

Lösungen zum 5. Plenum Statistische Physik II UE, 03.06.2019

1. Phasen im Van-der-Waals-Gas

Das Van-der-Waals-Gas wird beschrieben durch die Freie Energie

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln \left(\frac{(V - bN)^N}{N! \lambda^{3N}} \right) - \frac{aN^2}{V}$$

mit der thermischen Wellenlänge $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$. Der kritische Punkt des Van-der-Waals-Gases liegt bei

$$V_c = 3bN \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad T_c = \frac{8a}{27bk_B}$$

- a) Berechnen Sie die Freie Enthalpie $G(T, V, N)$ als Funktion von (T, V, N) .

Lösung:

Die Freie Enthalpie G lässt sich aus der Freien Energie F berechnen, indem man die entsprechende Legendre-Transformation

$$G(T, V, N) = F(T, V, N) - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N}$$

durchführt. Mit der thermischen Zustandsgleichung

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = \frac{Nk_B T}{V - bN} - \frac{aN^2}{V^2}$$

ergibt sich für die Freie Enthalpie

$$\begin{aligned} G(T, V, N) &= F(T, V, N) + Vp(V) \\ &= \frac{Nk_B TV}{V - bN} - \frac{2aN^2}{V} - k_B T \ln \left(\frac{(V - bN)^N}{N! \lambda^{3N}} \right) \end{aligned}$$

- b) Interpretieren Sie $G(T, P, N)$ in der Nähe des kritischen Punktes als mehrwertige Funktion und skizzieren Sie $G(T, P, N)$ für ein Mol Luft bei konstantem T und N als Funktion des Druckes P .

Hinweis: Sie können eine Plotting-Software Ihrer Wahl verwenden.

Lösung:

Die Parameter für Luft sind gegeben durch

$$N_A^2 a = 0.1358 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \quad N_A b = 36.40 \text{ cm}^3 \quad N_A k_B = 8.314 \text{ J/K mol},$$

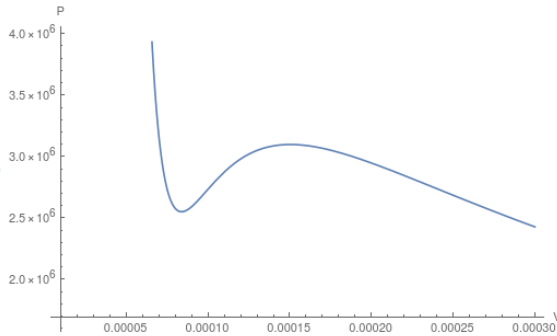
wobei N_A die Avogadro-Konstante bezeichnet. Da T und N konstant gehalten werden kann man die vom Volumen unabhängigen Anteile zu einer Konstanten $C(T, N)$ zusammenfassen

$$G(T, V, N) = \frac{Nk_BTV}{V - bN} - \frac{2aN^2}{V} - Nk_B T \ln(V - bN) + C(T, N).$$

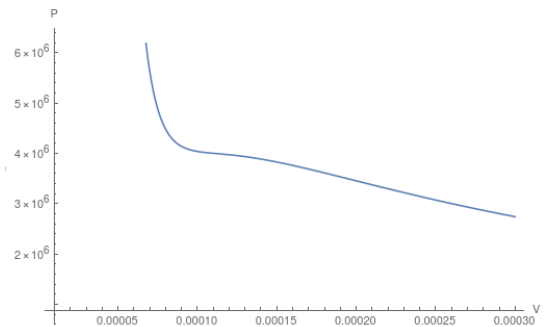
Für Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur $T_c = 133.18$ K lässt sich die thermische Zustandsgleichung $P(T, V, N)$ nicht mehr eindeutig nach $V(T, P, N)$ auflösen. Deshalb ist es nicht möglich $G(T, P, N)$ für alle Werte von (T, P, N) als „normale“ Funktion anzugeben. Um die Freie Enthalpie $G(T, P, N)$ trotzdem zu skizzieren plottet man für konstante Werte der Temperatur T und Teilchenzahl N die Kurve

$$\begin{pmatrix} P(T, V, N) \\ G(T, V, N) \end{pmatrix} \quad \text{für } V_{\min} \leq V < V_{\max},$$

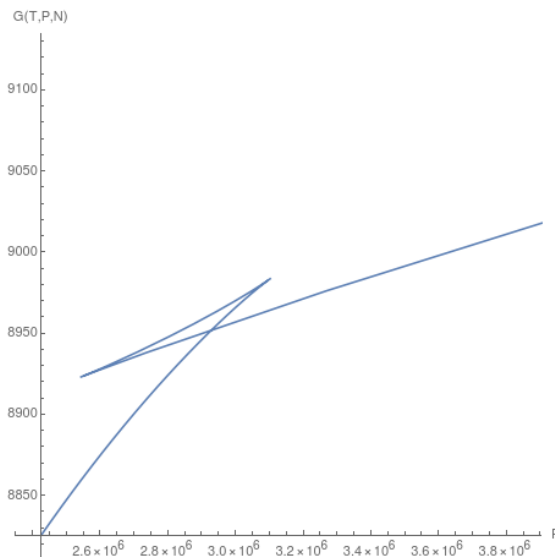
in der P - G -Ebene mit dem Volumen V als Kurvenparameter. In den folgenden Plots wurde die additive Konstante $C(T, N)$ ignoriert:



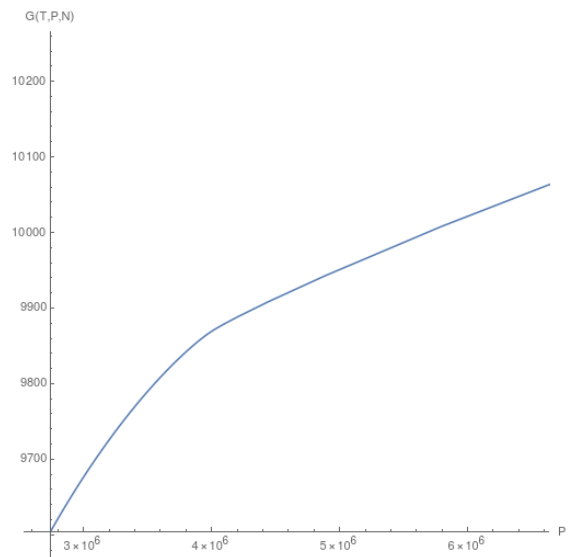
Isotherme bei $T < T_c$



Isotherme bei $T > T_c$



Freie Enthalpie bei $T < T_c$



Freie Enthalpie bei $T > T_c$

- c) Zeigen Sie, dass in der Nähe des kritischen Punktes $T \sim T_c, V \sim V_c$ und $P \sim P_c$ die Zustandsgleichung durch

$$\tilde{P}(\tilde{V}, \tilde{T}) = 4\tilde{T} - 6\tilde{T}\tilde{V} - \frac{3}{2}\tilde{V}^3$$

approximiert werden kann, wobei die reduzierten Größen

$$\tilde{P} = \frac{P}{P_c} - 1 \quad \tilde{T} = \frac{T}{T_c} - 1 \quad \tilde{V} = \frac{V}{V_c} - 1$$

verwendet wurden.

Lösung:

Die thermische Zustandsgleichung

$$P(V, T) = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - \frac{N^2}{V^2} a$$

ist in den reduzierten Variablen gegeben durch

$$\begin{aligned} \tilde{P}(\tilde{V}, \tilde{T}) &= \frac{Nk_B T_c (\tilde{T} + 1)}{P_c (V_c (\tilde{V} + 1) - Nb)} - \frac{N^2}{P_c V_c^2 (\tilde{V} + 1)^2} a - 1 \\ &= \frac{Nk_B (\frac{8a}{27bk_B}) (\tilde{T} + 1)}{(\frac{a}{27b^2}) (3bN(\tilde{V} + 1) - Nb)} - \frac{N^2}{(\frac{a}{27b^2}) (3bN)^2 (\tilde{V} + 1)^2} a - 1 \\ &= \frac{8(\tilde{T} + 1)}{(3(\tilde{V} + 1) - 1)} - \frac{3}{(\tilde{V} + 1)^2} - 1 \\ &= \frac{8\tilde{T} + 8}{3\tilde{V} + 2} - \frac{3}{(\tilde{V} + 1)^2} - 1. \end{aligned}$$

Um die Entwicklung in der Nähe des kritischen Punktes durchzuführen benötigt man die (bereits bekannten) Formeln

$$\frac{1}{1-x} = \sum_{n=1}^{\infty} x^n \quad \text{für } |x| < 1 \quad \text{und} \quad \frac{1}{(1-x)^2} = \sum_{n=1}^{\infty} n x^{n-1} \quad \text{für } |x| < 1.$$

Damit lässt sich die thermische Zustandsgleichung in der Nähe des kritischen Punktes schreiben als

$$\begin{aligned} \tilde{P}(\tilde{V}, \tilde{T}) &= \frac{8\tilde{T} + 8}{3\tilde{V} + 2} - \frac{3}{(\tilde{V} + 1)^2} - 1 \\ &= (4\tilde{T} + 4) \frac{1}{1 + \frac{3\tilde{V}}{2}} - \frac{3}{(1 + \tilde{V})^2} - 1 \\ &= (4\tilde{T} + 4) \sum_{n=0}^{\infty} \left(-\frac{3\tilde{V}}{2}\right)^n - 3 \sum_{n=1}^{\infty} n (-\tilde{V})^{n-1} - 1 \\ &\simeq (4\tilde{T} + 4) \left(1 - \frac{3\tilde{V}}{2} + \frac{9\tilde{V}^2}{4} - \frac{27\tilde{V}^3}{8} + \dots\right) - (3 - 6\tilde{V} + 9\tilde{V}^2 - 12\tilde{V}^3 + \dots) - 1 \end{aligned}$$

Nimmt man alle kubischen Terme mit, ergibt sich

$$\begin{aligned}\tilde{P}(\tilde{V}, \tilde{T}) &\simeq (4\tilde{T} + 4) \left(1 - \frac{3\tilde{V}}{2} + \frac{9\tilde{V}^2}{4} - \frac{27\tilde{V}^3}{8} \right) - (3 - 6\tilde{V} + 9\tilde{V}^2 - 12\tilde{V}^3) - 1 \\ &\simeq 4\tilde{T} - 6\tilde{T}\tilde{V} + 9\tilde{T}\tilde{V}^2 - \frac{3}{2}\tilde{V}^3.\end{aligned}$$

Auch der kubische Term $\tilde{T}\tilde{V}^2$ wird üblicherweise vernachlässigt, da er für das Verhalten am kritischen Punkt nicht ausschlaggebend ist. Dann erhält man abschließend

$$\tilde{P}(\tilde{V}, \tilde{T}) \simeq 4\tilde{T} - 6\tilde{T}\tilde{V} - \frac{3}{2}\tilde{V}^3.$$

- d) Bestimmen Sie die Dampfdruckkurve $P = P_u(T)$ des Van-der-Waals Gas in der Nähe des kritischen Punktes.

Lösung:

Der Dampfdruck bei gegebener Temperatur T ist bestimmt durch die Maxwell-Konstruktion

$$P_u(T)(V_G(T) - V_{Fl}(T)) = \int_{V_{Fl}(T)}^{V_G(T)} P(T, V') dV'$$

oder in reduzierten Koordinaten

$$\begin{aligned}\int_{\tilde{V}_{Fl}(\tilde{T})}^{\tilde{V}_G(\tilde{T})} \tilde{P}(\tilde{T}, \tilde{V}) d\tilde{V} &= 4\tilde{T}(\tilde{V}_G(\tilde{T}) - \tilde{V}_{Fl}(\tilde{T})) - 3\tilde{T}(\tilde{V}_G^2(\tilde{T}) - \tilde{V}_{Fl}^2(\tilde{T})) - \frac{3}{8}(\tilde{V}_G^4(\tilde{T}) - \tilde{V}_{Fl}^4(\tilde{T})) \\ &= \tilde{P}_u(\tilde{T})(\tilde{V}_G(\tilde{T}) - \tilde{V}_{Fl}(\tilde{T}))\end{aligned}$$

Aus Symmetriegründen sieht man schon, dass $\tilde{V}_G(\tilde{T}) = -\tilde{V}_{Fl}(\tilde{T})$ gelten muss. Daher gilt

$$\tilde{P}_u(\tilde{T}) = 4\tilde{T}$$

und weiters

$$P_u(T) = P_c + \frac{4P_c}{T_c}(T - T_c).$$

- e) Entlang der Dampfdruckkurve $P = P_u(T)$ und $T < T_c$ gilt für $T \rightarrow T_c$ die Relation

$$V_G(T) - V_{Fl}(T) \sim (T_c - T)^\beta.$$

Berechnen Sie den kritischen Exponenten β

Lösung:

Setzt man in die Approximation

$$\tilde{P}(\tilde{V}, \tilde{T}) \simeq 4\tilde{T} - 6\tilde{T}\tilde{V} - \frac{3}{2}\tilde{V}^3$$

den Dampfdruck $\tilde{P}_u(\tilde{T}) = 4\tilde{T}$ ein ergibt sich die Gleichung

$$6\tilde{T} = -\frac{3}{2}\tilde{V}^2$$

mit der Lösung

$$\tilde{V}_G(\tilde{T}) = -\tilde{V}_{F1}(\tilde{T}) = \sqrt{4(-\tilde{T})}.$$

Daraus folgt

$$V_G(T) - V_{F1}(T) = 2V_c\tilde{V}_G(\tilde{T}) = \frac{4V_c}{\sqrt{T_c}}\sqrt{T_c - T} \sim (T_c - T)^{\frac{1}{2}}$$

und weiters $\beta = \frac{1}{2}$.