Zentralübung

Thermodynamik und Statistische Physik (T4)

Blatt 3

WiSe 2019/20

Aufgabe 1: Zustandsgleichungen

Gegeben sei ein System mit bekannten Zustandsgleichungen p und U.

a) Wie lautet das Differential dS der Entropie $S(V,T)$? Zeigen Sie damit die Gültigkeit der Gleichungen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad , \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]$$

Hinweis: Fassen Sie U und p als Funktionen von T und V auf.

b) Zeigen Sie mit Hilfe dem Ergebniss aus Teilaufgabe a) und einer geeigneten Maxwell-Relation, dass gilt:

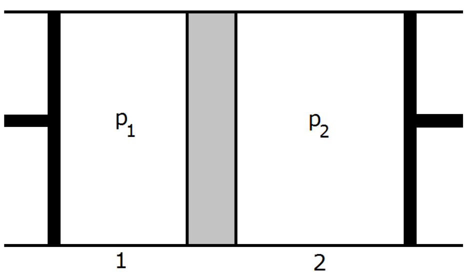
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{p}{T}\right)_V$$

c) Bestimmen Sie die Änderung der inneren Energie bei Veränderung des Volumens bei konstanter Temperatur jeweils für das ideale Gas ($pV = Nk_BT$), das Photonengas ($p = \sigma T^4/3$) und das van-der Waals Gas mit

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = Nk_BT, \quad a, b = const.$$

Aufgabe 2: Joule-Thomson Effekt

Ein Gas strömt adiabatisch (und irreversibel!) durch eine poröse Wand von 1 nach 2, wobei p_1, p_2 konstant gehalten werden (siehe Grafik)



a) Zeigen Sie, dass bei obigen Prozess die Enthalpie $H = U + pV$ konstant bleibt.

b) Die freie Energie ist gegeben durch $F = U - TS$ (bei konstanter Teilchenzahl). Bestimmen Sie die Gibbs freie Enthalpie $G(T,p)$ durch Legendre Transformation von F nach dem Volumen. Geben Sie zusätzlich die zu G gehörende Maxwell-Relation an.

c) Je nach Vorzeichen von $\mu_{JT} = (\partial T/\partial p)_H$ erfährt das Gas beim Durchströmen eine Erwärmung ($\mu_{JT} < 0$) oder eine Abkühlung ($\mu_{JT} > 0$). Die Kurve, die die beiden Gebiete im $p-T$ Diagramm trennt heisst Inversionskurve. Zeigen Sie, dass diese Kurve der Gleichung

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V = 0$$

genügt.

d) Die thermische Zustandsgleichung eines van der Waals Gases lautet

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT.$$

Bestimmen Sie die Inversionstemperatur T_i als Funktion von V und daraus den Inversionsdruck p_i als Funktion von T. Zeichnen Sie qualitativ im $p-T$ Diagramm das Gebiet, in welchem bei der Joule-Thomson Expansion eine Abkühlung eintritt.

Aufgabe 3: Legendre Transformation

Die Legendre Transformation für monotone zweimal differenzierbare Funktionen lautet:
Def. Sei $f:\mathbb{R}\to\mathbb{R}$ eine zweimal stetig differenzierbare Funktion mit $f''(x) > 0$. Die *Legendretransformierte* f^* von f ist die Funktion definiert durch

$$f^*(p) = \big[px - f(x)\big]_{f'(x)=p}.$$

a) Zeigen Sie, dass $f^{**}(x) = f(x)$ gilt.

In der Thermodynamik gilt die Annahme, dass $f(x)$ zweimal stetig differenzierbar ist, generell nicht (siehe Phasenübergänge). Dafür brauchen wir die allgemeinere Definition (hier $\langle\cdot,\cdot\rangle$ ist das Innenprodukt in $\mathbb{R}^n$):
Def. Sei $f : D \subset \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$ eine Funktion. Die *Legendretransformierte* f^* von f ist für diese $p \in \mathbb{R}^n$ definiert, für welche

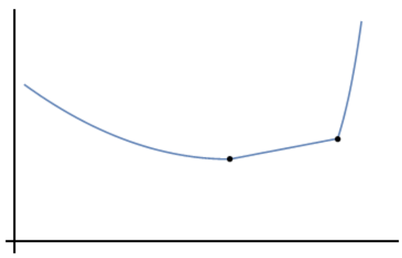
$$f^*(p) \coloneqq \sup_{x\in D}\big(\langle p, x\rangle - f(x)\big)$$

endlich ist.

b) Zeigen Sie, dass f^* konvex[1] ist.

c) Für eine konvexe Funktion $f(x,y)$, zeigen Sie dass $f^*(p,y) \coloneqq \sup_x[\langle p,x\rangle - f(x,y)]$ konkav in y ist.

d) [*Optional*] Können Sie für eine konvexe $f(x)$ unter Berücksichtigung der Identität $-f^*(p) = \inf_x\big(f(x) - \langle p,x\rangle\big)$ eine *geometrische* Darstellung von $f^*(p)$ finden? Sei $f(x)$ eine Funktion mit Graphik (mittlerer Teil ist eine Gerade):



Skizzieren Sie die Graphik von f^*.

Bei Fragen E-Mail an *tabler.alexander@physik.uni-muenchen.de*

[1] Erinnerung:
Def. Sei $f : D \to \mathbb{R}$ stetig, wo $D \subset \mathbb{R}^n$ konvex und abgeschlossen. Dann f ist *konvex*, falls

$$f(\lambda x + (1-\lambda)y) \le \lambda f(x) + (1-\lambda)f(y), \quad x,y\in D,\ \lambda\in[0,1].$$