

---

**Gerhard Kahl & Florian Libisch**  
**STATISTISCHE PHYSIK 1 (VU – 136.020)**  
**2. Tutoriumstermin (25.3.2022)**

---

**T4.** Betrachten Sie folgende (thermodynamische) Funktionen  $\bar{F} = \bar{F}(T, V)$ :

- (a)  $\bar{F} = T^2V^3dT + T^3V^2dV$   
(b)  $\bar{F} = T^3V^3dT + T^2V^2dV$  ;

untersuchen Sie, ob es eine Funktion  $F = F(T, V)$  gibt, sodaß  $\bar{F} = dF$  ist. Sollte dies in einem der beiden Beispiele der Fall sein, dann geben Sie die allgemeine Lösung für  $F(T, V)$  an.

**Lösung**

Die Integrabilitätsbedingung für in allgemeines Differential

$$\omega(x_1, \dots, x_n) = f_1(x_1, \dots, x_n) dx_1 + \dots + f_n(x_1, \dots, x_n) dx_n$$

lautet

$$\forall i, j = 1, \dots, n : \quad \frac{\partial f_i}{\partial x_j} = \frac{\partial f_j}{\partial x_i}.$$

Ist diese erfüllt, so folgt<sup>1</sup> daraus die Existenz einer Funktion  $F(x_1, \dots, x_n)$  mit  $\omega = dF$ . Für unsere konkreten Beispiele ergibt dies

$$\frac{\partial}{\partial V} (T^2V^3) = 3T^2V^2 = 3T^2V^2 = \frac{\partial}{\partial T} (T^3V^2)$$

und

$$\frac{\partial}{\partial V} (T^3V^3) = 3T^3V^2 \neq 2TV^2 = \frac{\partial}{\partial T} (T^2V^2).$$

Daher gibt es nur für (a) eine Funktion  $F(T, V)$  mit  $dF = \bar{F}$ . Daraus erhalten wir die Gleichungen

$$\frac{\partial F}{\partial T} = T^2V^3 \quad \text{und} \quad \frac{\partial F}{\partial V} = T^3V^2. \quad (1)$$

Die erste können wir direkt zu  $F(T, V) = T^3V^3/3 + c(V)$  integrieren, wobei  $c(V)$  höchstens von  $V$  abhängt. Setzen wir dies in die zweite Gleichung in (1) ein, so erhalten wir die

---

<sup>1</sup>Streng genommen gilt dies im Allgemeinen nur lokal. Sind die  $f_i$  aber auf einem einfach zusammenhängenden Gebiet definiert, so gilt dies auch global. Dieser Bemerkung ist soviel Beachtung zu schenken, wie der durchschnittlichen Integral-Grenzwert-Vertauschung.

Bedingung  $c'(V) = 0$ , weshalb  $c$  auch von  $V$  unabhängig ist. Die allgemeine Lösung ist daher

$$F(T, V) = \frac{1}{3}T^3V^3 + c \quad \text{mit } c \in \mathbb{R}.$$

**T5.** In der Folge sind jeweils thermische und kalorische Zustandsgleichungen angegeben (wobei  $a$  und  $b$  Konstanten sind). Untersuchen Sie, ob diese mit der Grundgleichung der Thermodynamik kompatibel sind:

- (a)  $PV = Nk_B T$  und  $E = bT^2$ ;
- (b)  $PV = Nk_B T$  und  $E = bT + V$ ;
- (c)  $PV = Nk_B T + aT^2/V$  und  $E = bT$ ;
- (d)  $PV = Nk_B T + aT^2/V$  und  $E = bT - aT^2/V$ .

### Lösung

Grundgleichung der Thermodynamik:

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV \quad (2)$$

Gegeben sind jeweils ein  $E(V, T)$  (kalorische Zustandsgleichung) und  $p(V, T)$  (thermische Zustandsgleichung). Wenn wir jetzt  $E$  als totales Differential schreiben, bekommen wir:

$$dE = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T dV \quad (3)$$

Wenn wir jetzt Gleichung 3 in 2 einsetzen und nach  $dT$  und  $dV$  ordnen, bekommt man:

$$dS = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V dT + \frac{1}{T} \left( \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T + p \right) dV \quad (4)$$

Für ein totales Differential  $dS$  muss jetzt die Integrabilitätsbedingung gelten:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial V} \left[ \frac{1}{T} \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{1}{T} \left( \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T + p \right) \right] = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \quad (5)$$

Dies vereinfacht sich dann zu:

$$\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p \quad (6)$$

Durch einsetzen in Gleichung 6 können die gegebenen Gleichung geprüft werden, ob diese mit der Grundgleichung der Thermodynamik kompatibel sind.

(a)

$$0 = T \frac{Nk_B}{V} - p = 0 \quad \checkmark \quad (7)$$

(b)

$$1 = T \frac{Nk_B}{V} - p = 0 \quad \times \quad (8)$$

(c)

$$0 = T \left( \frac{Nk_B}{V} + 2 \frac{Ta}{V^2} \right) - p = \frac{T^2 a}{V^2} \quad \times \quad (9)$$

(d)

$$\frac{T^2 a}{V^2} = T \left( \frac{Nk_B}{V} + 2 \frac{T}{V^2} \right) - p = \frac{T^2 a}{V^2} \quad \checkmark \quad (10)$$

**T6.** Für ein System ist die Entropie gegeben durch

$$S = S(E, V) = c (E^3 V)^{1/4},$$

wobei  $c$  eine Konstante ist. Berechnen Sie daraus **(a)** die kalorische und **(b)** die thermische Zustandsgleichungen.

### Lösung

Wir kennen die Grundgleichung der Thermodynamik

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV \quad (11)$$

daraus kann man erkennen das  $\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{1}{T}$  und  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = \frac{p}{T}$  berechnet man diese Ableitungen erhält man:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{1}{T} = c \frac{3}{4} \left( \frac{V}{E} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (12)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = \frac{p}{T} = c \frac{1}{4} \left( \frac{E}{V} \right)^{\frac{3}{4}} \quad (13)$$

**(a)** Formt man Gleichung 12 um erhält man die kalorische Zustandsgleichung:

$$E = \left( \frac{3c}{4} \right)^4 V T^4 \quad (14)$$

**(b)** Setz man Gleichung 12 in Gleichung 13 ein und formt um erhält man die thermische Zustandsgleichung:

$$p = \left( \frac{c}{4} \right)^4 3^3 T^4 \quad (15)$$

**T7.** Berechnen Sie – ausgehend von den Zustandsgleichungen – die Adiabatangleichungen (also für  $\delta Q = 0$ ) des idealen Gases, d.h.

$$(a) \quad V_{\text{ad}} = V_{\text{ad}}(T, P) \quad (b) \quad P_{\text{ad}} = P_{\text{ad}}(T, V) \quad (c) \quad T_{\text{ad}} = T_{\text{ad}}(V, P) .$$

**Lösung:**

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik lautet  $dE = +\delta W + \delta Q$ , wobei in diesem Fall eine adiabatische Zustandsänderung ( $\delta Q = 0$ ) betrachtet werden soll:

$$dE = -PdV$$

Für ein Mol eines idealen Gases kann man die kalorische und thermische Zustandsgleichung heranziehen:

$$PV = RT \quad \text{und} \quad E = \frac{3}{2}RT$$

Insbesondere für die thermische Zustandsgleichung kann man mit der Definition der spezifischen Wärme einer isochoren Zustandsänderung schreiben:

$$C_V = \frac{dE}{dT} \implies dE = C_V dT \quad \text{mit} \quad R = C_P - C_V = C_V(\kappa - 1)$$

Der Adiabatenkoeffizient  $\kappa$  eines idealen Gases beträgt je nach Freiheitsgrad  $f$ :

$$\kappa = \frac{C_P}{C_V} = \frac{(f+2)/2}{f/2} = \frac{f+2}{f}$$

- a.)  $V_{\text{ad}} = V_{\text{ad}}(T, P)$ : Im ersten Schritt wird das totale Differential der gegebenen Zustandsgleichung gebildet – es soll zudem für  $V = RTP^{-1}$  verwendet werden:

$$dV = \frac{\partial V}{\partial T} dT + \frac{\partial V}{\partial P} dP = R \left( \frac{dT}{P} - \frac{T dP}{P^2} \right) = \frac{RT}{P} \left( \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \right)$$

Dieser Ausdruck kann nun in den ersten Hauptsatz der Thermodynamik eingesetzt und entsprechend umgeformt werden:

$$dE = C_V dT = -P \frac{RT}{P} \left( \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \right) = C_V(\kappa - 1) T \left( \frac{dP}{P} - \frac{dT}{T} \right)$$

Man erhält zwei voneinander unabhängige Differentialgleichungen, deren Lösung auf das folgende Ergebnis führt:

$$\frac{dP}{P} = \frac{1}{\kappa - 1} \frac{dT}{T} + \frac{dT}{T} = \frac{\kappa}{\kappa - 1} \frac{dT}{T} \implies (1 - \kappa) \ln(P) = \ln(T^{-\kappa}) + C$$

Auch dieser Ausdruck kann auf eine schönere Form gebracht werden, wodurch man die gewünschte Adiabatengleichung erhält:

$$\boxed{P^{1-\kappa} T^\kappa = \text{const.}}$$

- b.)  $P_{\text{ad}} = P_{\text{ad}}(T, V)$ : Für diesen Punkt kann ein schnellerer Weg gewählt werden um zur Adiabatengleichung zu gelangen. Setzt man  $P = RTV^{-1}$  in den ersten Hauptsatz ein erhält man:

$$dE = C_V dT = -PdV = -C_V(\kappa - 1) T \frac{dV}{V}$$

Die Differentialgleichungen für  $T$  und  $V$  können jeweils unabhängig voneinander gelöst werden:

$$\frac{dT}{T} = (1 - \kappa) \frac{dV}{V} \implies \ln(T) = \ln(V^{1-\kappa}) + C$$

Insgesamt erhält man somit die Relation:

$$\boxed{TV^{\kappa-1} = \text{const.}}$$

c.)  $T_{\text{ad}} = T_{\text{ad}}(P, V)$ : Für das totale Differential dieser Zustandsgleichung gilt:

$$dT = \frac{\partial T}{\partial P} dP + \frac{\partial T}{\partial V} dV = \frac{1}{R}(V dP + P dV) = \frac{PV}{R} \left( \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} \right)$$

Nutzt man diese Beziehung und setzt sie in den ersten Hauptsatz ein erhält man:

$$dE = C_V dT = \frac{PVC_V}{R} \left( \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} \right) = \frac{PV}{\kappa - 1} \left( \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} \right) = -P dV$$

Lösung der Differentialgleichung führt zu:

$$\frac{dP}{P} = -\kappa \frac{dV}{V} \implies \ln(P) = \ln(V^{-\kappa}) + C$$

Nach beidseitigem Anwenden der Exponentialfunktion erhält man das gesuchte Ergebnis:

$$\boxed{PV^\kappa = \text{const.}}$$

**Zu kreuzen: 4a, 4b; 5ab, 5cd; 6a, 6b; 7a, 7bc**