

**Lectures:**

**26.10.** Introduction: What is statistical mechanics? Historical overview. Equilibrium, temperature, functions of states, exact differentials.

**28.10.** Thermodynamic potentials. Gibbs-Duhem-Relation. Derivatives of thermodynamic quantities: material properties. Maxwell Relations. Stability conditions.

**Book:**

Schwabl 3.1.

**Exercises:**

Please hand in until 2.11.2021, 12:00 (10 points each):.

1 a) Check if the following differentials are exact. In case, it is not exact try to find an integrating factor to make it exact. Find a corresponding function  $F(x, y)$ .

i)  $dF = (y dx - x dy)/(x^2 + y^2)$

ii)  $dF = (x^2 + 4xy) dx + (y^4 + x^2) dy$

iii)  $dF = (2x^2 + 2xy + 2xz^2) dx + x^2 dy + 2x^2 z dz$

b) For three-dimensions show that  $\vec{\nabla} \times \vec{f} = 0$ , if and only if  $\vec{f} \cdot d\vec{r}$  is an exact differential. What is the property of its (closed) line integral?

c) The differential of the free Energy  $dF = S dT + p dV$  is exact. Consider an ideal gas with  $pV = k_B N T$ . What can be said about the function for the Entropy  $S(V, T)$  (and what cannot be said)?

2 a) Derive the following general relations

a)  $dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\alpha}{\kappa_T} dV$

b)  $dS = \frac{C_P}{T} dT - V\alpha dP$

c)  $dS = \frac{C_V \kappa_T}{T\alpha} dP + \frac{C_P}{TV\alpha} dV$

b) Calculate  $C_V, C_P, \kappa_T, \alpha$  for an ideal gas and integrate the relations to obtain the entropy  $S$  as a function of  $(T, V)$ ,  $(T, P)$  and  $(P, V)$ , respectively. Compare with the result from 1c).

# Übungen (deutsche Version):

Einzureichen bis 2.11.2021, 12:00 (je 10 Punkte).

- 1 a) Prüfe die folgenden Differentiale auf Vollständigkeit. Für jene Fälle, in denen das Differential nicht vollständig ist, gibt es einen integrierenden Faktor um es vollständig zu machen? Bestimme dann eine zugehörige Funktion  $F(x, y)$ .
- i)  $dF = (y dx - x dy)/(x^2 + y^2)$
  - ii)  $dF = (x^2 + 4xy) dx + (y^4 + x^2) dy$
  - iii)  $dF = (2x^2 + 2xy + 2xz^2) dx + x^2 dy + 2x^2 z dz$
- b) Zeige in drei Dimensionen, dass  $\vec{\nabla} \times \vec{f} = 0$ , genau dann falls  $\vec{f} \cdot d\vec{r}$  ein totales Differential darstellt. Was gilt für (geschlossene) Linienintegrale von  $\vec{f} \cdot d\vec{r}$ ?
- c) Das Differential der freien Energie  $dF = S dT + p dV$  ist vollständig. Für ein ideales Gas gilt  $pV = k_B N T$ ? Welche Aussagen kann man daraus für die Funktion für die Entropie  $S(V, T)$  ableiten (und welche nicht)?

2a) Leite die folgenden thermodynamischen Relationen allgemein her

a) 
$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\alpha}{\kappa_T} dV$$

b) 
$$dS = \frac{C_P}{T} dT - V\alpha dP$$

c) 
$$dS = \frac{C_V \kappa_T}{T\alpha} dP + \frac{C_P}{TV\alpha} dV$$

- b) Berechne  $C_V, C_P, \kappa_T, \alpha$  für ein Ideales Gas und integriere diese Relationen, um die Entropie  $S$  als Funktion von  $(T, V)$ ,  $(T, P)$  bzw.  $(P, V)$  auszudrücken. Vergleiche mit 1c)

# Verständnisfragen

- 1.) Was ist ein Makrozustand und ein Mikrozustand? Was sind Zustandsgrößen?
- 2.) Was ist ein vollständiges Differential? Was ist ein integrierender Faktor? In welchem Zusammenhang werden diese Konzepte in der Thermodynamik benötigt (gebe Beispiele)?
- 3.) Was besagen der Nullte und der Erste Hauptsatz der Thermodynamik?
- 4.) Wie ist die Entropie in der Thermodynamik definiert? Was sind reversible Prozesse?
- 5.) Was besagt der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik?
- 6.) Was ist eine Legendre-Transformation?
- 7.) Gebe die thermodynamischen Definitionen für die Freie Energie  $F$ , die Enthalpie  $H$ , die Freie Enthalpie  $G$  an. Was sind jeweils die entsprechenden Differentiale? Wie können thermodynamische Größen und generalisierte Kräfte mit den thermodynamischen Potentialen berechnet werden?
- 8.) Was ist eine generalisierte Kraft? Gebe ein Beispiel!
- 9.) Was sind intensive und extensive thermodynamische Variablen? Gebe Beispiele.
- 10.) Was ist die Gibbs-Duhem Relation? Leite sie her! Was besagt die Gibbs-Duhem Relation für die Energie und die Freie Enthalpie  $G$ .
- 11.) Leite die vier Maxwell Relationen her!
- 12.) Leite die Umkehrrelation und die zyklische Relation für partielle Ableitungen her.
- 13.) Zeige dass der Druck und allgemeine generalisierte Kräfte mit Hilfe einer Ableitung der Entropie berechnet werden können.
- 14.) Definiere die Wärmekapazitäten  $C_p$  und  $C_V$ , die Kompressibilität  $\kappa_T$ , den Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  und den Spannungskoeffizienten  $\gamma$  als partielle Ableitungen.
- 15.) Leite einen Ausdruck für den Spannungskoeffizienten  $\gamma$  als Funktion des Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  und der Kompressibilität  $\kappa_T$  her.
- 16.) Leite einen allgemeinen Ausdruck von physikalischen Parametern für die Differenz zwischen den Wärmekapazitäten  $C_p$  und  $C_V$  her.
- 17.) Betrachte die Druckabhängigkeit  $p(V)$  für einen adiabatischen Prozess und leite einen allgemeinen Ausdruck für  $\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_s$  her (Adiabatengleichung).
- 18.) Leite eine Stabilitätsbedingung her.