

T.65 Gummifaden (H2019.T.1)

Vorbem.: Dieses System ist dem klassischen idealen Gas ähnlich!
Dabei entsprechen einander die Größen $-Z$ und P bzw. L und V .

(a) Die angegebene Zustandsgleichung (ZGl) für $L(Z, T)$, mit $\alpha, L_0 > 0$, liefert direkt

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z = -\frac{\alpha Z}{T^2} < 0.$$

(b) Die freie Energie $F = U - TS$ hat das Differential

$$\begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT \\ &= -SdT + ZdL, \end{aligned}$$

also die Ableitungen $(\frac{\partial F}{\partial T})_L = -S$ und $(\frac{\partial F}{\partial L})_T = Z$. Es folgt die Maxwellrelation

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T &= \frac{\partial^2 F}{\partial L \partial T} = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_L \\ &= \frac{L - L_0}{\alpha}, \end{aligned}$$

wobei wir zuletzt wieder die gegebene ZGl benutzt haben, $Z(T, L) = \frac{T}{\alpha}(L - L_0)$. Andererseits folgt aus $dU = TdS + ZdL$ (mit $TdS = dQ$ und $ZdL = dW$) sofort

$$C_L \equiv C := \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \Big|_L = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_L = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L,$$

also

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L = \frac{C}{T}.$$

Zusammengefaßt erhalten wir also $dS = \frac{C}{T} dT - \frac{L-L_0}{\alpha} dL$ und

$$S(T, L) = S_0 + C \ln \frac{T}{T_0} - \frac{(L - L_0)^2}{2\alpha}.$$

Mit diesem dS und mit $Z = \frac{T}{\alpha}(L - L_0)$ folgt $dU \equiv TdS + ZdL = CdT$, also

$$U(T, L) = U_0 + C(T - T_0).$$

(c) In Analogie zu $C_P = (\frac{\partial U}{\partial T})_P + P(\frac{\partial V}{\partial T})_P$ bei Gasen erhalten wir

$$C_Z := \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \Big|_Z = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta U - Z\Delta L}{\Delta T} \Big|_Z = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_Z - Z \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z.$$

Da U eine reine Temperaturfunktion ist, so gilt $(\frac{\partial U}{\partial T})_Z = (\frac{\partial U}{\partial T})_L$, also

$$\begin{aligned} C_Z &= C + \frac{\alpha Z^2}{T^2} \\ &= C + \frac{(L - L_0)^2}{\alpha}. \end{aligned}$$

T.66 Temperaturlausgleich (H2019.T.2)

- (a) Es fließt eine bestimmte Wärmemenge Q von B (T_2) nach A ($T_1 < T_2$). Da beide (starre) Körper die gleiche Wärmekapazität C ($= C_V = C_P$) haben, so gilt

$$Q = C(T_2 - T_f) = C(T_f - T_1) \quad \Rightarrow \quad T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}.$$

Für die Änderung der Gesamtentropie S gilt bei diesem **irreversiblen Prozeß**

$$\begin{aligned} \Delta S &\geq \int \frac{dQ_A}{T_A} + \int \frac{dQ_B}{T_B} \\ &= \int_{T_1}^{T_f} \frac{CdT}{T} + \int_{T_2}^{T_f} \frac{CdT}{T} = C \left[\ln \frac{T_f}{T_1} - \ln \frac{T_2}{T_f} \right] = C \ln \frac{T_f^2}{T_1 T_2} > 0. \end{aligned}$$

Bei diesem passiven Temperaturlausgleich wird keinerlei Arbeit verrichtet,

$$W = 0.$$

- (b) Zwischen A und B werde eine Arbeitssubstanz M (Carnotsche Maschine) geschaltet. Der Carnotprozeß (CP) werde N mal durchlaufen ($N \gg 1$). Beim n -ten Durchlauf gibt B bei der Temperatur $T_B(n)$ eine kleine Wärme $Q_2(n) > 0$ an M ab, während M bei der Temperatur $T_A(n)$ die kleinere Wärme $Q_1(n) > 0$ an A weitergibt.¹ Nach der Carnotschen Theorie ändert sich dabei die Gesamtentropie nicht,

$$\begin{aligned} \Delta S(n) &\equiv \Delta S_B(n) + \Delta S_M(n) + \Delta S_A(n) \\ &= -\frac{Q_2(n)}{T_B(n)} + 0 + \frac{Q_1(n)}{T_A(n)} = 0. \end{aligned}$$

Für die Summe aller CP gilt also

$$\Delta S = \sum_{n=1}^N \Delta S(n) = 0.$$

Andererseits gilt jetzt, da es sich um einen **reversiblen Prozeß** handelt,

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int \frac{dQ_A}{T_A} + \int \frac{dQ_B}{T_B} \\ &= \int_{T_1}^{T_r} \frac{CdT}{T} + \int_{T_2}^{T_r} \frac{CdT}{T} = C \left[\ln \frac{T_r}{T_1} - \ln \frac{T_2}{T_r} \right] = C \ln \frac{T_r^2}{T_1 T_2}. \end{aligned}$$

Wegen $\Delta S = 0$ folgt also

$$T_r = \sqrt{T_1 T_2}.$$

Die insgesamt verrichtete Arbeit W ist gleich der insgesamt von B an M abgegebenen Wärme abzüglich der insgesamt von M an A weitergegebenen Wärme,

$$\begin{aligned} W &= C(T_2 - T_r) - C(T_r - T_1) \\ &= C \left[\sqrt{T_2} - \sqrt{T_1} \right]^2. \end{aligned}$$

¹Dabei gilt jeweils $T_1 < T_A(n) < T_B(n) < T_2$.

Alternativlösung zu T.66 (b):

Wir wählen eine Variable ξ , die monoton mit dem Prozeßfortschritt wächst. (ξ ist keine Zeitvariable, da thermodynamische Gleichgewichtsprozesse unendlich langsam verlaufen!) Der n -te CP ($n = 1, 2, 3, \dots, N$) sei bei $\xi = n \cdot \Delta\xi \equiv \xi_n$ vollendet. Jeder CP beansprucht also das gleiche Intervall $\Delta\xi$.

Die Temperatur $T_A(\xi)$ von A wächst monoton mit ξ , während $T_B(\xi)$ monoton fällt,

$$\begin{aligned} T_A(0) &= T_1, & T_A(\xi_N) &= T_r > T_1, \\ T_B(0) &= T_2, & T_B(\xi_N) &= T_r < T_2. \end{aligned}$$

Die beim n -ten CP ausgetauschten Wärmen $Q_A(n), Q_B(n) > 0$ sollen hinreichend gering sein ("Annahme G"), sodaß die resultierenden Temperaturänderungen $|T_X(\xi_n) - T_X(\xi_{n-1})|$ der Körper $X \in \{A, B\}$ sehr klein sind. (Im Carnotschen Idealfall müssten sie eigentlich null sein, was hier im Limes $N \rightarrow \infty$ erreicht wird.) Nach der Theorie von Carnot gilt

$$\frac{Q_B(n)}{Q_A(n)} = \frac{T_B(\xi_n)}{T_A(\xi_n)} \quad (1)$$

Da beide Körper die Wärmekapazität C haben, so gilt außerdem

$$\begin{aligned} Q_B(n) &= C [T_B(\xi_{n-1}) - T_B(\xi_n)] > 0, \\ Q_A(n) &= C [T_A(\xi_n) - T_A(\xi_{n-1})] > 0. \end{aligned}$$

Unter der "Annahme G" ergibt Division der beiden letzteren Gleichungen durch $\Delta\xi$

$$\frac{Q_B(n)}{\Delta\xi} = -C \cdot T'_B(\xi_n), \quad \frac{Q_A(n)}{\Delta\xi} = C \cdot T'_A(\xi_n).$$

Damit liefert Gl. (1): $\frac{T_B(\xi)}{T_A(\xi)} = -\frac{T'_B(\xi)}{T'_A(\xi)} \Leftrightarrow \frac{T'_B(\xi)}{T_B(\xi)} = -\frac{T'_A(\xi)}{T_A(\xi)}$, also

$$\frac{d}{d\xi} \ln T_B(\xi) = -\frac{d}{d\xi} \ln T_A(\xi).$$

Funktionen gleicher Ableitung können sich nur um eine Konstante D unterscheiden,

$$\ln T_B(\xi) - [-\ln T_A(\xi)] = D \quad \Leftrightarrow \quad T_A(\xi)T_B(\xi) = e^D.$$

Die Anfangsbedingung bei $\xi = 0$ impliziert $e^D = T_1 T_2$, also $T_A(\xi)T_B(\xi) = T_1 T_2$.

Der Temperatenausgleich $T_A(\xi) = T_B(\xi) = T_r$ bei $\xi = N \cdot \Delta\xi$ erfordert

$$T_r = \sqrt{T_1 T_2}.$$

Die beim n -ten CP verrichtete Arbeit beträgt

$$W(n) = \eta_n Q_B(n) = -\left(1 - \frac{T_A(\xi_n)}{T_B(\xi_n)}\right) C T'_B(\xi_n) \Delta\xi,$$

wobei wir den allgemeinen Wirkungsgrad $\eta = 1 - \frac{T_{\leq}}{T_{>}}$ eines Carnotprozesses und obiges Resultat für $\frac{Q_B(n)}{\Delta\xi}$ verwendet haben. Insgesamt wird also die Arbeit

$$W = \sum_{n=1}^N W(n) \rightarrow -\int_0^{\xi_N} \left(1 - \frac{T_A(\xi)}{T_B(\xi)}\right) C T'_B(\xi) d\xi$$

verrichtet. Nun gilt $\frac{T_A(\xi)}{T_B(\xi)} = \frac{T_1 T_2}{T_B(\xi)^2}$, sodaß mit $T'_B(\xi) d\xi = dT$ folgt

$$\begin{aligned} W &= -C \int_{T_2}^{T_r} \left(1 - \frac{T_1 T_2}{T^2} \right) dT \\ &= -C \left[(T_r - T_2) + T_1 T_2 \left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \\ &= -C \left[(T_r - T_2) + (T_r - T_1) \right] = C \left[\sqrt{T_2} - \sqrt{T_1} \right]^2. \end{aligned}$$

Zusammengefaßt,

$$\begin{aligned} T_r &= \sqrt{T_1 T_2}, & \Delta S &= 0, & W &= C \left[\sqrt{T_2} - \sqrt{T_1} \right]^2 \\ & & & & &= C(T_2 - 2T_r + T_1). \end{aligned}$$

T.67 Polarisation (F2020.T.1)

- (a) Temperatur T und elektrische Feldstärke E sind intensive Größen, während Energie U und Entropie S extensiv sind. Mit dem gegebenen Differential $dU = TdS + EdP$ ist damit auch die Polarisation P extensiv².
- (b) $G(T, E)$ soll die Legendre-Transformierte der Funktion $U(S, P)$ sein,

$$\begin{aligned} G = U - TS - EP &\quad \Rightarrow \quad dG = dU - (TdS + SdT) - (EdP + PdE) \\ &= -SdT - PdE. \end{aligned}$$

(Beim Vergleich mit einem Gas entsprechen einander E und $-p$, bzw. P und V .) Insbesondere hat G also die partiellen Ableitungen

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_E = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial E} \right)_T = -P.$$

- (c) Dies ist eine Maxwell-Relation:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T = - \left(\frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_E \right)_T = - \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial E} \right)_T \right)_E = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E. \quad (2)$$

- (d) Zunächst gilt

$$C_E(T, E) = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \Big|_E = \frac{T \Delta S}{\Delta T} \Big|_E = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_E. \quad (3)$$

Die Identität $\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$ liefert für die gesuchte Größe

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E} \right)_S = - \frac{1}{\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_E} \equiv - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_E} = - \frac{T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E}{C_E(T, E)},$$

wobei wir zuletzt Gl. (2) für $\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T$ und Gl. (3) für $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_E$ eingesetzt haben.

²Hier ist P also nicht (wie üblich) das Dipolmoment einer Probe pro Volumen (eine Intensitätsgröße), sondern das gesamte Dipolmoment der Probe.

T.68 Ideales Gas in einem Zylinder mit beweglichem Deckel (F2020.T.2)

(a) Mit $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$ (ideales Gas !) gilt $U(T, V) = U_0 + \int C_V dT = U_0 + C_V T = U(T)$,

$$U(T) = \frac{f}{2} nRT \quad \left(C_V = \frac{f}{2} nR, \quad U_0 = 0 \right).$$

Mit $dU = TdS - pdV$ gilt also in diesem Fall

$$dS \equiv \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV = \frac{f}{2} nR \frac{dU}{U} + nR \frac{dV}{V},$$

wobei im zweiten Schritt $T = \frac{2U}{fnR}$ und $p = \frac{nRT}{V}$ gesetzt wurde. Integration ergibt

$$S(U, V) = S(U_0, V_0) + \frac{f}{2} nR \ln \frac{U}{U_0} + nR \ln \frac{V}{V_0}. \quad (4)$$

(b) Da das System wärmeisoliert ist, so wird die anfängliche potentielle Energie Mgh des (reibungsfrei) im Schwerfeld absinkenden Deckels ($h = L_0 - L_1$) vollständig in innere Energie U des Gases umgewandelt. Damit lautet die Energiebilanz

$$U(T_1) - U(T_0) \equiv \frac{f}{2} nR(T_1 - T_0) = Mg(L_0 - L_1). \quad (5)$$

(c) **Schwierigkeit:** Hier soll man den Ausdruck für die Entropie aus Teil (a) verwenden. Da aber das Gewicht des Deckels pro Fläche, $\frac{Mg}{A}$, größer ist als der anfängliche Gasdruck, $p_0 = \frac{nRT_0}{V_0}$, so ist das Absinken des Deckels ein **irreversibler Vorgang**. Daher läßt sich über die Entropie nur sagen, daß sie anwachsen muß, $\Delta S > 0$.³

• Dagegen wissen wir mit Sicherheit: Im Endzustand (p_1, V_1, T_1) , mit $V_1 = AL_1$, muß Kräftegleichgewicht (zwischen Deckelgewicht und Gasdruck) herrschen,

$$p_1 \equiv \frac{nRT_1}{V_1} = \frac{Mg}{A} \quad \Leftrightarrow \quad nRT_1 = MgL_1. \quad (6)$$

Mit den Gln. (5) und (6) sind die beiden Unbekannten T_1 und L_1 festgelegt,

$$T_1 = \frac{f}{f+2} T_0 + \frac{2}{f+2} \frac{Mg}{nR} L_0, \quad L_1 = \frac{nR}{Mg} T_1. \quad (7)$$

³In Gl. (4), mit $\frac{U_1}{U_0} = \frac{T_1}{T_0}$ und $\frac{V_1}{V_0} = \frac{L_1}{L_0}$, ergeben die Werte von Gl. (7) zunächst

$$\begin{aligned} \Delta S &\equiv S(U_1, V_1) - S(U_0, V_0) \\ &= nR \left\{ \frac{f}{2} \ln \left(\frac{f}{f+2} + \frac{2}{f+2} \frac{MgL_0}{nRT_0} \right) + \ln \left(\frac{f}{f+2} \frac{nRT_0}{MgL_0} + \frac{2}{f+2} \right) \right\}. \end{aligned}$$

Mit den Abkürzungen $\phi = \frac{f}{f+2} = \frac{1}{\kappa} < 1$ und $x = \frac{MgL_0}{nRT_0} > 1$ wird daraus (wohl etwas umständlich!)

$$\begin{aligned} \Delta S &= nR \left\{ \frac{\phi}{1-\phi} \ln [\phi + (1-\phi)x] + \ln \left[\frac{\phi}{x} + (1-\phi) \right] \right\} \\ &= \frac{nR}{1-\phi} \left\{ \phi \ln [\phi + (1-\phi)x] + (1-\phi) (\ln [\phi + (1-\phi)x] - \ln x) \right\} \\ &= \frac{nR}{1-\phi} \left\{ \ln [\phi + (1-\phi)x] - \ln (x^{1-\phi}) \right\} \\ &= \frac{nR}{1-\phi} \ln f_\phi(x), \quad f_\phi(x) = \phi x^{\phi-1} + (1-\phi)x^\phi. \end{aligned}$$

Offenbar gilt $f_\phi(1) = 1$ und $f'_\phi(x) = \phi(1-\phi)(x-1)x^{\phi-2} > 0$ (für $x > 1$), also tatsächlich $\Delta S > 0$.

• **Alternative:** Wollen wir dagegen mit der **Entropie** argumentieren, so müssen wir das Absinken des Deckels **reversibel** gestalten (wodurch sich neue, geänderte Gleichgewichtswerte T'_1, L'_1 ergeben werden). Dazu brauchen wir ein Gegengewicht, das vom absinkenden Deckel (über einen in geeigneter Weise variierenden Hebelarm) angehoben wird, und zwar so, daß die resultierende Kraft auf den Deckel stets null ist, dieser also quasistatisch (mit beliebig langsamer, konstanter Geschwindigkeit) absinken kann. Dann ist die Energiebilanz von Gl. (5) zu ersetzen durch

$$U(T'_1) - U(T_0) = Mg(L_0 - L'_1) - W_{\text{hub}}, \quad (8)$$

mit der Hubarbeit W_{hub} am Gegengewicht. Jetzt bleibt die Entropie konstant, $S(U'_1, V'_1) = S(U_0, V_0)$. Mit $\frac{V'_1}{V_0} = \frac{L'_1}{L_0}$ und $\frac{U'_1}{U_0} = \frac{T'_1}{T_0}$ impliziert Gl. (4) daher

$$\ln \frac{L'_1}{L_0} = -\frac{f}{2} \ln \frac{T'_1}{T_0}, \quad (9)$$

und mit dem Kräftegleichgewicht $nRT'_1 = MgL'_1$ nach Gl. (6) findet man jetzt

$$T'_1 = T_0 \cdot \left(\frac{MgL_0}{nRT_0} \right)^{\frac{2}{f+2}}, \quad L'_1 = \frac{nR}{Mg} T'_1.$$

Bem. 1: Da der reversibel absinkende Deckel am Gas weniger Arbeit verrichtet, wird $T'_1 < T_1$ sein! Tatsächlich: Mit $\phi = \frac{f}{f+2} = \frac{1}{\kappa} < 1$ und $x = \frac{MgL_0}{nRT_0} > 1$ gilt

$$\begin{aligned} T'_1 &= T_0 \cdot x^{1-\phi}, \\ T_1 &= T_0 \cdot \left[\phi + (1-\phi)x \right] > T_0 \cdot x^{1-\phi}. \end{aligned}$$

Bem. 2: Obwohl wir sie nicht benutzt haben, ist die Energiebilanz von Gl. (8) erfüllt: W_{hub} ist gleich der vom Deckel am Zugseil verrichteten Arbeit; die Zugkraft des Deckels ist sein Gewicht Mg , verringert um die vom Gasdruck auf ihn ausgeübte Kraft $Ap(z)$ (wir wählen die z -Achse in Zugrichtung, also nach **unten**, mit $z = 0$ bei der Anfangsposition des Deckels (**Rechnung wieder etwas umständlich!**)),

$$W_{\text{hub}} = \int_0^{L_0-L'_1} dz \left[Mg - Ap(z) \right].$$

Der Gaszustand folgt einer Adiabate, $p(z) = p_0 \left(\frac{V_0}{V(z)} \right)^\kappa$, mit $V(z) = V_0 - Az$,

$$\begin{aligned} W_{\text{hub}} &= Mg(L_0 - L'_1) - \int_0^{L_0-L'_1} dz Ap_0 \left(\frac{V_0}{V_0 - Az} \right)^\kappa \quad \left(\kappa = \frac{f+2}{f} \right) \\ &= Mg(L_0 - L'_1) - \int_0^{V_0-V'_1} dV p_0 \left(\frac{V_0}{V_0 - V} \right)^\kappa \quad (dV = Adz) \\ &= Mg(L_0 - L'_1) - p_0 V_0^\kappa \left[-\frac{(V_0 - V)^{1-\kappa}}{1-\kappa} \right]_{V=0}^{V=V_0-V'_1} \\ &= Mg(L_0 - L'_1) - \frac{p_0 V_0^\kappa}{\kappa - 1} \left[(V_0 - V)^{1-\kappa} \right]_{V=0}^{V=V_0-V'_1} \\ &= Mg(L_0 - L'_1) - \frac{nRT_0}{\kappa - 1} \left[\left(\frac{V_0}{V'_1} \right)^{\kappa-1} - 1 \right] \\ &= Mg(L_0 - L'_1) - \frac{f}{2} nRT_0 \left[\frac{T'_1}{T_0} - 1 \right], \end{aligned}$$

wobei wir zuletzt $\kappa - 1 = \frac{2}{f}$ und Gl. (9), $\left(\frac{V_0}{V'_1} \right)^{\kappa-1} \equiv \left(\frac{L_0}{L'_1} \right)^{\kappa-1} = \frac{T'_1}{T_0}$, benutzt haben. Die Energiebilanz von Gl. (8) ist also tatsächlich erfüllt.