

Statistische Physik I

6. Übungsblatt

Abgabetermin: Donnerstag, 19. Mai 2011, vor der Vorlesung

16.† Freie Energie des van-der-Waals-Gases (6 Punkte)

- a) Berechnen Sie aus der Zustandsgleichung die freie Energie $F_{\text{vdW}}(V)$ des van-der-Waals-Gases entlang einer Isothermen. Skizzieren Sie den Verlauf von $F_{\text{vdW}}(V)$ für $T < T_c$ und kennzeichnen Sie Flüssigkeits-, Gas- und Koexistenzbereich.
- b) Im Zwei-Phasen-Koexistenzgebiet $V_{\text{fl}} \leq V \leq V_{\text{gas}}$ ($V_{\text{fl,gas}}$ bezeichnen die Volumina an der jeweiligen Phasengrenze zum Koexistenzgebiet) ist der Verlauf von $F_{\text{vdW}}(V)$ nicht korrekt. Vielmehr setzt sich die freie Energie aus Anteilen beider Phasen zusammen:

$$F_{\text{coex}}(V) = c_{\text{fl}}(V)F_{\text{vdW}}(V_{\text{fl}}) + c_{\text{gas}}(V)F_{\text{vdW}}(V_{\text{gas}}),$$

wobei $c_{\text{fl}} = N_{\text{fl}}/N$ und $c_{\text{gas}} = N_{\text{gas}}/N$ die Konzentrationen der Teilchen in der Flüssigkeits- bzw. Gasphase sind. Bestimmen Sie $F_{\text{coex}}(V)$ für den Koexistenzbereich und zeichnen Sie diese freie Energie in obige Skizze ein. Erläutern Sie die Bezeichnung ‘‘Hebelgesetz’’ für die Ausdrücke $c_{\text{fl}}(V)$ und $c_{\text{gas}}(V)$.

- c) Zeigen Sie, dass im Koexistenzgebiet

$$F_{\text{vdW}}(V) - F_{\text{coex}}(V) = p_{\text{coex}}(V - V_{\text{fl}}) - \int_{V_{\text{fl}}}^V p(V')dV'$$

gilt, wobei $p_{\text{coex}} = \text{const}$ der Druck im Koexistenzgebiet ist. Begründen Sie, dass daraus unmittelbar $F_{\text{coex}}(V) \leq F_{\text{vdW}}(V)$ folgt, weshalb das Zwei-Phasen-Gebiet stabil ist. Benutzen Sie für die Ableitung, dass im Koexistenzbereich $\mu_{\text{fl}}(p_{\text{coex}}) = \mu_{\text{gas}}(p_{\text{coex}})$ gilt ($T = \text{const} < T_c$).

17.† **Chemisches Potential des van-der-Waals-Gases** (4 Punkte)

- a) Begründen Sie, dass für die Druckabhängigkeit des chemische Potentials allgemein $(\partial\mu/\partial p)_{T,N} = v(p)$ gilt, wobei $v = V/N$ ist.
- b) Skizzieren Sie für das van-der-Waals-Gas eine Isotherme bei $T < T_c$ im $v - p$ -Diagramm (ohne Maxwell-Korrektur!) und konstruieren Sie daraus graphisch (ohne Rechnung) das $\mu - p$ -Diagramm. Kennzeichnen Sie die Gas- und Flüssigkeitsphase, den Koexistenzbereich, den Siede- und Kondensationsverzug und den mechanisch instabilen Bereich.
- c) Benutzen Sie den Zusammenhang zwischen μ und der Gibbsschen freien Enthalpie G sowie deren Extremaleigenschaften, um zu begründen, warum in dieser Darstellung eine Maxwell-Konstruktion nicht erforderlich ist. Begründen Sie außerdem, warum die Gas- und Flüssigkeitsphase dennoch stabil und die Bereiche der Übersättigung instabil sind.

18. **Adiabatengleichungen für das van-der-Waals-Gas**

- a) Zeigen Sie, dass für ein Gas, dessen thermische Zustandsgleichung die Form

$$p(T, V) = f_1(V)T + f_2(V)$$

hat, die Wärmekapazität C_V nicht vom Volumen V abhängt.

- b) Berechnen Sie die Wärmekapazität C_V für das van-der-Waals-Gas.
- c) Bestimmen Sie für das van-der-Waals-Gas die bei adiabatischen Zustandsänderungen gültigen Zusammenhänge zwischen Druck p , Volumen V und Temperatur T (Adiabatengleichungen).

gesamt: 10 Punkte

Die mit † gekennzeichneten Aufgaben werden bewertet.