

Aufgabe 9.1 Entropie des idealen Gases

In dieser Aufgabe kommen wir nochmals auf die Entropie des idealen Gases zurück. Der bisher bekannte Ausdruck ist nicht extensiv und führt über die Mischentropie zum Gibbs'schen Paradox. Wir werden eine Korrektur vorschlagen und deren Richtigkeit beweisen. Der korrekte Ausdruck wird später in der Vorlesung im Kapitel zur Klassischen Statistischen Mechanik hergeleitet.

Wir haben am Anfang der Vorlesung (Kapitel 3.4) 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 Paradox.
- 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.

Aufgabe 9.2 Siedepunktskurve des Van der Waals Gases

Ziel dieser Aufgabe ist es, die Siedepunktskurve des van der Waals Gases in der Nähe des kritischen Punktes zu approximieren und dabei den Gebrauch von Entwicklungen und einer selbstkonsistenten Berechnung zu üben.

Wir gehen vom van der Waals Gesetz der korrespondierenden Zustände aus:

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

Für die Entwicklung in der Umgebung des kritischen Punktes führen wir die folgenden Variablen ein:

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

wobei $p_c = a/27b^2$, $T_c = 8a/27bR$ 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) i. Schreibe die Zustandsgleichung in den neuen Variablen und löse nach $\Delta\pi$ auf.
 ii. Entwickle diese Gleichung konsistent bis zur Ordnung $\Delta t\Delta\nu$ respektive $\Delta\nu^3$ (d.h. vernachlässige $\mathcal{O}(\Delta t\Delta\nu^2)$ und $\mathcal{O}(\Delta\nu^4)$).
- b) 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* (Skript Kap. 7.3.2.) gefunden mithilfe der Gleichung

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

- c) 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:

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

- d) Finde mithilfe von a) - c) heraus, wie die Entropiedifferenz ΔS , 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

In der Aufgabe 6.1 haben wir verschiedene Kühlmethoden kennen gelernt und die Entmagnetisierung genauer betrachtet. Hier möchten wir auf zwei weitere Methoden eingehen.

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 $l_{\text{gf}} \approx 603 \text{ cal/g}$ 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) **Mischungskühlung:**

(auch Verdünnungskühlung, engl.: dilution refrigerator)

- i. Beschreibe das Phasendiagramm eines ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ -Gemisches, siehe 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 $\tilde{T} > 1$ K betrachtest, welches in der Folge abgekühlt wird. Findet eine räumliche Separation statt?
- iii. 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.

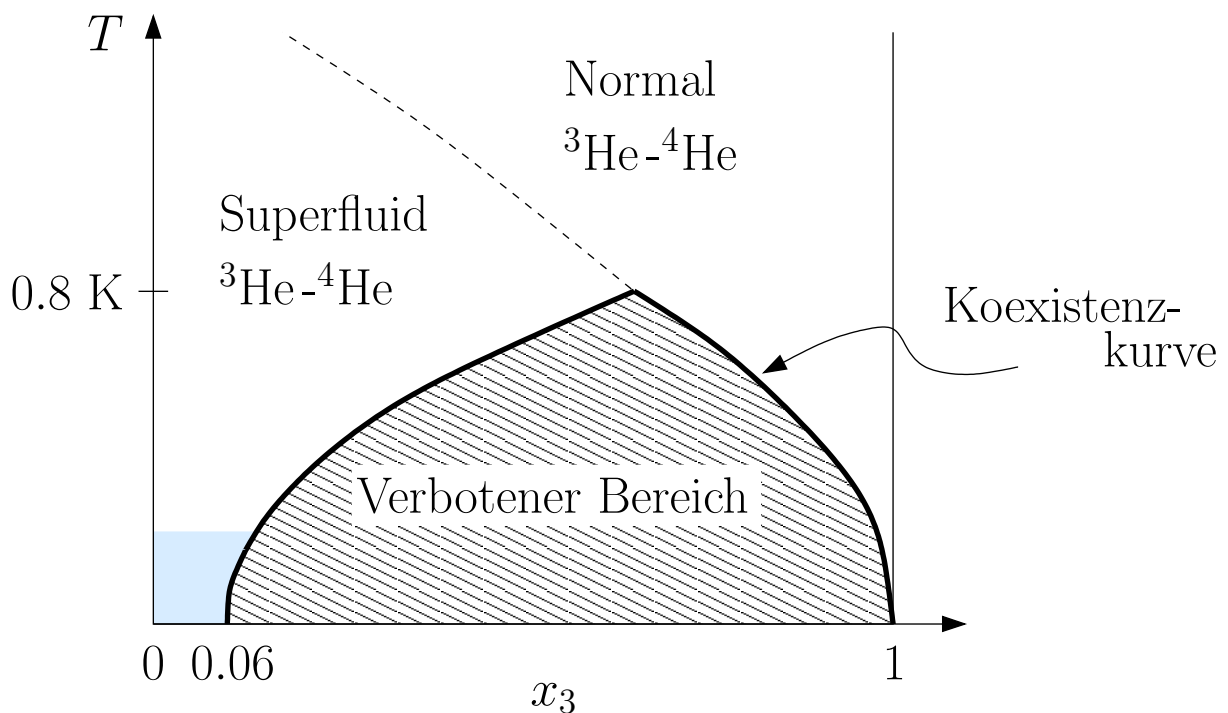


Abbildung 1: Phasendiagramm der ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ -Mischung (x_3 ist der Anteil an ${}^3\text{He}$).