

Statistische Physik II (SS 2018): Tutorium 2

4. Phasenübergang

Eine (hypothetische) Substanz kann in 2 Phasen a und b vorliegen. Innerhalb einer Phase sind die entsprechenden freien Energien durch

$$F_a = \frac{\alpha^2 T^3 N^4}{3V^3} \quad \text{und} \quad F_b = \frac{\beta^2 T N^2}{V} \quad (1)$$

gegeben, wobei α und β Konstanten sind.

- Diskutieren Sie das Verhalten der freien Energien F_a und F_b graphisch und argumentieren Sie (qualitativ), warum es bei Kompression des Systems zu einem Phasenübergang kommt. Welche Phase liegt bei $v = V/N \rightarrow \infty$ und welche Phase bei $v = V/N \rightarrow 0$ vor? Gibt es eine kritische Temperatur, d.h. eine maximale Temperatur, bei der dieser Phasenübergang stattfinden kann?
- Bestimmen Sie das Intervall für v in welchem bei gegebener Temperatur T ein stabiles Gemisch beider Phasen vorliegt. Was sind die allgemeinen Bedingungen für Phasenkoexistenz? Bestimmen Sie die Dichten $\rho_a = 1/v_a$ und $\rho_b = 1/v_b$ sowie den Druck $p_0(T)$ bei Phasengleichgewicht.

5. Kritisches Verhalten realer Gase

Neben der van der Waals Gleichung wird auch manchmal die Dieterici-Zustandsgleichung

$$p = \frac{k_B T}{(v-b)} e^{-\frac{a}{k_B T v}}, \quad (2)$$

zur Beschreibung wechselwirkender Gase verwendet. Dies ist eine rein phänomenologische Gleichung, die aber in der Nähe des kritischen Punkts besser mit Experimenten übereinstimmt.

- Bestimmen Sie die Virialentwicklung des Dieterici Gases (bis zum dritten Koeffizienten $B_3(T)$) und vergleichen Sie das Resultat mit den entsprechenden Ausdrücken des van der Waals Gases.
- Der kritische Punkt (T_c, p_c, v_c) ist durch das Verschwinden der Ableitungen

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right) = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right) = 0, \quad (3)$$

entlang der kritischen Isotherme gegeben. Berechnen Sie den kritischen Punkt des Dieterici Gases und vergleichen Sie das sich daraus ergebende Verhältnis

$$\xi = \frac{p_c v_c}{k_B T_c}, \quad (4)$$

mit dem entsprechenden Resultat aus der van der Waals Gleichung und dem experimentellen Wert, der für die meisten Gase im Bereich von $\xi \simeq 0.26 - 0.28$ liegt.

- (c) Zeigen Sie, dass die Dieterici Gleichung in dimensionslosen Größen $\bar{T} = T/T_c$, $\bar{p} = p/p_c$ und $\bar{v} = v/v_c$ in der universellen Form

$$\bar{p} \left(\bar{v} - \frac{1}{2} \right) = \frac{e^2}{2} \bar{T} e^{-\frac{2}{\bar{v}}} \quad (5)$$

geschrieben werden kann.

- (d) Führen Sie nun die folgenden Größen ein

$$\delta\bar{T} = \frac{T - T_c}{T_c}, \quad \delta\bar{p} = \frac{P - P_c}{P_c}, \quad \delta\bar{v} = \frac{V - V_c}{V_c}. \quad (6)$$

Bestimmen Sie damit das Verhalten der Dieterici-Zustandsgleichung in der Nähe des kritischen Punkts. Bestimmen Sie die Koexistenzkurve $\bar{v}_g(\delta\bar{T})$ und $\bar{v}_f(\delta\bar{T})$ bis zur niedrigsten Ordnung von $\delta\bar{T}$.

- (e) Für die vollständige Umwandlung der Flüssigkeit mit Entropie S_f in den gasförmigen Zustand mit Entropie S_g muss die Wärmemenge $Q_L = T(S_g - S_f)$ zugeführt werden. Diese sogenannte latente Wärme kann mit Hilfe der Clausius-Clapeyron-Gleichung auch durch die Differenz der Volumina der beiden Phasen,

$$Q_L = T \frac{\partial p_0}{\partial T} (V_g - V_f), \quad (7)$$

ausgedrückt werden. Zeigen Sie, dass unmittelbar unterhalb der kritischen Temperatur

$$q_L = \frac{Q_L}{N} = q_0 \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^\beta \quad (8)$$

gilt. Bestimmen Sie q_0 und den Exponenten β .

Hinweis: Reproduzieren Sie zuerst die entsprechenden Resultate für das van der Waals Gas aus der Vorlesung.

6. Tonks Gas

Betrachten Sie ein eindimensionales Gas in einem Behälter der Länge L und einem “hard-core” Wechselwirkungspotential

$$U(x_i - x_j) = \begin{cases} \infty & |x_i - x_j| < r_0, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (9)$$

Berechnen Sie die (exakte) kanonische Zustandssumme Z_K und zeigen Sie, dass die Zustandsgleichung für $N \gg 1$ durch

$$p = \frac{Nk_B T}{(L - Nr_0)} \quad (10)$$

gegeben ist.

Hinweis: Berechnen Sie zuerst das Ortsintegral der Zustandssumme für $N = 1, 2, 3, \dots$ und leiten Sie dann $Z_K(N)$ durch Induktion ab.

Kreuze für: 4a), 4b), 5a), 5b)+5c), 5d)+ 5e), 6)