THEORETIKUM ZUR STATISTISCHEN MECHANIK WS 2011/2012

Aufgabenblatt 5 **24.11.2011**

Aufgabe 1: Gibbssches Paradoxon am Beispiel des idealen Gases (10 = 2 +2 + 2 + 2 + 2 Punkte)

Gegeben sei ein System von zwei idealen Gasen A und B, die durch eine bewegliche, wärmedurchlässige Wand voneinander getrennt sind und sich im thermischen und mechanischen Gleichgewicht befinden.

1. Berechnen Sie zunächst die Entropie für ein ideales Gas unterscheidbarer Teilchen als Funktion von E, V, N und T, V, N.
2. Berechnen Sie die Entropiedifferenz zum Ausgangszustand nach Entfernen der Wand für verschiedene Gase unterscheidbarer Teilchen.
3. Berechnen Sie die Entropiedifferenz zum Ausgangszustand nach Entfernen der Wand für gleiche Gase unterscheidbarer Teilchen.
4. Berechnen Sie die Entropiedifferenz zum Ausgangszustand nach Entfernen der Wand für verschiedene Gase ununterscheidbarer Teilchen.
5. Berechnen Sie die Entropiedifferenz zum Ausgangszustand nach Entfernen der Wand für gleiche Gase ununterscheidbarer Teilchen.

Vergleichen Sie die Ergebnisse.

Aufgabe 2: Variationen des 1. Hauptsatzes (10 = 3 + 3 + 4 Punkte)

Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik,

$$dE = T\,dS - p\,dV + \mu\,dN\ ,$$

besagt, daß die Energie eine Funktion der unabhängigen Variablen S, V und N ist, $E = E(S, V, N)$. Die zu S, V, N *konjugierten* Größen berechnen sich wie folgt:

$$T = \left.\frac{\partial E}{\partial S}\right|_{V,N}\ ,\quad p = -\left.\frac{\partial E}{\partial V}\right|_{S,N}\ ,\quad \mu = \left.\frac{\partial E}{\partial N}\right|_{S,V}\ .$$

1. Geben Sie den 1. Hauptsatz für die folgenden thermodynamischen Potentiale an:
   (a) freie Energie $F = E - TS$,
   (b) Enthalpie $H = E + pV$,
   (c) freie Enthalpie $G = E - TS + pV$,
   (d) großkanonisches Potential $\Omega = E - TS - \mu N$.

   Bestimmen Sie damit die unabhängigen Variablen, von denen F, H, G, Ω abhängen und geben sie die Berechnungsvorschrift für die zu den unabhängigen Variablen konjugierten Größen an.
2. Geben Sie jeweils ein konkretes Beispiel für ein System an, für das F, H, G oder Ω das am besten geeignete thermodynamische Potential ist und begründen Sie dies.
3. Im thermodynamischen Limes $N \to \infty$ oder $V \to \infty$ ist es zweckmäßig, zu *spezifischen* Größen, z.B. Energie pro Teilchen $\epsilon \equiv E/N$ etc., oder zu *Dichten*, z.B. Energiedichte $e \equiv E/V$ etc., überzugehen. Geben Sie den 1. Hauptsatz für die zu E, F, H, G korrespondierenden spezifischen Größen und die zu E, F, Ω korrespondierenden Dichten an. Von welchen unabhängigen thermodynamischen Variablen hängen die spezifischen Größen bzw. Dichten ab? Wie lautet die Berechnungsvorschrift für die dazu konjugierten Größen?

Aufgabe 3: Die Wärmekapazität (10 = 3 + 3 + 4 Punkte)

Je nachdem, welche Größen man unabhängig läßt, gibt es mehrere Alternativen, die Änderung der Wärme δQ in einem Gas (bei konstanter Teilchenzahl) zu beschreiben,

$$\delta Q = C_V dT + l_V dV = C_p dT + l_p dp,$$

wobei C_V, C_p die Wärmekapazität bei konstantem Volumen und konstantem Druck sind und l_V, l_p die sog. latenten Wärmen der Volumen- bzw. Druckänderung.

1. Leiten Sie mit Hilfe des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik (mit $dN = 0$) die folgenden sog. Maxwell-Relationen her:

$$\text{(a)}\ \left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_S = -\left.\frac{\partial p}{\partial S}\right|_V, \quad \text{(b)}\ \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T = \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V,$$
$$\text{(c)}\ \left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_S = \left.\frac{\partial V}{\partial S}\right|_p, \quad \text{(d)}\ \left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_T = -\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p.$$

   Nehmen Sie dabei an, daß die thermodynamischen Potentiale mindestens zweimal differenzierbar sind.

2. Die Änderung der Wärme kann mit Hilfe der Entropie beschrieben werden, $TdS = \delta Q$. Davon ausgehend (und mit Hilfe der Maxwell-Relationen) zeigen Sie, daß die obigen Koeffizienten folgendermaßen bestimmt werden können,

$$\text{(a)}\ C_V = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V, \quad \text{(b)}\ C_p = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_p,$$
$$\text{(c)}\ \ l_V = T\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V, \quad \text{(d)}\ l_p = -T\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p.$$

3. Berechnen Sie die Differenz der beiden Koeffizienten C_V und C_p eines Gases als Funktion des isobaren Ausdehnungskoeffizienten, $\alpha \equiv (\partial V/\partial T)|_p/V$, und der isothermen Kompressibilität, $\kappa \equiv -(\partial V/\partial p)|_T/V$. Was ergibt sich für ein klassisches ideales Gas?