Moderne Theoretische Physik IIIa WS 18/19

Prof. Dr. Alexander Mirlin — **Lösungen zu Blatt 3**
Dr. Stefan Rex — **Besprechung: 20.11.2018**

---

1. Maxwell-Relationen (2 + 5 + 7 = 14 Punkte)

(a) Gegeben seien vier thermodynamische Größen a, b, c, d, die eine Maxwell-Relation der Form

$$\left(\frac{\partial a}{\partial b}\right)_c = \left(\frac{\partial d}{\partial c}\right)_b$$

erfüllen. Schreiben Sie die Maxwell-Realation mithilfe von Jacobi-Determinanten!

Lösung: Siehe Aufgabe 5, Blatt 1. Die Relation lautet

$$\left|\frac{\partial(a,c)}{\partial(b,c)}\right| = \left|\frac{\partial(d,b)}{\partial(c,b)}\right|$$

(b) Zeigen Sie, dass für ein System mit der Magnetisierung M im äußeren Magnetfeld B die Relation

$$\frac{c_M}{c_B} = \frac{\chi_S}{\chi_T}$$

gilt, wobei

$$c_M = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M, \quad c_B = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B, \quad \chi_S = \left(\frac{\partial M}{\partial B}\right)_S, \quad \chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial B}\right)_T.$$

Lösung:
Analog zur Beziehung $c_p/c_V = \varkappa_T/\varkappa_S$ aus der Vorlesung:

$$\begin{aligned} c_M &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M = T\left|\frac{\partial(S,M)}{\partial(T,M)}\right| = T\left|\frac{\partial(S,M)}{\partial(S,B)}\right|\left|\frac{\partial(S,B)}{\partial(T,B)}\right|\left|\frac{\partial(T,B)}{\partial(T,M)}\right| \\ &= T\underbrace{\left(\frac{\partial M}{\partial B}\right)_S}_{\chi_S}\underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B}_{c_B/T}\underbrace{\left(\frac{\partial B}{\partial M}\right)_T}_{1/\chi_T} = c_B\frac{\chi_S}{\chi_T}. \end{aligned}$$

(c) Beweisen Sie die Relation

$$c_B - c_M = T\frac{\alpha_B^2}{\chi_T}$$

mit dem Temperaturkoeffizienten der Magnetisierung

$$\alpha_B = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B.$$

Für die Arbeit bei Änderung des Magnetfeldes gilt $\delta W = MdB$.
Hinweis: Verfahren Sie so wie in der Vorlesung für $c_P - c_V$.

Lösung:
Mit der gleichen Strategie, die in der Vorlesung für $c_P - c_V$ angewendet wurde, erhalten wir:

$$\begin{aligned}
\frac{c_B}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M + \left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B \\
\Rightarrow \quad c_B - c_M &= T \left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T \alpha_B .
\end{aligned}$$

Arbeit bei der Änderung des externen Magnetfeldes B:

$$\delta W = M \mathrm{d}B .$$

Die innere Energie:

$$\mathrm{d}U = \delta Q - \delta W = T \mathrm{d}S - M \mathrm{d}B .$$

Vertauschbarkeit der zweiten Ableitungen von U:

$$\left[\frac{\partial}{\partial B}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_B\right]_S = \left[\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial B}\right)_S\right]_B .$$

Maxwell-Relation:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S = -\left(\frac{\partial M}{\partial S}\right)_B \quad \Leftrightarrow \quad \left|\frac{\partial(T,S)}{\partial(B,S)}\right| = -\left|\frac{\partial(M,B)}{\partial(S,B)}\right|$$

$$\begin{aligned}
&\Rightarrow \quad \left|\frac{\partial(S,T)}{\partial(M,T)}\right| / \left|\frac{\partial(S,B)}{\partial(M,T)}\right| = -\left|\frac{\partial(M,B)}{\partial(T,B)}\right| / \left|\frac{\partial(S,B)}{\partial(T,B)}\right| \\
&\Rightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B \left|\frac{\partial(S,B)}{\partial(M,T)}\right| / \left|\frac{\partial(S,B)}{\partial(B,T)}\right| = \frac{\alpha_B}{\left(\frac{\partial M}{\partial B}\right)_T} = \frac{\alpha_B}{\chi_T} .
\end{aligned}$$

Damit erhalten wir schließlich

$$c_B - c_M = T \frac{\alpha_B^2}{\chi_T} .$$

2. Thermodynamische Potentiale (9 + 9 = 18 Punkte)

Ein System (im Gleichgewicht) lässt sich durch ein beliebiges thermodynamisches Potential vollständig beschreiben, was hier an zwei Beispielen demonstriert werden soll:

(a) Die freie Enthalpie $G(T,P)$ eines Systems bei konstanter Teilchenzahl sei bekannt. Bestimmen Sie die isochore Wärmekapazität c_V,

$$c_V = T \left(\frac{\partial S(T,V)}{\partial T}\right)_V .$$

Der Ausdruck für c_V soll nur Ableitungen von G enthalten.

Lösung: Das Differential der Gibbs'schen freien Enthalpie lautet

$$dG = -SdT + VdP ,$$

woraus wir die beiden Beziehungen

$$S(T,P) = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \tag{1}$$

und

$$V(T,P) = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \tag{2}$$

erhalten. Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen ist

$$c_V = T\left(\frac{\partial S(T,V)}{\partial T}\right)_V .$$

Dafür setzen wir im Differential der Entropie $P = P(T,V)$ ein, um $S(T,P)$ und $S(T,V)$ in Beziehung zu setzen:

$$\begin{aligned} dS(T,V) &= dS(T,P(T,V)) = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV\right] . \end{aligned}$$

Also bei konstantem Volumen:

$$\left(\frac{\partial S(T,V)}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V .$$

Mit Gl. (1) folgt:

$$c_V = -T\left[\frac{\partial^2 G(T,P)}{\partial T^2} + \frac{\partial^2 G(T,P)}{\partial T\,\partial P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right] .$$

Zuletzt wollen wir noch $(\partial P/\partial T)_V$ durch $G(T,P)$ ausdrücken. Mithilfe von Aufgabe 5(b) auf Blatt 1, angewandt auf die Funktion $V(T,P)$, können wir schreiben

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}$$

und nun vermöge Gl. (2) die isochore Wärmekapazität allein anhand von G angeben:

$$c_V = -T\left[\frac{\partial^2 G(T,P)}{\partial T^2} - \left(\frac{\partial^2 G(T,P)}{\partial T\,\partial P}\right)^2 \left(\frac{\partial^2 G(T,P)}{\partial P^2}\right)^{-1}\right] .$$

(b) Nun sei die Enthalpie $H(S,P)$ bei konstanter Teilchenzahl bekannt. Leiten Sie die isotherme Kompressibilität κ_T her! Diese ist definiert durch

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T .$$

Lösung: Die Aufgabe wird völlig analog zu (a) bearbeitet. Aus dem Differential der Enthalpie, $dH = TdS + VdP$, folgt

$$T(S,P) = \left(\frac{\partial H(S,P)}{\partial S}\right)_P \tag{3}$$

sowie

$$V(S,P) = \left(\frac{\partial H(S,P)}{\partial P}\right)_S . \tag{4}$$

Wir wollen nun die isotherme Kompressibilität durch Ableitungen von $H(S,p)$ ausdrücken. Mittels

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S dP = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP\right] + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S dP$$

gelangen wir bei konstanter Temperatur und mit Gl. (4) zunächst zu

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{V}\left[\frac{\partial^2 H(S,P)}{\partial P^2} + \frac{\partial^2 H(S,P)}{\partial S \partial p}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\right] .$$

Aufgabe 5(b), Blatt 1, liefert nun für die Funktion $T(S,P)$ den Zusammenhang

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P}$$

und wir erhalten zusammen mit Gl. (3) und (4) schließlich

$$\begin{aligned}
\kappa_T &= -\frac{1}{V}\left[\frac{\partial^2 H(S,P)}{\partial P^2} - \left(\frac{\partial^2 H(S,P)}{\partial S \partial P}\right)^2 \left(\frac{\partial^2 H(S,P)}{\partial S^2}\right)^{-1}\right] \\
&= -\left(\frac{\partial H(S,P)}{\partial P}\right)^{-1}\left[\frac{\partial^2 H(S,P)}{\partial P^2} - \left(\frac{\partial^2 H(S,P)}{\partial S \partial P}\right)^2 \left(\frac{\partial^2 H(S,P)}{\partial S^2}\right)^{-1}\right]
\end{aligned}$$

3. Dehnbarer Zylinder (8 + 5 + 5 = 18 Punkte)

Wir betrachten die Streckung eines dünnen elastischen Zylinders von der Länge L_0 auf die Länge L in axialer Richtung durch eine Kraft f. Dabei genügt f der thermodynamischen Zustandsgleichung

$$f = \gamma T\left[\frac{L}{L_0} - \left(\frac{L_0}{L}\right)^2\right] ,$$

wobei γ eine Materialkonstante ist. Von dem Zylinder sind außerdem der thermische Ausdehnungskoeffizient bei $f = 0$,

$$\alpha_0 = \frac{1}{L_0}\frac{\partial L_0}{\partial T} ,$$

der die Temperaturabhängigkeit von $L_0(T)$ beschreibt, sowie die Wärmekapazität bei konstanter Länge,

$$c_L = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L ,$$

bekannt.

(a) Bestimmen Sie die Änderung der Entropie des Zylinders, ΔS, in Abhängigkeit von γ, T, L, L_0 und α_0!
Hinweis: Beginnen Sie mit dem aus der Vorlesung bekannten Differential dF. Überlegen Sie, wie das Element der Arbeit durch die Kraft f ausgedrückt werden muss und welches Vorzeichen die Arbeit hat.
Lösung: Das Element der vom System geleisteten mechanischen Arbeit bei infinitesimaler Längenänderung aufgrund von f lautet $\delta W = -fdL$. Damit gilt für die freie Energie

$$dF = -SdT + fdL\,.$$

Man beachte: Das Vorzeichen von fdL ist positiv, da zum Strecken des Zylinders Arbeit aufgewendet werden muss (während z.B. ein Gas bei Expansion Arbeit verrichtet, weshalb man $-pdV$ als negativen Beitrag schreibt). Aus der Integrabilitätsbedingung folgt:

$$\begin{aligned}
-\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T &= \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L \\
&= \gamma\left[\frac{L}{L_0} - \left(\frac{L_0}{L}\right)^2\right] + \gamma T\left[-\frac{L}{L_0^2} - \frac{2L_0}{L^2}\right]\frac{\partial L_0}{\partial T} \\
&= \gamma\left[\frac{L}{L_0} - \left(\frac{L_0}{L}\right)^2\right] - \gamma T\alpha_0\left[\frac{L}{L_0} + 2\left(\frac{L_0}{L}\right)^2\right]
\end{aligned}$$

Die Entropieänderung folgt nun aus der Integration über die Länge:

$$\begin{aligned}
\Delta S &= -\int_{L_0}^{L}\frac{\partial f}{\partial T}dL' \\
&= -\gamma\left[\frac{L'^2}{2L_0} + \frac{L_0^2}{L'}\right]_{L_0}^{L} - \gamma T\alpha_0(T)\left[-\frac{L'^2}{2L_0} + \frac{2L_0^2}{L'}\right]_{L_0}^{L} \\
&= -\gamma\left[\frac{L^2}{2L_0} + \frac{L_0^2}{L} - \frac{3L_0}{2}\right] \\
&\quad - \gamma T\alpha_0\left[-\frac{L^2}{2L_0} + \frac{2L_0^2}{L} - \frac{3L_0}{2}\right] \\
&= \gamma L_0\left[-(1+2T\alpha_0)\lambda^{-1} + \frac{3}{2}(1+T\alpha_0) + \frac{1}{2}(T\alpha_0 - 1)\lambda^2\right]
\end{aligned}$$

Dabei haben wir im letzten Schritt die relative Streckung $\lambda := L/L_0$ eingeführt.

(b) Wie viel Wärme wird bei isothermer Streckung auf die doppelte Länge ausgetauscht? Wird die Wärme aufgenommen oder abgegeben?

Lösung: Bei $T = konst.$ und $\lambda = 2$ gilt:

$$Q = T\Delta S(\lambda = 2) = \gamma L_0 T\left[-1 + \frac{5}{2}T\alpha_0\right]$$

Der Ausdehnungskoeffizient realer Meterialen ist i.d.R. $< 10^{-5}K^{-1}$, sodass der erste Term das Vorzeichen bestimmt. Die Wärme wird somit abgegeben.
Bemerkung: Für Gummi unter Normalbedingungen gilt sogar $\alpha_0 < 0$. Die Gründe werden wir ggf. noch auf einem späteren Übungsblatt untersuchen.

(c) Nun wird die Streckung isentrop ausgeführt, wobei sich die Temperatur des Zylinders ändern kann. Berechnen Sie den thermoelastischen Koeffizienten

$$\vartheta_S = \left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S ,$$

in Abhängigkeit von γ, L, L_0, T, α_0 und c_L. Nimmt die Temperatur bei einer Streckung zu oder ab?

Lösung:

$$\vartheta_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L} = -\frac{T}{c_L}\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T$$

Die Ableitung $\partial S/\partial L$ haben wir in (a) schon ausgerechnet. Damit erhält man

$$\vartheta_S = \frac{\gamma T}{c_L \lambda^2}\left[\lambda^3 - 1 - T\alpha_0(\lambda^3 + 2)\right] .$$

Wie in (b) wird das Vorzeichen durch den α_0-unabhängigen Teil bestimmt, also erfolgt bei Streckung ($\lambda > 1$) eine Erwärmung des Zylinders.