

THEORETISCHE PHYSIK 5: THERMODYNAMIK UND STATISTISCHE PHYSIK

WiSE 2022 / 2023 – PROF. MARC WAGNER

LAURIN PANNULLO: pannullo@itp.uni-frankfurt.de

MARC WINSTEL: winstel@itp.uni-frankfurt.de

Aufgabenblatt 9

Abgabe am 23.12.2022. Besprechung in den Tutorien vom 09.01. - 13.01.2023

Aufgabe 1 [*Thermodynamische Potentiale und Maxwell-Relationen*](1+1+1=3 Pkt.)

Wir betrachten erneut die bekannte Hamilton-Funktion

$$H = -h \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (1)$$

des nicht-interagierenden Spinmodells, wie es bereits auf vorherigen Übungsblättern besprochen wurde. Das System besteht aus N Spins $\sigma_i = \pm 1$, welche nur mit dem externen Magnetfeld h interagieren. Wir betrachten die Anzahl N der Spins als konstant, aber das magnetische Moment des Systems $m = MN$ als Variable.

- (i) Drücke die totalen Differentiale der thermodynamischen Potentiale E, F, H, G durch die Differentiale ihrer natürlichen Variablen aus.
- (ii) Stelle die aus den obigen Differentialen resultierenden Maxwellrelationen auf.
- (iii) Berechne, ausgehend von $F(T, h) = -k_B T \ln Z(T, h)$ und unter Verwendung einer Legendre-Transformation, einen geschlossenen Ausdruck für die freie Enthalpie $G(T, m)$.

Aufgabe 2 [*Joule-Thomson-Effekt*] (2+2+2+2=8 Pkt.)

Wir betrachten die Temperaturänderung eines Gases bei einer isenthalpen Druckänderung ($dH = 0$) mit konstanter Teilchenzahl N . Dies kann z.B. realisiert werden, indem ein thermisch isoliertes Gas durch einen porösen Stopfen gepresst wird, wobei vor dem Stopfen der Druck P_1 und hinter dem Stopfen der Druck P_2 vorliegt. Das Volumen des durch den Stopfen gepressten Gases ist V_1 vor und V_2 hinter dem Stopfen. Damit wird am Gas die Arbeit $P_1 V_1 - P_2 V_2$ verrichtet. Aufgrund der thermischen Isolierung folgt $E_2 = E_1 + P_1 V_1 - P_2 V_2$. Da $H = E + PV$ gilt, bleibt die Enthalpie offensichtlich konstant. Laut der originalen Publikation (1852) von Joule und Thomson, in der der Effekt erstmals gefunden wurde, ist dies technisch realisiert worden, indem Luft durch ein langes, thermisch isoliertes Rohr mit einer Blende auf halber Strecke gepumpt wurde. Die Luft zeigte nach diesem Prozess eine leichte Abkühlung.

Die Stärke und Richtung der Temperaturänderung wird durch den sogenannten Joule-Thomson-Koeffizienten

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (2)$$

beschrieben. Ein Wert $\mu_{JT} > 0$ bedeutet, dass die Temperatur bei Druckverringern sinkt, $\mu_{JT} < 0$ hingegen, dass sie steigt.

- (i) Zeige, dass

$$\mu_{JT} = \frac{V}{C_P}(T\alpha - 1), \quad (3)$$

wobei hier der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ auftritt.

Hinweis: Maxwell-Relationen sind hilfreich. Verwende nach geeigneten Umformungen $dH = 0$, um μ_{JT} zu bestimmen.

- (ii) Zeige für das van-der-Waals Gas, dass

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_P} \left(\frac{Nk_B T}{P - \frac{N^2 a}{V^2}} - V \right). \quad (4)$$

Verwende die genäherte thermische Zustandsgleichung

$$Nk_B T = \left(P + \frac{aN^2}{V^2} \right) (V - Nb) \approx PV + \frac{N^2 a}{V} - PNb, \quad (5)$$

d.h. vernachlässige den Term, der proportional zu dem Produkt der Korrekturparameter ab ist.

- (iii) Betrachte im Folgenden eine geringe Dichte, d.h. entwickle μ_{JT} (Gl. (4)) bis zur ersten Ordnung in den kleinen Größen $N^2 a/(PV^2)$ und Nb/V . Beachte, dass T von P und V abhängt, d.h. drücke T vor der Entwicklung durch P und V aus. Unter welcher Bedingung sinkt die Temperatur bei isenthalper Druckverminderung, d.h. wann ist $\mu_{JT} > 0$? Bei welcher Temperatur ist $\mu_{JT} = 0$?

Bemerkung: Wie auf dem letzten Blatt besprochen, ist das van-der-Waals Gas in der beschriebenen Näherung in vielen Aspekten nah am idealen Gas. Dennoch führt das Zulassen obiger Korrekturen zu physikalisch relevanten Effekten.

- (iv) Informiere dich über den Joule-Thomson-Effekt bei van-der-Waals Gasen und bei realen Gasen. Erläutere, warum der Joule-Thomson Effekt unter bestimmten Bedingungen zu Temperaturverminderung führt, unter anderen hingegen zur Temperaturerhöhung. Berechne anschließend μ_{JT} für das ideale Gas und interpretiere dein Ergebnis vor dem Hintergrund deiner Recherche.

Aufgabe 3 [Gibbs-Duhem Relation]

(3 Pkt.)

In dieser Aufgabe leiten wir die Gibbs-Duhem-Relation her, welche bereits im Skript genannt wurde, um zu motivieren, dass der Versuch einer Legendre-Transformation der freien Enthalpie bezüglich N kein weiteres thermodynamisches Potential ergeben kann.

Der Ausgangspunkt der Herleitung ist die Tatsache, dass unter Skalierung der extensiven Größen E, V, N eines dadurch vollständig beschriebenen Systems

um einen Faktor α die Entropie (sowie alle weiteren extensiven Größen) gleichermaßen skaliert, d.h.

$$S(\alpha E, \alpha V, \alpha N) = \alpha S(E, V, N). \quad (6)$$

Benutze Gl. (6) um zunächst die Euler-Gleichung

$$E = TS - PV + \mu N \quad (7)$$

und damit die Gibbs-Duhem Relation

$$G = \mu N \quad (8)$$

herzuleiten. Verwende die Gibbs-Duhem-Relation um zu argumentieren, dass eine Legendre-Transformation der freien Enthalpie bezüglich N nicht möglich ist.

Aufgabe 4 [*Clausius-Clapeyron-Gleichung*] (3+2+1=6 Pkt.)

In dieser Aufgabe leiten wir die Clausius-Clapeyron-Gleichung her, welche einen Zusammenhang zwischen der Steigung der Phasengrenze zweier Phasen eines Stoffes in der P - T -Ebene und der sogenannten Umwandlungsenthalpie (auch Umwandlungswärme) herstellt.

Wir betrachten einen Stoff, der sich in zwei Phasen A und B (dies könnten zum Beispiel flüssiges und gasförmiges Wasser sein) befinden kann. Die Teilchen können zwischen den Phasen A und B wechseln. Der Druck P und die Temperatur T ist dabei vorgegeben. Dies entspricht zwei Teilsystemen A und B , die an ein Wärme- und ein Volumenbad gekoppelt sind und die untereinander Teilchen austauschen können. Damit gilt

$$T_A = T_B = T \quad \text{sowie} \quad P_A = P_B = P. \quad (9)$$

Im Gleichgewicht liegt nach entsprechendem Teilchenaustausch außerdem

$$\mu_A(T, P) = \mu_B(T, P) \quad (10)$$

vor (siehe hierzu z.B. Kapitel 1.9 im Skript).

Bemerkung: Man könnte vermuten, dass die Gleichgewichtsbedingung Gl. (10) die kompliziertere Form $\mu_A(T, P, N_A) = \mu_B(T, P, N_B)$ hat. Da allerdings das chemische Potential eine intensive Größe ist und die Teilchenzahl die einzige extensive Größe in der Liste der Zustandsvariablen ist, kann das chemische Potential nicht von der Teilchenzahl abhängen. Damit folgt die genannte "einfachere Gleichgewichtsbedingung" Gl. (10).

(i) Leite ausgehend von Gl. (10) die Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_A - s_B}{v_A - v_B} = \frac{q}{T(v_A - v_B)} \quad (11)$$

her. Hierbei ist $s_X = S_X/N_X$, $v_X = V_X/N_X$ und die sogenannte Umwandlungsenthalpie $q = T(s_A - s_B)$.

Wir betrachten nun eine konkrete Anwendung der Clausius-Clapeyron-Gleichung. Wir betrachten Wasser in flüssiger und gasförmiger Phase – im Folgenden durch fl und g bezeichnet. Wir nehmen an, dass sich das gasförmige Wasser wie ein ideales Gas verhält und die Umwandlungsenthalpie konstant ist.

- (ii) Verwende diese Annahmen um die Clausius-Clapeyron-Gleichung Gl. (11) von einem Punkt P_0, T_0 nach P_1, T_1 zu integrieren und nimm dabei weiterhin an, dass $v_{\text{fl}} \ll v_{\text{g}}$. Verwende dein Ergebnis, um die Siedetemperatur T_1 als Funktion von P_0, T_0 und P_1 anzugeben.
- (iii) Um die meisten Bakterien und Krankheitserreger in Wasser durch Erhitzen abzutöten, benötigt man eine Temperatur von ca. 82°C . Überprüfe, ob ein Bergsteiger auf dem Mount Everest gesammeltes Wasser noch abkochen kann, damit dies sicher trinkbar ist. Verwende $P_0 = 1013,25\text{hPa}$, $T_0 = 373,15\text{K}$, $P_{\text{Everest}} = 314\text{hPa}$ und $q = 44\text{kJ mol}^{-1}$.