

Aufgabenblatt 6

6.1 Das van-der-Waals-Gas

- Zeichnen Sie mit einem Graphikprogramm Ihrer Wahl Isothermen des van-der-Waals-Gases. Beschreiben Sie, wie Sie es getan haben.
- Berechnen Sie die Entropie S des van-der-Waals-Gases als Funktion der Temperatur T und des Volumens V . Gehen Sie dabei vom totalen Differential von S aus und ersetzen Sie die partiellen Ableitungen durch C_V und mittels einer geeigneten Maxwell-Relation. Nutzen Sie weiterhin die Zustandsgleichung des van-der-Waals-Gases und nehmen Sie beim Aufintegrieren an, dass C_V in guter Näherung nicht mehr von T und V abhängt.
- Begründen Sie, warum die isotherme Kompressibilität

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (1)$$

am kritischen Punkt divergiert.

6.2 Das Dieterici-Gas

Die van-der-Waals-Zustandsgleichung kann als

$$p = p_{\text{repulsiv}} + p_{\text{attraktiv}} \quad (2)$$

geschrieben werden. Dabei sind

$$p_{\text{repulsiv}} = \frac{RT}{V_m - b} \quad \text{und} \quad p_{\text{attraktiv}} = -\frac{a}{V_m^2} . \quad (3)$$

V_m ist das molare Volumen.

1899 schlug Conrad Dieterici eine alternative Zustandsgleichung der Form

$$p = p_{\text{repulsiv}} \exp\left(-\frac{a}{RTV_m}\right) \quad (4)$$

vor.

- Berechnen Sie die kritischen Größen T_k, p_k und $V_{m,k}$.
- Berechnen Sie die dimensionslose Konstante $(p_k V_{m,k}) / (RT_k)$. Schätzen Sie deren Qualität ein, wenn Sie wissen, dass die experimentell bestimmte Konstante für Ne 0.287, für Ar 0.292, für Kr 0.291 und für Xe 0.290 ist.

6.3 Freie Energie und $U(T, V)$

Aus der Vorlesung ist bekannt, dass thermodynamische Potentiale, die von ihren natürlichen Variablen abhängen, das thermodynamische System vollständig beschreiben. Weiterhin ist bekannt, dass diese Potentiale durch Legendre-Transformationen eindeutig ineinander transformiert werden können. In dieser Aufgabe geht es darum, zu zeigen, dass $U(T, V)$ kein thermodynamisches Potential ist.

- a. Zeigen Sie zuerst, dass

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \beta F(T, V) = U(T, V) . \quad (5)$$

Dabei sei $F(T, V) := U(S, V) - TS$ und $\beta = 1/(k_B T)$. Fassen Sie für Ihre Herleitung S als Funktion von T und V auf und nutzen Sie $U(T, V) := U(S(T, V), V)$.¹

- b. Folgern Sie, dass $U(T, V)$ kein thermodynamisches Potential ist. Die Beweisidee nutzt, dass man dann $U(T, V)$ eindeutig aus dem thermodynamischen Potential $F(T, V)$ ableiten können müsste. Der Beweis folgt recht zügig, wenn Sie in (5) $\beta F(T, V)$ durch $\beta F(T, V) + f(V)$ ersetzen.

¹Die Verwendung von U als Symbol für die beiden unterschiedlichen Funktionen $U(T, V)$ und $U(S, V)$ ist zwar nicht schön, aber hoffentlich durch die Argumente klar.