

---

## Übungen zu Theoretische Physik IV

Priv.-Doz. Dr. Stefan Förste

<http://www.th.physik.uni-bonn.de/people/forste/exercises/ws1213/tp4>

### –ANWESENHEITSÜBUNGEN–

#### A 10.1 Kritische Exponenten

Phasenübergänge sind ein zentrales Gebiet innerhalb der Thermodynamik und spielen auch im Alltag eine große Rolle. Dabei ist aus thermodynamischer Sicht das Verhalten der Stoffe in der Nähe der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes besonders interessant. Man kann im wesentlichen zwei Arten von Phasenübergängen unterscheiden:

- Phasenübergänge **erster Ordnung** sind solche Phasenübergänge bei denen sich die Entropie als Funktion von  $T$  am Umwandlungspunkt **diskontinuierlich** verhält.
- Phasenübergänge **zweiter Ordnung** sind solche Phasenübergänge bei denen sich die Entropie als Funktion von  $T$  am Umwandlungspunkt **kontinuierlich** verhält.

Phasenübergängen erster Ordnung sind durch Unstetigkeiten in den ersten partiellen Ableitungen der freien Enthalpie  $G$  gekennzeichnet. Für sie ist  $\Delta S = \frac{1}{T_0} \Delta Q \neq 0$ . Es gibt also eine Umwandlungswärme, die man *latente Wärme* nennt. Die Umwandlungstemperatur  $T_0$  bei der der Phasenübergang stattfindet ist im Allgemeinen eine Funktion des Druckes beziehungsweise des Volumens des Stoffes. Oberhalb einer *kritischen Temperatur*  $T_c$  werden die ersten Ableitungen von  $G$  wieder stetig und man erhält einen kontinuierlichen Phasenübergang. Bei solchen Phasenübergängen zweiter Ordnung ist die Entropie  $S$  stetig, weshalb die Umwandlungswärme  $\Delta Q = T \Delta S$  verschwindet. Dafür können die zweiten Ableitungen der thermodynamischen Potentiale wie  $C_V$ ,  $\kappa_T$  oder  $\alpha$  Singularitäten aufweisen.

Sehr häufig beobachtet man, dass eine physikalische Eigenschaft  $F(T)$  sich in einem kleinen Bereich um die kritische Temperatur  $T_c$ , genannt *kritischer Bereich*, verhält wie

$$F(\tau) = A\tau^\lambda (1 + B\tau^{\lambda_1} + \dots) ,$$

wobei  $\tau$  die *reduzierte Temperatur*

$$\tau = \frac{T - T_c}{T_c}$$

ist. Für  $\tau \ll 1$  lässt sich das Verhalten also durch eine einfache Potenzfunktion annähern

$$F(\tau) \propto \tau^\lambda .$$

$\lambda$  heißt dann kritischer Exponent. Dabei muss man streng genommen noch unterscheiden von welcher Seite man sich dem kritischen Punkt  $\tau = 0$  annähert, nach der *Skalenhypothese* sind die ad hoc unabhängigen kritischen Exponenten für die beiden Fälle allerdings identisch<sup>1</sup>. Etwas allgemeiner definiert man den *kritischen Exponenten* einer Größe  $F$  über

$$\lambda = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\log |F(\tau)|}{\log |\tau|}$$

und zusätzlich noch den *kritischen Exponenten der Isothermen*,  $\delta$ , durch

$$p - p_c \propto |v - v_c|^\delta \quad \text{für} \quad T = T_c.$$

Wir wollen nun das Van-der-Waals Gas im kritischen Bereich betrachten. Definiere dazu die reduzierten Größen

$$\Delta P^* = \frac{P - P_c}{P_c}, \quad \Delta T^* = \frac{T - T_c}{T_c}, \quad \Delta v^* = \frac{v - v_c}{v_c}.$$

(a) Zeige, dass die Zustandsgleichung des Van-der-Waals Gases in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes durch

$$\Delta P^* = 4\Delta T^* - 6\Delta T^* \Delta v^* - \frac{3}{2}(\Delta v^*)^3 + \dots$$

gegeben ist.

In der Vorlesung haben wir gesehen, dass unterhalb der kritischen Temperatur ein Bereich existiert in dem die Koexistenz zweier Phasen vorliegt. Die zugehörige Isotherme kann dann mit der Maxwell-Konstruktion gefunden werden, die im allgemeinen komplizierte Gleichungen liefert. In der unmittelbaren Nähe zum kritischen Punkt ist die Konstruktion der Isothermen jedoch stark vereinfacht.

- (b) Benutze die Tatsache dass die Zustandsgleichung in dieser Näherung antisymmetrisch in  $\Delta v^*$  ist um die Dampfdruckkurve, das heißt die Projektion der Koexistenzfläche auf die  $p$ - $T$ -Ebene, sowie die Koexistenzkurve, das heißt die Projektion der Koexistenzfläche auf die  $V$ - $T$ -Ebene zu berechnen.
- (c) Bestimme die Gleichung der kritischen Isothermen.
- (d) Bestimme die isotherme Kompressibilität  $\kappa_T$  oberhalb von  $T_c$  entlang der kritischen isochoren und unterhalb von  $T_c$  entlang der Koexistenzkurve.
- (e) Was ist der kritische Exponent von  $\kappa_T$ ? Welchen Wert findet man für den kritischen Exponenten der Isothermen?

---

<sup>1</sup>Für das Van-der-Waals Gas ist das grade das *Theorem der übereinstimmenden Zustände*, also die Aussage, dass die Zustandsgleichung des Van-der-Waals Gases geschrieben mit den Größen  $T/T_c$ ,  $v/v_c$ ,  $p/p_c$  keine Substanzabhängigen Parameter mehr enthält.

–HAUSÜBUNGEN–

**H 10.1 Otto-Zyklus**

8 Punkte

Der Otto-Zyklus ist in Abbildung 1 im  $p$ - $V$ -Diagramm gezeigt. Die vier Schritte sind: adiabatische Komprimierung, isochore Erwärmung, adiabatische Expansion, isochore Abkühlung. Bestimme Arbeit und Wärmetransfer in jedem Schritt, unter der Annahme, dass das Arbeitsmedium ein ideales Gas ist. Zeige, dass der Wirkungsgrad durch

$$\eta = 1 - \left( \frac{V_B}{V_A} \right)^{\kappa-1}$$

gegeben ist, wobei  $\kappa$  der Adiabatenexponent des idealen Gases ist. Vergleiche die Wirkungsgrade von Diesel- und Otto-Motor bei gleicher relativer Kompression  $r = \frac{V_A}{V_B}$ .

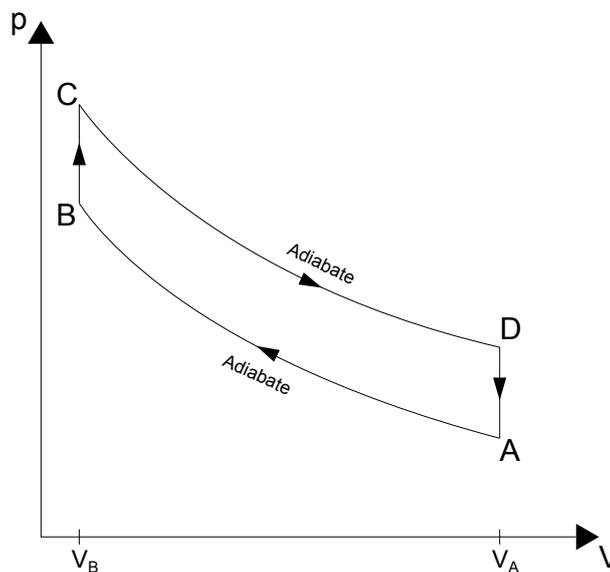


Abbildung 1: Otto-Kreisprozess im  $p$ - $V$ -Diagramm.

**H 10.2 Latente Wärme**

7 Punkte

Die molare latente Wärme des Phasenübergangs *Phase 1*  $\rightarrow$  *Phase 2* bei der Temperatur  $T$  und dem Druck  $P$  ist  $\Delta\bar{Q} = \bar{Q}_2 - \bar{Q}_1$ . Drücke  $\frac{d\Delta\bar{Q}}{dT}$  bei der Temperatur  $T$  und dem Druck  $p$  durch  $\Delta\bar{Q}$ , die molaren spezifischen Wärmen  $(\bar{C}_p)_{1,2}$ , die Expansionskoeffizienten  $\alpha_{1,2}$  und die spezifischen Molvolumina  $\bar{V}_{1,2}$  der betreffenden Phasen aus.

Welche Vereinfachung ergibt sich wenn Phase 2 ein ideales Gas ist und das molare Volumen der Phase 1 vernachlässigbar ist?

*Tipp: Betrachte die Entropien der beiden Phasen als Funktionen der Drücke und molaren Volumina der Phasen.*

### H 10.3 Sublimationskurve

5 Punkte

Eine einfache Substanz mit der molaren Masse  $m$  hat ihren Tripelpunkt bei der Temperatur  $T_0$  und dem Druck  $p_0$ . Die Dichten der festen und der flüssigen Phase an diesem Punkt sind  $\rho_{\text{fest}}$  und  $\rho_{\text{fl.}}$ . Die Steigung der Schmelzkurve am Tripelpunkt ist  $\left. \frac{dp}{dT} \right|_{\text{Schmelz}}$ , die der Verdampfungskurve  $\left. \frac{dp}{dT} \right|_{\text{Dampf}}$ . Wie groß ist die Steigung der Sublimationskurve,  $\left. \frac{dp}{dT} \right|_{\text{Sub}}$ , am Tripelpunkt wenn der Dampf als ideales Gas behandelt werden kann?