Übungsblatt Nr.5

Diskussionsthemen / Kontrollfragen:

– Was ist die differentielle Form der Gibbs-Fundamentalgleichung (in Energiedarstellung)? Und die integrale Form der Fundamentalgleichung? Wie kann man die Letztere herleiten?
– Was ist die Gibbs–Duhem-Gleichung? Was ist ihre physikalische Bedeutung?
– Wie sind Enthalpie, freie Energie, freie Enthalpie usw. definiert?

11. Innere Energie eines idealen ultra-relativistischen Gases

In Aufgabe **10.** haben sie das ideale ultra-relativistische Gas mit innerer Energie und Druck

$$U = \mathcal{V}\,\varepsilon(T) \qquad , \qquad \mathcal{P} = \frac{1}{3}\varepsilon(T) \tag{1}$$

mit der inneren Energiedichte $\varepsilon(T)$ kennengelernt.

i. Bestimmen Sie die Abhängigkeit der Energiedichte von der Temperatur mithilfe einer (unbestimmten) multiplikativen Konstante.
Hinweis: In der Vorlesung wurde die Beziehung $\left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}}\right)_{T,N} = T\left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}\right)_{\mathcal{V},N} - \mathcal{P}$ hergeleitet.[1]

ii. a) Zeigen Sie die Maxwell-Relation

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{V}}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}\right)_{\mathcal{V},N} \tag{2}$$

sowie eine Beziehung zwischen $(\partial S/\partial T)_{\mathcal{V}}$ und $(\partial U/\partial T)_{\mathcal{V}}$.

b) Berechnen Sie die Entropie S — die Ergebnisse aus **a)** können hilfreich sein — und die thermodynamischen Potentiale $U(S,\mathcal{V})$, $F(T,\mathcal{V})$, $G(T,\mathcal{P})$, $H(S,\mathcal{P})$.

12. Ableitungen von $C_{\mathcal{V}}$ und $C_{\mathcal{P}}$

i. Zeigen Sie, dass die Wärmekapazitäten $C_{\mathcal{V}}$ und $C_{\mathcal{P}}$ eines Systems mit fester Teilchenzahl wie folgt geschrieben werden können:

$$C_{\mathcal{V}} \equiv \left(\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}\right)_{\mathcal{V}} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathcal{V}} \quad , \quad C_{\mathcal{P}} \equiv \left(\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}\right)_{\mathcal{P}} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathcal{P}}. \tag{3}$$

ii. Zeigen Sie, dass für die Ableitungen gilt

$$\left(\frac{\partial C_{\mathcal{V}}}{\partial \mathcal{V}}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 \mathcal{P}}{\partial T^2}\right)_{\mathcal{V}} \quad , \quad \left(\frac{\partial C_{\mathcal{P}}}{\partial \mathcal{P}}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 \mathcal{V}}{\partial T^2}\right)_{\mathcal{P}}. \tag{4}$$

Wie lauten diese Identitäten für ein klassisches ideales Gas?

13. Jacobi-Determinante

In der Thermodynamik kann man verschiedene Sätze von (Zustands)Variablen benutzen. Dementsprechend kommen oft Variablenänderungen vor, und mit ihnen die Ihnen schon aus früheren Vorlesungen bekannte Jacobi-Determinante.

Entsprechend der Änderung $(x,y) \to \big(u(x,y), v(x,y)\big)$ führt man die Jacobi-Determinante (mit einer Ihnen vielleicht noch unbekannten Notation)

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} \equiv \det\begin{pmatrix} \partial u/\partial x & \partial u/\partial y \\ \partial v/\partial x & \partial v/\partial y \end{pmatrix} = \frac{\partial u}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial u}{\partial y}\frac{\partial v}{\partial x} \tag{5}$$

ein.

[1] Diese Beziehung brauchen Sie nicht auswendig zu kennen.

Zeigen Sie, dass folgende Eigenschaften gelten:

i. $\dfrac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = -\dfrac{\partial(v,u)}{\partial(x,y)}$.

ii. $\dfrac{\partial(u,y)}{\partial(x,y)} = \left(\dfrac{\partial u}{\partial x}\right)_y$.

iii. $\dfrac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \dfrac{\partial(u,v)}{\partial(s,t)}\dfrac{\partial(s,t)}{\partial(x,y)}$.

iv. Leiten Sie schließlich anhand von diesen drei Identitäten die Ihnen schon bekannte Relation

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

her.