

# THEORETISCHE PHYSIK 5: THERMODYNAMIK UND STATISTISCHE PHYSIK

WiSE 2022 / 2023 – PROF. MARC WAGNER

LAURIN PANNULLO: pannullo@itp.uni-frankfurt.de

MARC WINSTEL: winstel@itp.uni-frankfurt.de

## Aufgabenblatt 8

Abgabe am 16.12.2022. Besprechung in den Tutorien vom 19.12. - 23.12.2022

### Aufgabe 1 [ $E = E(T)$ für $\nu = \text{const.}$ ] (2 Pkt.)

In der Vorlesung, Kapitel 2.1.1, wurde gezeigt, dass die mittlere Energie des idealen Gases  $E$  nur eine Funktion der Temperatur (und nicht des Volumens) ist, wenn die Stoffmenge  $\nu$  konstant gehalten wird, d.h.  $E = E(T)$ . Dies wurde mittels der thermischen Zustandsgleichung  $PV = \nu RT$  sowie des ersten Hauptsatzes gezeigt. Wiederhole die Rechnung dieses Abschnittes mit den Zustandsvariablen  $(P, V)$ , wobei  $\nu = \text{const.}$ . Was erhältst du anstelle von

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (1)$$

aus der Rechnung im Skript? Verifiziere, dass die kalorische Zustandsgleichung konsistent mit der von Dir hergeleiteten Einschränkung ist. Löse die Gleichung mit einem Separationsansatz und folgere daraus, dass  $E = E(T)$ .

### Aufgabe 2 [*Zusammenhang von $C_V$ und $C_P$* ] (3+1=4 Pkt.)

In dieser Aufgabe werden wir den Zusammenhang zwischen den Wärmekapazitäten bei festgehaltenem Volumen und festgehaltenem Druck für Systeme, deren Zustandsgrößen  $P$  und  $V$  beinhalten, herleiten und die bekannte Relation für das ideale Gas aufstellen.

- (i) Zeige, dass für ein solches System

$$C_P = C_V + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (2)$$

gilt.

*Hinweis: Betrachte das totale Differential von  $S(T, V)$  als Startpunkt.*

- (ii) Benutze das Ergebnis der Teilaufgabe (i) um zu zeigen, dass für das ideale Gas

$$C_P = C_V + \nu R \quad (3)$$

gilt.

### Aufgabe 3 [*Van-der-Waals Gas*] (4+2+2=8 Pkt.)

Die ideale Gasgleichung,

$$pV = Nk_B T = \nu RT, \quad (4)$$

beschreibt Gasteilchen als nicht-wechselwirkende Punktteilchen. Die Van-der-Waals Gleichung ist eine Zustandsgleichung, die im Vergleich zu dem idealen Gas zwei Modifikationen in Betracht zieht und so zu Ergebnissen führt, die reale Gase wesentlich besser beschreiben.

Zum einen wird das Volumen der Gasteilchen selbst mit in Betracht gezogen, was mit einer Ersetzung von  $V \rightarrow (V - \nu b)$  in obiger Gleichung modelliert wird. Der Parameter  $b$  wird als Kovolumen bezeichnet. Die zweite Modifikation soll die Wechselwirkung der Teilchen berücksichtigen und besteht in der Ersetzung  $P \rightarrow P + a'\nu^2/V^2$  ersetzt. Der Parameter  $a'$  wird dabei als Kohäsionsdruck bezeichnet. Die neuen Parameter  $a'$  und  $b'$  werden typischerweise an das zu beschreibende reale Gas angepasst und sind für viele reale Gase tabelliert (bspw. für Helium  $a' = 3,45 \cdot 10^{-3} (\text{J} \cdot \text{m}^2)/\text{mol}^2$  und  $b' = 23,7 \cdot 10^{-6} \text{m}^3/\text{mol}$ ). Damit lautet die thermische Zustandsgleichung des van-der-Waals Gases

$$\left(P + \frac{a'\nu^2}{V^2}\right)(V - \nu b') = \nu RT. \quad (5)$$

In der statistischen Physik wird häufig

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb) = Nk_B T \quad (6)$$

verwendet, wobei  $b = b'/N_A$  und  $a = a'/N_A^2$ .

Wir wollen nun die kalorische Zustandsgleichung des van-der-Waals Gas bestimmen, die dem thermodynamischen Potential  $E(T, V)$  des van-der-Waals Gases bei konstanter Teilchenzahl  $N$  entspricht. Hierfür wird das totale Differential der Energie in eine leicht integrierbare Form gebracht. Physikalische Anwendungen der Zustandsgleichungen des van-der-Waals Gas werden auf Blatt 9 besprochen.

- (i) Drücke als ersten Schritt  $(\frac{\partial E}{\partial V})_T$  durch die intensiven Variablen  $p, T$  und deren Ableitungen aus. Vergleiche dein Ergebnis mit Kapitel 2.1.1., wo  $(\frac{\partial E}{\partial V})_T$  für das ideale Gas berechnet wird, indem du deinen allgemeinen Ausdruck für die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases sowie für die thermische Zustandsgleichung des van-der-Waals Gases evaluiertest.

*Hinweis: Es ist nützlich, das totale Differential der Entropie  $S(T, V)$ , das totale Differential der Energie  $E(T, V)$  sowie den 1. Hauptsatz zu verwenden.*

- (ii) Verwende das totale Differential von  $E(T, V)$  und die thermische Zustandsgleichung, um  $E(T, V)$  zu berechnen. Vergleiche dein Ergebnis für die kalorische Zustandsgleichung mit der Zustandgleichung des idealen Gas. Für welche Werte der äußeren Parameter  $(T, V, N)$  ist die Annahme idealer Gasteilchen gerechtfertigt?

*Hinweis: Nutze, dass  $(\frac{\partial E}{\partial T})_V = C_V(T, V)$ .  $E$  lässt sich bis auf eine Integration über  $C_V(T)dT$  bestimmen. Um diesen Ausdruck zu integrieren, kannst du annehmen, dass die Wärmekapazität konstant ist (dies gilt näherungsweise für nicht zu hohe Temperaturen). Zeige jedoch zuvor, dass  $C_V(T, V) = C_V(T)$  auch für das van-der-Waals Gas gilt. Dies lässt sich einfach aus der Exaktheit des Differentials  $dE$  zeigen. Die Konstante  $C_V$  darf im Ergebnis  $E(T, V)$  auftreten.*

(iii) Bestimme die Differenz  $C_P - C_V$  mittels des Zusammenhangs aus Gl. (2).

**Aufgabe 4** [*Differentiale, Maxwell-Relationen, Extremalbedingung und Guggenheim-Schema*] (2+1+3=6 Pkt.)

In dieser Aufgabe leiten wir eine Reihe Ausdrücke und Aussagen über die thermodynamischen Potentiale her. Wir lernen auch das sogenannte Guggenheim-Quadrat kennen, welches ein sehr nützliches Hilfsmittel für thermodynamische Rechnungen ist. Hiermit können wir die zuvor explizit berechneten und weitere analoge Ausdrücke leicht aufstellen.

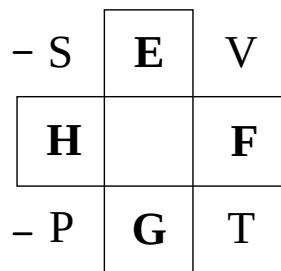


Abbildung 1: Das Guggenheim-Quadrat.

(i) In dieser Aufgabe betrachten wir die Differentiale der Energie  $E$ , der freien Energie  $F$ , der Enthalpie  $H$  und der freien Enthalpie  $G$ .

- (a) Leite explizit durch eine geeignete Legendre-Transformation das Differential der freien Enthalpie  $G$  her.
- (b) Informiere dich wie du mit dem Guggenheim-Schema Differentiale für thermodynamische Potentiale bestimmen kannst. Verwende das Guggenheim-Schema, um die Differentiale  $dE$ ,  $dF$ ,  $dG$  und  $dH$  zu bestimmen. Vergleiche das Ergebnis für  $dG$  mit deiner expliziten Rechnung.

*Hinweis: Der deutsche Wikipedia Artikel (<https://de.wikipedia.org/wiki/Guggenheim-Quadrat>) zum Guggenheim-Quadrat hat eine umfangreiche Anleitung. Häufig wird in der Literatur die Energie  $E$  als innere Energie mit dem Formelzeichen  $U$  bezeichnet.*

(ii) In dieser Aufgabe betrachten wir Maxwellbeziehungen, welche Ausdrücke für die rechten Seiten der Gleichungen

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \dots, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \dots, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \dots \quad (7)$$

liefern können.

- (a) Leite nun explizit die Erste der obigen Maxwell-Relation mithilfe des Differentials eines geeigneten thermodynamischen Potentials her.
- (b) Informiere dich wie du mit dem Guggenheim-Schema Maxwell-Relationen bestimmen kannst. Verwende das Guggenheim-Schema, um die rechten Seiten der obigen Maxwell-Relationen zu bestimmen. Vergleiche das Ergebnis für die erste Relation mit deiner expliziten Rechnung.

- (iii) In dieser Aufgabe behandeln wir das Konzept der Extremalbedingung. Dieses besagt, dass für Systeme mit bestimmten fixierten Zustandsvariablen ein entsprechendes thermodynamisches Potential extremal wird. Eine verwandte Aussage wurde bereits im Skript in Kapitel 1.8.1 in Bezug auf die Entropie behandelt. Dort wurde gezeigt, dass die Gesamtentropie eines abgeschlossenen Systems ( $E$  und  $V$  konstant) im Gleichgewicht maximiert wird. Wir wollen nun analoge Aussagen für Teilsysteme formulieren, in denen andere Paare von Zustandsvariablen konstant sind.
- (a) Wir betrachten ein System  $A$  mit konstantem Volumen  $V_A$ , welches an ein unendlich großes Wärmebad  $B$  gekoppelt ist. Für das Teilsystem  $A$  wird nicht die Entropie sondern eines der thermodynamischen Potentiale extremal. Zeige welches thermodynamische Potential dies ist und dass es minimiert wird.
- (b) Informiere dich wie du mit dem Guggenheim-Schema für verschiedene Paare von konstanten Zustandsvariablen das jeweilige im Gleichgewicht minimierte thermodynamische Potential des zugehörigen Teilsystems bestimmen kannst. Überprüfe dein vorheriges Ergebnis mithilfe des Guggenheim-Quadrates.