

Statistische Physik I (SS 2020): Tutorium 2

4. Prozesse im idealen Gas

Mittels der Zustandsgleichungen eines idealen Gases,

$$pV = Nk_B T \quad \text{und} \quad E = \frac{3}{2} Nk_B T, \quad (1)$$

sollen Prozesse beschrieben werden, für die gilt: $pV^\gamma = \text{const}$.

- (a) Die Teilchenzahl sei konstant. Welche Prozesse werden mit $\gamma = 0$, $\gamma = 1$ und $\gamma = 5/3$ beschrieben?
 $\gamma = 1 \rightarrow pV = \text{konstant} \rightarrow T = \text{konstant} \rightarrow$ isotherm.
 $\gamma = 0 \rightarrow p = \text{konstant} \rightarrow$ isobar.
 $\gamma = 5/3 \rightarrow$ adiabatisch, $\kappa = C_p/C_V$ (Vorlesung).

- (b) Das System werde nun von einem Zustand (p_1, V_1) in einen Zustand (p_2, V_2) mit $V_2 < V_1$ gebracht. Berechnen Sie für $\gamma = 0$, $\gamma = 1$ und $\gamma = 5/3$ die Arbeit ΔW (Vorzeichen?), welche für diese Volumensänderung am System geleistet werden muss.

$\gamma = 0$: da $p = \text{const}$:

$$\Delta W = -p_1 \int_{V_1}^{V_2} dV = -p_1(V_2 - V_1) > 0 \quad (2)$$

$\gamma = 1$: da $T = \text{const}$ folgt

$$\Delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{Nk_B T}{V} dV = -Nk_B T \log(V_2/V_1) > 0 \quad (3)$$

$\gamma = 5/3$:

$$\Delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{\text{const}}{V^\gamma} dV = \frac{\text{const}}{\gamma - 1} \left[\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right] \quad (4)$$

benutze: $\text{const}/V_i^{\gamma-1} = V_i p_i$ dann

$$\Delta W = \frac{3}{2} [p_2 V_2 - p_1 V_1] \quad (5)$$

- (c) Berechnen Sie die Änderung der inneren Energie ΔE für diese 3 Prozesse.
Unabhängig vom Prozess folgt für ein ideales Gas

$$\Delta E = \frac{3}{2} Nk_B (T_2 - T_1) = \frac{3}{2} [p_2 V_2 - p_1 V_1]. \quad (6)$$

5. Stirling-Wärmepumpe

Betrachten Sie einen Kreisprozess (Stirling-Zyklus), bei dem ein ideales Gas ausgehend von einem Gleichgewichtszustand mit Temperatur T_1 und Volumen V_1 folgende Schritte durchläuft:

- I) isotherme Kompression (gekoppelt an Wärmebad mit Temperatur T_1)
- II) isochore Abkühlung (bei Volumen V_2) durch Kopplung an Wärmebad mit Temperatur $T_2 < T_1$
- III) isotherme Expansion (gekoppelt an Wärmebad mit Temperatur T_2)
- IV) isochore Erwärmung durch Kopplung an Wärmebad mit Temperatur T_1

Die Zahl der Atome N im Gas bleibt konstant.

- (a) Skizzieren Sie den Prozess im pV - und im TS -Diagramm und geben Sie (ohne Rechnung) das Vorzeichen der in jedem Schritt am System geleisteten Arbeit ΔW_i , ($i = \text{I,II,III,IV}$) und der in jedem Schritt vom System aufgenommenen Wärmemenge ΔQ_i an.

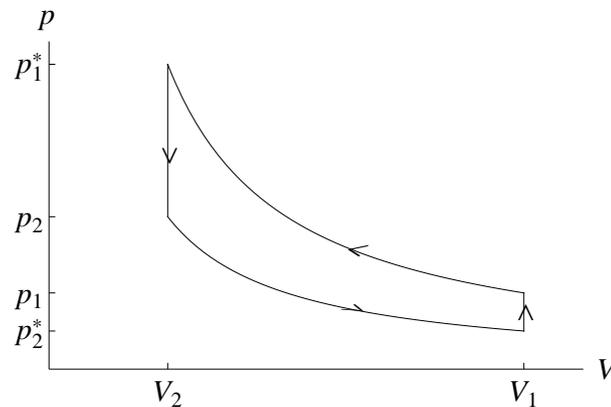
Die Zustandsgleichungen eines idealen Gases sind

$$pV = Nk_B T, \quad E = \frac{3}{2} Nk_B T$$

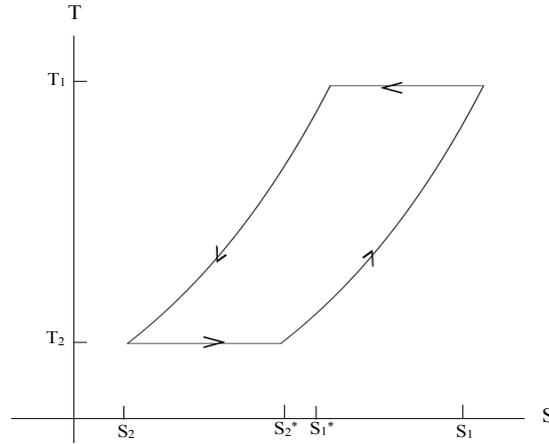
und seine Entropie ist

$$S \equiv S(E, V, N) = k_B N \left\{ \frac{5}{2} + \log \left[C \frac{V}{N} \left(\frac{E}{N} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right\}, \quad (7)$$

mit einer Konstanten $C = [m/(3\pi\hbar^2)]^{3/2}$.



$$p_1 = \frac{N}{V_1} k_B T_1, \quad p_1^* = \frac{N}{V_2} k_B T_1, \quad p_2 = \frac{N}{V_2} k_B T_2, \quad p_2^* = \frac{N}{V_1} k_B T_2.$$



$$S_1 = k_B N \left\{ \frac{5}{2} + \log \left[C \frac{V_1}{N} \left(\frac{3}{2} k_B T_1 \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right\}, \quad S_1^* = k_B N \left\{ \frac{5}{2} + \log \left[C \frac{V_2}{N} \left(\frac{3}{2} k_B T_1 \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right\},$$

$$S_2 = k_B N \left\{ \frac{5}{2} + \log \left[C \frac{V_2}{N} \left(\frac{3}{2} k_B T_2 \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right\}, \quad S_2^* = k_B N \left\{ \frac{5}{2} + \log \left[C \frac{V_1}{N} \left(\frac{3}{2} k_B T_2 \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right\}.$$

Achtung: Für die Lösung dieser Aufgabe sind die exakten Ausdrücke für p und S nicht notwendig. Die Skizze im pV -Diagramm kann man sich direkt aus der thermischen Zustandsgleichung, $p \sim T/V$, mit $T = \text{const.}$ und $V = \text{const.}$ überlegen. Auch das Vorzeichen der **am System geleistete Arbeit** ist schnell klar: Kompression $\rightarrow \Delta W > 0$, isochor: $\Delta W = 0$ und Expansion $\Delta W < 0$.

Im TS Diagramm sind Isothermen vertikale Linien. Bei der Kompression wird Arbeit am System geleistet und um die Temperatur konstant zu halten muss Wärme an die Umgebung abgegeben werden, D.h. in diesem Schritt ist $\Delta S < 0$ und die vom System **aufgenommene Wärme** ist $\Delta Q < 0$. Bei isochorer Abkühlung ist $\Delta W = 0$ und die Temperatur kann sich also nur durch Abgabe von Wärme erniedrigen. D.h. in diesem Schritt ist $\Delta T < 0$, $\Delta S < 0$ und $\Delta Q < 0$. Der genaue Verlauf von $T(S)$ kann aus diesen Überlegungen natürlich nicht erhalten werden, ist aber für eine Skizze nicht so wichtig.

- (b) Berechnen Sie explizit ΔW_i und ΔQ_i für jeden Prozessschritt als Funktionen von Temperatur und Volumen der jeweiligen Anfangs- und Endzustände. Benutzen Sie dazu die thermische und kalorische Zustandsgleichung.

$$\Delta W_{\text{I}} = N k_B T_1 \log(V_1/V_2) > 0, \quad \Delta Q_{\text{I}} = -\Delta W_{\text{I}} = -N k_B T_1 \log(V_1/V_2) < 0 \quad (\text{die Energie des Gases bleibt gleich bei } T = T_1 = \text{const});$$

$$\Delta W_{\text{II}} = 0 \quad (\text{bei } V = V_2 = \text{const ist keine Arbeit geleistet}), \quad \Delta Q_{\text{II}} = \Delta E_{\text{II}} = -\frac{3}{2} N k_B (T_1 - T_2) < 0;$$

$$\Delta W_{\text{III}} = -N k_B T_2 \log(V_1/V_2) < 0, \quad \Delta Q_{\text{III}} = -\Delta W_{\text{III}} > 0;$$

$$\Delta W_{\text{IV}} = 0, \quad \Delta Q_{\text{IV}} = \Delta E_{\text{IV}} = \frac{3}{2} N k_B (T_1 - T_2) > 0.$$

- (c) Leiten Sie einen Ausdruck für die insgesamt am System geleistete Arbeit W und für die *Heizeffektivität*

$$\eta^H = \frac{-Q_1}{W}, \quad (8)$$

her, wobei Q_1 die vom warmen Reservoir (T_1) ans System übertragene Wärme bezeichnet. Interpretieren Sie η^H . Vergleichen Sie η^H einer Stirling Wärmepumpe, die mit $V_1/V_2 = 10$ zwischen zwei Temperaturen $T_1 = 300$ K and $T_2 = 270$ K arbeitet, mit der direkten Umwandlung von

mechanischer oder elektrischer Arbeit in Wärme, $\eta^H = 1$.

Die insgesamt Arbeit pro Zyklus ist

$$W = \Delta W_I + \Delta W_{II} + \Delta W_{III} + \Delta W_{IV} = Nk_B(T_1 - T_2) \log(V_1/V_2) > 0$$

(Arbeit muss von außen geleistet werden).

Während seines thermischen Kontakts mit dem warmen Reservoir nimmt das System die Wärme

$$Q_1 = \Delta Q_I + \Delta Q_{IV} = -Nk_B T_1 \log(V_1/V_2) + \frac{3}{2} Nk_B (T_1 - T_2)$$

auf.

Häufiger Fehler in den abgegebenen Beispielen: ΔQ_{IV} (d.h., die Wärme, die ans System während der isochoren Erwärmung durch Kopplung an das Wärmebad mit der Temperatur T_1 übertragen wurde) wurde oft in der Rechnungen **vergessen** !!

Für $T_1 \gg (T_1 - T_2)$ ist $Q_1 < 0$ ist. Das bedeutet, dass Wärme vom System an das warme Reservoir abgegeben wird.

Die Heizeffektivität ist dann

$$\eta^H = \frac{Nk_B T_1 \log(V_1/V_2) - \frac{3}{2} Nk_B (T_1 - T_2)}{Nk_B (T_1 - T_2) \log(V_1/V_2)} \approx \frac{T_1}{(T_1 - T_2)} > 1.$$

Für das angegebene Beispiel ist $\eta^H = 9.35 \approx 10 > 1$.

6. Thermodynamische Potentiale: ideales Gas

Die Entropie eines idealen Gases ist durch

$$S \equiv S(E, V, N) = k_B N \left[\frac{5}{2} + \log \left(\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3N h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right], \quad (9)$$

gegeben (wird später in der Vorlesung hergeleitet).

- (a) Leiten Sie aus der Entropie den Ausdruck für die Energie $E = E(S, V, N)$ eines idealen Gases her. Zeigen Sie: $E(S, V, N)$ ist extensiv.

Durch elementares Auflösen von S nach E folgt:

$$E = N \left(\frac{N}{VC} \right)^{2/3} e^{\frac{2}{3}(S/(k_B N) - \frac{5}{2})}, \quad (10)$$

$C = [4\pi m / (3h^2)]^{3/2}$ und $E(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda E(S, V, N)$.

- (b) Leiten Sie entweder aus der Entropie oder der Energie einen Ausdruck für die Temperatur T ab und bestimmen Sie daraus die kalorische Zustandsgleichung $E(T, N)$.

Aus dem Ausdruck für die Energie folgt

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N} = \left(\frac{N}{VC} \right)^{2/3} \frac{\partial}{\partial S} e^{\frac{2}{3}(S/(k_B N) - \frac{5}{2})} = \frac{2}{3} \frac{E}{k_B N}. \quad (11)$$

Aus der Entropie folgt

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} = k_B N \frac{\partial}{\partial E} \log \left(C \frac{V}{N} \left(\frac{E}{N} \right)^{\frac{3}{2}} \right) = \frac{3}{2} k_B N \frac{\partial}{\partial E} \log(E) = \frac{3}{2} \frac{k_B N}{E}. \quad (12)$$

In beiden Fällen erhält man sofort $E = \frac{3}{2} k_B N T$.

- (c) Leiten Sie einen (kompakten) Ausdruck für die Gibbs-Energie $G = G(T, p, N)$ eines idealen Gases durch Legendre Transformationen aus der Energie her. Welche Information geht bei der kalorischen Zustandsgleichung $E(T, N)$ im Vergleich zur Legendre transformierten Gibbs-Energie verloren? *Hinweis:* Benutzen Sie die thermische Wellenlänge $\lambda_T = \sqrt{h^2/(2\pi mk_B T)}$ zur Vereinfachung der Ausdrücke.

Die Gibbs-Energie $G(T, p, N)$ ist die Legendre Transformierte der Energie: $G(T, p, N) = E - TS + pV$ (T ist konjugierte Variable zu S , p ist konjugierte Variable zu V). Einsetzen der kalorischen Zustandsgleichung ergibt

$$G(T, p, N) = \frac{3}{2}Nk_B T - TS(T, p, N) + pV(T, p, N) \quad (13)$$

und

$$\begin{aligned} S(T, p, N) &= S(E(T, N), p, N) = k_B N \left[\frac{5}{2} + \log \left(\left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{(k_B T)^{\frac{5}{2}}}{p} \right) \right] \\ &= k_B N \left[\frac{5}{2} + \log \left(\frac{k_B T}{\lambda_T^3 p} \right) \right] \end{aligned} \quad (14)$$

V als Funktion von T, p, N ist aus der thermischen Zustandsgleichung bestimmt.

$$p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N} = \frac{2E}{3V}.$$

Daraus folgt die thermische Zustandsgleichung $pV = Nk_B T$ oder $V(T, p, N) = Nk_B T/p$.
Insgesamt

$$G(T, p, N) = -Nk_B T \log \left(\left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{(k_B T)^{\frac{5}{2}}}{p} \right) = -Nk_B T \log \left(\frac{k_B T}{\lambda_T^3 p} \right). \quad (15)$$

In diesem Ausdruck für $G(T, p, N)$ ist die Abhängigkeit von allen drei Variablen explizit enthalten. Man kann dann S und V als partielle Ableitungen von G finden. Im Gegenteil, in der kalorischen Zustandsgleichung erscheint Energie als eine Funktion nur zweier Variablen. Deshalb kann man z.B. aus $E(T, N)$ nicht mehr die thermische Zustandsgleichung ableiten, $-p \neq \partial E/\partial V$, und man kann die kalorische Zustandsgleichung auch nicht als Ausgangspunkt für Legendre Transformationen benutzen.

- (d) Benützen Sie die Resultate aus (a)-(c) und zeigen Sie explizit, dass die Euler-Relation

$$E = TS - pV + \mu N$$

für ein ideales Gas erfüllt ist.

Verwenden Sie, z.B., $G(T, p, N) = \mu N$ und den Ausdruck von $S(T, p, N)$ von oben.

- (e) Quasistatische adiabatische Prozesse in einem idealen Gas mit konstanter Teilchenzahl werden durch $pV^{\kappa_1} = const.$ im pV -Diagramm und durch $pT^{\kappa_2} = const.$ im pT -Diagramm beschrieben. Leiten Sie die Werte der Isentropenexponenten κ_1 und κ_2 direkt aus Gleichung (9) ab.

Da diese Transformation reversibel ist, ist sie auch *isentrop* (cf. Bsp. 2d, 1.Tutorium):

$$\delta Q = TdS = 0 \rightarrow dS = 0.$$

Daher bleibt die Entropie des idealen Gas, gegeben in Gl. (9), erhalten.

Trafo im pV -Diagramm: Aus der kalorischen Seien und der thermischen Zustandsgleichung finden wir $E = 3/2pV$. Dadurch erhalten wir aus Gl. (9) einen Ausdruck für $S(p, V, N)$. Für konstante Teilchenzahl ist dieser Ausdruck genau dann konstant wenn gilt

$$S = \text{const.} \quad \Leftrightarrow \quad p^{\frac{3}{2}}V^{\frac{5}{2}} = \text{const.} \quad \Leftrightarrow \quad pV^{\frac{5}{3}} = \text{const.} \quad (16)$$

Trafo in pT -Diagramm: Die entsprechende Bedingung für adiabatische Prozess kann nun direkt aus $pV^{\frac{5}{3}} = \text{const.}$ abgeleitet werden, indem man $V \sim T/p$ substituiert. Man erhält

$$p^{-\frac{2}{3}}T^{\frac{5}{3}} = \text{const.} \quad \Leftrightarrow \quad pT^{-\frac{5}{2}} = \text{const.}$$

Kreuze für: 4(a)-(c), 5(a), 5(b)-(c), 6(a)-(b), 6(c)-(d), 6(e)