Thermodynamik & statistische Mechanik

FSU Jena - WS 2008/2009
Serie 06 - Lösungen

Stilianos Louca

12. Dezember 2008

Aufgabe 14

Betrachten das Potential Π

$$\Pi := G_p - \mathbf{H}\cdot\mathbf{M} = U + pV - \mathbf{H}\cdot\mathbf{M} - TS$$

und schreiben

$$d\Pi = \underbrace{(T\ dS - p\ dV + \mathbf{H}\cdot d\mathbf{M})}_{dU} + p\ dV + V\ dp - \mathbf{H}\cdot d\mathbf{M} - \mathbf{M}\cdot d\mathbf{H} - T\ dS - S\ dT = V\ dp - \mathbf{M}\cdot d\mathbf{H} - S\ dT \tag{1}$$

das heißt

$$\left(\frac{\partial\Pi}{\partial p}\right)_{\mathbf{H},T} = V\ ,\ \left(\frac{\partial\Pi}{\partial\mathbf{H}}\right)_{p,T} = -\mathbf{M}$$

Mit dem Satz von Schwarz folgt

$$\left(\frac{\partial V}{\partial\mathbf{H}}\right)_{p,T} = \frac{\partial^2\Pi}{\partial\mathbf{H}\partial p} \overset{\text{Schwarz}}{=} \frac{\partial^2\Pi}{\partial p\partial\mathbf{H}} = -\left(\frac{\partial\mathbf{M}}{\partial p}\right)_{\mathbf{H},T} \overset{\mathbf{M}=\chi\mathbf{H}V}{=} -\left(\frac{\partial\chi}{\partial p}\right)_{T,\mathbf{H}}\cdot V\mathbf{H} - \chi\mathbf{H}\cdot\underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\mathbf{H}}}_{-V\varkappa} \tag{2}$$

Für konstante p, T ist Gleichung 2 eine partielle Differentialgleichung von V in $\mathbf{H}$:

$$\boxed{\frac{1}{V}\,\mathrm{grad}_{\mathbf{H}} V = \left[\chi(\mathbf{H})\varkappa(\mathbf{H}) - \frac{\partial\chi}{\partial p}(\mathbf{H})\right]\ \mathbf{H}} \tag{3}$$

Da die rechte Seite der PDGL im allgemeinen kein Gradientenfeld ist, ist deren Lösen äußerst schwierig.

Vereinfachung: Mit

$$\begin{aligned}
\chi(\mathbf{H},p,T) &= \chi\big|_{0,p,T} + \mathcal{O}(\|\mathbf{H}\|) \\
\frac{\partial\chi}{\partial p}(\mathbf{H},p,T) &= \left.\frac{\partial\chi}{\partial p}\right|_{0,p,T} + \mathcal{O}(\|\mathbf{H}\|) \\
\varkappa(\mathbf{H},p,T) &= \varkappa\big|_{0,p,T} + \mathcal{O}(\|\mathbf{H}\|)
\end{aligned}$$

ergibt sich die PDGL

$$\underbrace{\frac{1}{V}\,\mathrm{grad}_{\mathbf{H}} V}_{\mathrm{grad}_{\mathbf{H}}(\ln V)} = \left[\chi\big|_{0,p,T}\varkappa\big|_{0,p,T} - \left.\frac{\partial\chi}{\partial p}\right|_{0,p,T}\right]\cdot\mathbf{H} + \mathcal{O}\left(\|\mathbf{H}\|^2\right) \tag{4}$$

deren Lösung sich ergibt als

$$\boxed{\ln\frac{V(\mathbf{H})}{V(0)} = \frac{1}{2}\left[\chi\big|_{0,p,T}\varkappa\big|_{0,p,T} - \left.\frac{\partial\chi}{\partial p}\right|_{0,p,T}\right]\cdot\|\mathbf{H}\|^2 + \mathcal{O}\left(\|\mathbf{H}\|^3\right)} \tag{5}$$

Lemma 01

Es sei $M \subset \mathbb{R}^n$ eine $(n-1)$-dimensionale Fläche, beschrieben durch

$$M := \left\{x \in \mathbb{R}^n : x^n = f(x^1, .., x^{n-1})\right\}$$

für geeignetes, stetiges, beschränktes $f : U \subset \mathbb{R}^{n-1} \to \mathbb{R}$ mit U beschränk. Dann gilt für beliebiges, stetiges

$$p : G \subset \mathbb{R}^n \to \mathbb{R},\ p(x) = p(x^1, .., x^{n-1})$$

definiert zwischen M und U:

$$\left\langle \vec{e}_n, \int\limits_M p(x^1, .., x^{n-1})\ d\mathbf{A} \right\rangle = \int\limits_U p \quad \text{mit } d\mathbf{A} \text{ stets in positive } \vec{e}_n\text{-Richtung gerichtet}$$

Beispiel: Für Fläche M (wie oben) auf die einseitig (*von unten*) der Druck p wirkt, *spürt* in $\vec{e}_n$-Richtung die Kraft $\int\limits_U p$, das heißt als wenn der Druck auf ihre Projektion U wirkt.

Beweis: Es sei o.B.d.A $f \geq 0$. Betrachten die Punktmenge

$$V := \left\{x \in \mathbb{R}^n : 0 \leq x^n \leq f(x^1, .., x^{n-1})\right\}$$

zwischen U und M, dabei sei

$$(\partial V)_r := \left\{x \in \partial V : (x^1, .., x^{n-1}) \in \partial U\right\}$$

der *seitliche Rand von* V. Dann gilt

$$0 = \underbrace{\left\langle \vec{e}_n, \int\limits_V \operatorname{grad} p\ dV \right\rangle}_{\substack{0 \\ \text{da } \operatorname{grad} p \perp \vec{e}_n}} \overset{\substack{vgl. \\ \text{Analysis}}}{=} \left\langle \vec{e}_n, \int\limits_{\partial V} p\ d\vec{A} \right\rangle = \left\langle \vec{e}_n, \int\limits_{\partial V} p\ d\mathbf{A} \right\rangle = \left\langle \vec{e}_n, \int\limits_M p\ d\mathbf{A} \right\rangle$$

$$+ \underbrace{\left\langle \vec{e}_n, \int\limits_U p\ d\mathbf{A} \right\rangle}_{\substack{-\int\limits_U p\ dA \\ \text{da } d\mathbf{A} \parallel \vec{e}_n}} + \underbrace{\left\langle \vec{e}_n, \int\limits_{(\partial V)_r} p\ d\mathbf{A} \right\rangle}_{\substack{0 \\ \text{da } d\mathbf{A} \perp \vec{e}_n}} = \left\langle \vec{e}_n, \int\limits_M p\ d\mathbf{A} \right\rangle - \int\limits_U p\ dA$$

Aufgabe 15

Sei A die Querschnittfläche der Röhre, V_z das Volumen des Gefäßes bis zum Kugelpunkt z, p_z der entsprechende Druck im Gefäß und p_a der Atmosphäredruck.

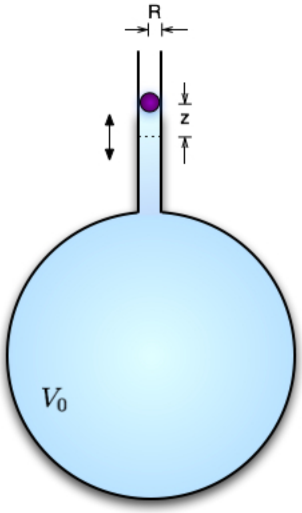

Abbildung 1: Zu Aufgabe 15

Zwischen dem Volumen $V_z = V_0 + Az$ und dem Druck p_z des idealen Gases im System gilt im Falle von adiabatischen Prozessen die Beziehung

$$p_z V_z^\delta = p_0 V_0^\delta =: C : \text{const}$$

Somit ergibt sich die Bewegungsgleichung der Kugel nach Newton gemäß

$$m\ddot{z} \overset{\text{Lemma 01}}{=} -mg + A(p_z - p_a) = -mg - Ap_a + \frac{AC}{(V_0 + Az)^\delta}$$

$$\overset{\substack{\text{Taylor}\\ \text{um } z=0}}{=} -mg - Ap_a + \frac{AC}{V_0^\delta} - \frac{A^2 C\delta}{V_0^{\delta+1}} z + \mathcal{O}\left(z^2\right) = \text{const} - \frac{A^2 p_0 \delta}{V_0} z + \mathcal{O}\left(z^2\right)$$

In erster Näherung kann also die Bewegung der Kugel als harmonische Schwingung der Kreisfrequenz

$$\omega = \sqrt{\frac{A^2 p_0 \delta}{m V_0}}$$

angesehen werden. Per Konstruktion gilt im Gleichgewichtspunkt

$$A(p_0 - p_a) = mg \;\Rightarrow\; p_0 = p_a + \frac{mg}{A}$$

das heißt

$$\boxed{\delta = \frac{m\omega^2 V_0}{A(Ap_a + mg)}} \tag{6}$$

Aufgabe 16

Beginnen mit den skalierten Größen

$$\mathcal{P} := \frac{p}{p_c} - 1 \;,\; \mathcal{T} := \frac{T}{T_c} - 1 \;,\; \mathcal{V} := \frac{\overline{v}}{\overline{v}_c} - 1$$

so erfüllt das van der Waals Gas im *reinen* Zustand die Gleichung

$$\left[(\mathcal{P} + 1) + \frac{3}{(\mathcal{V} + 1)^2}\right] \cdot [3(\mathcal{V} + 1) - 1] = 8(\mathcal{T} + 1)$$

bzw. umgeschrieben

$$3\mathcal{V}^3 + \mathcal{P}\left[3\mathcal{V}^3 + 8\mathcal{V}^2 + 7\mathcal{V} + 2\right] - 8\mathcal{T}\left(\mathcal{V}^2 + 2\mathcal{V} + 1\right) = 0 \tag{7}$$

Bemerke: Der Übergang $T \to T_c$ entspricht somit genau dem Übergang $\mathcal{T} \to 0$.
Dabei hat obere Gleichung für $\mathcal{T} < 0$ und festem $\mathcal{P}$ bekanntlich 3 Lösungen. Bezeichnet $\mathcal{P}_t(\mathcal{T})$ den *Übergangsdruck* bei Temperatur $\mathcal{T}$, so sind von den Lösungen $\mathcal{V}_{l,m,r}(\mathcal{T}, \mathcal{P}_t(\mathcal{T}))$ die beiden Extremen $\mathcal{V}_l, \mathcal{V}_r$ genau die skalierten Volumina der flüssigen bzw. gasförmigen Phase. In der Nähe von $\mathcal{T} \approx 0$ kann man Terme höherer (hier: 4.) Ordnung vernachlässigen, das heißt es ist

$$3\mathcal{V}^3 + \mathcal{P}\left[8\mathcal{V}^2 + 7\mathcal{V} + 2\right] - 8\mathcal{T}\left(\mathcal{V}^2 + 2\mathcal{V} + 1\right) \approx 0 \tag{8}$$

Speziell für $\mathcal{P} = 4\mathcal{T}$ lautet Gl. 8:

$$3\mathcal{V} \cdot \left[\mathcal{V}^2 + 8\mathcal{T}\mathcal{V}^1 + 4\mathcal{T}\right] = 0$$

deren Lösungen sich ergeben gemäß

$$\mathcal{V}_m(\mathcal{T}, \mathcal{P}_\tau(\mathcal{T})) = 0 \ , \ \mathcal{V}_{l,r} = -4\mathcal{T} \pm 2\sqrt{4\mathcal{T}^2 - \mathcal{T}} \tag{9}$$

Da in der Nähe von $\mathcal{T} = 0$ auch $\mathcal{V}_m = 0$ zu erwarten ist, und $|\mathcal{V}_{l,r}| \gg |\mathcal{V}_m|$ sind, ist für $\mathcal{T} \to 0^-$ asymptotisch $\mathcal{P}_t \approx 4\mathcal{T}$, das heißt die $\mathcal{V}_{l,r}$ aus 9 beschreiben in guter Näherung die tatsächlichen skalierten Volumina der beiden Phasen. Die spezifische Energie ist allgemein während der Transition gegeben durch

$$\overline{u} = \overline{n}_l \overline{u}_l + \overline{n}_r \overline{u}_r = \underbrace{(\overline{n}_l + \overline{n}_r)}_{1} \frac{3kT}{2} + \frac{\overline{v} - \overline{v}_r}{\overline{v}_r - \overline{v}_l} \frac{a}{\overline{v}_l} + \frac{\overline{v}_l - \overline{v}}{\overline{v}_r - \overline{v}_l} \frac{a}{\overline{v}_r}$$

$$= \frac{3kT}{2} + \frac{a}{(\overline{v}_r - \overline{v}_l)\,\overline{v}_l \overline{v}_r} \cdot \left[\overline{v}\left(\overline{v}_r - \overline{v}_r\right) + \overline{v}_l^2 - \overline{v}_r^2\right] = \frac{3kT}{2} + \frac{a}{\overline{v}_l \overline{v}_r}\left(\overline{v}_l + \overline{v}_r - \overline{v}\right)$$

Der Weg $\overline{v} = \overline{v}_c$ ist eine Isochore, so dass unter der Annahme, dass

$$\lim_{T \to T_c^-} C_V$$

nicht vom speziellen Weg abhängt, folgt

$$\lim_{T \to T_c^-} \frac{C_V}{N} = \lim_{T \to T_c^-} \left(\frac{\partial \overline{u}}{\partial T}\right)_{\overline{v}} = \frac{3k}{2} + \lim_{T \to T_c^-} a \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{\overline{v}_l} + \frac{1}{\overline{v}_r} - \frac{\overline{v}}{\overline{v}_l \overline{v}_r}\right)\right]_{\overline{v}}$$

$$\overset{\overline{v} = \overline{v}_c}{=} \frac{3k}{2} - a \lim_{T \to T_c^-} \left[\frac{1}{\overline{v}_l^2} \frac{\partial \overline{v}_l}{\partial T} + \frac{1}{\overline{v}_r^2} \frac{\partial \overline{v}_r}{\partial T} - \frac{\overline{v}_c}{\overline{v}_l \overline{v}_r}\left(\frac{1}{\overline{v}_l} \frac{\partial \overline{v}_l}{\partial T} + \frac{1}{\overline{v}_r} \frac{\partial \overline{v}_r}{\partial T}\right)\right]$$

$$= \frac{3k}{2} - \frac{a}{T_c \overline{v}_c} \lim_{\mathcal{T} \to 0^-} \left[\frac{1}{(\mathcal{V}_l + 1)^2} \frac{\partial (\mathcal{V}_l + 1)}{\partial \mathcal{T}} + \frac{1}{(\mathcal{V}_r + 1)^2} \frac{\partial (\mathcal{V}_r + 1)}{\partial \mathcal{T}} - \frac{1}{(\mathcal{V}_l + 1)(\mathcal{V}_r + 1)}\left(\frac{1}{(\mathcal{V}_l + 1)} \frac{\partial (\mathcal{V}_l + 1)}{\partial \mathcal{T}} + \frac{1}{(\mathcal{V}_r + 1)} \frac{\partial (\mathcal{V}_r + 1)}{\partial \mathcal{T}}\right)\right]$$

$$= \frac{3k}{2} - \frac{a}{T_c \overline{v}_c} \underbrace{\lim_{\mathcal{T} \to 0^-} \left[\frac{\left(1 - 8\mathcal{T} - 4\sqrt{4\mathcal{T}^2 - \mathcal{T}}\right)}{\left(4\mathcal{T} + 2\sqrt{4\mathcal{T}^2 - \mathcal{T}^2} - 1\right)^2 \sqrt{4\mathcal{T}^2 - \mathcal{T}}} + \frac{\left(-1 + 8\mathcal{T} - 4\sqrt{4\mathcal{T}^2 - \mathcal{T}}\right)}{\left(4\mathcal{T} - 2\sqrt{4\mathcal{T}^2 - \mathcal{T}} - 1\right)^2 \sqrt{4\mathcal{T}^2 - \mathcal{T}}}\right]}_{-8}$$

$$+ \frac{a}{T_c \overline{v}_c} \underbrace{\lim_{\mathcal{T} \to 0^-} \frac{\left(-4\mathcal{T} + 2\sqrt{4\mathcal{T}^2 - \mathcal{T}} + 1\right)\left(1 - 8\mathcal{T} - 4\sqrt{4\mathcal{T}^2 - \mathcal{T}}\right) + \left(-4\mathcal{T} - 2\sqrt{4\mathcal{T}^2 - \mathcal{T}} + 1\right)\left(-1 + 8\mathcal{T} - 4\sqrt{4\mathcal{T}^2 - \mathcal{T}}\right)}{\left(-4\mathcal{T} - 2\sqrt{4\mathcal{T}^2 - \mathcal{T}} + 1\right)^2 \left(-4\mathcal{T} + 2\sqrt{4\mathcal{T}^2 - \mathcal{T}} + 1\right)^2 \sqrt{4\mathcal{T}^2 - \mathcal{T}}}}_{-4}$$

$$= \frac{3k}{2} + \frac{4a}{T_c \overline{v}_c} = \frac{3k}{2} + \frac{9k}{2}$$

□