

# Lösungssammlung Übungsblätter Theo IV

## Blatt 9

Luc Kusters

WS 19/20

Die Lösungen die hier zusammengefasst wurden, kommen größtenteils von Oliver Liang Wen, obwohl ich selber einige Sachen hinzugefügt habe. Ich möchte mich insbesondere für seine gute und regelmäßige festlegung der Übungsgruppenmitschriften bedanken, ohne welches dieses Projekt gar nicht möglich wäre.

Die Lösungen gehören zu den Übungsblätter der von V. Meden gehaltene Vorlesung zur theoretische Physik IV: Statistische Physik und Thermodynamik an der RWTH Aachen, WS19/20.

**Weder absolute Vollständigkeit noch absolute Korrektheit kann garrantiert werden!** Bei Anmerkungen, Fragen, Korrekturen oder sonstiges, könnt ihr mich gerne per email erreichen:

[ljbkusters@gmail.com](mailto:ljbkusters@gmail.com)

### 1. Barometrische Höhenformel

Betrachte ein ideales Gas im homogenen Gravitationsfeld  $g$ , in Gleichgewicht. Alle Gasteilchen haben die Masse  $m$ .

- a) Leite aus dem Prinzip der maximalen Entropie die Gleichgewichtsbed. für  $T$  und  $\mu$  her. Betrachte zwei benachbarte Volumen elemente bei  $z$  und  $z + dz$ .

Maximale Entropie  $S$  heißt Gas ist im Gleichgewicht.

$$S_G(E_G, V_G, N_G) = S(E, V, N) + S'(E', V', N') = S(E, V, N) + S'(E_G - E, V_G - V, N_G - N)$$

Falls  $S$  maximal, dann gilt

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_G}{\partial E} &= 0 = \frac{\partial S_G}{\partial V} = \frac{\partial S_G}{\partial N} \\ \frac{\partial S_G}{\partial E} &= \frac{\partial S}{\partial E} + \frac{\partial S'}{\partial(E_G - E)} \frac{\partial(E_G - E)}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial E} + \frac{\partial S'}{\partial E'} (-1) \stackrel{!}{=} 0 \\ &\Leftrightarrow \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S'}{\partial E'} \end{aligned}$$

Analog kann man zeigen dass  $\partial_V S = \partial'_V S'$  und  $\partial_N S = \partial'_N S'$

Es gilt wie immer für  $E$  das differential

$$dE = TdS - PdV + \mu dN$$

Daraus folgt für das differential von  $S$

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

Woraus folgt dass:  $T_A = T_B$  und  $\mu_A = \mu_B$

- b) Berechne  $\mu$  als Funktion von  $P$ ,  $T$  und  $z$ . Berücksichtige die potentielle Energie der Gasteilchen im Gravitationsfeld.

Wegen  $E = E_{\text{Gas}}(T, V, N) + E_{\text{pot}}(N, z)$  und  $\mu = \frac{\partial E}{\partial N}$  folgt  $\mu = \mu_G + \mu_p$

Zu  $\mu_G$ :

Gibbs-Duhem-Relation

$$d\mu_G = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dP \quad (dT = 0 \text{ wegen homogene Temperatur})$$

Für ein ideales Gas gilt weiter  $PV = Nk_B T$  sodass,

$$\int_{\mu_G(P_0)}^{\mu_G(P)} d\mu = k_B T \int_{P_0}^P \frac{dP}{P}$$

Sodas für das chemische Potential des Gases gilt

$$\mu_G(P) = k_B T \ln \frac{P}{P_0} + \mu_G(P_0)$$

Zu  $\mu_p$ :

Es gilt pro Teilchen

$$\epsilon_{\text{pot}} = mgz$$

Sodass insgesamt  $E_{\text{pot}} = Nmgz$

$$\mu_p = \left( \frac{\partial E_{\text{pot}}}{\partial N} \right)_{S,V} = mgz$$

Es folgt damit für  $\mu$

$$\mu = k_B T \ln \frac{P}{P_0} + \mu_G(P_0) + mgz$$

- c) Leite aus der Gleichgewichtsbedingung für  $\mu$  die barometrische Höhenformel (für Druck) her. Bestimme  $P$  als Funktion von  $T$  und  $z$ .

Es soll nach (a) gelten  $\mu(z) = \mu(z + dz)$ . D.h., dass

$$\begin{aligned}\frac{d}{dz}\mu &\stackrel{!}{=} 0 \\ \Leftrightarrow \frac{k_B T}{P(z)} \frac{dP}{dz} + mg &= 0\end{aligned}$$

Man löse die DGL und findet:  $P(z) = P_0 \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right)$

2. **Phasenübergang** Betrachte ein Material das aus 2 Komponenten besteht. In der  $\alpha$  Phase ist gilt die Zustandsgleichung

$$\beta P = a + b\beta\mu$$

In der  $\gamma$  Phase gilt die Zustandsgleichung

$$\beta P = c + d(\beta\mu)^2$$

Weiter gilt  $d > b$  und  $c < a$ . Bestimme die Änderung in Teilchendichte bei der Phasenübergang ( $\alpha \rightarrow \gamma$ ). Wie groß ist der Druck?

Im Phasenübergang gilt  $\mu_\alpha = \mu_\gamma$  und  $T_\alpha = T_\gamma$  sodass  $\beta_\alpha = \beta_\gamma$ . Es folgt

$$a + b\beta\mu = c + d(\beta\mu)^2$$

$$\beta\mu = \frac{b \pm \sqrt{b^2 - 4d(c-a)}}{2d}$$

Wegen die Bedingungen für  $a, b, c, d$  gilt  $\sqrt{\dots} > b$

Wegen Gibbs-Duhem

$$\rho = \frac{N}{V} = \left( \frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_T$$

$\alpha$ -Phase

$$P = ak_B T + \beta\mu \quad \rho_\alpha = b$$

$\gamma$ -Phase

$$P = ck_B T + \frac{d}{KT} \mu^2 \rho_\gamma = \frac{2d}{k_B T} \mu = 2d\beta\mu$$

Wegen  $\rho_\gamma > 0 \Rightarrow \mu > 0$  also muss

$$\beta\mu = \frac{b \pm \sqrt{\dots}}{2d} > 0$$

Dies ist nur erfüllt für  $+\sqrt{\dots}$  und nicht für  $-\sqrt{\dots}$ .

Dadurch ist die einzige Lösung für  $P$  gegeben durch

$$P = ak_B T + \frac{b}{\beta} \left[ \frac{b + \sqrt{b^2 + 4d(a-c)}}{2d} \right]$$

Es gilt weiter auch dass

$$\Delta\rho = \rho_\gamma - \rho_\alpha = \sqrt{b^2 + 4d(a-c)} > 0$$

### 3. Verdünnte Lösungen

Betrachte ein Lösungsmittel das in 2 Phasen  $A$  und  $B$  vorliegt, in dem ein gelöster Stoff gelöst ist. Es gebe  $N_0^{A/B}$  Lösungsmittelteilchen in Phase  $A$  bzw.  $B$  und  $N_1^{A/B}$  gelöste Teilchen. Im Gleichgewicht sind Druck und Temperatur der beiden Phasen gleich. Teilchen beider Art werden ausgeteilt zwischen den Phasen.

- a) Stelle die Gleichgewichtsbedingung für die chem. Potentiale auf. Verwenden die Variablen  $T, P$  und  $x_i^{A/B} = N_i^{A/B} / (N_0^{A/B} + N_1^{A/B})$

Phasenübergang in Gleichgewicht:

$$\mu^A = \mu^B \quad T^A = T^B = T \quad P^A = P^B = P$$

Es folgt also direkt

$$\mu_0^A(T, P, x_0^A) = \mu_0^B(T, P, x_0^B)$$

$$\mu_1^A(T, P, x_1^A) = \mu_1^B(T, P, x_1^B)$$

- b) Verwende die in der Vorlesung hergeleiteten Beziehungen um Gleichungen für die freien Enthalpien pro Teilchen  $g_i^{A/B}$  herzuleiten. Wieviele Parameter können unabhängig vorgegeben werden?

Aus der Vorlesung/Skript:

$$\mu_i(T, P, x_i) = g_i(T, P) + k_B T \ln x_i$$

$$\mu_0(T, P, x_0) = g_0(T, P) - k_B T x_1$$

Es folgt

$$g_0^A(T, P) - g_0^B(T, P) = k_B T (x_1^B - x_1^A)$$

$$g_1^A(T, P) - g_1^B(T, P) = k_B T \ln \frac{x_1^A}{x_1^B}$$

Mit 2 Gleichungen und 4 Parameter, gibt es 2 freie Parameter.

- c) Sei nun  $P$  und  $\Delta x_1 = x_1^B - x_1^A$  gegeben. Sei  $T_0$  die Temperatur für  $\Delta x_i = 0$ . Berechne die Temperaturänderung  $\Delta T = T - T_0$  die bei einer kleinen Konzentrationsänderung  $\Delta x_1 \ll 1$  auftritt als Funktion der latenten Wärme des Phasenüberganges von A nach B.

$$g_0^B(T_0, P) - g_0^A(T_0, P) = 0 \quad \Delta x_1(T_0) = 0$$

$$g_0^B(T_0, P) - g_0^A(T_0, P) = k_B T \Delta x_1$$

$$\Delta T = T - T_0 \rightarrow \text{klein}$$

Taylorre um  $\Delta T$

$$g_0^B(\Delta T + T_0, P) - g_0^A(\Delta T + T_0, P) = k_B T \Delta x_1$$

$$\Rightarrow g_0^B(T_0, P) + \frac{\partial}{\partial T} g_0^B(T_0, P) \Delta T - g_0^A(T_0, P) - \frac{\partial}{\partial T} g_0^A(T_0, P) \Delta T = k_B T \Delta x_1$$

$$\left[ \left( \frac{\partial g_0^B}{\partial T} \right)_P (T_0, P) - \left( \frac{\partial g_0^A}{\partial T} \right)_P (T_0, P) \right] \Delta T = k_B T \Delta x_1$$

$$\text{Es gilt weiter } \left( \frac{\partial g_0^i}{\partial T} \right)_P = -S_0^i$$

$$\text{LHS: } (-S_0^B + S_0^A)\Delta T$$

$$q_0^{AB} = T(S_0^B - S_0^A)$$

$$-q_0^{AB} \frac{\Delta T}{T} = k_B T \Delta x_1$$

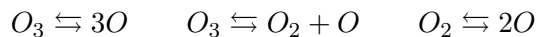
$$\Rightarrow \Delta T = -\frac{k_B T^2}{q_0^{AB}} \Delta x_1$$

- d) Wie ändert sich die Temperatur für den Fall, dass A fest und B flüßig sind und sich der gelöste Stoff nur in B lösen kann? Welche Bedeutung hat dieses Ergebnis für z.B. Schnee/Eis mit Salz?

Stoff kann sich nur lösen in  $B$  also ist  $x_1^A = 0$  und dadurch  $\Delta x_1 > 0$ . Es folgt dass  $\Delta T < 0$  (Es fließt wärme nach A). Hierdurch smilzt z.B. Eis worauf Salz gestreut wird.

#### 4. Chemische Reaktionen

Zwischen  $O_3$ ,  $O_2$  und  $O$  sind die folgenden Reaktionen möglich:



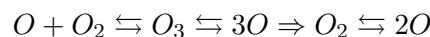
Die Gase sind als ideal anzunehmen.

- a) zeige, dass die 3 Gleichungen des Massenwirkungsgesetz miteinander verträglich sind. und die Konzentration  $c_{O_3}$  und  $c_O$  durch  $c_{O_2}$  gegeben sind.  
 $\nu_i$  := Verhältniss von Teilchen links und rechts vom Reaktionsteilchen. Links:  $\nu_i < 0$ , Rechts:  $\nu_i > 0$

$$\prod_i x_i^{\nu_i} = \exp\left(-\beta \sum_i \nu_i g_i(T, P)\right) = k(T, P)$$

- i.  $\nu_{O_3} = -1, \nu_O = 3 \Rightarrow x_{O_3}^{-1} x_O^3 = k_1(T, P)$   
 ii.  $\nu_{O_3} = -1, \nu_{O_2} = 1, \nu_O = 1 \Rightarrow x_{O_3}^{-1} x_{O_2} x_O = k_2(T, P)$   
 iii.  $\nu_{O_2} = -1, \nu_O = 2 \Rightarrow x_{O_2}^{-1} x_O^2 = k_3(T, P)$

Man kann jetzt die Reaktionen verknüpfen indem man bemerkt dass



$$k_1 k_2^{-1} = \left(x_{O_3}^{-1} x_O^2\right) \left[x_{O_3}^{-1} x_{O_2} x_O\right]^{-1} = x_{O_2}^{-1} x_O^2 = k_3(T, P)$$

Daraus kann man einfach herleiten dass:

$$x_O = \sqrt{\frac{x_{O_2} k_1}{k_2}} \quad x_{O_3} = \frac{1}{k_1} (x_{O_2} k_3)^{3/2}$$

- b) Berechne  $c_{O_3}(c_{O_2})$ . Wie verändert sich  $c_{O_3}$  bei erhöhung von  $P$  mit  $T = \text{const.}$  und  $c_{O_2} = \text{const.}$

$$g_i(T, P) = k_B T \left[ \frac{1}{k_B} (c_{P,i} - C_{O,i}) + \frac{1}{k_B T} (e_{O,i} - T C_{P,i} \ln T) H_1 P \right]$$

$$\begin{aligned} x_{O_3} &= k^{-1} (x_{O_2} k_3)^{3/2} = \exp(\beta(3g_O - g_{O_3})) \exp\left(-\beta(3g_O - \frac{3}{2}g_{O_3})\right) x_{O_2}^{3/2} \\ &= \exp(-\beta(2g_{O_3} - 3g_{O_2})) x_{O_2}^{3/2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x_{O_3} &= x_{O_2}^{3/2} \exp\left[C(T) - \frac{1}{2}(2 \ln P - 3 \ln P)\right] = x_{O_2}^{3/2} C_1(T) e^{\frac{1}{2} \ln P} \\ x_{O_3} &\propto P^{1/2} \end{aligned}$$

- c) Es seien die folgenden Dissziationsenergien bekannt:



Ab welchem Temperaturbereich ist  $c_{O_3} \approx c_{O_2}$ ?

$$\frac{x_{O_3}}{x_{O_2}} = \frac{k_3^{3/2}}{k_1}$$

$$k_1 \propto e^{-\beta E_1} \quad k_3 \propto e^{-\beta E_3}$$

$$\frac{k_3^{3/2}}{k_1^{-1}} = e^{-\beta(\frac{3}{2}E_3 - E_1)} \stackrel{!}{\approx} 1$$

$$T \approx \frac{3E_3 - 2E_1}{2k_B} \approx 10^4 K$$