

Übungen zu Moderne Theoretische Physik III SS 13

Prof. Dr. G. Schön

Lösungsvorschlag zu Blatt 3

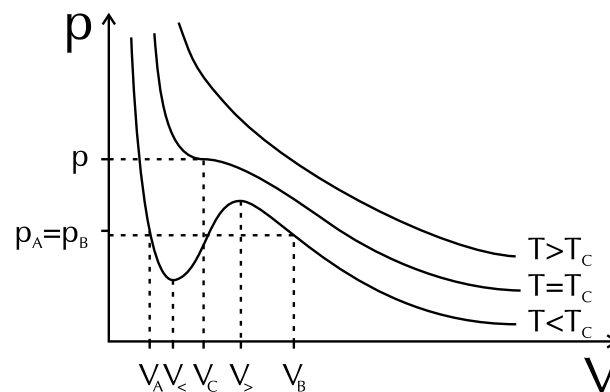
Dr. M. Marthaler, Dr. A. Poenike

03.05.2013

1. Van-der-Waals Gas und Maxwell-Konstruktion:

a.)

Die Isothermen des Van-der-Waals-Gases haben folgende Form:



Die Änderung der freien Energie ist gegeben durch:

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

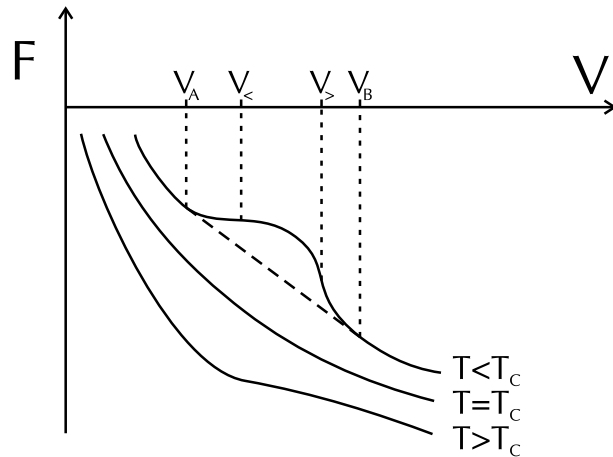
und bei konstanter Teilchenzahl entlang einer Isothermen:

$$dF = -PdV$$

also folgt:

$$F(V) = F(V_0) - \int_{V_0}^V P(V) dV$$

wobei $P(V)$ die aus der Van-der-Waals-Gleichung resultierende Isotherme ist.Wir finden also $F(V)$ aus $P(V)$ durch Integrieren:



Schematisch erhalten wir folgende Ergebnisse:

$$\text{Für } T < T_C \text{ gilt: } \frac{1}{V\kappa_T} = - \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{T,N} = \left. \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right|_{T,N}$$

wird negativ für $V_< < V < V_>$. In diesem Bereich ist die Lösung der Van-der-Waals-Gleichung unphysikalisch. Das homogene Gas ist nicht stabil.

b.)

Eine konvexe freie Energie im unphysikalischen Bereich der Van-der-Waals-Kurven kann erreicht werden, wenn die Koexistenz zweier Phasen \mathcal{A} und \mathcal{B} (flüssig, gasförmig) angenommen wird. Ein solcher Bereich wird motiviert durch die Tatsache, dass bei Variation des Drucks zwei physikalische Lösungen (zusätzlich zur unphysikalischen) aus der Van-der-Waals-Gleichung resultieren. Wir bezeichnen im Koexistenzbereich die stabile, physikalisch realisierte Koexistenz- $P(V)$ -Kurve mit $P_{coex}(V)$ und die aus der Van-der-Waals-Gleichung resultierende mit $P_{VdW}(V)$. Die mechanische Stabilität erfordert zunächst, dass der Druck in den beiden Phasen gleich ist: $P_{\mathcal{A}}(V) = P_{\mathcal{B}}(V) = P_{coex}(V)$.

Desweiteren ändert sich der Druck im Koexistenzbereich nicht mit dem Volumen

$$P_{coex}(V)|_{V_A < V < V_B} = P_A = P_B.$$

Diese Eigenschaft folgt aus der Bedingung, dass $\mu_{\mathcal{A}}(P, T)$ und $\mu_{\mathcal{B}}(P, T)$ Funktionen von lediglich P und T sind (da $G(T, P, N) = N\mu(T, P)$ ¹). Druck P und Temperatur T sind in beiden Phasen gleich, und im Gleichgewicht muss $\mu_{\mathcal{A}}(P, T) = \mu_{\mathcal{B}}(P, T)$ gelten. Da die Funktionen $\mu_{\mathcal{A}}(P, T)$ und $\mu_{\mathcal{B}}(P, T)$ verschieden sind (das ist die Bedingung dafür, dass es sich um zwei verschiedene Phasen handelt), führt die Gleichung $\mu_{\mathcal{A}}(P, T) = \mu_{\mathcal{B}}(P, T)$ auf eine Koexistenzkurve $P_{coex}(T)$ in einem P - T -Diagramm. [Bem.: Auf dieser Koexistenzkurve ist das Gesamtvolumen V unbestimmt]. Daraus folgt, dass entlang einer Isotherme (T =konstant) im Koexistenzbereich auch der Druck konstant bleiben muss. [Bem.: Ausserhalb des Koexistenzbereichs existiert die zusätzliche Beschränkung

¹Aus $U = TS - pV + \mu N$ und $G = U - TS + pV$ folgt $G(T, P, N) = N\mu(T, P, N)$. Dividiert man z.B. diese Gleichung durch N , steht auf der linken Seite die intensive Größe $G(T, P, N)/N$. Folglich muss auch auf der rechten Seite eine intensive Größe stehen und $\mu(T, P, N)$ kann nicht von N abhängen, also $\mu(T, P)$.

$\mu_A(P, T) = \mu_B(P, T)$ nicht, also kann P entlang der Isotherme wieder variieren.] Aus dem Gesagten folgt, dass die korrekte Isotherme im $P - V$ -Diagramm eine horizontale Linie ist. Wir müssen also nur noch herausfinden, mit welchem Druck $P = P_A = P_B$ diese horizontale Linie assoziiert ist. Im $F - V$ -Diagramm entspricht die Koexistenzkurve einer Geraden mit Anstieg $-P_A = -P_B$.

Damit F überall eine konvexe Funktion von V wird, muss die entsprechende Gerade im Koexistenzbereich in die Tangenten von F bei V_A und V_B münden, das heißt,

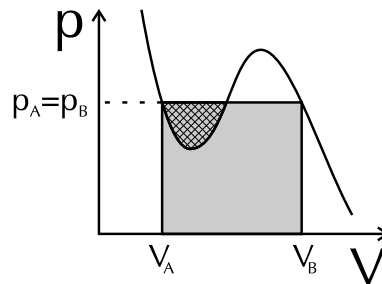
$$\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N, V=V_A} = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N, V=V_B} = \frac{F(V_A) - F(V_B)}{V_A - V_B}$$

Benutzen wir nun, dass

$$F(V_A) - F(V_B) \equiv \int_{V_A}^{V_B} P_{VdW}(V) dV$$

so ergibt sich

$$\int_{V_A}^{V_B} P_{VdW}(V) dV = P_A(V_B - V_A)$$



Dies ist ein Ausdruck für die Maxwell-Konstruktion: Die Flächen zwischen den Van-der-Waals-Isothermen und der horizontalen Isothermen im Koexistenzbereich sind oberhalb und unterhalb der horizontalen Isothermen gleich.

c.)

Die Stabilität der Koexistenz zweier Teilsysteme \mathcal{A} und \mathcal{B} erfordert:

$T_A = T_B = T$ wenn Wärmeaustausch möglich ist,

$P_A = P_B = P$ wenn Volumenaustausch möglich ist,

$\mu_A = \mu_B = \mu$ wenn Teilchenaustausch möglich ist.

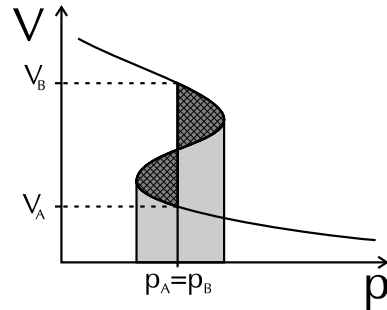
Desweiteren folgt aus der Diskussion in b), dass auf einer Isothermen ($T = \text{konstant}$) im Koexistenzbereich auch der Druck und das chemische Potential konstant bleiben müssen, also sogar $P_A = P_B$ und $\mu_A = \mu_B$ gelten (wobei hier A und B den Zuständen mit Volumina V_A und V_B entsprechen).

Mittels der Gibbs-Duhem-Beziehung

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dP$$

folgt daraus für die Integrale entlang einer Van-der-Waals-Isothermen von Zustand A nach Zustand B :

$$\int_A^B d\mu = \frac{1}{N} \int_A^B V_{VdW}(P) dP$$



und wegen $\mu_B - \mu_A = 0$: $\int_A^B V_{VdW}(P) dP = 0$ (Maxwell-Konstruktion)

d.)

$$\left(P + \frac{N^2 a}{V^2}\right)(V - Nb) = Nk_B T \quad \Rightarrow \quad V^3 - \left(Nb + \frac{Nk_B T}{P}\right)V^2 + \frac{N^2 a}{P}V - \frac{N^3 ab}{P} = 0$$

Polynom dritten Grades hat 3 komplexe Nullstellen:

$$(V - V_1)(V - V_2)(V - V_3) = 0$$

ist die Normalform. Für $T < T_c$ bei Dampfdruck (Koexistenzdruck) ergeben sich drei reelle Nullstellen. Für $T = T_c$ bei P_c ergibt sich eine dreifache Nullstelle bei V_c .

$$\Rightarrow \text{vergleiche } 0 = (V - V_c)^3 = V^3 - 3V_c V^2 + 3V_c^2 V - V_c^3$$

mit obiger Form des Polynoms. Dies liefert drei Gleichungen für die Unbekannten P_c , V_c und T_c :

$$3V_c = Nb + \frac{Nk_B T_c}{P_c}; \quad 3V_c^2 = \frac{N^2 a}{P_c}; \quad V_c^3 = N^3 \frac{ab}{P_c}$$

$$\text{und somit:} \quad V_c = 3Nb; \quad P_c = \frac{a}{27b^2}; \quad k_B T_c = \frac{8a}{27b}$$

$$\text{und } \frac{P_c V_c}{Nk_B T_c} = \frac{3}{8} \quad \text{Dies ist eine universelle, materialunabhängige Konstante.}$$

2. Physikalische Bedeutung der Freien Energie:

Gesamtsystem abgeschlossen:

$$dU_{\text{tot}} = 0$$

Gesamtänderung setzt sich aus Änderungen der Teilsysteme zusammen:

$$0 = dU_{\text{tot}} = dU_{\Sigma} + dU_R = dU_{\Sigma} + \delta Q_R$$

Wärmeaustausch zwischen Σ und R :

$$\delta Q_{\Sigma} = -\delta Q_R = -T_R dS_R$$

Zweiter Hauptsatz:

$$\begin{aligned} 0 &\leq dS_{\text{tot}} = dS_{\Sigma} + dS_R \\ \Rightarrow dU_{\Sigma} &\leq T_R dS_{\Sigma} = d(T_R S_{\Sigma}) \end{aligned}$$

Wir betrachten nun zwei Gleichgewichtszustände des Teilsystems Σ , zwischen denen sich das Teilsystem auf möglicherweise irreversible Weise ändert (z.B. durch Fluktuationen oder durch plötzliche zeitabhängige Prozesse mit einer anschließenden Relaxation ins neue Gleichgewicht). Am Anfang und am Ende eines solchen Prozesses ist das Teilsystem Σ in einem Zustand mit wohldefinierter Temperatur $T_{\Sigma} = T_R$. [Bem.: im Nichtgleichgewicht braucht die Temperatur in Σ nicht wohldefiniert zu sein, obwohl die Temperatur in R immer wohldefiniert und gleich T_R ist.] Es gilt dann für kleine Änderungen dU_{Σ} von einem Gleichgewicht in ein anderes,

$$\text{da } T_{\Sigma} = T_R \quad \Rightarrow \quad dU_{\Sigma} \leq T_{\Sigma} dS_{\Sigma} = d(T_{\Sigma} S_{\Sigma})$$

Dies ist eine Ungleichung, da der Wärmeaustausch zwischen den beiden Gleichgewichtszuständen irreversibel sein kann. D.h. $d(U_{\Sigma} - T_{\Sigma} S_{\Sigma}) \leq 0$ gilt immer, solange ein System an ein Wärmebad gekoppelt bleibt.

Das bedeutet aber, $dF \leq 0$. Die Helmholtzsche Freie Energie ist im Gleichgewicht minimal.