

Universität Bielefeld Fakultät für Physik	Theoretische Physik III WS 2023/2024	Prof. Dr. Jürgen Schnack jschnack@uni-bielefeld.de
--	---	---

## 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  $U(T, V) := U(S(T, V), V)$ .<sup>1</sup>

- 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.

---

<sup>1</sup>Die 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.