

T.59 Thermodynamisches Gleichgewicht einer Blase (F 2018)

- (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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial A} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial S}\right)_A. \quad (1)$$

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

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial S}\right)_A = \frac{d\gamma}{dT} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_A = \frac{d\gamma}{dT} \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_A}. \quad (2)$$

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

$$C_A = \lim_{\delta T \rightarrow 0} \frac{\delta Q}{\delta T} \Big|_A = \lim_{\delta T \rightarrow 0} \frac{\delta U}{\delta T} \Big|_A = \lim_{\delta T \rightarrow 0} \frac{T \delta S}{\delta T} \Big|_A = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_A, \quad (3)$$

Kombination dieser drei Resultate ergibt die Behauptung,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_S = \frac{T}{C_A} \frac{d\gamma}{dT}. \quad (4)$$

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

$$T'(A) = -\frac{\alpha}{C_A T_c} T(A) \quad \Rightarrow \quad T(A) = T_0 e^{-\alpha(A - A_0)/C_A T_c}. \quad (5)$$

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

$$U_{\text{ges}} = \text{const}, \quad S_{\text{ges}} = \text{max}. \quad (6)$$

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

$$\begin{aligned} 0 = dS_{\text{ges}} &\equiv dS + dS_a \\ &= \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\gamma}{T} dA + \frac{1}{T_a} dU_a + \frac{p_a}{T_a} dV_a. \end{aligned} \quad (7)$$

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

$$dU_a = -dU, \quad dV_a = -dV. \quad (8)$$

Weiterhin gilt für eine kugelförmige Blase

$$dA = d(4\pi R^2) = 8\pi R dR, \quad dV = d\left(\frac{4\pi}{3} R^3\right) = 4\pi R^2 dR. \quad (9)$$

Damit erhalten wir schließlich die Bedingung

$$0 = \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_a}\right) dU + 4\pi R^2 \left(\frac{p}{T} - \frac{2}{R} \frac{\gamma}{T} - \frac{p_a}{T_a}\right) dR. \quad (10)$$

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

$$\Delta p \equiv p - p_a = \frac{2\gamma}{R}. \quad (11)$$

T.60 Idealisierter Otto-Kreisprozeß (F 2018)

- (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)

(a) Die gegebene Maxwellrelation erhält man aus

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{\partial}{\partial v} \left[-\frac{\partial f(T, v)}{\partial T} \right] = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \quad (12)$$

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

$$dq = T ds = T \left[\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv \right]. \quad (13)$$

Daher gilt

$$c_v \equiv \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta q}{\Delta T} \Big|_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v. \quad (14)$$

Also

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \frac{\partial^2 s(T, v)}{\partial T \partial v} = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \quad (15)$$

Dies verschwindet beim van der Waals-Gas,

$$p(T, v) = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} : \quad \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = 0. \quad (16)$$

(c) Wir wissen

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T}, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}. \quad (17)$$

Integration ergibt

$$\begin{aligned} s(T, v) &= s_0 + \int_{T_0}^T dT' \frac{c_v}{T'} + \int_{v_0}^v dv' \frac{R}{v'-b} \\ &= s_0 + c_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v-b}{v_0-b}. \end{aligned} \quad (18)$$

(d) Wir setzen im letzten Ergebnis $T = \frac{1}{R}(p + \frac{a}{v^2})(v-b)$ ein,

$$\begin{aligned} s(p, v) &= s_0 + c_v \ln \frac{(p + \frac{a}{v^2})(v-b)}{(p_0 + \frac{a}{v_0^2})(v_0-b)} + R \ln \frac{v-b}{v_0-b} \\ &= s_0 + c_v \ln \frac{p + \frac{a}{v^2}}{p_0 + \frac{a}{v_0^2}} + (R + c_v) \ln \frac{v-b}{v_0-b}, \end{aligned} \quad (19)$$

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

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b)^{1+\frac{R}{c_v}} = \left(p_0 + \frac{a}{v_0^2}\right)(v_0-b)^{1+\frac{R}{c_v}} e^{(s-s_0)/c_v}. \quad (20)$$

Im Grenzfall des idealen Gases, mit $a = 0 = b$ und $c_v = \frac{f}{2}R$, wird daraus

$$p v^{1+\frac{2}{f}} = p_0 v_0^{1+\frac{2}{f}} e^{(s-s_0)/c_v} \quad \Leftrightarrow \quad p_s(v) = p_0 \left(\frac{v_0}{v}\right)^{1+\frac{2}{f}} e^{(s-s_0)/c_v}, \quad (21)$$

mit s als Parameter, **vgl. Gl. (97) in [thd14.pdf]**.

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

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

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \Big|_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (22)$$

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \Big|_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (23)$$

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V = \frac{f}{2} N k_B. \quad (24)$$

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

$$C_p = C_V + N k_B = \left(\frac{f}{2} + 1 \right) N k_B. \quad (25)$$

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

$$dQ = \frac{f}{2} N k_B dT + \frac{N k_B T}{V} dV. \quad (26)$$

Die Adiabatenbedingung $dQ = 0$ liefert also

$$\frac{dT}{T} = -\frac{2}{f} \frac{dV}{V} \quad \Rightarrow \quad T_{\text{ad}}(V) = T_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/f}. \quad (27)$$

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

$$dQ \equiv \frac{f}{2} N k_B dT + p dV = \left(\frac{f}{2} + 1 \right) N k_B dT - N k_B T \frac{dp}{p}. \quad (28)$$

Die Adiabatenbedingung $dQ = 0$ liefert also

$$\frac{dT}{T} = \frac{2}{f+2} \frac{dp}{p} \quad \Rightarrow \quad T_{\text{ad}}(p) = T_0 \left(\frac{p}{p_0} \right)^{2/(f+2)}. \quad (29)$$

- (c) (Skizze !)

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

$$Q_{\text{zu}} = C_p \cdot (T'_1 - T_1), \quad Q_{\text{ab}} = C_p \cdot (T'_2 - T_2), \quad (30)$$

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

$$\eta_J = \frac{-W}{Q_{\text{zu}}} = \frac{Q_{\text{zu}} - Q_{\text{ab}}}{Q_{\text{zu}}} = 1 - \frac{T'_2 - T_2}{T'_1 - T_1}. \quad (31)$$

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

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{2/(f+2)}, \quad T'_2 = T'_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{2/(f+2)}, \quad (32)$$

also

$$\eta_J = 1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{2/(f+2)}, \quad \chi = \frac{2}{f+2}. \quad (33)$$