

**Übung 1. Drei Eigenschaften der Entropie**

In der Vorlesung wurde gezeigt, dass aus dem 2. Hauptsatz der Form  $S(z_1 + z_2) \geq S(z_1) + S(z_2)$  mit der Homogenität der Entropie ihre Konkavität folgt. Das ist ein Teil vom folgenden

**Satz.** Sei  $K \subset \mathbb{R}^n$  ein Kegel ( $x_1, x_2 \in K \Rightarrow x_1 + x_2 \in K$ ;  $x \in K \Rightarrow \lambda x \in K$ , ( $\lambda \geq 0$ )) und  $f: K \rightarrow \mathbb{R}$  mit  $f \geq 0$ . Dann haben zwei beliebige unter den Aussagen

$$\begin{aligned} \text{H: Homogenität:} & \quad f(\lambda x) = \lambda f(x), \quad (\lambda \geq 0) \\ \text{S: Superadditivität:} & \quad f(x_1 + x_2) \geq f(x_1) + f(x_2) \\ \text{K: Konkavität:} & \quad f(\alpha x_1 + (1 - \alpha)x_2) \geq \alpha f(x_1) + (1 - \alpha)f(x_2), \quad (\alpha \in [0, 1]) \end{aligned}$$

die Dritte zur Folge.

Beweise die restlichen Teile des Satzes.

**Lösung.** i) S & H  $\Rightarrow$  K (vgl. Vorlesung): Für  $0 \leq \alpha \leq 1$  ist

$$f(\alpha x_1 + (1 - \alpha)x_2) \geq f(\alpha x_1) + f((1 - \alpha)x_2) = \alpha f(x_1) + (1 - \alpha)f(x_2).$$

ii) H & K  $\Rightarrow$  S:

$$f(x_1 + x_2) = 2f\left(\frac{1}{2}x_1 + \frac{1}{2}x_2\right) \geq 2\left(\frac{1}{2}f(x_1) + \frac{1}{2}f(x_2)\right) = f(x_1) + f(x_2).$$

iii) K & S  $\Rightarrow$  H: Durch Anwendung von S mit  $x_1 = (n - 1)x$ ,  $x_2 = x$ , und zwar rekursiv mit  $n = 1, 2, \dots$ , findet man

$$f(nx) \geq f((n - 1)x) + f(x) \geq nf(x);$$

insbesondere ist  $f(0) \geq 2f(0)$ , also  $f(0) = 0$  wegen  $f \geq 0$ . Andererseits folgt aus K mit  $x_1 = x$ ,  $x_2 = 0$  und  $0 \leq \alpha \leq 1$ , dass

$$f(\alpha x) \geq \alpha f(x) + (1 - \alpha)f(0) = \alpha f(x).$$

Zerlegt man ein allgemeines  $\lambda > 0$  gemäss  $\lambda = n + \alpha$  mit  $n, \alpha$  wie oben, so ist nach S

$$f(\lambda x) \geq f(nx) + f(\alpha x) \geq nf(x) + \alpha f(x) = \lambda f(x).$$

Ersetzt man darin  $x$  durch  $x/\lambda$  und dann  $\lambda$  durch  $\lambda^{-1}$ , so folgt  $\lambda f(x) \geq f(\lambda x)$ , zusammen also  $f(\lambda x) = \lambda f(x)$ .

**Übung 2. Wärmekapazitäten**

Für die Wärmekapazitäten  $C_p - C_V$  gilt allgemein der Ausdruck

$$C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T},$$

wobei  $C_p = \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_p = \left. \frac{\partial(U+pV)}{\partial T} \right|_p$ ,  $\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$  und  $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T$  (Vergleiche Gl. (2.20) im Skript).

(a) Zeige, dass

$$TdS = \left( \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p + p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right) dT - T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dp$$

(b) Nutze den Zusammenhang aus (a), um den obigen Ausdruck für die Differenz der Wärmekapazitäten herzuleiten und berechne  $C_p - C_V$  explizit für das ideale Gas.

*Mit Hilfe dieser Aufgabe soll der Umgang mit Differentialen weiter geübt werden. Beachte, dass die obigen Resultate für alle Systeme im GG gelten und nicht nur für das ideale Gas!*

### Lösung.

(a) Wir schreiben zuerst den 1. HS als

$$TdS = dU + pdV. \quad (\text{L.1})$$

Als nächstes wollen wir  $S$  als Funktion der Variablen  $T$  und  $p$  betrachten und schreiben  $dU$  und  $dV$  in diesen Variablen. D.h.,

$$TdS = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T dp + p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dT + p \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T dp, \quad (\text{L.2})$$

also

$$dS = \left( \left. \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p + \frac{p}{T} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right) dT + \left( \left. \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T + \frac{p}{T} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \right) dp. \quad (\text{L.3})$$

Da  $S$  eine Zustandsgrösse ist, müssen die zweiten Ableitungen von  $S$  nach  $p$  und  $T$  vertauschen, also gilt

$$\left. \frac{\partial}{\partial p} \left( \left. \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p + \frac{p}{T} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right) \right|_T = \left. \frac{\partial}{\partial T} \left( \left. \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T + \frac{p}{T} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \right) \right|_p. \quad (\text{L.4})$$

Führen wir die Ableitungen aus und verwenden, dass auch  $U$  und  $V$  Zustandsgrössen sind und folglich auch die zweiten Ableitungen von  $U$  und  $V$  vertauschen, erhalten wir

$$\left. \frac{1}{T} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = -\frac{1}{T^2} \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T - \frac{p}{T^2} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T, \quad (\text{L.5})$$

und damit

$$\left. \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T + \frac{p}{T} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = -\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p. \quad (\text{L.6})$$

Setzen wir dies in Gl. (L.3) ein, so erhalten wir

$$dS = \left( \left. \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p + \frac{p}{T} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right) dT - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dp. \quad (\text{L.7})$$

(b) Aus den Ausdrücken für  $C_V$  und  $C_p$  folgt direkt mit (a) und mit Hilfe der Maxwell-Relation für  $S$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = -p + T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V, \quad (\text{L.8})$$

dass

$$TdS = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left( \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right) dV = C_V dT + T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V dV = C_V dT + T \frac{\alpha}{\kappa_T} dV \quad (\text{L.9})$$

$$TdS = C_p dT - TV \alpha dp. \quad (\text{L.10})$$

Damit gilt

$$C_V dT + T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V dV = C_p dT - T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dp, \quad (\text{L.11})$$

und mit

$$dT = \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_p dV + \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_V dp \quad (\text{L.12})$$

finden wir

$$\left[ (C_p - C_V) \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_p - T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \right] dV + \left[ (C_p - C_V) \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_V - T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right] dp = 0. \quad (\text{L.13})$$

Diese Beziehung gilt für alle  $dp$  und  $dV$ , sodass jede der Koeffizienten einzeln verschwinden muss. Aus der Bedingung für  $dV$  erhalten wir:

$$C_p - C_V = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V / \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_p = -T \left( \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right)^2 \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T = TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T}. \quad (\text{L.14})$$

Für das ideale Gas gilt  $\alpha = 1/T$ ,  $\kappa_T = 1/p$  und  $pV = nRT$ , und somit folgt

$$C_p - C_V = nR. \quad (\text{L.15})$$

*Beachte, dass dieses Ergebnis ohne Kenntnis der mikroskopischen Theorie des idealen Gases hergeleitet wird. Die Berechnung von  $C_V$  oder  $C_p$  ist ohne letztere hingegen nicht möglich.*

### Übung 3. Carnot Prozess mit Wasser

Für den Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha = V^{-1}(\partial V/\partial T)_p$  von Wasser gilt

- Wenn  $T_w > 4^\circ C$ , dann  $\alpha > 0$
  - Wenn  $T_w = 4^\circ C$ , dann  $\alpha = 0$
  - Wenn  $T_w < 4^\circ C$ , dann  $\alpha < 0$
- (a) Wie muss das Volumen von Wasser isotherm bei  $6^\circ C$  bzw.  $2^\circ C$  geändert werden, damit Wärme zugeführt wird?
- (b) Warum kann man keinen Carnot Prozess mit Isothermen bei diesen beiden Temperaturen bauen, der im Widerspruch zum 2. Hauptsatz aus beiden Reservoirs Wärme entziehen und in Arbeit verwandeln würde? *Hinweis:* Betrachte den Prozess im  $T - V$  Diagramm und berechne die Steigung  $(\partial T/\partial V)_S$  einer Adiabaten.

#### Lösung.

1. Bei einer reversiblen isothermen Ausdehnung ist die zugeführte Wärme

$$\delta Q = T dS = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV .$$

Wegen  $dF = -SdT - pdV$  gilt die Maxwell-Relation  $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ , also

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \frac{(\partial V/\partial T)_p}{(\partial V/\partial p)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T} ,$$

wobei die isotherme Kompressibilität  $\kappa_T = -V^{-1}(\partial V/\partial p)_T$  positiv ist, s. die Stabilitätsbedingung (2.17). Also ist  $\delta Q > 0$

oberhalb  $4^\circ C$  : wenn  $dV > 0$  (Ausdehnung)  
unterhalb  $4^\circ C$  : wenn  $dV < 0$  (Kompression)

2. Die andere Stabilitätsbedingung, (2.16), lautet

$$c_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V > 0 .$$

Damit ist

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \frac{(\partial S/\partial V)_T}{(\partial S/\partial T)_V} = - \frac{T}{c_V \kappa_T} \alpha ,$$

und die Adiabaten liegen im  $T - V$  Diagramm wie in der Figur. Die Isotherme  $T=4^\circ C$  ist zugleich eine Adiabate. Da sich Adiabaten (Niveaulinien von  $S$ ) nicht schneiden, überquert keine  $T=4^\circ C$ . So ist kein Carnot Prozess mit Reservoirs auf beiden Seiten möglich.

