



# Thermodynamik

## Serie 5 - Musterlösung

HS 2020  
Prof. P. Jetzer

M. Haney, S. Tiwari, M. Ebersold  
<https://www.physik.uzh.ch/de/lehre/PHY341/>

Ausgeteilt am: 20.10.20  
Abzugeben bis: 27.10.20

### 1. Joule-Thomson Effekt

Ableitung der Zustandsgleichung nach  $T$  bei festem  $p$  liefert

$$-\frac{2a}{V^3} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p (V-b) + \left( p + \frac{a}{V^2} \right) \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = R, \quad (1)$$

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \left[ -\frac{2a}{V^3} (V-b) + \frac{RT}{V-b} \right] = R. \quad (2)$$

Auf der Inversionskurve ist  $\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \frac{V}{T}$  für  $T = T_i(V)$ , also

$$\frac{2a}{V^2} (V-b) = RT_i \left( \frac{V}{V-b} - 1 \right) = RT_i \frac{b}{V-b}, \quad (3)$$

$$T_i = \frac{2a}{Rb} \left( \frac{V-b}{V} \right)^2 = \frac{2a}{Rb} \left( 1 - \frac{b}{V} \right)^2. \quad (4)$$

Umgekehrt:

$$\frac{b}{V_i} = 1 - \sqrt{\frac{RbT}{2a}}, \quad (5)$$

denn das andere Vorzeichen der Wurzel ist wegen  $V > b$  auszuschliessen. Einsetzen in die Zustandsgleichung

$$p = \frac{1}{V} \left( \frac{RT}{1 - \frac{b}{V}} - \frac{a}{V} \right) \quad (6)$$

liefert

$$p_i = \frac{1}{b} \left( 1 - \sqrt{\frac{RbT}{2a}} \right) \left( \sqrt{\frac{2RaT}{b}} - \frac{a}{b} \left( 1 - \sqrt{\frac{RbT}{2a}} \right) \right) \quad (7)$$

$$= \frac{a}{b^2} \left( 1 - 3\sqrt{\frac{RbT}{2a}} \right) \left( \sqrt{\frac{RbT}{2a}} - 1 \right). \quad (8)$$

Um den Bereich, wo Abkühlung stattfindet, zu bestimmen, berechnen wir aus 2

$$T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V = \frac{2a \left( \frac{V-b}{V} \right)^2 - RTb}{-\frac{2a}{V} \left( \frac{V-b}{V} \right)^2 + RT}. \quad (9)$$

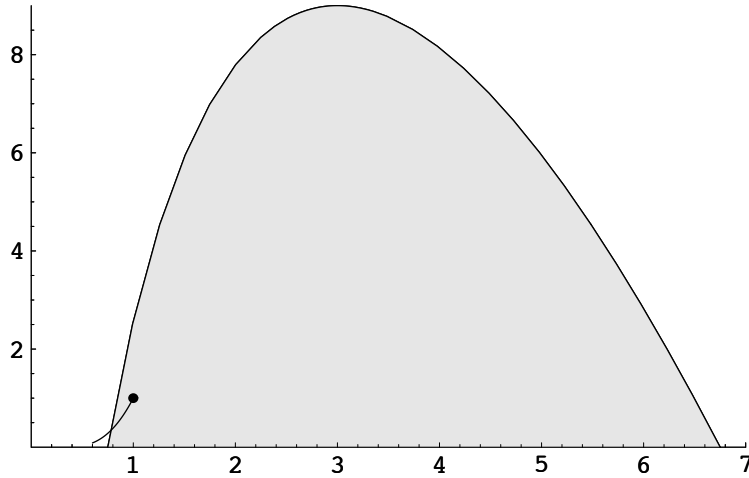


Abbildung 1: Inversionskurve für ein van der Waals Gas. Im schattierten Bereich findet Abkühlung statt. Die Einheiten sind  $T_0 = \frac{8}{27} \frac{a}{bR}$ , bzw.  $p_0 = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}$ . Auch eingezeichnet sind die Dampfdruckkurve und der kritische Punkt  $(T_0, p_0)$ .

Für festes  $T$  und  $p \rightarrow \infty$  gilt  $V \rightarrow b$  nach der Zustandsgleichung, also:

$$T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p - V \rightarrow -b < 0 \quad (\text{für } p \rightarrow \infty). \quad (10)$$

Damit findet bei Joule-Thomson Expansion im schattierten Bereich Abkühlung statt.

Man kann die Vorzeichenwechsel in  $\partial T / \partial p|_H$  mikroskopisch mit der Dominanz der kurzreichweitigen abstossenden beziehungsweise der langreichweitigen anziehenden Wechselwirkung zwischen den Gasteilchen begründen.

Ist die abstossende Wechselwirkung dominant, so wird bei einer Verringerung des Drucks die potentielle Energie kleiner, also wächst die kinetische Energie und mit ihr die Temperatur (negatives Vorzeichen).

Ist hingegen die anziehende Wechselwirkung dominant, so wird bei einer Verringerung des Drucks die potentielle Energie grösser, also werden die Teilchen langsamer und die Temperatur sinkt (positives Vorzeichen).

Wird für eine vorgegebene Temperatur der Druck immer weiter erhöht (d.h., man ist irgendwann weit oberhalb der Inversionskurve), so werden die Teilchen auf immer engerem Raum zusammengepfercht, irgendwann wird die abstossende Wechselwirkung über die anziehende dominant sein. Dasselbe passiert, wenn bei konstantem Druck die Temperatur immer weiter abgesenkt wird, das Volumen pro Teilchen sinkt, ab einem gewissen Punkt wird die abstossende Wechselwirkung dominant.

Befindet sich das Gas bei nicht zu hohem Druck und nicht zu hoher Temperatur in einem Zustand, bei dem die anziehende Wechselwirkung dominant ist (d.h., man ist unterhalb der Inversionskurve), so wird bei gleichbleibendem Druck und steigender Temperatur die kinetische

Energie pro Teilchen wachsen, weswegen es vermehrt zu Kollisionen zwischen den Teilchen kommt, der Einfluss der abstossenden Wechselwirkung wird also wieder wachsen.

## 2. Thermodynamik der Supraleiter

- a) Die Zustandsgleichung lautet  $M(T, H) = -H\Theta(H_c(T) - H)$ , wobei  $\Theta(x)$  die Heaviside-Funktion darstellt. In anderen Worten gilt  $M(T, H) = -H$  im supraleitenden Zustand, während der Normalleiter, wegen  $|\chi_{NL}| \ll |\chi_{SL}| = 1$ , als nicht-magnetisch ( $M(T, H) = 0$ ) betrachtet werden kann.
- b) Für ein Fluidum,  $dU = TdS - pdV$ , mit Koexistenzkurve  $p = p(T)$  zwischen zwei Phasen lautet die Clausius-Clapeyron Gleichung  $dp/dT = \Delta S/\Delta V$ ; für ein magnetisches System,  $du = Tds + HdM$ , gilt dementsprechend

$$-\frac{dH_c(T)}{dT} = \Delta s/\Delta M. \quad (11)$$

Zusammen mit  $\Delta M(T) = M(T, H_c(T))|_{NL}^{SL} = -H_c(T)$  folgt aus der magnetischen Clausius-Clapeyron Gleichung (11), die Beziehung

$$\Delta s(T) = s(T, H_c(T))|_{NL}^{SL} = H_c(T) \frac{dH_c(T)}{dT} = \frac{1}{2} \frac{d[H_c(T)^2]}{dT}. \quad (12)$$

Mit dem Symbol  $|_{NL}^{SL}$  wird angedeutet, dass die Funktion in einer kleinen Umgebung des Koexistenzpunktes  $(T, H_c(T))$  im SL- und im NL-Zustand ausgewertet und die Differenz der Werte gebildet wird. Mit einer Maxwell Relation und  $M(T, H) = M(H)$  in den reinen Phasen, folgt sofort  $s(T, H) = s(T)$ . Aus diesem Sachverhalt und der Definition der spezifische Wärme  $c_H := T\partial s/\partial T|_H$  finden wir, dass

$$\Delta c_H(T) = c_H(T, H_c(T))|_{NL}^{SL} = T \frac{d[\Delta s(T)]}{dT} \quad (13)$$

$$= T \left( \frac{dH_c}{dT} \right)^2 + TH_c(T) \frac{d^2 H_c}{dT^2} = \frac{1}{2} T \frac{d^2(H_c^2)}{dT^2}. \quad (14)$$

Folglich springt  $c_H$  an der Übergangskurve. Insbesondere ist der Sprung bei  $T = T_c$ , wo  $H_c(T_c) = 0$ , gegeben durch

$$\Delta c_H(T_c) = T_c \left( \frac{dH_c}{dT} \right)^2. \quad (15)$$

*Bemerkung:* Der Phasenübergang bei endlichem  $H_c(T)$  ( $T < T_c$ ) ist wegen  $\Delta s \neq 0$  ein Übergang erster Ordnung, während für  $H_c = 0$  (bei  $T = T_c$ ) ein Phasenübergang zweiter Ordnung auftaucht ( $\Delta s = 0$  und  $\Delta c_H \neq 0$ ).

- c) Setzt man die Übergangskurve  $H_c(T) = H_c(0)(1 - (T/T_c)^2)$  in Gl. (14) ein, so ergibt dies

$$\Delta c_H(T) = 2 \left( \frac{H_c(0)}{T_c} \right)^2 \left[ 3 \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 - 1 \right] T, \quad (16)$$

und für  $T = T_c$  gilt insbesondere

$$\Delta c_H(T_c) = 4 \frac{H_c(0)^2}{T_c}. \quad (17)$$

Aus dem Sprung  $\Delta c_H(T_c)$ , und der kritischen Temperatur  $T_c$  lässt sich somit in diesem Modell das maximale kritische Feld  $H_c(0) = \sqrt{T_c \Delta c_H(T_c)}/2$  bestimmen.