

Übung 1. Drei Eigenschaften der Entropie

In der Vorlesung wurde gezeigt, dass aus dem 2. Hauptsatz der Form $S(z_1 + z_2) \geq S(z_1) + S(z_2)$ mit der Homogenität der Entropie ihre Konkavität folgt. Das ist ein Teil vom folgenden

Satz. Sei $K \subset \mathbb{R}^n$ ein Kegel ($x_1, x_2 \in K \Rightarrow x_1 + x_2 \in K$; $x \in K \Rightarrow \lambda x \in K$, ($\lambda \geq 0$)) und $f: K \rightarrow \mathbb{R}$ mit $f \geq 0$. Dann haben zwei beliebige unter den Aussagen

$$\begin{aligned} \text{H: Homogenität:} & \quad f(\lambda x) = \lambda f(x), \quad (\lambda \geq 0) \\ \text{S: Superadditivität:} & \quad f(x_1 + x_2) \geq f(x_1) + f(x_2) \\ \text{K: Konkavität:} & \quad f(\alpha x_1 + (1 - \alpha)x_2) \geq \alpha f(x_1) + (1 - \alpha)f(x_2), \quad (\alpha \in [0, 1]) \end{aligned}$$

die Dritte zur Folge.

Beweise die restlichen Teile des Satzes.

Lösung. i) S & H \Rightarrow K (vgl. Vorlesung): Für $0 \leq \alpha \leq 1$ ist

$$f(\alpha x_1 + (1 - \alpha)x_2) \geq f(\alpha x_1) + f((1 - \alpha)x_2) = \alpha f(x_1) + (1 - \alpha)f(x_2).$$

ii) H & K \Rightarrow S:

$$f(x_1 + x_2) = 2f\left(\frac{1}{2}x_1 + \frac{1}{2}x_2\right) \geq 2\left(\frac{1}{2}f(x_1) + \frac{1}{2}f(x_2)\right) = f(x_1) + f(x_2).$$

iii) K & S \Rightarrow H: Durch Anwendung von S mit $x_1 = (n - 1)x$, $x_2 = x$, und zwar rekursiv mit $n = 1, 2, \dots$, findet man

$$f(nx) \geq f((n - 1)x) + f(x) \geq nf(x);$$

insbesondere ist $f(0) \geq 2f(0)$, also $f(0) = 0$ wegen $f \geq 0$. Andererseits folgt aus K mit $x_1 = x$, $x_2 = 0$ und $0 \leq \alpha \leq 1$, dass

$$f(\alpha x) \geq \alpha f(x) + (1 - \alpha)f(0) = \alpha f(x).$$

Zerlegt man ein allgemeines $\lambda > 0$ gemäss $\lambda = n + \alpha$ mit n, α wie oben, so ist nach S

$$f(\lambda x) \geq f(nx) + f(\alpha x) \geq nf(x) + \alpha f(x) = \lambda f(x).$$

Ersetzt man darin x durch x/λ und dann λ durch λ^{-1} , so folgt $\lambda f(x) \geq f(\lambda x)$, zusammen also $f(\lambda x) = \lambda f(x)$.

Übung 2. Wärmekapazitäten

Für die Wärmekapazitäten $C_p - C_V$ gilt allgemein der Ausdruck

$$C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T},$$

wobei $C_p = \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_p = \left. \frac{\partial(U+pV)}{\partial T} \right|_p$, $\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$ und $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T$ (Vergleiche Gl. (2.20) im Skript).

(a) Zeige, dass

$$TdS = \left(\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p + p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right) dT - T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dp$$

(b) Nutze den Zusammenhang aus (a), um den obigen Ausdruck für die Differenz der Wärmekapazitäten herzuleiten und berechne $C_p - C_V$ explizit für das ideale Gas.

Mit Hilfe dieser Aufgabe soll der Umgang mit Differentialen weiter geübt werden. Beachte, dass die obigen Resultate für alle Systeme im GG gelten und nicht nur für das ideale Gas!

Lösung.

(a) Wir schreiben zuerst den 1. HS als

$$TdS = dU + pdV. \quad (\text{L.1})$$

Als nächstes wollen wir S als Funktion der Variablen T und p betrachten und schreiben dU und dV in diesen Variablen. D.h.,

$$TdS = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T dp + p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dT + p \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T dp, \quad (\text{L.2})$$

also

$$dS = \left(\left. \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p + \frac{p}{T} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right) dT + \left(\left. \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T + \frac{p}{T} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \right) dp. \quad (\text{L.3})$$

Da S eine Zustandsgrösse ist, müssen die zweiten Ableitungen von S nach p und T vertauschen, also gilt

$$\left. \frac{\partial}{\partial p} \left(\left. \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p + \frac{p}{T} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right) \right|_T = \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\left. \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T + \frac{p}{T} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \right) \right|_p. \quad (\text{L.4})$$

Führen wir die Ableitungen aus und verwenden, dass auch U und V Zustandsgrössen sind und folglich auch die zweiten Ableitungen von U und V vertauschen, erhalten wir

$$\left. \frac{1}{T} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = -\frac{1}{T^2} \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T - \frac{p}{T^2} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T, \quad (\text{L.5})$$

und damit

$$\left. \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T + \frac{p}{T} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = -\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p. \quad (\text{L.6})$$

Setzen wir dies in Gl. (L.3) ein, so erhalten wir

$$dS = \left(\left. \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p + \frac{p}{T} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right) dT - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dp. \quad (\text{L.7})$$

(b) Aus den Ausdrücken für C_V und C_p folgt direkt mit (a) und mit Hilfe der Maxwell-Relation für S

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = -p + T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V, \quad (\text{L.8})$$

dass

$$TdS = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right) dV = C_V dT + T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V dV = C_V dT + T \frac{\alpha}{\kappa_T} dV \quad (\text{L.9})$$

$$TdS = C_p dT - TV \alpha dp. \quad (\text{L.10})$$

Damit gilt

$$C_V dT + T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V dV = C_p dT - T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dp, \quad (\text{L.11})$$

und mit

$$dT = \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_p dV + \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_V dp \quad (\text{L.12})$$

finden wir

$$\left[(C_p - C_V) \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_p - T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \right] dV + \left[(C_p - C_V) \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_V - T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right] dp = 0. \quad (\text{L.13})$$

Diese Beziehung gilt für alle dp und dV , sodass jede der Koeffizienten einzeln verschwinden muss. Aus der Bedingung für dV erhalten wir:

$$C_p - C_V = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V / \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_p = -T \left(\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right)^2 \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T = TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T}. \quad (\text{L.14})$$

Für das ideale Gas gilt $\alpha = 1/T$, $\kappa_T = 1/p$ und $pV = nRT$, und somit folgt

$$C_p - C_V = nR. \quad (\text{L.15})$$

Beachte, dass dieses Ergebnis ohne Kenntnis der mikroskopischen Theorie des idealen Gases hergeleitet wird. Die Berechnung von C_V oder C_p ist ohne letztere hingegen nicht möglich.

Übung 3. Carnot Prozess mit Wasser

Für den Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = V^{-1}(\partial V/\partial T)_p$ von Wasser gilt

- Wenn $T_w > 4^\circ C$, dann $\alpha > 0$
 - Wenn $T_w = 4^\circ C$, dann $\alpha = 0$
 - Wenn $T_w < 4^\circ C$, dann $\alpha < 0$
- (a) Wie muss das Volumen von Wasser isotherm bei $6^\circ C$ bzw. $2^\circ C$ geändert werden, damit Wärme zugeführt wird?
- (b) Warum kann man keinen Carnot Prozess mit Isothermen bei diesen beiden Temperaturen bauen, der im Widerspruch zum 2. Hauptsatz aus beiden Reservoirs Wärme entziehen und in Arbeit verwandeln würde? *Hinweis:* Betrachte den Prozess im $T - V$ Diagramm und berechne die Steigung $(\partial T/\partial V)_S$ einer Adiabaten.

Lösung.

1. Bei einer reversiblen isothermen Ausdehnung ist die zugeführte Wärme

$$\delta Q = T dS = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV .$$

Wegen $dF = -SdT - pdV$ gilt die Maxwell-Relation $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$, also

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \frac{(\partial V/\partial T)_p}{(\partial V/\partial p)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T} ,$$

wobei die isotherme Kompressibilität $\kappa_T = -V^{-1}(\partial V/\partial p)_T$ positiv ist, s. die Stabilitätsbedingung (2.17). Also ist $\delta Q > 0$

oberhalb $4^\circ C$: wenn $dV > 0$ (Ausdehnung)
unterhalb $4^\circ C$: wenn $dV < 0$ (Kompression)

2. Die andere Stabilitätsbedingung, (2.16), lautet

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V > 0 .$$

Damit ist

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \frac{(\partial S/\partial V)_T}{(\partial S/\partial T)_V} = - \frac{T}{c_V \kappa_T} \alpha ,$$

und die Adiabaten liegen im $T - V$ Diagramm wie in der Figur. Die Isotherme $T=4^\circ C$ ist zugleich eine Adiabate. Da sich Adiabaten (Niveaulinien von S) nicht schneiden, überquert keine $T=4^\circ C$. So ist kein Carnot Prozess mit Reservoirs auf beiden Seiten möglich.

