2. Tutorium - Lösungen **25.03.2011**

2.1 Jacobi-Determinante

a)

$$\mathrm{d}y = \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_v \mathrm{d}u + \left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_u \mathrm{d}v = 0 \quad \rightarrow \quad \left.\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}u}\right|_{\mathrm{d}y=0} = \left(\frac{\partial v}{\partial u}\right)_y = -\left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_u \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_v$$

b) Um y statt v konstant zu halten, wird $x(u,v) = x(u, v(u,y))$ verwendet:

$$\begin{aligned}
\left.\frac{\partial x}{\partial u}\right|_y &= \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_v + \left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_u \left(\frac{\partial v}{\partial u}\right)_y \\
&= \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_v \left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_u \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_u - \left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_u \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_u \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_v \\
&= \left[\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_v \left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_u - \left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_u \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_v\right] \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_u \\
&= \left|\frac{\partial(x,y)}{\partial(u,v)}\right| \left.\frac{\partial v}{\partial y}\right|_u
\end{aligned}$$

(Anmerkung: Die Jacobi-Determinante transformiert die von du und dv aufgespannte Fläche auf die von dx und dy aufgespannte Fläche, und spielt daher in der Integralrechnung eine Rolle. Man kann sich überlegen, dass auch die hier abgeleitete Relation eine geometrische Interpretation zulässt.)

2.3 Van-der-Waals Gas

*) Das Kovolumen b entspricht in etwa dem Eigenvolumen der Atome des Gases. Der Kohäsionsdruck a berücksichtigt die gegenseitige Anziehung der Gasatome (Van-der-Waals-Bindung).
a) Die thermische Zustandsgleichung kann nach p umgeformt werden:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

Für die freie Energie gilt $\mathrm{d}F(T,V,N) = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N$. Isotherme Ausdehnung: $\mathrm{d}T = 0$ und $\mathrm{d}N = 0$.

$$\begin{aligned}
\Delta F &= -\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = -\int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2 a}{V^2}\right)\mathrm{d}V \\
&= -nRT \ln\frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} + an^2\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right).
\end{aligned}$$

b) Innere Energie $E(S,V,N) = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N$. Für N konstant erhält man $E(S,V,N) = E(S(V),V)$ und damit

$$\left(\frac{\partial E(S(V,T),V)}{\partial V}\right)_T = \underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V}_{T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + \underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S}_{-p} = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p.$$

Im letzten Schritt wurde verwendet

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

c)

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \frac{nRT}{V-nb} - \left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{V^2}\right) = \frac{n^2a}{V^2}$$

$$\Delta E = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V = \int_{V_1}^{V_2} \frac{n^2a}{V^2}\mathrm{d}V = n^2a\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right)$$

d)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{(V-nb)^2} + 2\frac{n^2a}{V^3} = 0, \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = +2\frac{nRT}{(V-nb)^3} - 6\frac{n^2a}{V^4} = 0.$$

Die Gleichungen können nach $nRT/(n^2a)$ umgeformt werden:

$$\rightarrow \quad \frac{nRT}{n^2a} = \frac{2\,(V-nb)^2}{V^3}, \quad \frac{nRT}{n^2a} = \frac{6\,(V-nb)^3}{2V^4}$$

Gleichsetzen liefert:

$$\rightarrow \quad 2V = 3\,(V-nb) \quad \rightarrow \quad V_c = 3nb$$

$$\rightarrow \quad T_c = \frac{na}{R}\frac{2\,(V_c-nb)^2}{V_c^3} = \frac{na}{R}\frac{(2nb)^2}{(3nb)^3} = \frac{8}{27}\frac{a}{bR}$$

$$\rightarrow \quad p_c = \frac{nRT_c}{V_c-nb} - \frac{n^2a}{V_c^2} = \frac{nR}{2nb}\frac{8}{27}\frac{a}{bR} - \frac{n^2a}{9n^2b^2} = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}$$

e)

$$\kappa_T^{-1} = -V\left(-\frac{nRT}{(V-nb)^2} + 2\frac{n^2a}{V^3}\right) = \frac{V^3nRT - 2\,(V-nb)^2\,n^2a}{(V-nb)^2\,V^2}$$

$$\kappa_T = \frac{(V-nb)^2\,V^2}{V^3nRT - 2\,(V-nb)^2\,n^2a}$$

$$\kappa_T(T, V_c = 3nb, N) = \frac{(2nb)^2\,(3nb)^2}{(3nb)^3\,nRT - 2\,(2nb)^2\,n^2a} = \frac{36b^2}{27bRT - 8a} = \frac{4b}{3R}\,(T-T_c)^{-1}$$

wobei $8a = 27bRT_c$ verwendet wurde. Damit ist $\gamma = 1$. Beachte, dass κ_T am kritischen Punkt divergiert, d.h. das Volumen ändert sich sehr stark bei einer sehr kleinen Druckänderung. Das beschreibt den Übergang an der Grenze zwischen gasförmigem und flüssigem Zustand in der Nähe des kritischen Punktes.