

Übungen zu T4 Statistische Physik im SS 2013

Aufgabe 57

In dieser und der folgenden Aufgabe sei die Teilchenzahl N fest.

Drücken Sie die Differentiale von $U(T, V)$ und $S(T, V)$ mit Hilfe von C_V , T und p aus. Folgern Sie daraus

$$\left. \frac{\partial C_V}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right|_V.$$

Aufgabe 58

Zeigen Sie mit Hilfe des letzten Resultats:

- $U(T, V)$ ist durch $p(T, V)$ und $C_V(T, V_0)$ bis auf eine Konstante bestimmt.
- $p(T, V)$ und $C_V(T, V)$ bestimmen $U(S, V)$.

Aufgabe 59

Zeigen Sie, dass unter geeigneten Voraussetzungen die Gleichung $f(x, y, z) = 0$ die Relation

$$\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z \cdot \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_x \cdot \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y = -1$$

impliziert.

Aufgabe 60

Formen Sie das Differential von $S(T, V)$ aus Aufgabe 57 in das Differential von $S(p, V)$ um. Setzen Sie $TdS(p, V) = 0$, um daraus die allgemeine Adiabaten Gleichung

$$dp = \frac{C_p}{C_V} \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T dV$$

und die Relation

$$\kappa_S := -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_S = \frac{C_V}{C_p} \kappa_T$$

für die *adiabatische Kompressibilität* κ_S zu gewinnen.

Aufgabe 61

Berechnen Sie für ein verdünntes ideales Gas mit inneren Freiheitsgraden ausgehend von der kanonischen Zustandssumme die allgemeine Struktur der freien Energie $F(T, V, N)$. Folgern Sie daraus mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung, dass das chemische Potenzial die allgemeine Form $\mu(T, V, N) = \chi(T) + kT \ln(p/p_0)$ hat, wo χ eine unbestimmte Funktion von T und p_0 eine beliebige Konstante mit der Dimension eines Drucks ist.

Aufgabe 62

Betrachten Sie nun ein Gemisch aus r solchen Gasen mit stöchiometrischen Koeffizienten ν_j und Konzentrationen $c_j \equiv N_j/N$ ($N = \sum N_j$). Folgern Sie aus der Additivität der freien Energie, dass $p = \sum p_j$ mit den *Partialdrücken* $p_j = c_j p$ (Daltonsches Gesetz). Verwenden Sie das Resultat aus Aufgabe 61 für die chemischen Potentiale μ_j und setzen Sie diese in die Bedingung für das Reaktionsgleichgewicht ein. Durch Exponenzieren beider Seiten dieser Gleichung erhalten Sie das *Massenwirkungsgesetz*

$$\prod_j c_j^{\nu_j} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{-\sum_j \nu_j} K(T) \equiv K(T, p) \text{ mit } K(T) = \exp[-\beta \sum_j \nu_j \chi_j(T)].$$

Aufgabe 63

a) Berechnen Sie für das van der Waals-Gas die kritische Temperatur T_c , unterhalb welcher $\frac{\partial p}{\partial V}|_T > 0$ möglich ist. Zeigen Sie, dass die Isothermen in dem dieser Ungleichung entsprechenden „kritischen“ Bereich ein Stabilitätskriterium verletzen und daher keine Gleichgewichtskurven darstellen. Skizzieren Sie die Isothermen samt kritischem Bereich im p-V-Diagramm.

b) Der kritische Bereich wird als Koexistenz von gasförmiger und flüssiger Phase interpretiert. Die *physikalischen* Isothermen müssen in diesem Bereich konstanten Druck \bar{p} aufweisen. Um \bar{p} zu bestimmen, verbinden Sie Ein- und Austrittspunkt P_1 bzw. P_2 einer Isotherme durch eine Kurve \mathcal{C} außerhalb des kritischen Bereichs. Folgern Sie aus

$$0 = G_2 - G_1 = \int_{\mathcal{C}} dU - T \int_{\mathcal{C}} dS + \bar{p}(V_2 - V_1)$$

mit Hilfe der Maxwell-Relation für $\frac{\partial p}{\partial T}|_V$ und der Eigenschaft $C_V = C_V(T)$ des van der Waals-Gases, dass

$$\bar{p}(V_2 - V_1) = \int_{\tilde{\mathcal{C}}} p dV$$

(*Maxwellsche Regel*), wobei $\tilde{\mathcal{C}}$ die Isotherme des van der Waals-Gases ist, die P_1 und P_2 verbindet. Was bedeutet diese Regel geometrisch?