Thermodynamik
Serie 1 - Musterlösung

HS 2020
Prof. P. Jetzer

M. Haney, S. Tiwari, M. Ebersold
https://www.physik.uzh.ch/de/lehre/PHY341/

Ausgeteilt am: 22.09.20
Abzugeben bis: 29.09.20

1. Reversible elektrische Zelle

a)

Für die elektrische Zelle gilt $p \to E\,, V \to e$, i.e. der erste Hauptsatz ergibt sich zu

$$dU = \delta Q + \delta A = T\,dS - E\,de\,. \tag{1}$$

Wir gehen über zu den Variablen T und e, also schreiben

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T}\Big|_e dT + \frac{\partial S}{\partial e}\Big|_T de\,. \tag{2}$$

Wir erhalten:

$$\begin{aligned} dU &= T\frac{\partial S}{\partial T}\Big|_e dT + \left(T\frac{\partial S}{\partial e}\Big|_T - E\right) de \\ &= \frac{\partial U}{\partial T}\Big|_e dT + \frac{\partial U}{\partial e}\Big|_T de\,, \end{aligned} \tag{3}$$

wobei sich die zweite Zeile per Definition ergibt. Da es sich bei dU um ein totales Differential handelt, muss nach dem Satz von Schwarz gelten:

$$\frac{\partial}{\partial e}\left(T\frac{\partial S}{\partial T}\Big|_e\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(T\frac{\partial S}{\partial e}\Big|_T - E\right)\,. \tag{4}$$

Daraus erhalten wir

$$\frac{\partial S}{\partial e}\Big|_T = \frac{\partial E}{\partial T}\Big|_e\,, \tag{5}$$

eine der sogenannten Maxwell-Relationen. Einsetzen ergibt

$$dU = T\frac{\partial S}{\partial T}\Big|_e dT + \left(T\frac{\partial E}{\partial T}\Big|_e - E\right) de\,. \tag{6}$$

Im Vergleich mit Formel 3 sehen wir nun, dass

$$\frac{\partial U}{\partial e}\Big|_T = T\frac{\partial E}{\partial T}\Big|_e - E\,. \tag{7}$$

Diese Formel setzt die kalorische Zustandsgleichung $U = U(T, e)$ mit der thermischen $E = E(T, e)$ in Beziehung.

b)

Wir haben $T = \text{const}$. Es gilt für die zugeführte Wärme $\delta Q = dU - \delta A$. Also

$$\delta Q = \left.\frac{\partial U}{\partial e}\right|_T de + \underbrace{\left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_e dT}_{=0,\text{ da isotherm}} + E de \tag{8}$$

$$= \Bigg(\underbrace{\left.\frac{\partial U}{\partial e}\right|_T}_{= T \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_e - E} + E \Bigg) de = T \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_e de\,. \tag{9}$$

Daraus folgt

$$\Delta Q = T \int_{e_0}^{e_1} \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_e de\,. \tag{10}$$

2. Wärmepumpe

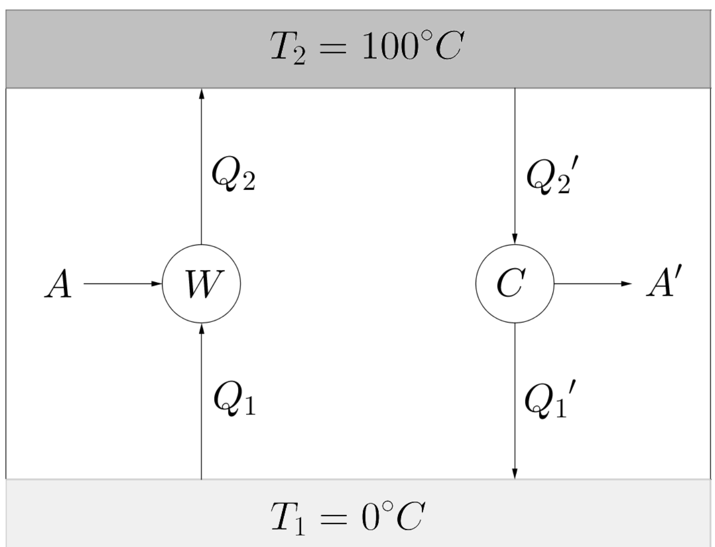

Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Carnot-Maschine.

Betrachte eine Carnot-Maschine zwischen zwei Wärmereservoirs der Temperatur $T_1 = 0°\text{C}$ und $T_2 = 100°\text{C}$ um eine untere Grenze für A zu finden. Wir haben $Q_1 = 1\text{cal}$ und $Q_2 = Q_1 + A$. Gemäss dem 2. HS gilt $A \gg A'$. Für einen Carnot-Prozess gilt $\eta_C = \frac{A'}{Q_2} \leq \frac{A}{Q_2}$. Also

$$\frac{A}{Q_2} \geq \frac{A'}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}\,. \tag{11}$$

Daraus finden wir

$$A \geq Q_2 \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) = (Q_1 + A)\left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)\,. \tag{12}$$

Auflösen nach A ergibt

$$A \geq Q_1 \frac{T_2 - T_1}{T_1} = 1\,\mathrm{cal}\frac{100\,\mathrm{K}}{273.15\,K} = 0.37\,\mathrm{cal} = 1.53\,\mathrm{J}\,. \tag{13}$$

3. Exaktes Differential

Das Differential ist nicht exakt, z.B. haben wir

$$\frac{\partial}{\partial x_3}(x_1 x_3) \neq \frac{\partial}{\partial x_1}(x_3 x_1)\,. \tag{14}$$

4. Rechenregeln für partielle Ableitungen

Durch die Bedingung $f(x, y, z) = 0$ wird die Anzahl Freiheitsgrade um eins reduziert und das Problem hängt nur noch von zwei unabhängigen Variablen ab. Wir können nun jede Variable als Funktion der anderen beiden Variablen schreiben, da diese durch $f(x, y, z) = 0$ verknüpft sind, also $x = x(y, z)$, $y = y(x, z)$ und $z = z(x, y)$. Für das totale Differential von $x = x(y, z)$ finden wir

$$dx = \frac{\partial x}{\partial y}\Big|_z dy + \frac{\partial x}{\partial z}\Big|_y dz, \tag{15}$$

das totale Differential von $y = y(x, z)$ ergibt sich zu

$$dy = \frac{\partial y}{\partial x}\Big|_z dx + \frac{\partial y}{\partial z}\Big|_x dz. \tag{16}$$

Indem wir das Differential dy in Gleichung 15 durch dy aus Gleichung 16 ersetzen, erhalten wir die Gleichung

$$dx = \frac{\partial x}{\partial y}\Big|_z \frac{\partial y}{\partial x}\Big|_z dx + \Big(\frac{\partial x}{\partial z}\Big|_y + \frac{\partial x}{\partial y}\Big|_z \frac{\partial y}{\partial z}\Big|_x\Big) dz. \tag{17}$$

Für konstantes z ($dz = 0$) erhalten wir die Relation a),

$$1 = \frac{\partial x}{\partial y}\Big|_z \frac{\partial y}{\partial x}\Big|_z \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial x}{\partial y}\Big|_z = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\Big|_z\right)^{-1}. \tag{18}$$

Unter der Annahme $x = \text{const.}$ ($dx = 0$) folgt sogleich b),

$$\frac{\partial x}{\partial z}\Big|_y + \frac{\partial x}{\partial y}\Big|_z \frac{\partial y}{\partial z}\Big|_x = 0 \quad \text{bzw.} \quad -1 = \frac{\partial x}{\partial y}\Big|_z \frac{\partial y}{\partial z}\Big|_x \frac{\partial z}{\partial x}\Big|_y, \tag{19}$$

wobei wir im letzten Schritt Gleichung 18 benutzt haben.