



Thermodynamik

Serie 2 - Musterlösung

HS 2020
Prof. P. Jetzer

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

Ausgeteilt am: 29.09.20
Abzugeben bis: 06.10.20

1. δQ kein totales Differential

a) Aus dem 1. Hauptsatz folgt

$$\begin{aligned}\delta Q &= dU + p dV \\ &= \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right) dV.\end{aligned}$$

Damit δQ ein totales Differential wäre, müsste gelten:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial V} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \right) \Big|_T &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right) \Big|_V \\ \Rightarrow \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V &= 0.\end{aligned}\tag{1}$$

Dies ist jedoch im Widerspruch mit

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \frac{nR}{V} \neq 0.$$

b) Sei $d\gamma = \mu(T)\delta Q$ ein totales Differential. Also muss gelten (analog zu (1))

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial V} \left(\mu(T) \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \right) \Big|_T &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\mu(T) \left[\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right] \right) \Big|_V \\ \Rightarrow \mu(T) \frac{\partial}{\partial V} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \right) \Big|_T &= \mu'(T) \left[\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right] + \mu(T) \frac{\partial}{\partial T} \left(\left[\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right] \right) \Big|_V \\ &\Rightarrow 0 = \mu'(T) \left[\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right] + \mu(T) \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \\ &\Rightarrow \frac{\mu'(T)}{\mu(T)} = \frac{- \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V}{\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p}.\end{aligned}$$

Für ein ideales Gas gilt $\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = 0$ und damit

$$\frac{\mu'(T)}{\mu(T)} = -\frac{1}{p} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = -\frac{1}{T}.$$

Die Differentialgleichung kann man lösen durch Separation der Variablen:

$$\begin{aligned}\frac{d\mu}{\mu} &= -\frac{dT}{T} \\ \Rightarrow \ln \mu &= -\ln T + \text{const} \\ \Rightarrow \mu(T) &= \frac{\alpha}{T}.\end{aligned}$$

Für $\alpha = 1$ ist $d\gamma = \frac{\delta Q}{T} = dS$ die Entropie.

2. Ideales Gas: Maxwell-Relation

- a) Wir formen den ersten Hauptsatz nach dS um und setzen die bekannten Formeln $U = C_V T$ und $pV = nRT$ für das monoatomare ideale Gas ein:

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV = C_V \frac{dU}{U} + nR \frac{dV}{V}.$$

Integration liefert

$$S - S_0 = C_V \log \frac{U}{U_0} + nR \log \frac{V}{V_0},$$

was durch Umformen auf folgende Gleichung führt:

$$U(S, V) = C_V \underbrace{\frac{U_0}{C_V} \left(\frac{V}{V_0}\right)^{1-\gamma} \exp\left(\frac{S - S_0}{C_V}\right)}_{=T(S, V)},$$

mit $\gamma := (C_V + nR)/C_V$.

Beobachtung: Für das ideale Gas ist zwar $U(T, V) = U(T)$, es ist aber $U(S, V)$ abhängig vom Volumen V , d.h. $\frac{\partial U}{\partial V}|_S \neq 0$!

Aus $dU = TdS - pdV$ folgt $T = \frac{\partial U}{\partial S}|_V$ und $-p = \frac{\partial U}{\partial V}|_S$. Es gilt also

$$\frac{\partial T}{\partial V}|_S = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S}|_V \right) \Big|_S = \frac{1}{C_V} (1 - \gamma) \frac{U}{V} = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V}|_S \right) \Big|_V = - \frac{\partial p}{\partial S}|_V.$$

- b) In der Aufgabenstellung wird durch die Auflistung der drei Gleichungen die Darstellung von $dU = \delta Q + \delta A$ als

$$'dU = C_V dT - p dV' \tag{2}$$

suggeriert, woraus man durch Ableiten nach V bei fixiertem T , d.h. $dT = 0$, die falsche Aussage $\partial U / \partial V|_T = -p$ bekäme. Das Problem hierbei ist, dass der Ausdruck $\delta Q = C_V dT$ nur für einen Prozess Gültigkeit besitzt, bei dem das Volumen fixiert ist. Demnach ist es *nicht* erlaubt, $dU(T, V)$ in der Form (2) zu schreiben, da hierbei V eine variable Größe darstellt. (Die Ableitung nach V darf dann erst recht nicht gebildet werden.)

Richtig ist folgende Vorgehensweise: Wir starten wieder mit dem ersten Hauptsatz, betrachten die Entropie als Funktion $S(T, V)$ und wenden die Kettenregel an:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV \\ &= T \left(\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV \right) - pdV \\ &= T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + \left(T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T - p \right) dV \end{aligned}$$

Die Grösse, die zu berechnen ist, ergibt sich also aus

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T - p.$$

Andererseits ist dU ein exaktes Differential, d.h. es gilt der Satz von Schwarz, so dass

$$\left. \frac{\partial}{\partial V} \left(T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V \right) \right|_T = \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T - p \right) \right|_V,$$

also

$$T \left. \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} \right|_T = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T + T \left. \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \right|_T - \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V.$$

Wiederum wegen dem Satz von Schwarz können wir die zweifache partielle Ableitung auf beiden Seiten kürzen und erhalten damit die gesuchte Grösse in den Zustandsvariablen T, V und p :¹

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T - p = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p$$

Für das ideale Gas schliesslich gilt $p(T, V) = nR \frac{T}{V}$, und damit

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = nR \frac{T}{V} - p = 0.$$

3. Wärmekapazitäten des idealen Paramagneten

Es gilt $\delta A = \mu_0 H dm$, wobei H die magnetische Feldstärke und m das magnetische Moment ist. Das Curie Gesetz besagt, dass $M = C \frac{H}{T}$, wobei $M = \frac{m}{V}$ die Magnetisierung ist. Die Wärmekapazitäten sind definiert durch $C_x = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_x$.

a) Aus dem 1. Hauptsatz folgt

$$\begin{aligned} \delta Q &= dU - \delta A = dU - \mu_0 H dm \\ &= \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_m dT + \left(\left. \frac{\partial U}{\partial m} \right|_T - \mu_0 H \right) dm \end{aligned}$$

Für $m = \text{konstant}$, also $dm = 0$, folgt sofort $C_m = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_m = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_m$.

¹Alle drei Variablen sind Zustandsvariablen, aber nur zwei davon unabhängig wählbar; in unserem Fall haben wir T und V unabhängig gewählt und betrachten $p = p(T, V)$.

b) Analog folgt aus dem 1. Hauptsatz

$$\begin{aligned}\delta Q &= dU - \mu_0 H dm \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \Big|_H - \mu_0 H \frac{\partial m}{\partial T} \Big|_H \right) dT + \left(\frac{\partial U}{\partial H} \Big|_T - \mu_0 H \frac{\partial m}{\partial H} \Big|_T \right) dH\end{aligned}$$

und mit dem Curie Gesetz erhalten wir

$$\frac{\partial m}{\partial T} \Big|_H = -CV \frac{H}{T^2} = -\frac{m^2}{CVH} = -\frac{V}{CH} M^2.$$

Für $H = \text{konstant}$ (also $dH = 0$) ist nun

$$\begin{aligned}C_H &= \frac{\delta Q}{dT} \Big|_H = \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_H - \mu_0 H \frac{\partial m}{\partial T} \Big|_H \\ &= \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_H + \mu_0 \frac{V}{C} M^2.\end{aligned}$$