

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

- (a) Es sei jeweils δQ_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 $\Delta Q_K = C_P(T_R - T_K)$.¹ 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.

¹Dabei 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 σ)

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

- (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 η 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.

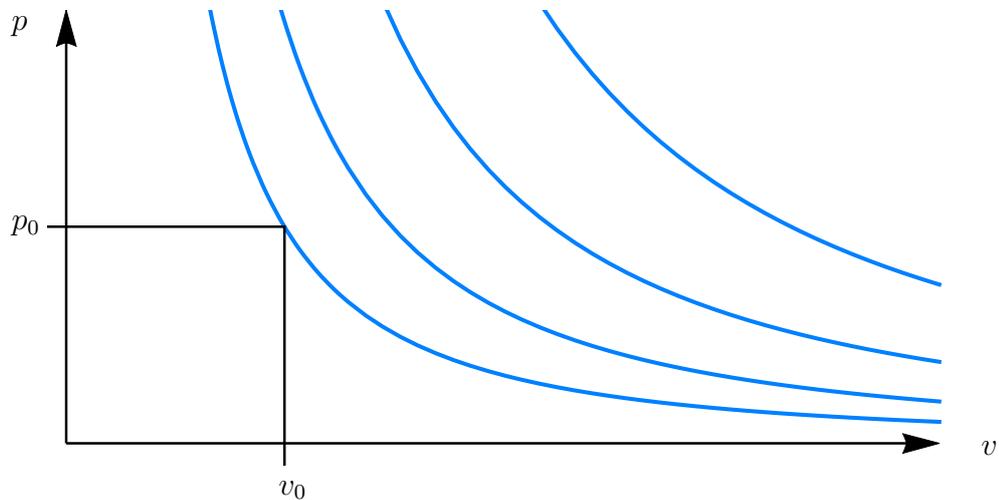


Figure 1: **Blaue Kurven:** Adiabaten des idealen Gases mit $f = 3$ (also $c_v = \frac{3}{2}R$, $\kappa = \frac{5}{3}$), gemäß Gl. (3), zu den Entropien $s = s_0 + \alpha R$ mit (von unten nach oben) $\alpha = 0, 1, 2, 3$.

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. ^4He 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. ^4He (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.

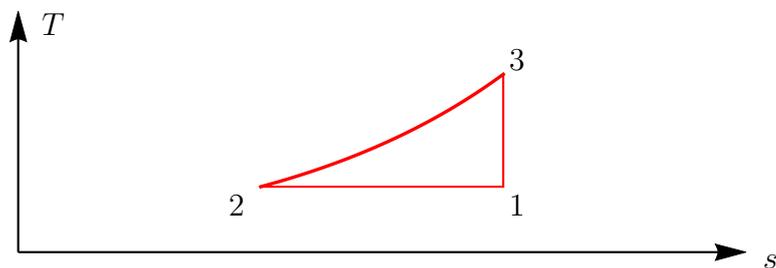


Figure 2: Der Kreisprozeß im Ts -Diagramm.

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**

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

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.² 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,

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

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,

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

²Dabei 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

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

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,

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

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 extensiv³.
- (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.

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