

### T.55 Wärmeaustausch und Entropie (F 2017.T.1)

- (a) Es sei jeweils  $\delta Q_n$  die vom Reservoir  $R_n$  **aufgenommene** Wärme ( $n = 1, 2$ ).  
Wegen  $T_1 > T_2$  müssen wir zeigen:  $\delta Q_1 \leq 0$ ,  $\delta Q_2 \geq 0$ .  
Aus der Bilanz der Gesamtenergie  $U$ , nämlich  $\delta U \equiv \delta Q_1 + \delta Q_2 = 0$ , folgt zunächst

$$\delta Q_1 = -\delta Q_2.$$

Für die Änderung der Gesamtentropie  $S$  folgt damit weiter

$$\delta S \equiv \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = \delta Q_2 \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Wegen  $\delta S \geq 0$ , siehe Gl. (1) der Angabe, muß also  $\delta Q_2 \geq 0$  sein (da  $T_2 < T_1$ ), q.e.d.

- (b) Die Entropie  $S_K$  des Körpers, mit dem Differential  $dS_K = \frac{C_P dT}{T}$ , ändert sich um

$$\Delta S_K = \int_{T_K}^{T_R} \frac{C_P dT}{T} = C_P \ln \frac{T_R}{T_K}.$$

(Beachte, daß  $T_K$  die Anfangs- und  $T_R$  die Endtemperatur des Körpers ist.) Die vom Körper **aufgenommene** Wärme ist  $\Delta Q_K = C_P(T_R - T_K)$ .<sup>1</sup> Da das Reservoir die Wärme  $\Delta Q_R = -\Delta Q_K$  aufnimmt, so ändert sich seine Entropie  $S_R$  um

$$\Delta S_R = \frac{\Delta Q_R}{T_R} = -\frac{\Delta Q_K}{T_R} = -\frac{C_P(T_R - T_K)}{T_R}.$$

(Es spielt dabei keine Rolle, welche der Temperaturen  $T_R$  und  $T_K$  die größere ist.)  
Mit  $x := \frac{T_K}{T_R}$  ergibt sich somit für die Änderung der Gesamtentropie  $S = S_K + S_R$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_K + \Delta S_R = C_P \left[ -\ln(x) - (1 - x) \right] \\ &= C_P \left[ x - (\ln(x) + 1) \right] \geq 0, \end{aligned}$$

wobei wir zuletzt die Angabe  $x \geq \ln(x) + 1$  benutzt haben.

---

<sup>1</sup>Dabei ist  $\Delta Q_K < 0$  im Fall  $T_K > T_R$ , während  $\Delta Q_K > 0$  im Fall  $T_K < T_R$ .

## T.56 Thermodynamik elektromagnetischer Strahlung (F 2017.T.2)

- (a) Mit  $U(T, V) = u(T)V$  und  $p(T, V) = \frac{u(T)}{3}$  ergibt sich das Entropiedifferential

$$\begin{aligned} dS &\equiv \frac{dU + p dV}{T} = \frac{u'(T)V dT + u(T) dV + \frac{u(T)}{3} dV}{T} \\ &= \frac{u'(T)}{T} V dT + \frac{4}{3} \frac{u(T)}{T} dV \\ &\equiv S_1(T, V) dT + S_2(T, V) dV, \end{aligned}$$

mit der Notation  $S_1 = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$  und  $S_2 = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ .

Als vollständiges Differential genügt  $dS$  der Integrabilitätsbedingung  $\frac{\partial S_1}{\partial V} = \frac{\partial S_2}{\partial T}$ ,

$$\frac{u'(T)}{T} = \frac{4}{3} \frac{T u'(T) - u(T)}{T^2} \quad \Leftrightarrow \quad u'(T) = 4 \frac{u(T)}{T}.$$

Diese DGL hat die Lösung (mit einer Integrationskonstante  $\sigma$ )

$$u(T) = \sigma T^4.$$

- (b) Zur Integration dieses Entropiedifferentials,

$$\begin{aligned} dS &= 4\sigma T^2 V dT + \frac{4\sigma}{3} T^3 dV \\ &\equiv S_1(T, V) dT + S_2(T, V) dV, \end{aligned}$$

nutzen wir als Randbedingung den Dritten Hauptsatz,  $S(0, V) = 0$  (für alle  $V$ ),

$$\begin{aligned} S(T, V) &= S(0, V) + \int_0^T dT' S_1(T', V) \\ &= 0 + \int_0^T dT' 4\sigma T'^2 V = \frac{4\sigma}{3} T^3 V. \end{aligned}$$

- (c) Beim Übergang der Strahlung von  $V_1$  in das größere Volumen  $V_f = V_1 + V_2$  bleibt deren Energie konstant,  $U_f = U = uV_1$ . Daher muß die Energiedichte abnehmen,

$$u_f = \frac{U}{V_1 + V_2} = \frac{u V_1}{V_1 + V_2} = \sigma T^4 \frac{V_1}{V_1 + V_2} = \sigma T_f^4.$$

Für die Ausgleichstemperatur ergibt sich also

$$T_f = \left( \frac{V_1}{V_1 + V_2} \right)^{1/4} T.$$

Dieser Ausgleichsvorgang ist irreversibel (da die Strahlung nicht von selbst in das kleinere Volumen  $V_1$  zurückkehren kann). Entsprechend hat der Endzustand eine erhöhte Entropie,

$$\begin{aligned} S_f &= \frac{4\sigma}{3} T_f^3 (V_1 + V_2) \\ &= \frac{4\sigma}{3} T^3 V_1^{3/4} (V_1 + V_2)^{1/4} \\ &= \underbrace{\frac{4\sigma}{3} T^3 V_1}_S \left( 1 + \frac{V_2}{V_1} \right)^{1/4} > S. \end{aligned}$$

### T.57 Gummiband (H 2017.T.1)

- (a) Das Potential  $F(T, L)$  wird definiert als Legendre-Transformierte von  $U(S, L)$ ,

$$F(T, L) = [U(S, L) - TS] \Big|_{S=S(T, L)},$$

mit der Umkehrung  $S(T, L)$  der Funktion  $T(S, L) = \frac{\partial}{\partial S} U(S, L)$  bezüglich  $T$ .  
Mit der Produktregel  $d(TS) = T dS + S dT$  erhalten wir das Differential

$$dF = dU - (T dS + S dT) = -S dT + k dL.$$

- (b) Dies ist eine Maxwell-Relation: Mit  $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L$  und  $\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T = k$  folgt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = \frac{\partial}{\partial L} \left(-\frac{\partial F(T, L)}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{\partial F(T, L)}{\partial L}\right) = -\left(\frac{\partial k}{\partial T}\right)_L.$$

- (c)  $W$  ist die **am Gummiband verrichtete** Arbeit, mit dem Differential  $dW = k dL$ ,

$$W = \int_{L_1}^{L_2} k(T_0, L) dL.$$

Die freiwerdende Wärme  $Q$  wird **vom Gummiband abgegeben** (meist wird die **aufgenommene** Wärme als  $Q$  bezeichnet), hat also das Differential  $dQ = -T dS$ ,

$$\begin{aligned} Q &= - \int_{L_1}^{L_2} T_0 dS \\ &= - \int_{L_1}^{L_2} T_0 \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T=T_0} dL = T_0 \int_{L_1}^{L_2} \frac{\partial k(T, L)}{\partial T} \Big|_{T=T_0} dL, \end{aligned}$$

wobei wir im letzten Schritt das Ergebnis von Teil (b) benutzt haben. Bezeichnen wir die partielle Ableitung als  $\frac{\partial k(T, L)}{\partial T} = k_1(T, L)$ , so können wir einfacher schreiben

$$Q = T_0 \int_{L_1}^{L_2} k_1(T_0, L) dL.$$

- (d) Aus dem Differential  $dk = \left(\frac{\partial k}{\partial T}\right)_L dT + \left(\frac{\partial k}{\partial L}\right)_T dL$  erhalten wir

$$m(T, k) \equiv \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_k = -\frac{(\partial k / \partial T)_L}{(\partial k / \partial L)_T} \equiv -\frac{k_1(T, L)}{k_2(T, L)},$$

zuletzt wieder mit der Notation  $\frac{\partial k(T, L)}{\partial T} = k_1(T, L)$  und  $\frac{\partial k(T, L)}{\partial L} = k_2(T, L)$ .

**Bem. 1:** Dies folgt auch aus der allgemeinen Relation  $\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = -1$ .

**Bem. 2:** Mit dem Ergebnis von Teil (b) können wir weiter umformen,

$$m(T, k) \equiv -\frac{(\partial k / \partial T)_L}{(\partial k / \partial L)_T} = \frac{(\partial S / \partial L)_T}{(\partial k / \partial L)_T} = \left(\frac{\partial S}{\partial k}\right)_T,$$

wobei wir zuletzt die allgemeine Relation  $\frac{(\partial X / \partial Z)_T}{(\partial Y / \partial Z)_T} = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_T$  benutzt haben.

- (e) Im gedehnten Band haben die langgestreckten Moleküle weniger Möglichkeiten, sich zu falten. **Prinzip der statistischen Mechanik:** Die Entropie  $S = k \ln W$  ist, im Wesentlichen, der Logarithmus der Anzahl  $W$  dieser Möglichkeiten.

### T.58 Kreisprozess (H 2017.T.2)

Mit "als ideal angenommenes Gas" ist vermutlich ein **klassisches** ideales Gas gemeint,

$$pV = nRT, \quad C_p - C_V = nR \quad (C_p = \gamma C_V) \quad \Rightarrow \quad C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}.$$

Auf der Adiabate (von  $a$  nach  $b$ ) ist der Druck  $p$  als Funktion von  $V$  gegeben durch

$$p = p_{ab}(V) \equiv \frac{p_1 V_1^\gamma}{V^\gamma}.$$

Insbesondere ist  $p_2 = p_{ab}(V_2) = p_1 V_1^\gamma V_2^{-\gamma}$ .

(a) Die **vom Gas verrichtete** Arbeit hat das Differential  $-(-p dV) = p dV$ ,

$$\begin{aligned} W_{ab} &= \int_{V_a}^{V_b} dV p_{ab}(V) = \int_{V_1}^{V_2} dV \frac{p_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} = \frac{p_1 V_1^\gamma}{1 - \gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) \\ &= \frac{1}{1 - \gamma} (p_2 V_2 - p_1 V_1), \end{aligned}$$

$$W_{bc} = \int_{V_b}^{V_c} dV p_{bc}(V) = \int_{V_2}^{V_1} dV p_2 = p_2 (V_1 - V_2),$$

$$W_{ca} = 0 \quad (\text{konstantes Volumen } V).$$

Die vom Gas aufgenommenen Wärmen sind (mit  $T = \frac{pV}{nR}$  und  $C_V = \frac{nR}{\gamma-1}$ )

$$Q_{ab} = 0 \quad (\text{Adiabate}),$$

$$Q_{bc} = C_p(T_c - T_b) = \gamma C_V \frac{p_2(V_1 - V_2)}{nR} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} p_2(V_1 - V_2),$$

$$Q_{ca} = C_V(T_a - T_c) = C_V \frac{(p_1 - p_2)V_1}{nR} = \frac{1}{\gamma - 1} (p_1 - p_2)V_1.$$

Kontrolle: Man überzeuge sich, daß  $(Q_{ab} + Q_{bc} + Q_{ca}) - (W_{ab} + W_{bc} + W_{ca}) = 0$ .

(b) Der Wirkungsgrad  $\eta$  ist das Verhältnis der vom Gas insgesamt verrichteten Arbeit  $W = W_{ab} + W_{bc}$  zu der vom heißen Reservoir aufgenommenen Wärme  $Q_{ca}$  (während die an das kalte Reservoir abgegebene Wärme  $Q_{bc}$  als "verloren" gilt),

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{W_{ab} + W_{bc}}{Q_{ca}} = \frac{\frac{1}{\gamma-1}(p_1 V_1 - p_2 V_2) + p_2(V_1 - V_2)}{\frac{1}{\gamma-1} (p_1 - p_2)V_1} \cdot \frac{\gamma - 1}{\gamma - 1} \cdot \frac{\frac{p_2 V_1}{p_2 V_1}}{\frac{1}{p_2 V_1}} \\ &= \frac{\left(\frac{p_1}{p_2} - \frac{V_2}{V_1}\right) + (\gamma - 1)\left(1 - \frac{V_2}{V_1}\right)}{\frac{p_1}{p_2} - 1} = 1 - \gamma \frac{1 - \frac{V_2}{V_1}}{1 - \frac{p_1}{p_2}}. \end{aligned}$$

(c) Wegen  $T_a = \frac{p_1 V_1}{nR}$  und  $T_c = \frac{p_2 V_1}{nR}$  gilt

$$x \equiv \frac{T_a}{T_c} = \frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma \quad \Rightarrow \quad \eta = 1 - \gamma \frac{x^{1/\gamma} - 1}{x - 1}.$$

$T_c \rightarrow 0 / x \rightarrow \infty$ : Wegen  $\gamma > 1$  gilt jetzt  $\frac{x^{1/\gamma} - 1}{x - 1} \rightarrow 0$ , also

$$\eta \rightarrow 1.$$

$T_c \rightarrow T_a / x \rightarrow 1$ : Mit  $x = 1 + \epsilon > 1$  (wobei  $\epsilon \rightarrow 0$ ) gilt jetzt

$$\eta = 1 - \gamma \frac{(1 + \epsilon)^{1/\gamma} - 1}{(1 + \epsilon) - 1} \rightarrow 1 - \gamma \frac{1 + \frac{\epsilon}{\gamma} - 1}{1 + \epsilon - 1} = 0.$$

Die gleichen Grenzwerte ( $\eta \rightarrow 1$  bzw.  $\eta \rightarrow 0$ ) erhält man für  $\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{1}{x}$ .

### T.59 Thermodynamisches Gleichgewicht einer Blase (F 2018.T.1)

- (a) In dieser Teilaufgabe ist  $V$  konstant! (In der Angabe soll es vermutlich heißen: „..., wobei  $C_{V,A}$  die Wärmekapazität bei konstant gehaltenen Werten von  $V$  und  $A$  ist.“) Wir haben daher nur zwei unabhängige Variable, etwa  $(S, A)$  oder  $(T, A)$  oder... Mit  $dV = 0$  (also  $dU = TdS + \gamma dA$ ) gilt die Maxwell-Relation

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial A} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial S}\right)_A.$$

Da  $\gamma = \gamma(T) = \alpha\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)$  eine reine Temperaturfunktion ist, so folgt weiterhin

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial S}\right)_A = \frac{d\gamma}{dT} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_A = \frac{d\gamma}{dT} \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_A}.$$

Dies vergleichen wir mit (die Bedingung  $V = \text{const}$  wird nicht angeschrieben)

$$C_A = \lim_{\delta T \rightarrow 0} \frac{\delta Q}{\delta T} \Big|_A = \lim_{\delta T \rightarrow 0} \frac{\delta U}{\delta T} \Big|_A = \lim_{\delta T \rightarrow 0} \frac{T \delta S}{\delta T} \Big|_A = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_A,$$

Kombination dieser drei Resultate ergibt die Behauptung,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_S = \frac{T}{C_A} \frac{d\gamma}{dT}.$$

- (b) Mit  $\frac{d\gamma}{dT} = -\frac{\alpha}{T_c}$  wird das Ergebnis von (a) eine gewöhnliche DGL,

$$T'(A) = -\frac{\alpha}{C_A T_c} T(A) \quad \Rightarrow \quad T(A) = T_0 e^{-\alpha(A - A_0)/C_A T_c}.$$

- (c) Es handelt sich um ein isoliertes System. Daher gelten:

$$U_{\text{ges}} = \text{const}, \quad S_{\text{ges}} = \text{max}.$$

- (d) Da die Entropie im Gleichgewicht ein Maximum annimmt, so folgt für die Gleichgewichtswerte von  $T, T_a, p$  und  $p_a$  die Bedingung

$$\begin{aligned} 0 = dS_{\text{ges}} &\equiv dS + dS_a \\ &= \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\gamma}{T} dA + \frac{1}{T_a} dU_a + \frac{p_a}{T_a} dV_a. \end{aligned}$$

Nach Voraussetzung zu Teil (c) und Teil (d) gilt  $U_{\text{ges}} = \text{const}$  und  $V_{\text{ges}} = \text{const}$ ,

$$dU_a = -dU, \quad dV_a = -dV.$$

Weiterhin gilt für eine kugelförmige Blase

$$dA = d(4\pi R^2) = 8\pi R dR, \quad dV = d\left(\frac{4\pi}{3} R^3\right) = 4\pi R^2 dR.$$

Damit erhalten wir schließlich die Bedingung

$$0 = \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_a}\right) dU + 4\pi R^2 \left(\frac{p}{T} - \frac{2}{R} \frac{\gamma}{T} - \frac{p_a}{T_a}\right) dR.$$

Da hier  $dU$  und  $dR$  unabhängig voneinander variieren dürfen, so folgt  $T_a = T$  und somit die **Young-Laplace-Gleichung**,

$$\Delta p \equiv p - p_a = \frac{2\gamma}{R}.$$

## T.60 Idealisierter Otto-Kreisprozeß (F 2018.T.2)

- (a) Im  $SV$ -Diagramm stellt dieser Prozeß ein **Rechteck** dar.  
 Bem.: Entlang jeder Seite gilt entweder  $dQ = TdS = 0$  oder  $dW = -PdV = 0$ .
- (b) Mit  $TV^\gamma = \text{const}$  folgt

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma \equiv \left(\frac{V_4}{V_3}\right)^\gamma = \frac{T_3}{T_4} =: x.$$

Die vom Gas bei den Schritten  $i \rightarrow j$  aufgenommenen Wärmemengen  $Q_{ij}$  sind

$$Q_{12} = Q_{34} = 0 \quad (\text{Adiabaten !}),$$

sowie, da bei isochoren Schritten keine Arbeit verrichtet wird,

$$\begin{aligned} Q_{23} &= U(T_3) - U(T_2) = C_V(T_3 - T_2) < 0, \\ Q_{41} &= U(T_1) - U(T_4) = C_V(T_1 - T_4) > 0. \end{aligned}$$

2  $\rightarrow$  3: Wärmeentzug aus dem Gas. 4  $\rightarrow$  1: Wärmezufuhr an das Gas.

- (c) Die bei den Adiabaten  $i \rightarrow j$  vom Gas **verrichteten** Arbeiten  $-W_{ij}$  sind

$$\begin{aligned} -W_{12} &= -[U(T_2) - U(T_1)] = C_V(T_1 - T_2) > 0, \\ -W_{34} &= -[U(T_4) - U(T_3)] = C_V(T_3 - T_4) < 0. \end{aligned}$$

Folglich beträgt der Wirkungsgrad (wir benutzen  $T_2 = xT_1$  und  $T_3 = xT_4$ )

$$\eta = \frac{(-W_{12}) + (-W_{34})}{Q_{41}} = \frac{(T_1 - T_4) - (T_2 - T_3)}{T_1 - T_4} = 1 - x.$$

Mit  $x = \frac{T_3}{T_4}$  gilt also

$$\eta = 1 - \frac{T_3}{T_4} < 1 - \frac{T_3}{T_1} = \eta_C,$$

da  $T_3 < T_4 < T_1$ . (Skizze in der Angabe!)

- (d) • Nach einem vollen Umlauf hat die Entropie des Gases wieder den gleichen Wert, da sie eine Zustandsgröße des Gases ist, das in seinen Ausgangszustand zurückkehrt.  
 • Die Entropie des Gesamtsystems hat zugenommen, da der Prozeß irreversibel ist: Der Wärmeaustausch zwischen Gas und Umgebung erfolgt (anders als beim Carnot-Prozeß) stets über ein endliches Temperaturgefälle ( $T_1 - T_{\text{gas}} \neq 0$  bzw.  $T_{\text{gas}} - T_3 \neq 0$ ).  
 • Beim Schritt 2  $\rightarrow$  3 beträgt die Entropieänderung in Gas bzw. Reservoir

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{gas}} &= S_3 - S_2 = \int_{(2)}^{(3)} \frac{dQ}{T} = \int_{(2)}^{(3)} \frac{dU}{T} = \int_{T_2}^{T_3} \frac{C_V dT}{T} = C_V \ln \frac{T_3}{T_2} < 0, \\ \Delta S_{\text{res}} &= \frac{-Q_{23}}{T_3} = C_V \frac{T_2 - T_3}{T_3} > 0. \end{aligned}$$

Mit der Abkürzung  $t = \frac{T_2}{T_3} > 1$  (wobei  $\ln \frac{T_3}{T_2} = -\ln t$ ) gilt also

$$\Delta S_{\text{res}} + \Delta S_{\text{gas}} = C_V \left[ (t - 1) - \ln t \right] > 0.$$

### T.61 Entropie des van der Waals-Gases (H 2018.T.1)

(a) Die gegebene Maxwellrelation erhält man aus

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{\partial}{\partial v} \left[ -\frac{\partial f(T, v)}{\partial T} \right] \equiv \frac{\partial}{\partial T} \left[ -\frac{\partial f(T, v)}{\partial v} \right] = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v.$$

(b) In den Variablen  $(T, v)$  lautet das Wärmedifferential

$$dq = T ds = T \left[ \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv \right].$$

Daher gilt

$$c_v \equiv \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta q}{\Delta T} \Big|_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v.$$

Also

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \frac{\partial^2 s(T, v)}{\partial T \partial v} = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v.$$

Dies verschwindet beim VdW-Gas,

$$p(T, v) = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} : \quad \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = 0.$$

(c) Wir wissen

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T}, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}.$$

Integration ergibt

$$\begin{aligned} s(T, v) &= s_0 + \int_{T_0}^T dT' \frac{c_v}{T'} + \int_{v_0}^v dv' \frac{R}{v' - b} \\ &= s_0 + c_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v - b}{v_0 - b}. \end{aligned}$$

(d) Wir setzen  $T = \frac{1}{R}(p + \frac{a}{v^2})(v - b) \equiv T(p, v)$  und  $T_0 = T(p_0, v_0)$  in  $s(T, v)$  ein,

$$\begin{aligned} s(p, v) &= s_0 + c_v \ln \frac{(p + \frac{a}{v^2})(v - b)}{(p_0 + \frac{a}{v_0^2})(v_0 - b)} + R \ln \frac{v - b}{v_0 - b} \\ &= s_0 + c_v \ln \frac{p + \frac{a}{v^2}}{p_0 + \frac{a}{v_0^2}} + (R + c_v) \ln \frac{v - b}{v_0 - b}, \end{aligned}$$

und erhalten die  $(p, v)$ -Relation der Adiabaten-Gleichung  $s(p, v) = s_1 = \text{const}$ ,

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b)^{1 + \frac{R}{c_v}} = \left(p_0 + \frac{a}{v_0^2}\right)(v_0 - b)^{1 + \frac{R}{c_v}} e^{(s_1 - s_0)/c_v}. \quad (1)$$

Es empfiehlt sich, dieses Ergebnis mit dem idealen Gas zu vergleichen:

Im Grenzfall des **idealen Gases** ( $a = b = 0$ ,  $c_v = \frac{f}{2}R$ , also  $1 + \frac{R}{c_v} = 1 + \frac{2}{f} \equiv \kappa$ ) wird aus Gl. (1) die bekannte **Poisson-Relation**,

$$p v^\kappa = p_0 v_0^\kappa e^{(s_1 - s_0)/c_v}, \quad (2)$$

für die Adiabate des idealen Gases mit Entropie  $s = s_1$  (vgl. Gl. (97) in [thd14.pdf]). Ist  $s_1$  speziell die zu  $(p_0, v_0)$  gehörende Entropie,  $s_1 = s(p_0, v_0) \equiv s_0$ , so ergibt sich

$$p v^\kappa = p_0 v_0^\kappa.$$

Um andererseits einige Adiabaten des idealen Gases zu verschiedenen Werten  $s_1 = s$  der Entropie zu zeichnen (Fig. 1), lösen wir Gl. (2) nach  $p$  auf,

$$p_s(v) = p_0 \left(\frac{v_0}{v}\right)^\kappa e^{(s - s_0)/c_v}, \quad (3)$$

wobei  $s$  als Scharparameter einer Kurvenschar aufzufassen ist.

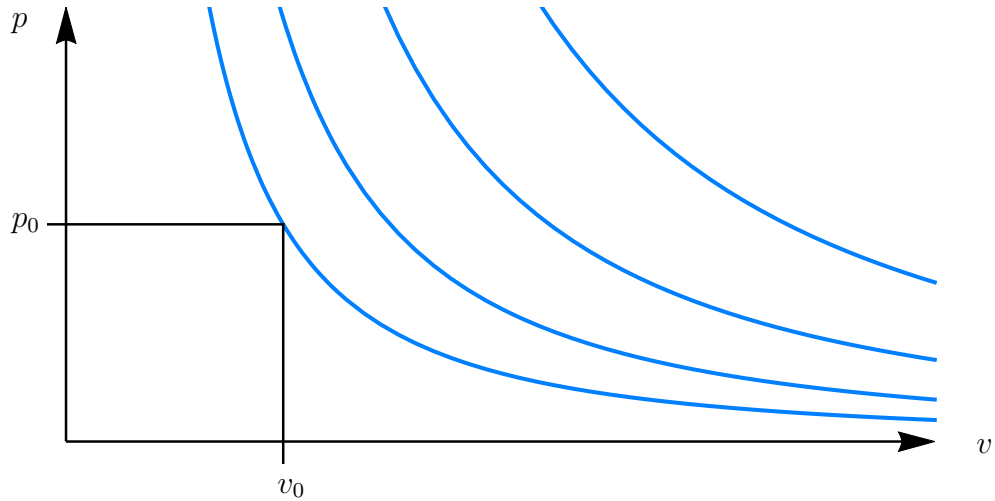


Figure 1: **Blaue Kurven:** Adiabaten des idealen Gases mit  $f = 3$  (also  $c_v = \frac{3}{2}R$ ,  $\kappa = \frac{5}{3}$ ), gemäß Gl. (3), zu den Entropien  $s = s_0 + \alpha R$  mit (von unten nach oben)  $\alpha = 0, 1, 2, 3$ .

**Wir sehen:** Eine Adiabate höherer Entropie verläuft im  $p v$ -Diagramm **oberhalb** einer Adiabate niedrigerer Entropie.

**Bem.:** Auch beim **VdW-Gas** kann man  $s(p, v)$  direkt nach  $p$  auflösen,

$$p(s, v) = -\frac{a}{v^2} + \left(p_0 + \frac{a}{v_0^2}\right) \left(\frac{v_0 - b}{v - b}\right)^{1 + \frac{R}{c_v}} e^{(s - s_0)/c_v}.$$

Betrachten wir wieder  $s$  als **Scharparameter**,  $p(s, v) = p_s(v)$ , so gewinnen wir die Funktionenschar  $v \mapsto p_s(v)$  der Adiabaten des VdW-Gases im  $p v$ -Diagramm.



## T.62 Joule'scher Kreisprozess mit idealem Gas (H 2018.T.2)

(a) Aus dem Wärmedifferential  $dQ = dU + pdV$  folgt allgemein

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \Big|_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (4)$$

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \Big|_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (5)$$

Beim idealen Gas ist  $U$  eine reine Funktion der Temperatur  $T$ ,

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V = \frac{f}{2} Nk_B. \quad (6)$$

Mit der therm. Zust.-Gl.  $pV = Nk_B T$  des idealen Gases folgt also

$$C_p = C_V + Nk_B = \left( \frac{f}{2} + 1 \right) Nk_B. \quad (7)$$

(b) (i) Mit  $dU = C_V dT \equiv \frac{f}{2} Nk_B dT$  und  $p = \frac{Nk_B T}{V}$  gilt

$$dQ = \frac{f}{2} Nk_B dT + \frac{Nk_B T}{V} dV. \quad (8)$$

Die Adiabatenbedingung  $dQ = 0$  liefert also

$$\frac{dT}{T} = -\frac{2}{f} \frac{dV}{V} \quad \Rightarrow \quad T_{\text{ad}}(V) = T_0 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/f}. \quad (9)$$

(ii) Mit  $V = \frac{Nk_B T}{p}$ , also  $dV = \frac{Nk_B}{p} dT - \frac{Nk_B T}{p^2} dp$  folgt

$$dQ \equiv \frac{f}{2} Nk_B dT + p dV = \left( \frac{f}{2} + 1 \right) Nk_B dT - Nk_B T \frac{dp}{p}. \quad (10)$$

Die Adiabatenbedingung  $dQ = 0$  liefert also

$$\frac{dT}{T} = \frac{2}{f+2} \frac{dp}{p} \quad \Rightarrow \quad T_{\text{ad}}(p) = T_0 \left( \frac{p}{p_0} \right)^{2/(f+2)}. \quad (11)$$

(c) (Skizze !)

(d) Da zwei Abschnitte Adiabaten sind, erfolgt Wärmeaustausch nur auf den Isobaren,

$$Q_{\text{zu}} = C_p \cdot (T'_1 - T_1), \quad Q_{\text{ab}} = C_p \cdot (T'_2 - T_2), \quad (12)$$

mit den Temperaturen  $T_{1,2}$  an den linken bzw.  $T'_{1,2}$  an den rechten Enden der beiden Isobaren  $p = p_{1,2}$ . Für den Wirkungsgrad folgt

$$\eta_J = \frac{-W}{Q_{\text{zu}}} = \frac{Q_{\text{zu}} - Q_{\text{ab}}}{Q_{\text{zu}}} = 1 - \frac{T'_2 - T_2}{T'_1 - T_1}. \quad (13)$$

(e) Da sowohl die linken als auch die rechten Endpunkte der Isobaren je auf einer Adiabate liegen, so gilt nach Teil (b)

$$T_2 = T_1 \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{2/(f+2)}, \quad T'_2 = T'_1 \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{2/(f+2)}, \quad (14)$$

also

$$\eta_J = 1 - \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{2/(f+2)}, \quad \chi = \frac{2}{f+2}. \quad (15)$$

### T.63 Schallgeschwindigkeiten (F2019.T.1)

- (a) Einsetzen der allgemeinen Lösung  $\rho(x, t) = f(x - ct) + g(x + ct)$  liefert

$$c = \sqrt{\frac{K}{\rho_0}}.$$

- (b) Mit der ZGl  $PV = nRT$  ergibt sich der isotherme Kompressionsmodul zu

$$K_T = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -V \cdot \left( -\frac{nRT}{V^2} \right) = \frac{nRT}{V} = P.$$

Also hat isotherme Schallausbreitung die Geschwindigkeit

$$c_T \equiv \sqrt{\frac{K_T}{\rho_0}} = \sqrt{\frac{P}{\rho_0}} = \sqrt{\frac{nRT}{\rho_0 V}} = \sqrt{\frac{RT}{M}}.$$

Das Verhältnis dieser Geschwindigkeiten bei  $^1\text{H}_2$  bzw.  $^4\text{He}$  beträgt also

$$\frac{c_T(\text{H}_2)}{c_T(\text{He})} = \sqrt{\frac{M(\text{He})}{M(\text{H}_2)}} = \sqrt{\frac{4}{2}} = \sqrt{2} = 1.414.$$

- (c) Mit der thermischen ZGl  $PV = nRT$  folgt  $U \equiv \frac{f}{2}nRT = \frac{f}{2}PV$ . Damit erhalten wir explizit das Wärmedifferential des idealen Gases in den Variablen  $P$  und  $V$ ,

$$dQ \equiv dU - dW = \frac{f}{2}d(PV) + P dV = \frac{f}{2}V dP + \frac{f+2}{2}P dV.$$

(Man überzeuge sich davon, daß dies ein **unvollständiges** Differential ist.)

Daher liefert die Adiabatenbedingung  $dQ = 0 \Leftrightarrow S = \text{const}$  die DGl

$$\left. \frac{dP}{dV} \right|_{\text{ad}} \equiv \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = -\frac{f+2}{f} \frac{P}{V}. \quad \Rightarrow \quad P = P_0 \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\gamma}, \quad \gamma = \frac{f+2}{f}.$$

- (d) Mit dem Resultat von Teil (c) beträgt der adiabatische Kompressionsmodul

$$K_{\text{ad}} = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = \frac{f+2}{f} P \equiv \gamma P.$$

Folglich hat adiabatische Schallausbreitung die Geschwindigkeit

$$c_{\text{ad}} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}} = \sqrt{\gamma} c_T.$$

Das Verhältnis bei  $^1\text{H}_2$  (mit  $f = 5$ ) bzw.  $^4\text{He}$  (mit  $f = 3$ ) beträgt jetzt also

$$\frac{c_{\text{ad}}(\text{H}_2)}{c_{\text{ad}}(\text{He})} = \sqrt{\frac{\gamma(\text{H}_2) M(\text{He})}{\gamma(\text{He}) M(\text{H}_2)}} = \sqrt{\frac{7/5}{5/3}} \sqrt{\frac{4}{2}} = 1.296.$$

### T.64 Ein Kreisprozess (F2019.T.2)

(a) Siehe Aufgabe T.63(c).

Wegen  $\gamma = \frac{c_P}{c_v} > 1$  (Angabe) verlaufen im  $PV$ -Diagramm die Adiabaten steiler als die Isothermen. Daher ist 21 eine Isotherme und 31 eine Adiabate.

(b) Mit  $P_2 v_2 = P_1 v_1$  bzw.  $P_3 v_3^\gamma \equiv P_2 v_3^\gamma = P_1 v_1^\gamma$  folgt

$$v_2 = \frac{P_1}{P_2} v_1,$$

(c) Da eine Kühlmaschine Arbeit **aufnimmt**, wird der Prozeß im Gegenuhrzeigersinn durchlaufen.

(d) Integration der gegebenen Gl. (1) ergibt zunächst

$$\tilde{s}(P, v) = s_0 + c_v \ln \frac{P}{P_0} + c_P \ln \frac{v}{v_0}.$$

Einsetzen der ZGl  $v(P, T) = \frac{RT}{P}$  ergibt schließlich

$$s(P, T) = \tilde{s}(P, v(P, T)) = s_0 + (c_v - c_P) \ln \frac{P}{P_0} + c_P \ln \frac{T}{T_0}.$$

(e) Das gegebene  $Pv$ -Diagramm zeigt: Bei 13 und 32 wird am Gas Arbeit verrichtet, während bei 21 das Gas Arbeit an der Umgebung verrichtet.

Um das  $Ts$ -Diagramm zu zeichnen, lösen wir das Resultat von Teil (d) nach  $T$  auf,

$$T(s, P) = T_0 e^{(s-s_0)/c_P} \left( \frac{P}{P_0} \right)^{-(c_v - c_P)/c_P}.$$

Die Isobare  $P = P_2$  steigt also im  $Ts$ -Diagramm exponentiell mit wachsendem  $s$ . Das skizzierte  $Ts$ -Diagramm (Fig. 2) zeigt: Bei 32 wird dem Gas Wärme entzogen, während ihm bei 21 (eine geringere) Wärme zugeführt wird.

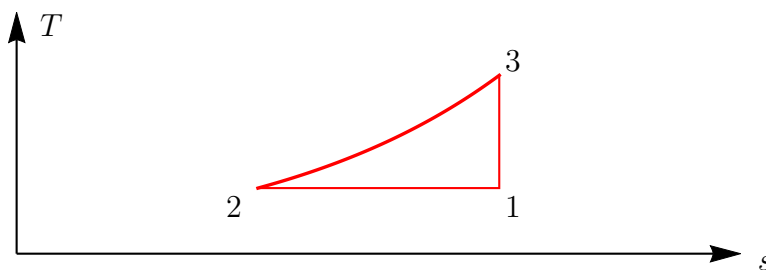


Figure 2: Der Kreisprozeß im  $Ts$ -Diagramm.

## 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.<sup>2</sup> 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,

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

<sup>2</sup>Dabei gilt jeweils  $T_1 < T_A(n) < T_B(n) < T_2$ .

**Alternativlösung zu T.66 (b):**

Wir wählen eine Variable  $\xi$ , die monoton mit dem Prozeßfortschritt wächst. ( $\xi$  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  $\xi$ , 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

$$\frac{Q_B(n)}{Q_A(n)} = \frac{T_B(\xi_n)}{T_A(\xi_n)} \quad (16)$$

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. (16):  $\frac{T_B(\xi)}{T_A(\xi)} = -\frac{T'_B(\xi)}{T'_A(\xi)} \Leftrightarrow \frac{T'_B(\xi)}{T_B(\xi)} = -\frac{T'_A(\xi)}{T_A(\xi)}$ , 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  $P$  extensiv<sup>3</sup>.
- (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:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_T = - \left( \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_E \right)_T = - \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G}{\partial E} \right)_T \right)_E = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E. \quad (17)$$

- (d) Zunächst gilt

$$C_E(T, E) = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \Big|_E = \frac{T \Delta S}{\Delta T} \Big|_E = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_E. \quad (18)$$

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. (17) für  $\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_T$  und Gl. (18) für  $\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_E$  eingesetzt haben.

<sup>3</sup>Hier ist  $P$  also nicht (wie üblich) das Dipolmoment einer Probe pro Volumen (eine Intensitätsgröße), sondern das gesamte Dipolmoment der Probe.