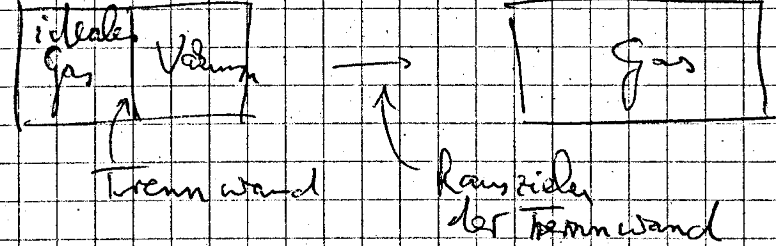
Probe Klausur

Aufgabe 1: (a) Ein Prozeß, der so langsam verläuft, daß er eine Folge von Gleichgewichtszuständen durchläuft

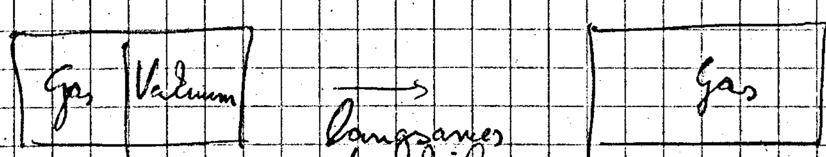
(b) $\frac{C_p}{C_V} > 1$, denn ~~p~~ bei konstanten p geht ein Teil der zugeführten Wärme in Volumenarbeit

(c) (i) ~~ja~~ nein
(ii) ja
(iii) ja
(iv) ja

Zu (i) Gegenbsp.:



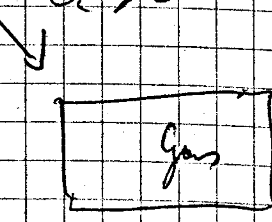
$V_2 = 2V_1$
$T_2 = T_1$



$T_{A} < T_1$

langsames Verschieben (Gas verrichtet Arbeit
⟹ man muß Wärme zuführen, um zur alten Temp. zurück zu kommen

$Q > 0$



$T_2 = T_1$

(d) $\mu_{H_2} + \mu_{Cl_2} - 2\mu_{HCl} = 0$

2

(e)

$$Z = n_1 e^{-\frac{E_1}{kT}} + n_2 e^{-\frac{E_2}{kT}}$$

2

3

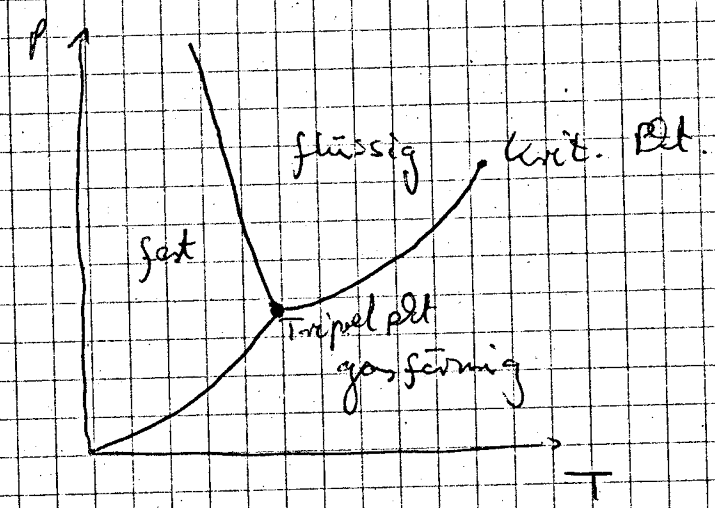
(f) keine

(g) S, p, N

$$\Delta H = T\Delta S + V\Delta p + \mu\Delta N$$

2

(h)



4

Tripelpkt: Koexistenzpkt aller drei Phasen

Kritischer Pkt: Endpkt. der Verdunstungskurve (oberhalb T_c kein Unterschied zw. Flüssigkeit und Dampf)

(i) G minimal

$$\rightarrow 0 = \Delta G = \frac{\partial G}{\partial N_{gas}}\Delta N_{gas} + \frac{\partial G}{\partial N_{fl}}\Delta N_{fl}$$

Verdunstung eines Teilchens

$$= \mu_{gas} - \mu_{fl}$$

(j) Verdünnte Gas bei nicht zu niedriger Temp. werden durch id. Gasges. beschr.

Beim Phasenübergang spielen intermolekulare Anziehungskräfte eine entscheidende Rolle, die die Moleküle in der Flüssigkeit binden. Das ideale Gas vernachlässigt intermolekulare WW → zur Beschreibung von Phasenübergängen ungeeignet

Aufgabe ~~1~~ 2:

(a) Adiabatenglchg. $pV^{\gamma} = \text{const}$

Außerdem $p = \frac{N}{V} kT$

$$\Rightarrow V = \frac{N}{p} kT$$

$$\Rightarrow p \left(\frac{T}{p}\right)^{\gamma} = \text{const}$$

$$\Rightarrow p^{\frac{1}{\gamma}-1} T = \text{const}$$

$$\Rightarrow p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T = \text{const}$$

D.h. $T_c\, p_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_d\, p_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$

$T_a\, p_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_b\, p_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$

$$\Rightarrow (T_a - T_d)\, p_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = (T_b - T_c)\, p_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

$$\Rightarrow \frac{T_a - T_d}{T_b - T_c} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

(b) $\eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q_{bc}}$

~~Arbeit ...~~

Wärmemengen: $\Delta Q_{bc} = C_p (T_c - T_b) > 0$

$\Delta Q_{da} = C_p (T_a - T_d) < 0$

Kreisprozess: $\Delta E = 0 \Rightarrow \Delta W = \Delta Q$

$= \Delta Q_{bc} + \Delta Q_{da}$

$$\Rightarrow \eta = \frac{\Delta Q_{bc} + \Delta Q_{da}}{\Delta Q_{bc}} = 1 + \frac{\Delta Q_{da}}{\Delta Q_{bc}}$$

$$\Rightarrow \eta = 1 + \frac{T_a - T_d}{T_c - T_b} = 1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

~~Ideales Gas~~:

Aufgabe 3:

$$G = -kTN \ln\left(\frac{aT^{5/2}}{p}\right)$$

(a) $$\Delta G = -S\,\Delta T + V\,\Delta p + \mu\,\Delta N$$

$$\Rightarrow S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N}$$

$$\Rightarrow S = +kN \ln\left(\frac{aT^{5/2}}{p}\right) + k\cancel{T}N \cdot \frac{5}{2}\frac{1}{\cancel{T}}$$

$$= \frac{5}{2} kN + kN \ln\left(\frac{aT^{5/2}}{p}\right)$$

(b) $$C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

quasistatisch

$$= T\,\frac{5}{2} kN \frac{1}{T} = \frac{5}{2} kN$$

(c) $$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} = \frac{\partial}{\partial p}\left[kT \ln p\right] = \frac{kT}{p}$$

(d) $$G = E - TS + pV$$

$$\Rightarrow E = G + TS - pV$$

$$= -kTN \ln\left(\frac{aT^{5/2}}{p}\right) + kNT \ln\left(\frac{aT^{5/2}}{p}\right) + \frac{5}{2} kTN - kT = \frac{3}{2} NkT$$

→ ideales Gas

Aufgabe ~~3~~4:

(a) V, T sind die unabhängigen Variablen $\to$ F relevant

$$dF = -S\,dT - p\,dV$$

$$\Rightarrow \quad -S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad \& \quad -p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

$$\underset{\text{Maxwell}}{\Longrightarrow} \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$\Rightarrow$ Beh.

(b) $$dE = T\,dS - p\,dV$$

1. HS für quasistatischen (bzw. reversiblen) Prozess

$$\underset{dE=0}{\Longrightarrow} \quad 0 = T\,(dS)_E - p\,(dV)_E$$

E = konst.

wollen (3.1) benutzen, wo V, T unabhängige Variablen sind, d.h. man fasse S als Fkt $S(V,T)$ auf

$$= T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V (dT)_E + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T (dV)_E\right] - p\,(dV)_E$$

$$\to \quad 0 = C_V\,(dT)_E + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V (dV)_E - p\,(dV)_E$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = C_V$$

$$\left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_V$$

reversible für Prozesse

$$\to \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = -\frac{1}{C_V}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]$$

(a) $$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \begin{cases} \dfrac{Nk}{V-Nb} & \text{v.d.W} \\ \dfrac{Nk}{V} & \text{ideal} \end{cases}$$

v.d.W.:

$$\Delta T = -\frac{1}{C_V}\int_{V_1}^{V_2} dV \left[\frac{TNk}{V-Nb} - \frac{NkT}{V-Nb} + a\frac{N^2}{V^2}\right]$$

$$= -\frac{aN^2}{C_V}\int_{V_1}^{V_2} dV \frac{1}{V^2}$$

$$= \frac{aN^2}{C_V}\underbrace{\left[\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right]}_{<0} < 0$$

$\boxed{C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}Nk}$
d.h. unabhängig von V → kann aus Integral gezogen werden

ideal:

$$\Delta T = -\frac{1}{C_V}\int_{V_1}^{V_2} dV \left[\frac{TNk}{V} - \frac{NkT}{V}\right]$$

$$= 0$$

Aufgabe 5:

(a) $$F = E - ST$$

$$Z = \sum_{\substack{\text{alle Energieeigen-}\\ \text{zustände}\\ \psi_j}} e^{-\frac{E_j}{kT}} \quad , E_j \text{ Energieeigenwerte von } \psi_j$$

$$F = -kT \ln Z$$

(b) $$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

$$\Delta F = -S\,\Delta T - p\,\Delta V$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$$

$$\Rightarrow C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V$$

$$\underset{(a)}{=} kT\left(\frac{\partial^2}{\partial T^2}(T \ln Z)\right)_V$$

(c) $$Z = e^{-\frac{E_0}{kT}} + e^{-\frac{E_1}{kT}}$$

$$\frac{\partial}{\partial T}(T \ln Z) = \ln Z + T\frac{\partial}{\partial T}\ln Z$$

$$\frac{\partial^2}{\partial T^2}(T \ln Z) = 2\frac{\partial}{\partial T}\ln Z + T\frac{\partial^2}{\partial T^2}\ln Z$$

$$= 2\,\frac{\partial_T Z}{Z} + T\underbrace{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial_T Z}{Z}\right)}_{\frac{\partial^2_{T^2} Z}{Z} - \left(\frac{\partial_T Z}{Z}\right)^2}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial T^2}\left[\cancel{k}T \ln\left(e^{-\frac{E_0}{kT}} + e^{-\frac{E_1}{kT}}\right)\right]$$

$$= \frac{\partial}{\partial T}\,\frac{\partial}{\partial T}\left[T \ln\left(e^{-\frac{E_0}{kT}}\left(1+e^{-\frac{E_1-E_0}{kT}}\right)\right)\right]$$

$$= \frac{\partial}{\partial T}\,\frac{\partial}{\partial T}\left[\cancel{k} - \frac{E_0}{k} + T \ln\left(1+e^{-\frac{E_1-E_0}{kT}}\right)\right]$$

$$= \frac{\partial}{\partial T}\,\frac{\partial}{\partial T}\left[T \ln\left(1+e^{-\frac{E_1-E_0}{kT}}\right)\right] \qquad E_1-E_0 = \Delta E$$

$$= \frac{\partial}{\partial T}\left[\ln\left(1+e^{-\frac{\Delta E}{kT}}\right) + \underbrace{T\,\frac{e^{-\frac{\Delta E}{kT}}\cdot\frac{\Delta E}{kT^2}}{1+e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}}_{\frac{\Delta E}{kT}\,\frac{1}{e^{\frac{\Delta E}{kT}}+1}}\right]$$

$$= \cancel{\frac{e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}{1+e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}\,\frac{\Delta E}{kT^2}} - \cancel{\frac{\Delta E}{kT^2}\,\frac{1}{e^{\frac{\Delta E}{kT}}+1}}$$

$$\cancel{=} - \frac{\Delta E}{kT}\,\frac{1}{\left(e^{\frac{\Delta E}{kT}}+1\right)^2}\, e^{\frac{\Delta E}{kT}}\left(-\frac{\Delta E}{kT^2}\right)$$

$$= \frac{\Delta E^2}{k^2T^3}\,\frac{1}{\left(e^{\frac{\Delta E}{2kT}} + e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}\right)^2}$$

$$\Rightarrow \quad C_V = \frac{(E_1-E_0)^2}{4kT^2\cosh^2\left(\frac{E_1-E_0}{2kT}\right)}$$