INSTITUT FÜR THEORETISCHE PHYSIK

Technische Universität Braunschweig

Prof. Dr. U. Motschmann
Dr. M. Feyerabend

7. Übungsblatt Abgabe: 7. Dezember bis 9:45 Uhr im Kasten vor 3.317

Fragen zu den Aufgaben: Moritz Feyerabend, Raum 3.317, Tel.: 391-5187, m.feyerabend@tu-bs.de

18. **Berechnung von C_p aus dem Potential $U(\sigma, V, N)$** **(8 Punkte)**

Die im Skript angegebene Formel für C_p (1) soll nun ausgehend von der Definition $C_p := k_B \left(\frac{\delta Q}{d\tau}\right)_p$ hergeleitet werden. Dafür können wir in der gesamten Aufgabe annehmen, dass $N = const$ gilt, d.h. $U = U(\sigma, V)$.

(a) Leiten Sie zunächst die Beziehung

$$C_p - C_V = k_B \tau \left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_V$$

her. Gehen Sie dabei von der Entropie $\sigma(\tau, p(\tau, V))$ aus und drücken Sie die Wärmekapazitäten als Ableitungen der Entropie aus.

(b) Leiten Sie die Beziehung

$$C_p - C_V = \frac{\tau V \alpha^2}{k_B K_\tau} \quad ,$$

ab, wobei $K_\tau = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\tau$ die *isotherme Kompressibilität* und $\alpha = \frac{k_B}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_p$ der *thermische Ausdehnungskoeffizient* ist. Erinnern Sie sich dazu auch an die Übungsaufgabe 'Kettenregel und partielle Ableitungen'. Anhand dieser Beziehung kann man nun leicht ablesen, dass immer $C_p > C_V$ gilt.

(c) Nun soll C_p nur aus Ableitungen von $U(\sigma, V)$ bestimmt werden. Dazu geht man von der Gleichung aus Teil (a) aus. Der entsprechende Ausdruck für C_V ist bereits in der Vorlesung vorgekommen. Die übrigen Terme müssen jetzt analog ersetzt werden. Für $(\partial p/\partial \tau)_V$ erhält man einen entsprechenden Ausdruck z.B. indem man p und τ als Funktionen von σ und V auffasst, die Differentiale bildet, und $dV = 0$ setzt (wegen $V =$ const.). $(\partial V/\partial \tau)_p$ ergibt sich aus den gleichen Differentialen durch Elimination von $d\sigma$. Zusammen kommt man zu dem Ergebnis:

$$C_p = k_B \frac{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_\sigma \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_V}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_\sigma \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \sigma^2}\right)_V - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \sigma \partial V}\right)^2} \tag{1}$$

Führen Sie diese Rechnung aus.

19. **Thermische und kalorische Zustandsgleichungen** **(5 Punkte)**

Gegeben sei die Freie Energie eines Gases:

$$F(T, N, V) = -\frac{c_3 N^2}{T\,(V + c_1 N)} - N k_B T \,\ln\left(\frac{V - c_2 N}{N}\right) + c_4 N T - c_4 N T \ln T - c_5 N T \quad ,$$

wobei $c_1, c_2, c_3, c_4, c_5 \in \mathbb{R}$ Konstanten sind.

(a) Berechnen Sie die thermische Zustandsgleichung, die kalorische Zustandsgleichung und das chemische Potential μ.

(b) Verifizieren Sie für das Gas die *Gibbs-Duhem-Gleichung* $G = \mu N$.

Bitte wenden ⟶

20. **Infinitesimaler Carnot-Prozess** **(7 Punkte)**

Unter den *äußeren Parametern* oder *Kontrollparametern* eines thermodynamischen Systems versteht man jene Größen, die der Experimentator nach seinem freien Willen von außen am System einstellen kann. Die übrigen Parameter stellen sich dann spontan durch Streben ins Gleichgewicht ein. So ist z.B. für ein Gas V der einzige Kontrollparameter. Ein *Wärmespeicher* ist ein System ohne Kontrollparameter. Ein solches System ist vollständig durch seine innere Energie als Funktion der Temperatur bestimmt, d.h. $U = U(T)$.

(a) Geben Sie die Gleichungen zur Berechnung der Entropie eines Wärmespeichers einmal als Integral über U und zum anderen als Integral über T an. Passen Sie dazu die Gibbs-Fundamentalgleichung an die Situation des Wärmespeichers an.

(b) Betrachten Sie zwei Wärmespeicher mit $U^{(i)} = C_i T_i$ $(i = 1, 2)$ bei verschiedener Ausgangstemperaturen T_{a1} und T_{a2}. Die C_i stellen dabei die Wärmekapazitäten der Wärmespeicher dar und sind positiv. Sie sollen diesem Gesamtsystem mechanische Arbeit entziehen, und zwar indem Sie die beiden Wärmespeicher über ein Hilfssystem verbinden, an dem ein Carnot-Prozess mit sehr kleinen Wärmemengen pro Zyklus abläuft.

Beim Carnot-Prozess gibt es eine Phase der isothermen Expansion (Kompression). Dabei fliesst Wärmeenergie vom heissen Reservoir in das System (vom System in das kalte Reservoir). Dies gilt auch weiterhin beim infinitesimalen Carnot-Prozess. Die Expansion (Kompression) verläuft isotherm, obwohl der heisse (kalte) Wärmespeicher leicht abgekühlt (aufgeheizt) wird, allerdings eben nur infinitesimal. Für einen Zyklus spielen die Wärmespeicher also die Rolle der Wärmebäder. Allerdings ist die Situation modifiziert, denn die Wärmespeicher sind endlich und ändern ihre Temperatur bei Wärmeaufnahme bzw. Wämeabgabe, was für Wärmebäder nicht erfolgen würde. Stellen Sie die Bilanzen für Wärme, Arbeit und Entropie pro Carnot-Zyklus auf.

(c) Durch die Wärmeabgabe verändern sich die Temperaturen der Wärmespeicher. Berechnen Sie die Endtemperatur T_e des Gesamtsystems und die insgesamt beim Angleichungsprozess gewonnene Arbeit, wenn die Ausgangstemperaturen der beiden Wärmespeicher T_{a1} und T_{a2} betragen haben.

(d) Wenden Sie das Ergebnis auf die folgende Situation an: An einem warmen Frühlingstag ($T_{a1} = 20°C$) haben Sie einen Liter kühleres Wasser der Temperatur $T_{a2} = 15°C$ als Treibstoff für eine Wärmekraftmaschine Ihrer Wahl zur Verfügung. Um wieviel können Sie das Wasser im Schwerefeld der Erde damit anheben?

Hinweis: Für die Erdatmosphäre ist eine unendliche Wärmekapazität anzunehmen. Die vom Frühlingstag gelieferte Wärme lässt sich durch einen Grenzübergang $C_1 \to \infty$ ermitteln. Alternativ kann man sich diese Wärme auch mithilfe des Wirkungsgrades überlegen.

Bemerkung: Der in dieser Aufgabe behandelte Prozess wurde tatsächlich in der von Thomas Newcomen 1712 entwickelten *atmosphärischen Dampfmaschine* ausgenutzt. Der Wirkungsgrad lag allerdings nur bei etwa 0.5%.