Zentralübung

Thermodynamik und Statistische Physik (T4)

Lösungsskizze Blatt 3

WiSe 2019/20

Aufgabe 1: Zustandsgleichungen

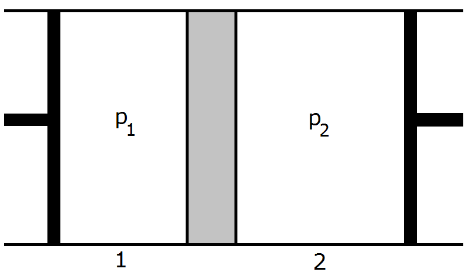
Gegeben sei ein System mit bekannten Zustandsgleichungen p und U.

a) Wir schreiben $X(T,V) = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial X}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$ für $X = U, p, S$. Das Ergebnis folgt aus 1HS + Koeffizientenvergleich.

b) Aus der zweiten Gl. von 1a) folgt $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_T - p$. Die freie Energie $F(T,V) = U - TS$ ergibt $\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V \implies \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}\right) = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\right) \implies \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$. Kombination der beiden Resultaten liefert das Ergebnis.

c) Wir berechnen die rechte Seite der Gl. aus 1b): Ideale Gas: $p = \frac{NkT}{V} \implies \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$, also $U = U(T)$.
Photonengas: $\frac{p}{T} = \frac{\sigma T^3}{3} \implies \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T^2\sigma T^2$, also $U(T,V) = \sigma T^4 V$.
Van-der Waals Gas: $p = \frac{NkT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ und so $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\frac{Nk}{V-b} - \frac{NkT}{V-b} + \frac{a}{V^2} = \frac{a}{V^2}$, also $U(T,V) \sim -\frac{a}{V}$.

Aufgabe 2: Joule-Thomson Effekt



a) oBdA: $p_1 > p_2$. Eine Menge von Gas hat Volumen V_1 bei $p = p_1$, und nach der Durschströmung Volumen V_2 bei $p = p_2$. Die durch die Kolben getriebene Arbeit: $W = p_1V_1 - p_2V_2$. Da die ZÄ adiabatisch ist, gilt $U_2 - U_1 = W \implies U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2$ also $H_1 = H_2$.

b) Wir haben $\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V$, also für $G(T,p)$ müssen wir noch in $p \leftrightarrow V$ Legendre transformieren: $G = F - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T V = F + pV \implies \mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T$. Die Maxwell-Relation folgt aus Symmetrie der Ableitungen: $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right) = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right) \implies \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$.

c) Die Kurve wird offentsichtlich durch die Gl. $\mu_{\mathrm{JT}} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0$ definiert. Nehmen wir (p,T,H) als drei paarweise unabhängige Variablen, dann folgt aus Blatt 1: $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T = -1 \implies \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\left(\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T / \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\right)$. Unter Berücksichtigung von $\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$ und $S = S(T,p)$ ist dann die Kurve: $-\left(\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T / \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\right) = 0 \implies -\frac{T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} = 0$. Zusammen mit 2b) gilt für die Kurve: $T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V = 0$

d) Wir haben $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ und somit $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V / \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right) = -\frac{\frac{R}{V-b}}{-\frac{RT}{(V-b)^2}+\frac{2a}{V^3}}$. Die Kurvengleichung ist dann $\frac{RT}{V-b} = \frac{RTV}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2} \implies RT(V-b) = RTV - \frac{2a(V-b)^2}{V^2} \implies T_i = \frac{2a}{Rb}(1-\frac{b}{V_i})^2$. Für den Inversionsdruck lösen wir nach V: $V_i = \frac{b}{1-\sqrt{\frac{RbT_i}{2a}}} \implies V_i - b = \frac{b\sqrt{\frac{RbT_i}{2a}}}{1-\sqrt{\frac{RbT_i}{2a}}}$ und ersetzen in VdW ZGl: $p_i = \frac{RT_i(1-\sqrt{\frac{RbT_i}{2a}})}{b\sqrt{\frac{RbT_i}{2a}}} - \frac{a}{b^2}(1-\sqrt{\frac{RbT_i}{2a}})^2$ oder $\tilde{p}_i = \tilde{T}_i\frac{1-\sqrt{\tilde{T}_i/2}}{\sqrt{\tilde{T}_i/2}} - (1-\sqrt{\tilde{T}_i/2})^2 = -\frac{3}{2}\tilde{T}_i + 2\sqrt{2\tilde{T}_i} - 1$ wo $\tilde{p}_i = p_i b^2/a$ und $\tilde{T}_i = bRT_i/a$.

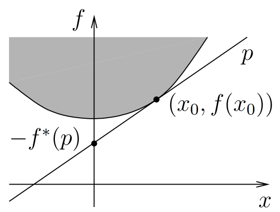
Aufgabe 3: Legendre Transformation

a) Wir berechnen die Ableitung von f^*: $f^*(p) = px(p) - f(x(p)) \implies (f^*)'(p) = x(p) + px'(p) - f'(x(p))x'(p) = x(p) + \big(p - f'(x(p))\big)x'(p) = x(p)$ wo im letzten Schritt die Gleichung $f'(x) = p \Leftrightarrow x(p) = (f')^{(-1)}(p)$ benutzt wurde. Eine weitere LT ist dann $f^{**}(y) = [yp - f^*(p)]_{(f^*)'(p)=y} = y \cdot p(y) - f^*\big(p(y)\big) = y \cdot p(y) - \big[p(y) \cdot x\big(p(y)\big) - f\big(x(p(y))\big)\big]$. Hier $p(y)$ ist durch Invertierung der Gl. $(f^*)'(p) = y$ definiert, und im letzten Schritt haben wir die Definition von f^* benutzt. Dann ist $f^{**}(y) = p(y)\big[y - x\big(p(y)\big)\big] + f\big(x\big(p(y)\big)\big) = f(y)$, da durch unsere ersten Rechnung gilt, dass $p(y)$ und $x(p)$ inverse Funktionen sind.

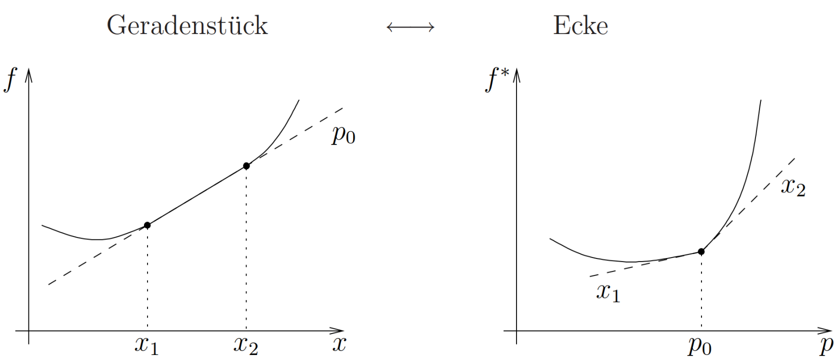
b) Laut Definition gilt, dass $f^*(p) \geq \langle x, p\rangle - f(x)$ für alle x. Dann haben wir für $\lambda \in [0,1]$, dass $\lambda f^*(p_1) + (1-\lambda)f^*(p_2) \geq \lambda\langle x, p_1\rangle - \lambda f(x) + (1-\lambda)\langle x, p_2\rangle - (1-\lambda)f(x) = \langle x\lambda p_1 + (1-\lambda)p_2\rangle - f(x)$ für alle x. Übergang zum Supremum liefert $\lambda f^*(p_1) + (1-\lambda)f^*(p_2) \geq f^*\big(\lambda p_1 + (1-\lambda)p_2\big)$.

c) Nehmen wir $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$, dann haben wir, dass $\sum_{i=1}^2 \alpha_i[\langle p, x_i\rangle - f(x_i, y_i)] = \langle p, \sum_{i=1}^2 \alpha_i x_i\rangle - \sum_{i=1}^2[\alpha_i f(x_i, y_i)] \leq \langle p, \sum_{i=1}^2 \alpha_i x_i\rangle - f(\sum_{i=1}^2 \alpha_i x_i, \sum_{i=1}^2 \alpha_i y_i)] \leq f^*(p, \sum_{i=1}^2 \alpha_i y_i)$ wo die erste Ungleichung von Konvexität von f folgt, und die zweite Ungleichung wieder aus der Definition folgt. Übergang zum Supremum über x_1, x_2 ergibt dann $\sum_{i=1}^2 \alpha_i f^*(p, y_i) \leq f^*(p, \sum_{i=1}^2 \alpha_i y_i)$.

d) Geometrische Darstellung:



Wie Ecken und Geradenstücke transformieren:



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