

**Aufgabe 9.1 Entropie des idealen Gases**

Wir haben am Anfang der Vorlesung folgende Formel für die Entropie des idealen Gases hergeleitet:

$$S = \frac{3}{2}nR \log \frac{T}{T_0} + nR \log \frac{V}{V_0}.$$

(Hier haben wir die Entropiekonstante  $S_0 = 0$  gesetzt.)

- a) Zeige explizit, dass dieser Ausdruck in zweierlei Hinsicht falsch ist:
  - i.  $S$  ist nicht extensiv,
  - ii.  $S$  führt auf das Gibbs'sche Paradoxon.
- b) Beweise, dass die Substitution  $V \rightarrow V/n$  beide Probleme beseitigt, d.h.  $S$  extensiv macht und die korrekte Mischentropie für Mischungen gleicher und verschiedener Substanzen ergibt.

*Wir werden die korrekte Formel für  $S$  später in der statistischen Physik herleiten.*

**Aufgabe 9.2 Siedepunktskurve des Van der Waals Gases**

Ziel dieser Aufgabe ist es, die *Siedepunktskurve* (auch *Dampfdruckkurve* genannt) des Van der Waals Gases in der Nähe des kritischen Punktes approximativ zu berechnen.

Wir schreiben dazu die Zustandsgleichung in den dimensionslosen Grössen

$$\Delta\pi = \pi - 1 = \frac{p - p_c}{p_c}, \quad \Delta\nu = \nu - 1 = \frac{v - v_c}{v_c}, \quad \Delta t = t - 1 = \frac{T - T_c}{T_c},$$

mit  $p_c = a/27b^2$ ,  $T_c = 8a/27bR$  und  $v_c = V_c/n = 3b$ .

*Beachte:*  $\Delta t < 0$ , da wir in dieser Aufgabe den Phasenübergang erster Ordnung *unterhalb* der kritischen Temperatur beschreiben wollen.

- a) Schreibe, ausgehend von Gleichung

$$\left(\pi + \frac{3}{\nu^2}\right)(3\nu - 1) = 8t,$$

die Van der Waals Gleichung in den Variablen  $\Delta\pi$ ,  $\Delta\nu$  und  $\Delta t$  und löse die Gleichung nach  $\Delta\pi$  auf.

- b) Entwickle die Gleichung konsistent bis zur Ordnung  $\Delta t \Delta\nu$  respektive  $\Delta\nu^3$  (d.h. vernachlässige  $\mathcal{O}(\Delta t \Delta\nu^2)$  und  $\mathcal{O}(\Delta\nu^4)$ ).

- c) Zeige, dass der Siededruck zu dieser Ordnung durch  $\Delta\pi_S = 4\Delta t$  gegeben ist. Bestimme weiter  $\Delta\nu_{\text{flüssig}}$  und  $\Delta\nu_{\text{gas}}$  ( $\Delta\pi(\Delta\nu_{\text{flüssig}}) = \Delta\pi(\Delta\nu_{\text{gas}}) = \Delta\pi_S$ ).

*Erinnerung:* Der Siededruck wird über die *Maxwell-Konstruktion* gefunden mithilfe der Gleichung

$$\int_{\Delta\nu_A}^{\Delta\nu_B} d\Delta\nu \Delta\pi = \Delta\pi_S(\Delta\nu_B - \Delta\nu_A).$$

- d) Finde nun die  $\mathcal{O}(\Delta t^2)$ -Korrektur zu  $\Delta\pi_S$  unter Berücksichtigung der ersten Korrekturen zu  $\Delta\pi$ , also  $\mathcal{O}(\Delta t \Delta\nu^2)$  und  $\mathcal{O}(\Delta\nu^4)$ . Benutze dazu die obige Gleichung der Maxwell-Konstruktion mit  $\Delta\nu_A = \Delta\nu_{\text{flüssig}}$  und  $\Delta\nu_B = \Delta\nu_{\text{gas}}$  aus Teilaufgabe c). Die Lösung lautet:

$$\Delta\pi_S = 4\Delta t + \frac{24}{5}\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3).$$

- e) Finde mithilfe von a) - c) heraus, wie die Entropiedifferenz  $\Delta S$ , welche bei einem Phasenübergang erster Ordnung auftritt, in der Nähe des kritischen Punkts zu niedrigster Ordnung von der Temperatur abhängt. (*Tipp:* Clausius-Clapeyron).

### Aufgabe 9.3 Verdampfungskühlung und Mischungskühlung

#### a) Verdampfungskühlung:

- i. Wie tief kann man mit Wasser evaporativ abkühlen unter der Annahme, dass das experimentell erreichbare Vakuum einem Druck von 10 mbar entspricht?

*Tipp:* Bestimme Dampfdruckkurve mithilfe von Gleichung (7.39) im Skript,

$$p_{\text{gf}}(T) \approx p_0 e^{-l_{\text{gf}}/RT},$$

mit  $l_{\text{gf}} \approx 630 \text{ cal/g}$  unter der Bedingung, dass der Siedepunkt bei Normaldruck auf der Kurve liegt.

- ii. Für die Verdampfungskühlung ist Helium (mit  $l_{\text{gf}} \approx 1.25 \text{ cal/g}$  und Siedepunkt 4.2 K bei Normaldruck) die Substanz, mit welcher die tiefsten Temperaturen erreicht werden können. Wieso? Wie tief kann gekühlt werden?
- iii. Was ist die fundamentale Einschränkung, welche für beliebige Substanzen verhindert, dass mithilfe der Verdampfungskühlung  $T = 0$  erreicht werden kann?

#### b) Phasenseparation:

- i. Beschreibe das Phasendiagramm eines  ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ -Gemisches, vgl. Abb. 1.
- ii. Auf der *Koexistenzkurve* kommt es zu einer *Phasenseparation*. Überlege, wie diese Separation abläuft, indem du ein beliebiges Gemisch aus  ${}^3\text{He}$  und  ${}^4\text{He}$  mit  $\tilde{x}_3$  bei  $\tilde{T} > 1 \text{ K}$  betrachtest, welches in der Folge abgekühlt wird. Findet eine räumliche Separation statt?

- c) **Dilution Refrigerator:** Überlege mithilfe der aus dem Phasendiagramm gewonnenen Informationen, wie sich ein Kühlprozess auf Basis einer  ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ -Mischung realisieren lässt, mit welchem sich zu viel tieferen Temperaturen kühlen lässt.

**Sprechstunde:** Montag, 22.11.2010, 13.30 - 14.30 Uhr  
David Oehri (HIT K 23.3)

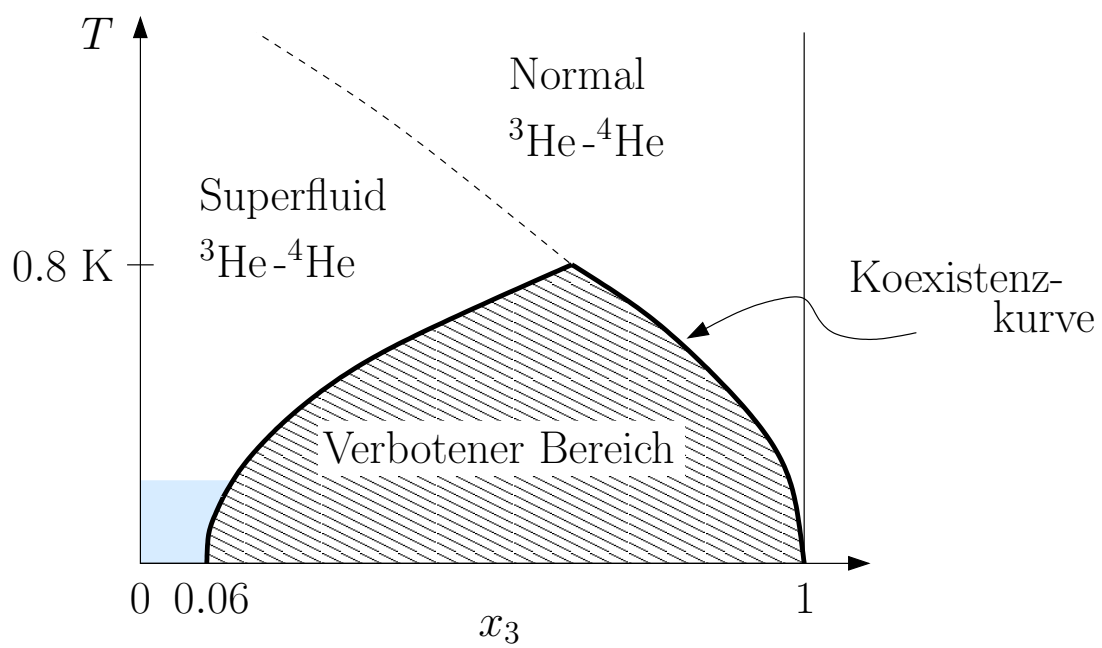


Abbildung 1: Phasendiagramm von  ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ -Mischungen ( $x_3$  Anteil  ${}^3\text{He}$ ).