Übung 7 für Statistische Mechanik im SS 2016

Prof. Dr. Andreas Klümper

Norman Gundlach (n.gundlach@uni-wuppertal.de F.12.15)

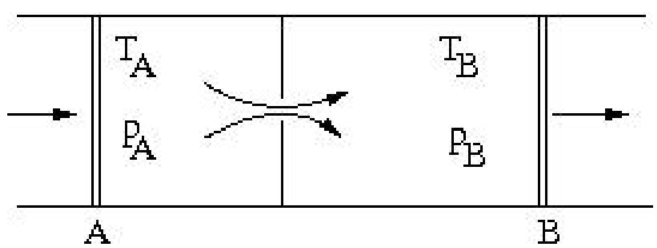
Yahya Öz (y.oez@uni-wuppertal.de G.11.07)

Abgabe: 06.06.2016, 12:00 Uhr in Postfach Öz auf D.10

Besprechung: 07.06.2016, 08 : 30 Uhr / 10.06.2016, 10 : 15 Uhr

1. **Joule-Thomson-Prozess** (5)

   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 p_A, T_A, p_B, T_B ändern sich während des Prozesses nicht.



   (a) Aus der Vorlesung ist bekannt / Ab Dienstag, den 31.06, wird aus der Vorlesung bekannt sein, dass die Enthalpie während des Prozesses erhalten ist. Beweise für den Joule-Thomson-Koeffizienten

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

   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

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

Berechne die Kurve $p(v)$, auf der keine Temperaturänderung stattfindet (Inversionskurve).

Hinweis: 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?

2. **Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen** (5)

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 und 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:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \leq 0, \qquad \frac{\partial(\partial_E S_1, \partial_V S_1)}{\partial(E,V)} = \frac{1}{T^3 V \kappa_T c_V} \geq 0$$

Folgere hieraus $c_V \geq 0$ und $c_p \geq c_V$. Interpretiere das Ergebnis.

(d) Zeige im Formalismus des kanonischen Ensembles $c_V \propto (\triangle E)^2$ und bestimme die Proportionalitätskonstante.

3. **Nernst'sches Theorem** (5)

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 ($x = V, p$)

$$c_x = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x \xrightarrow{T \to 0} 0.$$

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

4. **Thermodynamische Beziehungen** (5)
   Zeige mit Hilfe der Vorlesung:

   (a) $\frac{\partial H}{\partial p}\Big|_T = -T\, \frac{\partial V}{\partial T}\Big|_p + V$

   (b) $\frac{\partial G}{\partial V}\Big|_T = V\, \frac{\partial p}{\partial V}\Big|_T$

   (c) $\frac{\partial H}{\partial G}\Big|_T = \frac{1}{V}\left(V - T\, \frac{\partial V}{\partial T}\Big|_p\right)$

   (d) $\frac{\partial p}{\partial T}\Big|_G = \frac{S}{V}$

   Hinweis: Für einige Relationen wird die Vorlesung vom Dienstag, den 31.06, notwendig sein.