Physikalisches Institut
Universität Bonn
Theoretische Physik

Übungsblatt 7
23. November 2012
WS 12/13

Übungen zu Theoretische Physik IV

Priv.-Doz. Dr. Stefan Förste

http://www.th.physik.uni-bonn.de/people/forste/exercises/ws1213/tp4

–Anwesenheitsübungen–

A 7.1 Positiv Homogene Funktionen

Es sei

$$\Phi : \begin{array}{c} \mathbb{R}^n \to \mathbb{R} \\ (x_1, \ldots, x_n) \mapsto \Phi(x_1, \ldots, x_n) \end{array}$$

eine positiv homogene Funktion vom Grad k, das heißt

$$\Phi(\lambda x_1, \ldots, \lambda x_n) = \lambda^k \Phi(x_1, \ldots, x_n)\,, \qquad \forall \lambda \in \mathbb{R}_+\,.$$

(a) Zeige den *Eulerschen Satz über positiv homogene Funktionen*, das heißt, dass die obige Definition äquivalent ist zur Aussage

$$k\Phi(x_1, \ldots, x_n) = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} x_i\,.$$

Tipp: Definiere $g(\lambda) = \Phi(\lambda x_1, \ldots, \lambda x_n) - \lambda^k \Phi(x_1, \ldots, x_n)$ und zeige, dass $g(\lambda)$ die Differentialgleichung $\lambda g'(\lambda) = k g(\lambda)$ mit der Randbedingung $g(1) = 0$ erfüllt.

(b) Zeige, dass die partiellen Ableitungen $\frac{\partial \Phi}{\partial x_i}$ homogene Funktionen vom Grad $k-1$ sind.

In der Thermodynamik nennt man ein System *homogen* wenn es in allen Raumbereichen die gleichen spezifischen Eigenschaften hat. Für solche Systeme sind die Zustandsfunktionen E, S, F, H, G und Φ positiv homogene Funktionen vom Grad 1 - man nennt sie *extensiv*. Der Eulerschen Satz über positiv homogene Funktionen liefert dann für die Entropie gerade die Gibbs-Duhem Relation

$$E = TS - PV + \mu N\,.$$

Aus Teilaufgabe (b) folgt dann direkt, dass die thermodynamischen Ableitungen p, T, μ homogene Funktionen vom Grad 0 sind - man nennt sie *intensiv*.

A 7.2 Freie Enthalpie

In Aufgabe H 6.1 haben wir die freie Enthalpie als Zustandsfunktion des Isotherm-Isobaren Ensembles gefunden. Sie ist vor allem im Rahmen der Chemie von großer Bedeutung, da für chemische Reaktionen, die bei konstantem Druck ablaufen praktisch dauernd thermisches Gleichgewicht besteht - z.B. in Batterien oder Brennstoffzellen. Reaktionen bei denen die freie Enthalpie abnimmt heißen *exergonisch*, Reaktionen bei denen sie zunimmt heißen *endergonisch*. Wir wollen nun zuerst die freie Enthalpie des idealen Gases auf zwei verschiedenen Wegen berechnen. Gegeben sei dazu der Ausdruck

$$S(U,V,N) = Nk\left(s_0(N_0,V_0,U_0) + \log\left\{\left(\frac{N_0}{N}\right)^{\frac{5}{2}}\left(\frac{U}{U_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{V}{V_0}\right)\right\}\right)$$

für die Entropie des idealen Gases[1], wobei s_0 eine Konstante ist und wir hier U für die innere Energie benutzen.

(a) Zeige, dass für die Entropie

$$S(T,p,N) = Nk\left(s_0(T_0,p_0) + \log\left\{\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{5}{2}}\left(\frac{p_0}{p}\right)\right\}\right)$$

gilt, wobei $T_0 = \frac{2}{3}\frac{U_0}{N_0 k}$ und $p_0 = \frac{2U_0}{3V_0}$.

(b) Berechne das chemische Potential μ des idealen Gases in Abhängigkeit von P und T und benutze dein Ergebnis um die freie Enthalpie $G(T,p,N)$ zu bestimmen.

(c) Benutze die Tatsache, dass G eine Legendre-Transformation der freien Energie ist, um einen Ausdruck für $G(T,p,N)$ zu bestimmen und vergleiche das Ergebnis mit (a).

(d) Zeige allgemein, dass die freie Enthalpie und ihre Ableitung nach der Temperatur über die *Gibbs-Helmholtz-Gleichung*

$$H = -T^2\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p$$

mit der Enthalpie des Systems in Verbindung gebracht werden können.

–Hausübungen–

H 7.1 Entropie des idealen Gases *(3+4+3=10) Punkte*

In der statistischen Physik berechnet man die Entropie eines Systems als Funktion der intensiven Variablen in einem mikroskopischen Modell und kann dann mithilfe der Fundamentalbeziehung die Zustandsgleichungen angeben. Hier wollen wir den umgekehrten Weg betrachten. Betrachte dazu die beiden Zustandsgleichungen eines idealen Gases,

$$U = \frac{f}{2}NkT \qquad \text{und} \qquad pV = NkT\,,$$

die empirisch gebeben seien. Dabei bezeichnen wir die innere Energie mit U und die Anzahl der Freiheitsgrade des Gases mit f (z.B. haben wir in Aufgabe A 6.1 für zweiatomige Gase $f = 5$ berechnet).

[1] Vergleiche diesen Ausdruck auch mit der Entropieformel die wir als Ergebnis von H 7.1 erhalten. Hier ist $f = 3$.

(a) Benutze die differentielle Form der Fundamentalbeziehung

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}U + \frac{p}{T}\mathrm{d}V - \frac{\mu}{T}\mathrm{d}N\,,$$

um zu zeigen, dass für das ideale Gas bei einer adiabatischen Zustandsänderung, d.h. $\mathrm{d}S = 0$, mit konstanter Teilchenzahl N

$$pV^{(f+2)/f} = \text{const.} \qquad \text{und} \qquad VT^{f/2} = \text{const.}$$

gilt.

(b) Folgere die Gleichung

$$\mathrm{d}s = \frac{1}{T}\mathrm{d}u + \frac{p}{T}\mathrm{d}v\,,$$

mit $s = S/N$, $u = U/N$, $v = V/N$ aus der differentiellen Form der Fundamentalbeziehung.

(c) Integriere die in (b) gezeigte Gleichung um zu zeigen dass die Entropie des idealen Gases durch

$$S(U,V,N) = S_0\frac{N}{N_0} + Nk\left[\frac{f}{2}\log\frac{U}{U_0} + \log\frac{V}{V_0} - \frac{f+2}{2}\log\frac{N}{N_0}\right]$$

gebeben ist, wobei S_0, U_0, V_0 und N_0 Integrationskonstanten sind.

H 7.2 Temperaturabnahme im Gravitationsfeld *(3+2+2+3=10) Punkte*

Betrachte die Erdatmosphäre als ideales Gas mit molarer Masse $\mu = mN_\mathrm{A}$, wobei m die Molekülmasse und N_A die Avogadrosche Zahl ist, das sich im homogenen Schwerefeld der Erde mit Schwerebeschleunigung g befindet.

(a) Zeige, unter Benutzung der thermischen Zustandsgleichung, dass für die Änderung des Drucks p mit der Höhe z über dem Meeresspiegel

$$\frac{\mathrm{d}p}{p} = -\frac{\mu g}{RT}\mathrm{d}z$$

gilt, wobei $R = N_\mathrm{A}k$ die *universelle Gaskonstante* ist.
Tipp: Welche Kräfte wirken auf ein Volumenelement mit Querschnittsfläche A und Höhe $\mathrm{d}z$*?*

(b) Zeige, unter der Annahme dass die Druckabnahme in (a) aus einer adiabatischen Expansion folgt, dass die folgende Relation zwischen Druck und Temperatur gilt

$$\frac{\mathrm{d}p}{p} = \frac{f+2}{2}\frac{\mathrm{d}T}{T}\,,$$

wobei f die Anzahl der Freiheitsgrade des Gases ist.
Tipp: Benutze dein Ergebnis für die adiabatische Expansion eines idealen Gases aus H 7.1 (a).

(c) Berechne $\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}$, unter der Annahme dass die Atmosphäre hauptsächlich aus Stickstoffgas besteht, das heißt $f = 5$, in Grad pro Kilometer.

(d) Bestimme den Druck P in der Höhe z für den Fall, dass in Meereshöhe Druck und Temperatur die Werte P_0 bzw. T_0 haben und die Atmosphäre als adiabatisch angenommen wird.