Universität Oldenburg
Institut für Physik

Oldenburg, den 13. November 2017

Übungen zur Vorlesung *Thermodynamik und Statistik*

(WiSe 2017/18, Übungsblatt 5)

`http://www.uni-oldenburg.de/condmat/teaching/statistik/`

Abgabe: Montag, 20. November bis 12:00 Uhr

17) **Die van der Waals'sche Zustandsgleichung**

Im Jahre 1873 postulierte Johannes Diderik van der Waals in seiner Leidener Dissertation *Over de Continuïteit van den Gas- en Vloeistoftoestand* die folgende Zustandsgleichung für reale Gase:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = Nk_{\mathrm{B}}T\ .$$

Die positiven Parameter a und b sind materialspezifische Konstanten, die den „Binnendruck" des Gases bzw. das Kovolumen der Gasteilchen beschreiben.

a) Skizzieren Sie typische Isothermen des van der Waals-Gases im p-V-Diagramm.

b) Das van der Waals-Gas besitzt eine kritische Temperatur T_{k}, oberhalb derer selbst bei noch so hohem Druck eine Verflüssigung nicht mehr möglich ist. Die zugehörige kritische Isotherme besitzt im p-V-Diagramm einen Sattelpunkt, d.h. einen Wendepunkt mit horizontaler Wendetangente. Der Wendepunkt selbst heißt kritischer Punkt. Drücken Sie seine Variablen T_{k}, p_{k} und V_{k} durch a und b aus.

c) Experimentell findet man für die dimensionslose Größe $Nk_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{k}}/(p_{\mathrm{k}}V_{\mathrm{k}})$ folgende Werte:

Gas	$Nk_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{k}}/(p_{\mathrm{k}}V_{\mathrm{k}})$
H_2	3.29
C_2H_6	3.75
NH_3	4.20
H_2O	4.42

Was schließen Sie daraus? — Zeigen Sie, dass die Zustandsgleichung, wenn sie durch die „reduzierten" Variablen $T^* = T/T_{\mathrm{k}}$, $p^* = p/p_{\mathrm{k}}$ und $V^* = V/V_{\mathrm{k}}$ ausgedrückt wird, die Form

$$\left(p^* + \frac{3}{V^{*2}}\right)\left(V^* - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}T^*$$

annimmt. Was fällt daran auf?

d) Berechnen Sie die Differenz der spezifischen Wärmekapazitäten bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen, d.h. $C_p - C_V$, für das van der Waals-Gas. In welchen Grenzfällen erhält man das bekannte Resultat für das ideale Gas zurück? **(4P)**

18) **Die Volumenabhängigkeit der Inneren Energie**

a) Beweisen Sie für ein System mit konstanter Teilchenzahl die wichtige Beziehung

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

und folgern Sie hieraus, dass die Volumenabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität $C_V = (\partial E/\partial T)_V$ bestimmt wird durch

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

<u>Hinweis:</u> Nutzen Sie aus, dass das Differential $\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}E + \frac{p}{T}\mathrm{d}V$ exakt ist, wobei die Energie E in Abhängigkeit von T und V zu betrachten ist.

b) Was besagen die in a) gewonnenen Beziehungen *(i)* für ein ideales Gas und *(ii)* für ein van der Waals-Gas (siehe Aufgabe 17)?

c) Zeigen Sie, dass die Innere Energie und die Entropie eines beliebigen Systems bis auf additive Konstanten berechnet werden können, wenn seine spezifische Wärmekapazität C_V als Funktion von T und V sowie seine Zustandsgleichung $p = p(T, V)$ bekannt sind. **(3P)**

19) **Das relativistische klassische ideale Gas**

Die N Teilchen eines klassischen idealen Gases sollen sich derart schnell bewegen, dass relativistische Effekte berücksichtigt werden müssen. Die Energie eines Gasteilchens mit Impuls p lautet daher

$$\varepsilon(p) = \sqrt{(pc)^2 + m^2c^4} \ ,$$

wobei m die Ruhemasse der Teilchen bezeichnet.

a) Geben Sie die kanonische Zustandssumme dieses relativistischen idealen Gases an und zeigen Sie, dass die Zustandsgleichung wieder die Form $pV = Nk_\mathrm{B}T$ annimmt.

b) Betrachten Sie zunächst den „schwach relativistischen Grenzfall“ $k_\mathrm{B}T \ll mc^2$. Wie lauten dann die gegenüber dem nichtrelativistischen idealen Gas auftretenden Korrekturen der Freien Energie, der Inneren Energie und der spezifische Wärmekapazität C_V in der niedrigsten nichttrivialen Ordnung von $k_\mathrm{B}T/(mc^2)$?

<u>Hinweis:</u> Die modifizierte Besselfunktion $K_2(\alpha)$ besitzt die Integraldarstellung[1]

$$\int_1^\infty \mathrm{d}x\, \sqrt{x^2-1}\, x\, \exp(-\alpha x) = \frac{1}{\alpha} K_2(\alpha)$$

und die asymptotische Entwicklung

$$K_2(\alpha) \sim \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}\, \exp(-\alpha) \left\{ 1 + \frac{15}{8\,\alpha} + \frac{105}{128\,\alpha^2} + \ldots \right\} \qquad \text{für } \alpha \gg 1 \ .$$

c) Untersuchen Sie nun die Freie Energie, die Innere Energie sowie die spezifische Wärmekapazität C_V im „ultrarelativistischen Grenzfall“ $p \gg mc$. **(3P)**

[1] Weitere Informationen dazu liefert das sehr nützliche *Handbook of Mathematical Functions*, herausgegeben von M. Abramowitz und I.A. Stegun (Dover, New York, 1972).