

Lösungen zum 2. Tutorium VU Statistische Physik I, 23.3.2018

1. Freie Energie

- a) Ein ideales Gas hat die innere Energie

$$E(S, V, N) = \frac{3 k_B N^{5/3}}{2 c V^{2/3}} \exp\left(\frac{2S}{3Nk_B} - \frac{5}{3}\right).$$

Berechnen Sie die innere Energie $E(T, V, N)$ als Funktion von (T, V, N) indem Sie $T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V, N}$ verwenden. Kann man die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases $pV = Nk_B T$ allein aus der Kenntnis von $E(T, V, N)$ herleiten?

Lösung:

Berechnung von $T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V, N} = \frac{2E}{3Nk_B}$ liefert $E = \frac{3}{2}Nk_B T$. Die thermische Zustandsgleichung folgt aus $p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S, N} = \frac{2E}{3V}$. Allerdings lässt sich diese Ableitung aus der reinen Information in $E(T, V, N)$ nicht bilden.

- b) Berechnen Sie die freie Energie $F(T, V, N)$ des idealen Gases und zeigen Sie, dass die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases $pV = Nk_B T$ aus $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N}$ folgt.

Lösung:

Die Legendre Transformation der inneren Energie liefert

$$F(T, V, N) = E(T, V, N) - TS = -Nk_B T \left(\ln\left(\frac{V}{N}(cT)^{3/2}\right) + 1 \right)$$

wobei $S(T, V, N)$ gegeben ist durch

$$S(T, V, N) = \frac{3}{2}Nk_B \left(\ln\left(\frac{2EcV^{2/3}}{3k_B N^{5/3}}\right) + \frac{5}{3} \right) = Nk_B \left(\ln\left(\frac{V}{N}(cT)^{3/2}\right) + \frac{5}{2} \right).$$

Die partielle Ableitung nach V liefert

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N} = \frac{Nk_B T}{V}.$$

2. Allgemeine thermodynamische Relationen

- a) Zeigen Sie, dass allgemein gilt

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T, N} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V, N} - p.$$

Lösung: Aus dem ersten Hauptsatz $dE = TdS - pdV$ (bei konstanter Teilchenzahl) folgt für die Ableitung nach dem Volumen

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,N} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} - p$$

und mit der Maxwell-Relation

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}$$

die gesuchte Beziehung.

- b) Betrachten Sie ein Gas, dessen Volumen sprunghaft um das Doppelte anwächst. Wie ändert sich dabei die Temperatur, wenn
- i. es sich um ein ideales Gas handelt.
 - ii. das Gas durch die Van-der-Waals-Gleichung

$$\left(p + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb) = Nk_B T$$

beschrieben wird. C_V kann als konstant und gegeben angenommen werden. **Tipp:** $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{E,N}$

Lösung:

Fall 1: Wenn $p = \frac{Nk_B T}{V}$ dann gilt $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{p}{T}$ und damit

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,N} = 0.$$

Da die innere Energie des idealen Gases nicht vom Volumen abhängt, kann sich die Temperatur nicht ändern.

Fall 2: Für das Van-der-Waals-Gas gilt:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{Nk_B}{V - Nb}$$

und damit

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - p = \frac{aN^2}{V^2}.$$

Da in der Expansion die innere Energie konstant bleibt gilt:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,N} dV = 0$$

und daher

$$C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{E,N} + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,N} = 0.$$

Damit kann man nun schreiben

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{E,N} = -\frac{aN^2}{V^2 C_V}$$

und bekommt:

$$\Delta T = \int_V^{2V} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{E,N} dV = -\frac{aN^2}{2V C_V}$$

3. Entropie

Für ein ideales Gas lässt sich das totale Differential der Wärmemenge schreiben als

$$\delta Q(T, V, N) = C_V dT + p dV + \left(\frac{3k_B T}{2} - \mu \right) dN$$

mit $C_V = \frac{3}{2} N k_B$, $p = \frac{N k_B T}{V}$ und $\mu = -k_B T \ln \left(\frac{V}{N} (cT)^{3/2} \right)$. Zeigen Sie, dass mit dem integrierenden Faktor $\alpha(T) = \frac{1}{T}$ das Differential vollständig gemacht werden kann $dS = \frac{1}{T} \delta Q$. Geben Sie die Stammfunktion $S(T, V, N)$ an.

Lösung: Eine der Integrabilitätsbedingungen für δQ lautet:

$$\frac{\partial C_V}{\partial V} = \frac{\partial p}{\partial T} \rightarrow 0 = \frac{n k_B}{V}$$

Widerspruch!

Mit dem integrierenden Faktor $\frac{1}{T}$ sind alle drei Integrabilitätsbedingungen sind erfüllt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V} \frac{C_V}{T} &= 0 = \frac{\partial}{\partial T} \frac{p}{T} = 0 \\ \frac{\partial}{\partial N} \frac{C_V}{T} &= \frac{3k_B}{2T} = -\frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu}{T} = \frac{3k_B}{2T} \\ \frac{\partial}{\partial N} \frac{p}{T} &= \frac{k_B}{V} = -\frac{\partial}{\partial V} \frac{\mu}{T} = \frac{k_B}{V}. \end{aligned}$$

Bestimmung der Stammfunktion über $\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,N}$

$$\begin{aligned} S &= \int \left(\frac{3k_B}{2} - \frac{\mu}{T} \right) dN = N k_B \ln \left(\frac{V}{N} (cT)^{3/2} \right) + N k_B + \frac{3k_B N}{2} + R(T, V) \\ &= N k_B \left(\ln \left(\frac{V}{N} (cT)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right) + R(T, V) \end{aligned}$$

Die restlichen Bedingungen sind erfüllt wenn $R(T, V) = 0$.

4. Reversible und irreversible Prozesse

In einem isolierten Gesamtsystem befinden sich zwei geschlossene Ballone mit Gas A und Gas B, jeweils mit gleicher Teilchenanzahl N und gleichem Druck p (Umgebungsdruck). Gas A habe die Temperatur T_A und Gas B die Temperatur T_B . Beide Gase können als ideal angenommen werden. Betrachten Sie nun folgende Prozesse:

- Beide Ballone werden in thermischen Kontakt gebracht und ein Gleichgewicht stellt sich ein.
- Zwischen beiden Ballonen wird eine ideale Carnot-Maschine geschaltet und so lange betrieben, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Die dabei geleistete Arbeit wird gespeichert.
- Beide Gase werden in einem Ballon vermischt und verhalten sich dabei inert.

Berechnen Sie in allen Fällen die Änderung der Entropie des Gesamtsystems. Welcher der Prozesse ist reversibel? **Tipp:** Um die Entropie $S(T, V, N)$ zu erhalten lösen Sie die innere Energie (Beispiel 1) nach S auf und verwenden Sie $E = \frac{3}{2}Nk_B T$. In allen Fällen kann ein konstanter Umgebungsdruck angenommen werden.

Lösung:

Teil 1: Für die Gleichgewichtstemperatur T_M und das Gleichgewichtsvolumen V_M gilt $T_M = (T_A + T_B)/2$ und $\frac{V_M^2}{V_A V_B} = \frac{T_M^2}{T_A T_B}$. Die Änderung der Entropie ist die Differenz der Entropie im Anfangs und Endzustand:

$$\begin{aligned}\Delta S &= 2Nk_B \ln \left(\frac{V_M}{N} (cT_M)^{3/2} \right) - Nk_B \ln \left(\frac{V_A}{N} (cT_A)^{3/2} \right) - Nk_B \ln \left(\frac{V_B}{N} (cT_B)^{3/2} \right) \\ &= \frac{3}{2}Nk_B \ln \left(\frac{T_M^2}{T_A T_B} \right) + Nk_B \ln \left(\frac{V_M^2}{V_A V_B} \right) = \frac{5}{2}Nk_B \ln \left(\frac{T_M^2}{T_A T_B} \right).\end{aligned}$$

Da für $T_A \neq T_B$ das arithmetische Mittel immer größer ist als das geometrische Mittel

$$\frac{T_A + T_B}{2} - \sqrt{T_A T_B} = \left(\sqrt{\frac{T_A}{2}} - \sqrt{\frac{T_B}{2}} \right)^2 > 0$$

gilt $\Delta S > 0$. Der Vorgang ist irreversibel.

Teil 2: Der ideale Carnot Prozess arbeitet reversibel, daher ist die Entropieänderung $\Delta S = \frac{5}{2}Nk_B \ln \left(\frac{T_C^2}{T_A T_B} \right) = 0$. Durch den Ausgleich mit Hilfe der Carnotmaschine haben also beide Ballone die Endtemperatur $T_C = \sqrt{T_A T_B}$.

Teil 3: Wenn zusätzlich gemischt wird und die Teilchen unterscheidbar sind, tritt auch Mischungsentropie auf da jede Teilchensorte nun das doppelte Volumen zur

Verfügung hat:

$$\begin{aligned}\Delta S &= 2Nk_B \ln \left(\frac{2V_M}{N} (cT_M)^{3/2} \right) - Nk_B \ln \left(\frac{V_A}{N} (cT_A)^{3/2} \right) - Nk_B \ln \left(\frac{V_B}{N} (cT_B)^{3/2} \right) \\ &= \frac{5}{2} Nk_B \ln \left(\frac{T_M^2}{T_A T_B} \right) + 2Nk_B \ln(2)\end{aligned}$$

Zu kreuzen (online im **TUWEL**-Kurs zur LVA): 1/2a/2b/3/4