7. Übungsblatt zur Vorlesung Statistische Mechanik

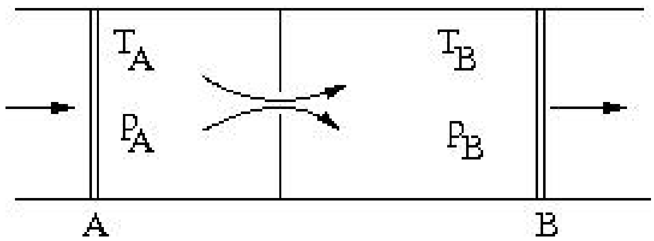
Prof. Dr. A. Klümper; SS 2010

Abgabe: 10.6.2010 (Postfach Nuding, Ebene 10)
Besprechung: 15.6.2010

---

19. Aufgabe (5 Punkte) : Joule-Thomson-Prozess

Betrachte die adiabatische Expansion eines Gases durch eine enge Drossel mittels verschiebbarer Stempel A und B. Im Ausgangs- (End-)zustand 1 (2) sei das Gas auf der linken (rechten) Seite der Drossel mit Energie E_1 (E_2) und Volumen V_1 (V_2), die Drücke und Temperaturen in den beiden Teilsystemen T_A, p_A, T_B, p_B ändern sich während des Prozesses nicht.



a) Aus der Vorlesung ist bekannt, dass die Enthalpie während des Prozesses erhalten ist. Beweise für den *Joule-Thomson-Koeffizienten*

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p}(T\alpha - 1)\ .$$

Wie ändert sich demnach die Temperatur, wenn ein ideales Gas isenthalpisch expandiert wird?

b) Der Prozess soll nun mit einem *van-der-Waals*-Gas betrieben werden. Die Zustandsgleichung lautet

$$p = \frac{kT}{v-b} - \frac{a}{v^2}\ , v = \frac{V}{N}\ .$$

Berechne die Kurve $p(v)$, auf der keine Temperaturänderung stattfindet (*Inversionskurve*).
<u>Hinweis:</u> Bilde die Ableitung der Zustandsgleichung nach T bei konstantem p.

c) Betrachte $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H$. Was lässt sich daraus über die Reversibilität des Prozesses aussagen?

20. Aufgabe (5 Punkte) : Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen

Im thermodynamischen Gleichgewicht nimmt die Entropie ihr Maximum an.

a) Ein Gesamtsystem mit Energie und Volumen E, V werde gedanklich in zwei Teilsysteme mit Energien $E_{1,2} = \frac{E}{2}$ und Volumina $V_{1,2} = \frac{V}{2}$ aufgeteilt (wir lassen hier die Teilchenzahl außer Acht.). Formuliere die Maximumsbedingung für die Entropie, indem virtuelle Schwankungen um die Energie- und Volumenwerte zugelassen werden:

$$S(E,V) = S_1(E_1 + \delta E_1, V_1 + \delta V_1) + S_2(E_2 + \delta E_2, V_2 + \delta V_2)$$

Hinweis: Schreibe die Schwankung δS in Abhängigkeit von linearen und quadratischen Ausdrücken in δE_1, δV_1.

b) Aus der Entwicklung in a) ergeben sich Bedingungen für die Koeffizienten der linearen Ausdrücke, die *Gleichgewichtsbedingungen*. Wie lauten sie?

c) Ebenso kann man Beziehungen zwischen den Koeffizieten der quadratischen Terme angeben, die *Stabilitätsbedingungen*. Zeige, dass diese lauten:

$$\frac{\partial^2 S_1}{(\partial E)^2} \leq 0 \tag{1}$$

$$\frac{\partial(\partial_E S_1, \partial_V S_1)}{\partial(E,V)} = \frac{1}{T^3 V} \frac{1}{\kappa_T C_V} \geq 0 \tag{2}$$

Folgere aus Gl. 1 $C_V \geq 0$, sowie aus Gl. 2 $C_p \geq C_V$ (physikalische Interpretation?).

d) Zeige im Formalismus des kanonischen Ensembles

$$C_V \propto (\Delta E)^2$$

und bestimme die Proportionalitätskonstante.

21. Aufgabe (5 Punkte): Nernst'sches Theorem

Das Nernst'sche Theorem besagt (siehe Vorlesung): Die Entropie eines realistischen Systems verschwindet bei $T = 0$ bei beliebigem V, N.
Folgere aus dem Nernst'schen Theorem für die Wärmekapazität ($x = V, p$)

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x \to 0 \quad \text{für} \quad T \to 0.$$

Hinweis: Führe die Annahme, dass C_x durch eine positive reelle Zahl nach unten beschränkt ist, zum Widerspruch.

22. Aufgabe (5 Punkte): Adiabatengleichung

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_s} = \frac{C_p}{C_V}$$

Was lässt sich aus dieser Beziehung zusammen mit den Ergebnissen aus Aufgabe 20.c) über das Verhältnis von Isothermen- und Adiabatensteigungen im $p - V-$ Diagramm aussagen?