

Übungen zu Moderne Theoretische Physik III SS 13

Prof. Dr. G. Schön

Blatt 3

Dr. M. Marthaler, Dr. A. Poenicke

Besprechung, 03.05.2013

1. Van-der-Waals-Gas und Maxwellkonstruktion:

15 Punkte

Im Unterschied zum idealen Gas wechselwirken in einem realen Gas die Teilchen miteinander. Mit Hilfe eines idealisierten Modells kurzreichweitiger Abstoßung und langreichweitiger Anziehung zwischen den Gasteilchen ergibt sich nach Van der Waals (Dissertation 1873, Leiden) die modifizierte Zustandsgleichung

$$\left(P + \frac{N^2 a}{V^2}\right) (V - Nb) = Nk_B T. \quad (1)$$

- (a) (4 Punkte) Skizzieren Sie die Isothermen $P = P(V)$ eines durch Gl. (1) definierten Van-der-Waals-Gases. (Die Teilchenzahl sei konstant.) Zeigen Sie, dass man die Helmholtzsche Freie Energie $F(V)$ für konstante Temperatur durch ein Integral über $P(V)$ erhält, und skizzieren Sie $F(V)$ anhand der Skizze für $P(V)$ (schematisch, durch “graphische Integration”) in einem weiteren Diagramm. Identifizieren Sie Bereiche, in denen $F(V)$ nicht konvex ist.

In diesen Bereichen bezeichnet Gl. (1) thermodynamisch instabile Zustände, und die wahre Zustandsgleichung muss in diesen Bereichen modifiziert werden. Die Bereiche rechts und links der nicht-konvexen Bereiche werden als zwei verschiedene Phasen des Materials interpretiert, einer Gasphase und einer Flüssigkeitsphase. Um eine physikalisch sinnvolle Freie Energie, die konvex als Funktion von V ist, zu erhalten, ersetzt man den Verlauf der Isothermen im konkaven Bereich durch eine Kurve, die der Koexistenz der beiden Phasen bei den Volumina V_A und V_B entspricht.

- (b) (4 Punkte) Leiten Sie aus der Bedingung mechanischer Stabilität ($P_A = P_B$) für diesen Fall den Verlauf der Isothermen im $F - V$ -Diagramm und im $P - V$ -Diagramm ab. Zeigen Sie, dass sich die Lage der Endpunkte V_A und V_B des Koexistenzbereichs von Gas und Flüssigkeit im $P - V$ -Diagramm aus der Bedingung

$$\int_{V_A}^{V_B} P dV = P_A (V_B - V_A) \quad (2)$$

ergibt. Gl. (2) entspricht der Maxwellkonstruktion. Bei der Maxwellkonstruktion bestimmt man die Kurve $P = P_A$ und die Endpunkte V_A und V_B im $P - V$ -Diagramm so, dass die jeweiligen Flächen zwischen der Van-der-Waals-Isothermen und der wahren Isothermen im Koexistenzbereich oberhalb und unterhalb von $P = P_A$ ein bestimmtes Verhältnis haben. Welches?

- (c) (3 Punkte) Die Maxwell-Konstruktion lässt sich auch ganz allgemein aus den Bedingungen für thermodynamische Stabilität der Koexistenz zweier Phasen A und B ableiten. Wegen des möglichen Austauschs von Teilchen zwischen den beiden Phasen muss $\mu_A = \mu_B$ gelten. Mechanische Stabilität erfordert $P_A = P_B$. Benutzen Sie diese Bedingungen und die Gibbs-Duhem-Relation, um Gl. (2) herzuleiten.
- (d) (4 Punkte) Bei einer kritischen Temperatur T_c reduziert sich der Koexistenzbereich auf einen Punkt $P_c(V_c)$ im $P - V$ -Diagramm. Bestimmen Sie T_c , V_c und P_c als Funktion von a , b und N .

2. Physikalische Bedeutung der Freien Energie:

5 Punkte

Ein System Σ werde mit einem Wärmereservoir R mit Temperatur T_R in Kontakt gebracht. Teilchenaustausch sei nicht möglich. Die Volumina beider Systeme seien konstant. Die Änderung der inneren Energie von R kann nur durch Wärmeaustausch erfolgen, $\delta U_R = \delta Q_R = T_R dS_R$. Das Reservoir R sei so groß, dass T_R sich beim Wärmeaustausch praktisch nicht ändert, und somit Zustandsänderungen von R reversibel sind. Das aus Σ und R bestehende Gesamtsystem sei abgeschlossen. Was bedeutet das für eine infinitesimale Energieänderung der Teilsysteme? Drücken Sie die einzelnen Beiträge allein durch Änderung der extensiven Variablen U_Σ und S_Σ aus, und leiten Sie her, dass

$$d(U_\Sigma - T_R S_\Sigma) \leq 0. \quad (3)$$

D. h. die Helmholtz'sche freie Energie $F_\Sigma = U_\Sigma - T_R S_\Sigma$ strebt einem Minimum zu.