $N_2$  eindeutig festgelegt! Die Anzahl der Mikrozustände bei vorgegebener Energie  $E$  ist somit durch die Anzahl der Möglichkeiten gegeben, dass bei einer Gesamtzahl von  $N$  Molekülen genau  $N_1$  Moleküle die Energie  $\varepsilon_1$  haben, also durch den Binomialkoeffizienten,

$$\Omega(E) = \binom{N}{N_1(E)} = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} = \frac{N!}{N_1! N_2!} = \frac{N!}{\left(\frac{N \varepsilon_2 - E}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}\right)! \left(\frac{E - N \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}\right)!}.$$

(Benutzt man hier statt  $N_1$  die Anzahl  $N_2$ , so kommt natürlich dasselbe heraus!)

b) Die Entropie der Molekülkette ist durch

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega = k_B \ln \frac{N!}{N_1! N_2!} = k_B (\ln N! - \ln N_1! - \ln N_2!) \\ &\approx k_B (N \ln N - N - N_1 \ln N_1 + N_1 - N_2 \ln N_2 + N_2) = k_B (N \ln N - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2) \\ &= k_B \left[ N \ln N - \frac{N \varepsilon_2 - E}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \ln \left( \frac{N \varepsilon_2 - E}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \right) - \frac{E - N \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \ln \left( \frac{E - N \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \right) \right] \end{aligned}$$

gegeben. Der Kehrwert der Temperatur ist durch

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{\partial S}{\partial E} = k_B \left[ \frac{1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \ln \left( \frac{N \varepsilon_2 - E}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \right) - \frac{N \varepsilon_2 - E}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{N \varepsilon_2 - E} \frac{-1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \ln \left( \frac{E - N \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \right) - \frac{E - N \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{E - N \varepsilon_1} \frac{1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \right] \\ &= \frac{k_B}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \left[ \ln \left( \frac{N \varepsilon_2 - E}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \right) - \ln \left( \frac{E - N \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \right) \right] = \frac{k_B}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \ln \left( \frac{N \varepsilon_2 - E}{E - N \varepsilon_1} \right). \end{aligned}$$

gegeben. Somit ist die Temperatur durch

$$T = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{k_B \ln \left( \frac{N \varepsilon_2 - E}{E - N \varepsilon_1} \right)}$$

gegeben.

c) Die Temperatur kann in Abhängigkeit von  $N_2$  angegeben werden,

$$T = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{k_B \ln \left( \frac{N \varepsilon_2 - E}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{E - N \varepsilon_1} \right)} = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{k_B \ln \left( \frac{N_1}{N_2} \right)} = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{k_B \ln \left( \frac{N - N_2}{N_2} \right)} = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{k_B \ln \left( \frac{N}{N_2} - 1 \right)}.$$

Für  $N_2 \rightarrow 0$  gilt also

$$\ln\left(\frac{N}{N_2} - 1\right) \rightarrow \infty$$

und demnach  $T \rightarrow 0^+$ . Für  $N_2 \rightarrow N$  gilt

$$\ln\left(\frac{N}{N_2} - 1\right) \rightarrow -\infty$$

und demnach  $T \rightarrow 0^-$ . Für  $N_2 = N/2$  wird

$$\ln\left(\frac{N}{N_2} - 1\right) = \ln 1 = 0$$

und somit  $T \rightarrow \infty$ . Für  $N_2 > N/2$  wird

$$\ln\left(\frac{N}{N_2} - 1\right) < 0$$

und somit  $T < 0$ . Die Temperatur besitzt bei  $N_2 = N/2$  also eine Polstelle mit Vorzeichenwechsel. Die negativen Temperaturen treten deshalb auf, weil die Anzahl der möglichen Zustände für  $N_2 > N/2$  wieder abnimmt.

d) Für die Entropie ergibt sich

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega = k_B \ln \left[ \left( \frac{4\pi^3 R^2 m}{h_0^3 \omega} \right)^N \frac{E^{2N-1}}{(2N-1)!} \delta E \right] \\ &= k_B \ln \left[ \left( \frac{4\pi^3 R^2 m}{h_0^3 \omega} \right)^N \frac{\delta E}{(2N-1)!} \right] + (2N-1) k_B \ln E, \end{aligned}$$

wobei im letzten Schritt der konstante Term vom energieabhängigen Term separiert wurde. Man erhält somit für die inverse Temperatur den Ausdruck

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{(2N-1) k_B}{E} \simeq \frac{2N k_B}{E},$$

wobei im letzten Schritt  $N \gg 1$  verwendet wurde. Die Temperatur ist damit durch

$$T = \frac{E}{(2N-1) k_B} \simeq \frac{E}{2N k_B}$$

gegeben.

### 3. Adiabaten bei vorgegebener innerer Energie

Der erste Hauptsatz lautet  $dE = \delta Q - \delta W$ . Die Adiabaten sind durch  $\delta Q = 0$  gekennzeichnet, sodass also  $dE = -\delta W = -P dV$  gilt. Mit dem Ausdruck  $E = aP^2 V$  erhält man daraus zunächst

$$a(2PV dP + P^2 dV) = -P dV.$$

Umstellen ergibt

$$2aPV dP + (aP^2 + P) dV = 0.$$

Für  $P \neq 0$  ist dies äquivalent zu

$$2aV dP + (aP + 1) dV = 0.$$

Division durch  $V(aP + 1)$  ergibt

$$\frac{2a}{aP + 1} dP = -\frac{1}{V} dV.$$

Dies kann elementar zu

$$2 \int_{P_0}^P dP' \frac{a}{aP' + 1} = - \int_{V_0}^V dV' \frac{1}{V'}$$

integriert werden, woraus sich

$$2 [\ln(aP + 1) - \ln(aP_0 + 1)] = \ln V_0 - \ln V$$

ergibt. Dies kann zu

$$\ln \left( \frac{aP + 1}{aP_0 + 1} \right)^2 = \ln \frac{V_0}{V}$$

umgeformt werden, sodass also

$$\left( \frac{aP + 1}{aP_0 + 1} \right)^2 = \frac{V_0}{V}$$

gilt. Auflösen nach  $P$  ergibt

$$P(V) = \frac{1}{a} \left[ (aP_0 + 1) \sqrt{\frac{V_0}{V}} - 1 \right],$$

wobei die positive Wurzel verwendet wurde, da  $P(V)$  positiv sein muss. Dies ist die gewünschte Adiabate im  $P$ - $V$ -Diagramm.

#### 4. Verständnisfragen

- Zustandsgrößen kennzeichnen den makroskopischen Zustand eines Systems unabhängig davon, wie es in diesen Zustand gelangt ist. Die Differentiale dieser Größen sind vollständig, ein Integral über Zustandsgrößen ist wegunabhängig, also unabhängig davon, wie genau man vom Anfangs- in den Endzustand gekommen ist. Prozessgrößen dagegen sind Größen, die die Prozessführung charakterisieren und nur während eines Prozesses definiert sind. Sie sind in der Regel wegababhängig, da ihre Differentiale in der Regel unvollständig sind. Wird über eine Prozessgröße integriert, dann hängt das Ergebnis also davon ab, über welchen Weg integriert wird, bzw. physikalisch gesehen, wie genau die Zustandsänderung vonstatten geht.
- Die absolute Temperatur gibt an, wie sich die Anzahl der möglichen Mikrozustände eines Systems mit seiner Energie ändert. Sie stellt eine Äquivalenzrelation zwischen Systemen auf, die miteinander im thermischen Gleichgewicht sind. Wird die Anzahl der zugänglichen Mikrozustände mit steigender Energie kleiner, so ist die absolute Temperatur negativ.
- Die Entropie ist ein logarithmisches Maß für die Anzahl der Mikrozustände, die einem System zu einem Makrozustand zur Verfügung stehen.