

Moderne Theoretische Physik IIIa WS 18/19

Prof. Dr. Alexander Mirlin
Dr. Stefan RexLösungen zu Blatt 2
Besprechung: 06.11.2018

1. Entropieänderung

(5 + 10 = 15 Punkte)

Ein Körper der Wärmekapazität C_p mit der Temperatur T_0 wird in eine Umgebung eingebracht, in der konstanter Druck und eine konstante Temperatur $T_U \neq T_0$ herrschen.

- (a) Zeigen Sie, dass die Gesamtentropie des Systems (Körper und Umgebung) zunimmt, unabhängig davon ob $T_0 < T_U$ oder $T_0 > T_U$!

Hinweis: Berechnen Sie dafür zunächst einzeln die Änderung der Entropie in der Umgebung und im Körper. Da die Entropie eine Zustandsgröße ist, kann jeweils der Zusammenhang aus der Vorlesung für reversible Prozesse verwendet werden.

Lösung: Der Körper nimmt im Gleichgewicht die Temperatur der Umgebung an. Die Änderung der Entropie des Körpers ist

$$\Delta S_K = \int \frac{\delta Q}{T} = C_p \int_{T_0}^{T_U} \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_U}{T_0}.$$

Die Umgebung tauscht die Wärme $C_p(T_U - T_0)$ mit dem Körper bei konstanter Temperatur T_0 aus, also

$$\Delta S_U = C_p \frac{T_0 - T_U}{T_U}.$$

Insgesamt findet man mit $\tau := T_0/T_U > 0$:

$$\Delta S_{(a)} = \Delta S_K + \Delta S_U = C_p (\tau - 1 - \ln \tau).$$

Die Ableitung der Funktion, $C_p(1 - 1/\tau)$, ist negativ für $\tau < 1$ und positiv für $\tau > 1$. Da $\Delta S = 0$ an $\tau = 1$, gilt $\Delta S > 0$ für alle Temperaturen $T_0 \neq T_U$.

- (b) Nun wird der Körper zunächst an ein zusätzliches Reservoir der Temperatur $T_R = (T_0 + T_U)/2$ gekoppelt. Erst nachdem sich dort das Gleichgewicht eingestellt hat, wird der Körper in die Umgebung mit T_U gebracht. Berechnen Sie wieder die gesamte Entropieänderung (Körper, zusätzliches Reservoir und Umgebung) und vergleichen Sie mit dem Ergebnis aus (a). Auf welche Weise müsste der Körper auf die Umgebungstemperatur gebracht werden, damit die Entropie im Universum konstant bleibt, $\Delta S = 0$?

Lösung: Für die beiden Teilprozesse gilt wie in (a):

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= C_p \left(\frac{T_0}{T_R} - 1 - \ln \frac{T_0}{T_R} \right) \\ \Delta S_2 &= C_p \left(\frac{T_R}{T_U} - 1 - \ln \frac{T_R}{T_U} \right) \end{aligned}$$

Insgesamt:

$$\begin{aligned}\Delta S_{(b)} = \Delta S_1 + \Delta S_2 &= C_p \left(\frac{2T_0}{T_0 + T_U} + \frac{T_0 + T_U}{2T_U} - 2 - \ln \frac{T_0}{T_U} \right) \\ &= C_p \left(\frac{2\tau}{\tau + 1} + \frac{\tau + 1}{2} - 2 - \ln \tau \right)\end{aligned}$$

Wir zeigen nun, dass $\Delta S_{(b)} < \Delta S_{(a)}$. Dies ist äquivalent zu

$$2\frac{\tau}{\tau + 1} + \frac{\tau + 1}{2} - \tau - 1 < 0.$$

Dafür schreiben wir die linke Seite als

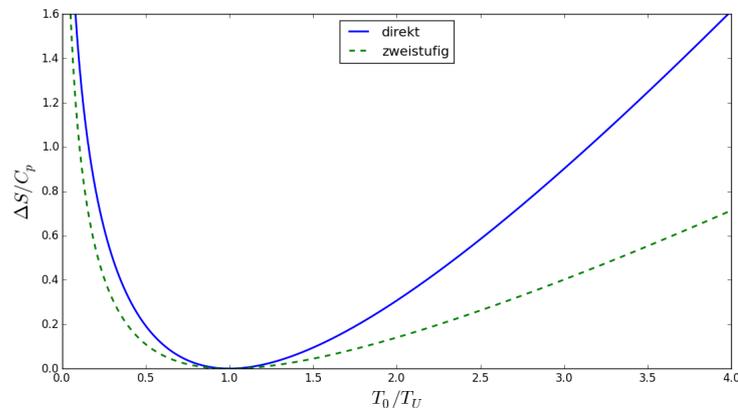
$$2\frac{\tau}{\tau + 1} + \frac{\tau + 1}{2} - \tau - 1 = (1 - \tau) \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\tau + 1} \right)$$

und unterscheiden zwei Fälle:

- (i) Ist $\tau > 1$, so ist der erste Faktor negativ und der zweite positiv.
- (ii) Ist $\tau < 1$, so ist der erste Faktor positiv und der zweite negativ.

Das Produkt ist immer negativ. Der Fall $\tau = 1$ ist für $T_0 \neq T_U$ ausgeschlossen. Der zweistufige Prozess verringert also stets die Entropiezunahme.

Die Entropieänderung im Vergleich als Funktion der Temperatur:

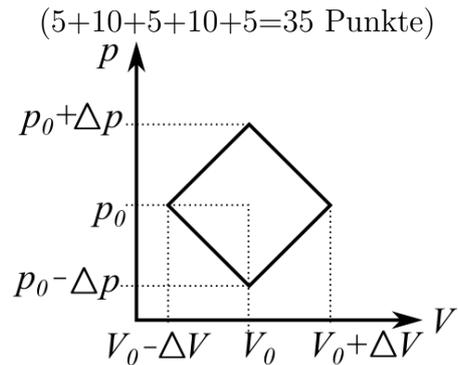


Um nun die Temperatur T_U ganz ohne Entropieänderung zu erreichen, müsste man unendlich viele Zwischenschritte mit Reservoirs einfügen, die sich jeweils nur um eine infinitesimale Temperaturdifferenz unterscheiden. In jedem Schritt muss gewartet werden, bis das Gleichgewicht erreicht ist, so dass der Prozess äußerst viel Zeit beanspruchen würde. Auf diese Weise würde der Prozess vollständig reversibel geführt werden.

2. "Viereckiger" Kreisprozess

Ein einatomiges ideales Gas durchlaufe den dargestellten Kreisprozess mit konstanter Teilchenzahl als Wärmekraftmaschine. Es sollen jeweils die folgenden zwei Fälle betrachtet werden:

- (i) $\Delta p = \frac{1}{2}p_0$, $\Delta V = \frac{3}{4}V_0$
- (ii) $\Delta p = \frac{3}{4}p_0$, $\Delta V = \frac{1}{2}V_0$.



- (a) Das ideale Gas hat die innere Energie $U = \frac{f}{2}Nk_B T$ und erfüllt die Zustandsgleichung $pV = Nk_B T$. Welchen Wert hat f für das einatomige Gas? Verwenden Sie den ersten Hauptsatz der Thermodynamik um die Entropie des idealen Gases als Funktion des Volumens und der Temperatur anzugeben.

Lösung:

Das einatomige Gas hat nur Translationsfreiheitsgrade, daher $f = 3$. Aus dem ersten Hauptsatz

$$dU = TdS - pdV = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + \left(T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T - p \right) dV$$

einerseits und

$$dU = d \left(\frac{f}{2} Nk_B T \right) = \frac{f}{2} Nk_B dT$$

andererseits lesen wir ab

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V &= \frac{f}{2} \frac{Nk_B}{T} & \text{und} \\ T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T - p &= 0 \quad \Rightarrow \quad \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \frac{p}{T} = \frac{Nk_B}{V}. \end{aligned}$$

Natürlich erfüllen die partiellen Ableitungen die Integrabilitätsbedingung, da die Entropie eine Zustandsgröße ist. Integration ergibt die Entropie des idealen Gases (bezogen auf einen Zustand mit T_0, V_0):

$$S = \frac{f}{2} Nk_B \log \left(\frac{T}{T_0} \right) + Nk_B \log \left(\frac{V}{V_0} \right) + S_0,$$

wobei S_0 eine willkürlich wählbare Konstante ist.

- (b) Berechnen Sie die Temperatur und die Entropie während des gesamten Kreisprozesses. Dafür empfiehlt es sich, eine Parameterdarstellung mit einem Parameter t für alle vier Teilprozesse zu wählen und alle Zustandsgrößen als Funktion von t anzugeben. Ermitteln Sie nun die Lage der Extrema von Temperatur und Entropie! *Tipp: Man kann etwas Schreibarbeit sparen, indem man mit einheitenlosen Größen rechnet, z.B. $\tilde{p} = p/p_0$.*

Lösung:

Der Einfachheit halber gehen wir zu folgenden einheitenlosen Größen über: $\tilde{p} = p/p_0$, $\tilde{V} = V/V_0$, $\tilde{T} = T/T_0$ mit $T_0 = p_0 V_0 / N k_B$ und $\tilde{S} = S / N k_B$. Wir beschreiben den Prozess mit einer Parameterdarstellung, wobei jeweils $t \in [0, 1]$:

$$\begin{aligned} \text{(I)} \quad & \tilde{V}(t) = 1 + t\Delta\tilde{V}, & \tilde{p}(t) &= 1 + (1-t)\Delta\tilde{p} \\ \text{(II)} \quad & \tilde{V}(t) = 1 + (1-t)\Delta\tilde{V}, & \tilde{p}(t) &= 1 - t\Delta\tilde{p} \\ \text{(III)} \quad & \tilde{V}(t) = 1 - t\Delta\tilde{V}, & \tilde{p}(t) &= 1 - (1-t)\Delta\tilde{p} \\ \text{(IV)} \quad & \tilde{V}(t) = 1 - (1-t)\Delta\tilde{V}, & \tilde{p}(t) &= 1 + t\Delta\tilde{p} \end{aligned}$$

Die Zustandsgleichung für das ideale Gas lautet in einheitenloser Schreibweise: $\tilde{T} = \tilde{p}\tilde{V}$. Die Entropie aus (a) wird zu

$$\tilde{S} = \frac{3}{2} \log \tilde{T} + \log \tilde{V}, \quad (1)$$

wobei wir $S_0 = 0$ setzen (auch wenn das nicht ganz der sonst üblichen Konvention $S(T=0) = 0$ entspricht). Indem man die obigen Parametrisierungen in die Gleichungen für \tilde{T} und \tilde{S} einsetzt, erhält man die Funktionen $\tilde{T}(t)$ und $\tilde{S}(t)$, die die Temperatur und die Entropie während des ganzen Prozesses beschreiben.

Extrempunkte: Wir untersuchen zunächst die Teilprozesse auf lokale Extrema. Da Isothermen im pV -Diagramm Hyperbeln sind, ist klar dass die Prozesse (I) und (III) jeweils ein lokales Temperaturmaximum durchlaufen müssen, während die Prozesse (II) und (IV) monotonen Temperaturverhalten aufweisen. Man findet:

(I) Temperatur:

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{T}(t) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad t_{T_{\max}} = \frac{(1 + \Delta\tilde{p})\Delta\tilde{V} - \Delta\tilde{p}}{2\Delta\tilde{p}\Delta\tilde{V}}$$

Fall (i): $t_{T_{\max}} = \frac{5}{6}$; Fall (ii): $t_{T_{\max}} = \frac{1}{6}$. In beiden Fällen erhält man dieselbe maximale Temperatur $\tilde{T}_{\max} = \frac{169}{96} \approx 1,76$.

Entropie:

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{S}(t) = \frac{(8t-5)\Delta\tilde{p}\Delta\tilde{V} + 3\Delta\tilde{p} - 5\Delta\tilde{V}}{2[(t-1)\Delta\tilde{p} - 1](t\Delta\tilde{V} + 1)} \stackrel{?}{=} 0$$

Fall (i): $t_{S_{\max}} = \frac{11}{8} \notin [0, 1] \Rightarrow$ Entropie ist monoton

Fall (ii): $t_{S_{\max}} = \frac{17}{24}$ Entropiemaximum mit $\tilde{S}_{\max} = \log\left(\frac{65}{48}\right) + \frac{3}{2} \log\left(\frac{845}{512}\right) \approx 1,05$.

(II) Man erhält stets $\partial_t \tilde{T}(t) \neq 0$ und $\partial_t \tilde{S} \neq 0$.

(III) Temperatur:

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{T}(t) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad t_{T_{\max}} = \frac{(\Delta\tilde{p} - 1)\Delta\tilde{V} + \Delta\tilde{p}}{2\Delta\tilde{p}\Delta\tilde{V}}$$

Fall (i): $t_{T_{\max}} = \frac{1}{6}$; Fall (ii): $t_{T_{\max}} = \frac{5}{6}$. Das lokale Temperaturmaximum hat in beiden Fällen den Wert $\tilde{T} = \frac{49}{96} \approx 0,51$.

Entropie:

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{S}(t) = \frac{(8t-5)\Delta\tilde{p}\Delta\tilde{V} - 3\Delta\tilde{p} + 5\Delta\tilde{V}}{2[(t-1)\Delta\tilde{p} + 1](t\Delta\tilde{V} - 1)} \stackrel{?}{=} 0$$

Fall (i): $t_{S_{\max}} = -\frac{1}{8} \notin [0, 1] \Rightarrow$ Entropie ist monoton

Fall (ii): $t_{S_{\max}} = \frac{13}{24} \Rightarrow$ Entropiemaximum bei $\tilde{S} = -\log \frac{48}{35} - \frac{3}{2} \log \frac{512}{245} \approx -1,42$.

(IV) Man erhält stets $\partial_t \tilde{T}(t) \neq 0$ und $\partial_t \tilde{S} \neq 0$.

Am Anfangs- und Endpunkt von Prozess (I) erhält man die Temperaturen (i) $\tilde{T}_1 = \frac{3}{2}$, $\tilde{T}_2 = \frac{7}{4}$ bzw. (ii) $\tilde{T}_1 = \frac{7}{4}$, $\tilde{T}_2 = \frac{3}{2}$. Die Entropien lauten (i) $\tilde{S}_1 = \frac{3}{2} \log \frac{3}{2}$, $\tilde{S}_2 = \frac{5}{2} \log \frac{7}{4}$ bzw. (ii) $\tilde{S}_1 = \frac{3}{2} \log \frac{7}{4}$, $\tilde{S}_2 = \frac{5}{2} \log \frac{3}{2}$. Für den Anfangs- und Endpunkt von Prozess (III) findet man die Temperaturen (i) $\tilde{T}_3 = \frac{1}{2}$, $\tilde{T}_4 = \frac{1}{4}$ bzw. (ii) $\tilde{T}_3 = \frac{1}{4}$, $\tilde{T}_4 = \frac{1}{2}$ und Entropien (i) $\tilde{S}_3 = \frac{3}{2} \log \frac{1}{2}$, $\tilde{S}_4 = \frac{5}{2} \log \frac{1}{4}$ bzw. (ii) $\tilde{S}_3 = \frac{3}{2} \log \frac{1}{4}$, $\tilde{S}_4 = \frac{5}{2} \log \frac{1}{2}$.

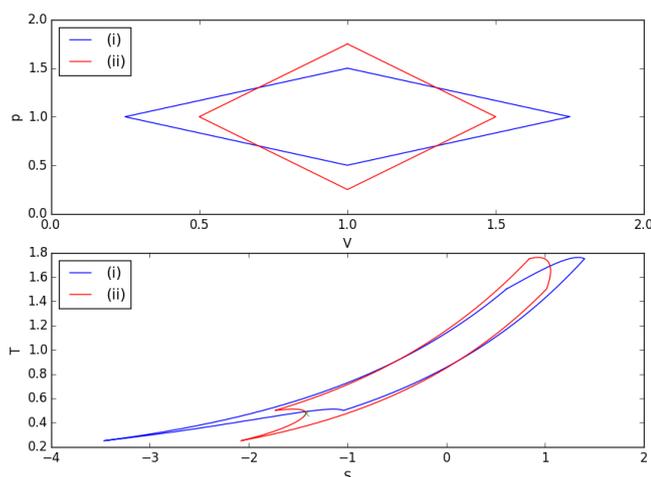
Insgesamt wird also die maximale Temperatur für (i) und (ii) im Verlauf von Prozess (I) angenommen. Die maximale Entropie wird im Fall (i) am Ende des ersten Prozesses erreicht, während im Fall (ii) das Maximum bereits zuvor während Prozess (I) durchlaufen wird.

Das Temperaturminimum liegt im Fall (i) am Endpunkt, im Fall (ii) am Anfangspunkt des dritten Prozesses. Dasselbe gilt für das globale Entropieminimum. Die minimale Temperatur beträgt $\tilde{T}_{\min} = \frac{1}{4}$.

(c) Skizzieren Sie das S - T -Diagramm!

Lösung:

Mit den in (b) gefundenen Werten lässt sich das TS -Diagramm skizzieren. Zugleich ist durch die oben eingeführte Parameterisierung auch bereits eine exakte Darstellung der Kurve gegeben.



(d) Berechnen Sie den Wirkungsgrad.

Lösung:

Der Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine (das Diagramm wird im Uhrzeigersinn durchlaufen) ist definiert durch

$$\eta := \frac{\text{insgesamt geleistete mechanischen Arbeit}}{\text{insgesamt zugeführte Wärme}} \quad (2)$$

Die Bilanz der mechanischen Arbeit pro Zyklus liest man sofort elementargeometrisch aus dem pV -Diagramm ab: $W = -2\Delta p\Delta V$ (Inhalt der eingeschlossenen Fläche) oder $\tilde{W} = -2\Delta\tilde{p}\Delta\tilde{V} = -\frac{3}{4}$ in Einheiten von p_0V_0 . Das Vorzeichen drückt aus, dass Energie abgegeben (Arbeit verrichtet) wird.

Nun betrachten wir die Abschnitte des Kreisprozesses, auf denen Wärme aufgenommen wird. Dies sind:

- (i) Prozess (I) und (IV) vollständig
- (ii) Prozess (I) bis zum Erreichen des Entropiemaximums, d.h. $t \in [0, t_{S_{\max}} = \frac{17}{24}]$, Prozess (III) bis zum Erreichen des (lokalen) Entropiemaximums, d.h. $t \in [0, t_{S_{\max}} = \frac{13}{24}]$, und Prozess (IV) vollständig.

Da sich eine explizite Darstellung von $T(S)$ hier nicht anbietet, berechnen wir die Wärme nicht aus $\int T(S)dS$, sondern (äquivalent) mithilfe des ersten Hauptsatzes aus der mechanischen Arbeit und der Änderung der inneren Energie $U = \frac{f}{2}pV$, $Q = \Delta U - W$.

Wir betrachten zunächst Fall (i). Prozess (I):

$$\tilde{W}_I = -\Delta\tilde{V} - \frac{1}{2}\Delta\tilde{p}\Delta\tilde{V} = -\frac{15}{16}$$

$$\Delta\tilde{U}_I = \frac{3}{2}(\Delta\tilde{V} - \Delta\tilde{p}) = \frac{3}{8}$$

$$\Rightarrow \text{aufgenommene Wärme } Q_I = \frac{21}{16}.$$

Prozess (IV):

$$\tilde{W}_{IV} = \tilde{W}_I = -\frac{15}{16}$$

$$\Delta\tilde{U}_{IV} = \frac{3}{2}(\Delta\tilde{V} + \Delta\tilde{p}) = \frac{15}{8}$$

$$\Rightarrow \text{aufgenommene Wärme } Q_{IV} = \frac{45}{16}.$$

Insgesamt: $Q_I + Q_{IV} = \frac{33}{8}$. Der Wirkungsgrad liegt damit bei $\eta_{(i)} = \frac{2}{11} \approx 0,18$.

Nun Fall (ii). Prozess (I), teilweise:

$$\tilde{W}_I = - \int_{t=0}^{t=t_{S_{\max}}} \tilde{p}(t)d\tilde{V}(t) = -\frac{1615}{3072} \quad (3)$$

$$\Delta\tilde{U}_I = \frac{3}{2} \left[\tilde{p}(t_{S_{\max}}) \tilde{V}(t_{S_{\max}}) - \tilde{p}(0)\tilde{V}(0) \right] = -\frac{153}{1024} \quad (4)$$

$$\Rightarrow \text{aufgenommene Wärme } Q_I = \frac{45}{16}.$$

Prozess (IV), teilweise:

Analog zu (I) findet man $\tilde{W}_{III} = \frac{377}{3072}$ (positiv, also am Gas verrichtete Arbeit),

$$\Delta\tilde{U}_{III} = \frac{543}{1024}, \quad \tilde{Q}_{III} = \frac{313}{768}.$$

Prozess (IV), vollständig:

$$\tilde{W}_{IV} = -\frac{11}{16}, \quad \Delta\tilde{U}_{IV} = \frac{15}{8}, \quad \tilde{Q}_{IV} = \frac{41}{16}.$$

Insgesamt wird die Wärme $\tilde{Q}_{\text{zu}} = \frac{1285}{384}$ zugeführt, und $\eta_{(ii)} = \frac{288}{1285} \approx 0,22$.

- (e) Ähnlich wie beim Stirling-Motor soll der Prozess an einen Wärmespeicher gekoppelt werden, um den Wirkungsgrad zu verbessern. Welcher Wirkungsgrad lässt sich dann bei idealer Prozessführung erzielen? Wieviel Wärme muss der Speicher aufnehmen können?

Lösung:

Ein Teil der abgegebenen Wärme kann dem Prozess in einem anderen Abschnitt wieder zugeführt werden. Die Wärme, die in der Bilanz zwingend an das kalte Reservoir abgegeben werden muss, folgt aus dem zweiten Hauptsatz und liefert den Carnot-Wirkungsgrad:

$$\eta_C = \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max}}. \quad (5)$$

Die maximale und minimale Temperatur haben wir in (b) bestimmt. Identisch für (i) und (ii) erhält man somit den theoretisch höchsten Wirkungsgrad bei reversibler Prozessführung: $\eta_C = \frac{145}{169} \approx 0,86$. Das entspricht der pro Zyklus zugeführten Wärme

$$\tilde{Q} = \frac{|\tilde{W}_{\text{tot}}|}{\eta_C}$$

Andererseits ist diese Wärme gleich $\tilde{Q}_{\text{zu}} - \tilde{Q}_{\text{Speicher}}$ mit der in (d) berechneten zugeführten Wärme. Damit erhält man die Kapazität des Speichers

$$\tilde{Q}_{\text{Speicher}} = \tilde{Q}_{\text{zu}} - \frac{|\tilde{W}_{\text{tot}}|}{\eta_C} = \begin{cases} \frac{3771}{1160} \approx 3,25 & \text{Fall (i)} \\ \frac{137653}{55680} \approx 2,47 & \text{Fall (ii)} \end{cases}$$