Übung Nr. 6

Diskussionsthema: Die thermodynamischen Potentiale

17. Adsorption

Wenn ein Gas in Kontakt mit einem Festkörper ist, dann können Gasmoleküle auf der Oberfläche des Festkörpers an besonderen Stellen, die von der Rauigkeit der Oberfläche abhängen, haften bleiben. Diese *Adsorption* stellt ein Gleichgewicht zwischen zwei Zuständen (adsorbiert / desorbiert) dar, ähnlich einem chemischen Gleichgewicht.

Die Adsorption wird wie folgt modelliert: die Oberfläche besitzt N Stellen, an welchen maximal ein Molekül mit einer Bindungsenergie $-u$ haften kann. Die desorbierten Moleküle bilden ein ideales Gas. Berechnen Sie das großkanonische Potential für die adsorbierten Moleküle. Folgern Sie daraus die Anzahl n der adsorbierten Moleküle in Abhängigkeit des Drucks des Gases und der Temperatur.

18. Zustandsgleichung für Systeme mit volumenunabhängiger Energie

i. Zeigen Sie die Maxwell-Relation

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{V}}\right)_T = \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}\right)_{\mathcal{V}} \tag{1}$$

und folgern Sie daraus die Beziehung

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}}\right)_T = T\left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}\right)_{\mathcal{V}} - \mathcal{P}. \tag{2}$$

Hinweis: Betrachten Sie die zweiten partiellen Ableitungen der freien Energie F und erinnern Sie sich an einen Satz von Schwartz.

ii. Sei ein System mit fester Teilchenzahl, dessen innere Energie nicht vom Volumen abhängt, d.h. das der Beziehung $(\partial U/\partial \mathcal{V})_T = 0$ genügt.
Leiten Sie die allgemeine Form dessen Zustandsgleichung (Zusammenhang zwischen $\mathcal{P}, \mathcal{V}, T$) her.

19. Energiedichte eines Gases ultrarelativistischer Teilchen

Die innere Energie U und der Druck $\mathcal{P}$ eines in einem Volumen $\mathcal{V}$ eingeschlossenen Gases von ultrarelativistischen Teilchen — insbesondere Photonen — sind von der Form

$$\frac{U(T,\mathcal{V})}{\mathcal{V}} = e(T), \qquad \mathcal{P}(T,\mathcal{V}) = \frac{e(T)}{3},$$

wobei die Energiedichte $e(T)$ nur von der Temperatur abhängt.

i. Bestimmen Sie die Abhängigkeit der Energiedichte von der Temperatur mithilfe einer (unbestimmten) multiplikativen Konstante.

Hinweis: Sie können die Beziehung (2) benutzen.

ii. Berechnen Sie die Entropie S und die thermodynamischen Potentiale $U(S,\mathcal{V})$, $F(S,\mathcal{V})$, $G(T,\mathcal{P})$, $H(S,\mathcal{P})$.

Hinweis: Für die Entropie kann man einerseits eine Beziehung zwischen $(\partial S/\partial T)_{\mathcal{V}}$ und $(\partial U/\partial T)_{\mathcal{V}}$ und andererseits die Maxwell-Relation (1) benutzen.

20. Gibbs–Helmholtz-Gleichung

Zeigen Sie, dass die freie Enthalpie G mit deren Ableitung nach der Temperatur und die Enthalpie H durch die *Gibbs–Helmholtz-Gleichung*

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\mathcal{P},N} = -T^2\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_{\mathcal{P},N}$$

verknüpft sind.

Hinweis: Drücken Sie die Ableitung durch eine bekannte thermodynamische Größe aus.