

LÖSUNGSVORSCHLAG ZUM ÜBUNGSBLATT NR.3

Aufgabe 1

a.)

Die van-der-Waals-Gleichung lautet

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

Auflösen nach dem Druck P ergibt die $P(V, T)$ -Fläche:

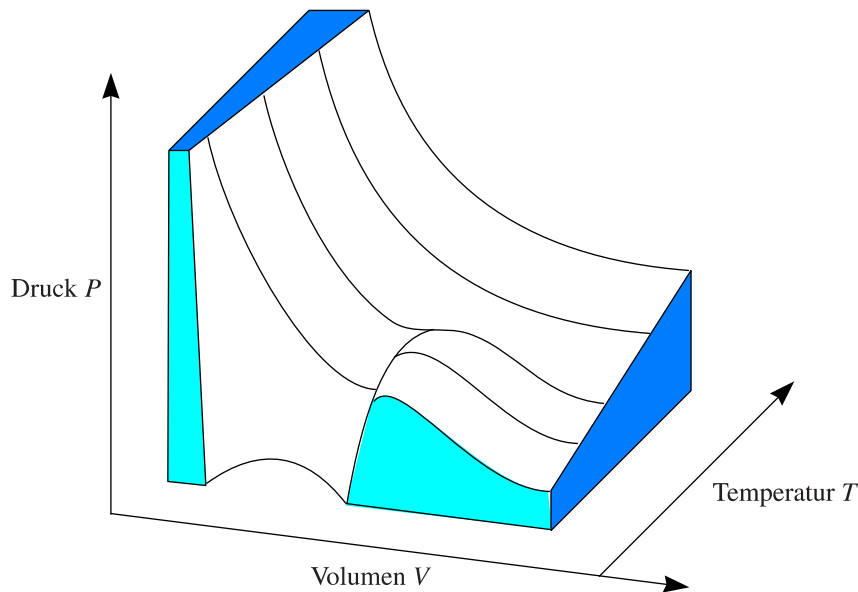
$$P(V, T) = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2}. \quad (2)$$

Zur Untersuchung, wie die Kurve nun tatsächlich aussieht, berechnen wir die erste und zweite Ableitung:

$$\frac{\partial P(V, T)}{\partial V} = -\frac{Nk_B T}{(V - Nb)^2} + \frac{2aN^2}{V^3}, \quad (3a)$$

$$\frac{\partial^2 P(V, T)}{\partial V^2} = \frac{2Nk_B T}{(V - Nb)^3} - \frac{6aN^2}{V^4}. \quad (3b)$$

Die Funktion $P(V, T)$ in Abhängigkeit von V und T ist eine Fläche, die folgendermaßen aussieht:



Wir tun nun aber erst einmal so, als würden wir diese komplizierte dreidimensionale Darstellung nicht kennen ;-). Zeichnet man Isothermen (also Kurven mit konstanter Temperatur T), so erkennt man, dass deren charakteristisches Aussehen sich bei Überschreiten einer kritischen Temperatur T_c vollständig ändert. An Gleichung (2) kann man folgende Grenzwerte ablesen:

$$\lim_{V \rightarrow Nb} P(V, T)|_T = \infty, \quad \lim_{V \rightarrow \infty} P(V, T)|_T = 0. \quad (4)$$

Hinter diesen beiden Grenzwerten stecken physikalische Phänomene. Der erste Grenzwert bedeutet, dass sich das van-der-Waals-Gas nicht mehr weiter zusammendrücken lässt, sofern das Gasvolumen nur noch durch das Eigenvolumen (Kovolumen) der Moleküle bestimmt ist. Der zweite Grenzwert besagt, dass der Gasdruck gegen Null geht, sofern sich das Gas unendlich weit ausdehnt.

Betrachten wir nun die Gleichung, welche Extrema bezüglich V angibt

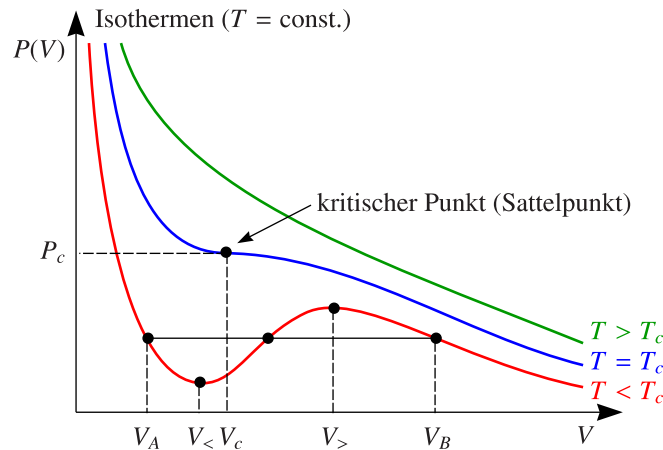
$$\left. \frac{\partial P(V, T)}{\partial V} \right|_T \stackrel{!}{=} 0, \quad (5)$$

also

$$2aN(V - Nb)^2 - k_B T V^3 = 0. \quad (6)$$

Dies ist ein Polynom dritten Grades bezüglich V und ein solches besitzt im Allgemeinen drei (komplexe) Nullstellen. Maximal zwei davon können reell sein, also kann die Kurve zwei Extrema (einen Hochpunkt und einen Tiefpunkt) besitzen. Drei Extrema sind bei einem Verlauf, welcher durch die beiden obigen Grenzwerte gegeben ist, nicht möglich. Gibt es einen Hochpunkt und einen Tiefpunkt, so muss auch ein einziger Wendepunkt auftreten, also die zweite Ableitung verschwinden.

Setzen wir $a = b = 0$ in (6), so ist erkennbar, dass es keine Extremwerte gibt (reales Gas). Bei den Vorfaktoren der beiden Summanden, also $2aN$ und k_B , handelt es sich um mikroskopische Variablen, die von der gleichen Größenordnung sind. Außerdem gilt $(V - Nb)^2 < V^2 < V^3$ und damit ist zunächst der zweite Term größer als der erste. Somit ist die erste Ableitung ungleich Null und es gibt kein Extrema. Dies spiegelt das Verhalten eines idealen Gases wieder. Erniedrigt man jedoch die Temperatur bis zu einer kritischen Temperatur $T = T_c$, so nähert sich der zweite Summand dem ersten an und die Ableitung kann verschwinden. Für $T < T_c$ tritt somit ein Hoch- und ein Tiefpunkt auf. Zusammenfassend sehen die Isothermen (also kurven mit konstanter Temperatur) folgendermaßen aus:



Wie in der Musterlösung gezeigt, ergibt sich die freie Energie $F(V)$ durch Integration der Druckkurve $P(V)$:

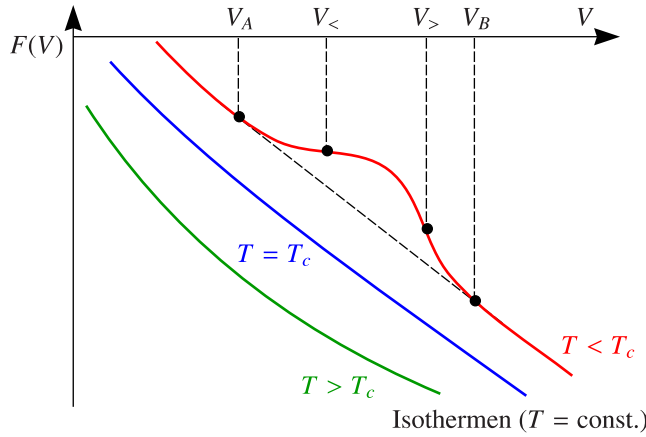
$$F(V) = F(V_0) - \int_{V_0}^V P(V) dV. \quad (7)$$

Für $T \gg T_c$ nähert sich das Verhalten dem idealen Gasgesetz an. Wir können also der Einfachheit halber das ideale Gas ansetzen:

$$F(V) = F(V_0) - \int_{V_0}^V P(V) dV = F(V_0) - Nk_B T \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = F(V_0) - Nk_B T \ln \left(\frac{V}{V_0} \right). \quad (8)$$

Im Wesentlichen handelt es sich also bei $F(V)$ für $T \gg T_c$ um einen an der V -Achse gespiegelten Logarithmus. Betrachten wir nun den Bereich unterhalb der kritischen Temperatur T_c . Im Prinzip müssen wir die $P(V)$ -Kurve graphisch integrieren. Dabei erinnern wir uns an die Schulzeit:

$f(x)$	$f'(x)$	$f''(x)$
Hochpunkt	Nullstelle	Steigung < 0
Tiefpunkt	Nullstelle	Steigung > 0
Links-Rechts-Wendepunkt	Hochpunkt	Nullstelle
Rechts-Links-Wendepunkt	Tiefpunkt	Nullstelle



Die $P(V)$ -Kurve besitzt an der Stelle $V_<$ einen Tiefpunkt, was bei $F(V)$ einen Rechts-Links-Wendepunkt entspricht. An der Stelle $V_>$ befindet sich ein Hochpunkt, womit $F(V)$ einen Links-Rechts-Wendepunkt aufweist. Die Tangente an V_A entspricht der Tangente an V_B , womit beide Punkte durch eine Gerade mit eben dieser Tangentensteigung verbunden werden können. Die Kurve $F(V)$ für $T = T_c$ sollte sich über einen größeren Bereich dieser Gerade annähern, so dass deren Steigung in dieser Umgebung fast konstant ist und sich nur wenig ändert; ebenso sollte sich die Krümmung der Kurve wenig ändern. Dies entspricht dann einer verschwindenden zweiten und dritten Ableitung, also einem horizontalen Wendepunkt bei $P(V)$ in T_c . Schauen wir uns nun das totale Differential von $F(T, V, N)$ an:

$$dF = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N} dT + \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} dV + \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{V,T} dN = -S dT - P dV + \mu dN. \quad (9)$$

Wir lesen also

$$\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} = -P, \quad (10)$$

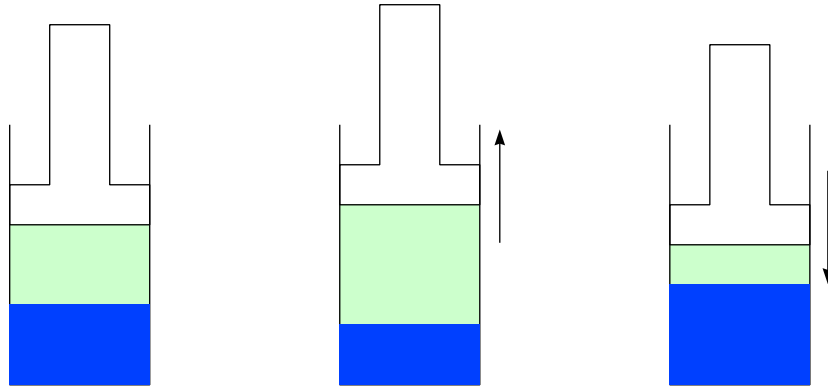
ab, was wir jetzt und später noch benötigen werden. Für $T < T_c$ gilt für die isotherme Kompressibilität des Gases, also der Abhängigkeit seines Volumens vom Druck bei konstanter Temperatur:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{T,N} = \left(\left. \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right|_{T,N} \right)^{-1}. \quad (11)$$

Wir erkennen am ersten Schaubild, dass sich für $V_< < V < V_>$ das Volumen des Gases vergrößert, wenn der Druck ansteigt. Dann ist die Kompressibilität negativ. Dies ist jedoch physikalisch nicht möglich, sollte doch ein größerer Druck das Gas weiter zusammenpressen. Der Bereich ist somit unphysikalisch und wird durch die van-der-Waals-Gleichung nicht richtig wiedergegeben.

b.)

In dem Bereich zwischen V_A und V_B spielen sich neue physikalische Effekte ab, welche von der van-der-Waals-Gleichung nicht erfasst werden. Für diesen Volumenbereich liegt kein einfaches Gas mehr vor, sondern es bildet sich zusätzlich zur Gasphase eine Flüssigkeitsphase. Ein Teil des Gases kondensiert also in einer Flüssigkeit. Das Druck dieses Zweiphasengemisches bleibt konstant, auch wenn das Volumen der Gasphase variiert wird. Das Zweiphasensystem reagiert auf eine Erhöhung des Volumens so, dass ein Teil der Flüssigkeit verdampft, so dass der Druck konstant bleibt. Wird das Volumen verringert, kondensiert ein Teil des Gases und der Druck bleibt ebenso konstant.



Man spricht dabei vom Gasdruck der Flüssigkeitsphase. Dieser Gasdruck bleibt gleich, auch wenn sich das Volumen der Gasphase ändert (wie im obigen Bild angedeutet).

Die freie Energie $F(V)$ ist da unphysikalisch, wo sie konkav ist (also zwischen V_A und V_B). Um sie konvex zu machen, muss sie zwischen V_A und V_B durch eine Gerade mit der Steigung der beiden Tangenten an V_A und V_B ersetzt werden. Eine ausführliche Erklärung dazu gibt es in der Musterlösung :-). Wir möchten nochmal kurz nachvollziehen, worauf es dabei ankommt. Mit (10) erhalten wir:

$$\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N, V=V_A} = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N, V=V_B} = \frac{F(V_A) - F(V_B)}{V_A - V_B} = P_A. \quad (12)$$

Da sich die freie Energie durch Integration der van-der-Waals-Druckkurve $P(V)$ ergibt, gilt weiterhin:

$$F(V_A) - F(V_B) = \int_{V_A}^{V_B} P(V) dV, \quad (13)$$

und somit erhalten wir

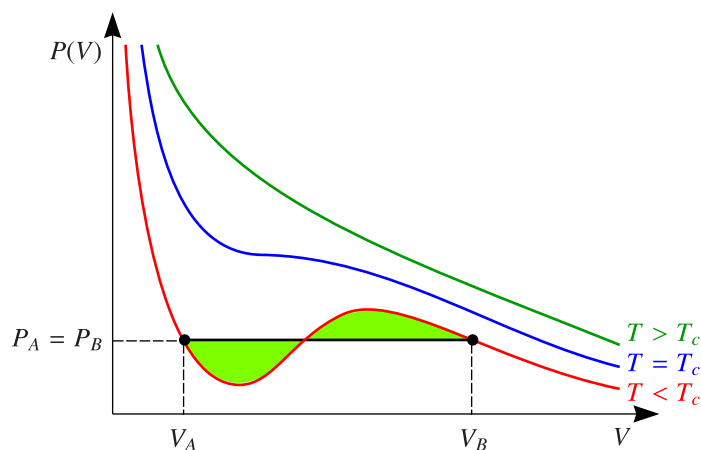
$$\int_{V_A}^{V_B} P(V) dV = P_A(V_B - V_A), \quad (14)$$

oder umgestellt

$$\int_{V_A}^{V_c} P(V) dV + \int_{V_c}^{V_B} P(V) dV = P_A(V_B - V_c) - P_A(V_A - V_c), \quad (15)$$

$$\boxed{P_A(V_c - V_A) - \int_{V_A}^{V_c} P(V) dV = \int_{V_c}^{V_B} P(V) dV - P_A(V_B - V_c)}. \quad (16)$$

Die letzte Gleichung (16) bedeutet nichts anderes, also dass die van-der-Waals-Kurve $P(V)$ durch eine horizontale Gerade konstanten Drucks P_A ersetzt wird. Dies ist so durchzuführen, dass beide Flächen, die von der Geraden und der $P(V)$ -Kurve eingeschlossen werden, gleich groß sind.



c.)

Die Gibbs-Duhem-Beziehung folgt aus dem totalen Differential der Gibbschen Energie (freien Enthalpie) G :

$$dG = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (17)$$

sofern man ein thermodynamisches System mit mehreren Phasen (gekennzeichnet durch verschiedene chemische Potentiale μ_i und Teilchenzahlen N_i mit $N = \sum_i N_i$) betrachtet. Zusätzlich gilt

$$G = \sum_i N_i \mu_i \Rightarrow dG = \sum_i \mu_i dN_i + \sum_i N_i d\mu_i, \quad (18)$$

und durch Gleichsetzen folgt die Gibbs-Duhem-Beziehung:

$$\boxed{\sum_i n_i d\mu_i = -S dT + V dP.} \quad (19)$$

Diese Gleichung zeigt, dass die chemischen Potentiale eines Systems, das aus mehreren Phasen besteht, nicht voneinander unabhängig sind. Koexistieren zwei Phasen (1) und (2), so gleichen sich die Temperatur (durch Wärmeaustausch), der Druck (durch Volumenaustausch) und das chemische Potential (durch Teilchenaustausch) aus, so dass sich beide Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Dann verschwindet $d\mu$ und dT , wenn wir entlang einer Isotherme integrieren und so gilt wie angegeben durch die Integration entlang der invertierten van-der-Waals-Kurve $V(P)$:

$$\int_A^B V(P) dP = 0, \quad (20)$$

was erneut die Maxwell-Konstruktion widerspiegelt.

d.)

Der kritische Punkt (wir wollen diesen als (P_c, V_c, T_c) bezeichnen), ist ein Wendepunkt mit horizontaler Steigung (Terrassenpunkt, Sattelpunkt). Das bedeutet, dass sowohl die erste als auch die zweite Ableitung bezüglich V in diesem Punkt verschwinden müssen, also

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{\substack{N, T=T_c \\ V=V_c}} = -\frac{Nk_B T_c}{(V_c - Nb)^2} + \frac{2aN^2}{V_c^3} \stackrel{!}{=} 0, \quad (21a)$$

$$\left. \frac{\partial^2 P(V)}{\partial V^2} \right|_{\substack{N, T=T_c \\ V=V_c}} = \frac{2Nk_B T_c}{(V_c - Nb)^3} - \frac{6aN^2}{V_c^4} \stackrel{!}{=} 0. \quad (21b)$$

Aus (21a) ergibt sich dann

$$a = \frac{k_B T_c V_c^3}{2N(V_c - Nb)^2}. \quad (22)$$

Einsetzen in (21b) ergibt

$$\frac{2Nk_B T_c}{(V_c - Nb)^3} = \frac{3Nk_B T_c V_c^3}{(V_c - Nb)^2 V_c^4} \Leftrightarrow \boxed{V_c = 3Nb.} \quad (23)$$

Diese Beziehung in Gleichung (22) eingesetzt, führt auf

$$a = \frac{27}{8} k_B T_c Nb \Rightarrow \boxed{T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{Nk_B b}.} \quad (24)$$

Nun haben wir alles beisammen, um schließlich noch P_c aus der van-der-Waals-Gleichung auszurechnen:

$$P_c = \frac{Nk_B T_c}{V_c - Nb} - \frac{aN^2}{V_c^2} = \boxed{\frac{a}{27b^2}.} \quad (25)$$

Aufgabe 3

Die Methode, die in dieser Aufgabe verwendet wird, ist eine Verallgemeinerung der Sattelpunktmethode zur Berechnung von Integralen der Form

$$I(N) = \int_a^b g(z) \exp(Nf(x)) dz, \quad (26)$$

für $N \gg 0$ in der komplexen Ebene. Hierbei ist $f(z)$ eine analytische komplexe Funktion. Das Integral wird dominiert vom stationären Punkt mit dem größten Funktionswert, also für Punkte mit $f'(z) = 0$, wobei $f = u + iv$. Die möglichen Extrema sind in der Tat Sattelpunkte. Aus den Cauchy-Riemannschen Differentialgleichungen für u und v

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y}, \quad \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial v}{\partial x}, \quad (27)$$

ergibt sich, dass sowohl u als auch v der Laplace-Gleichung genügen:

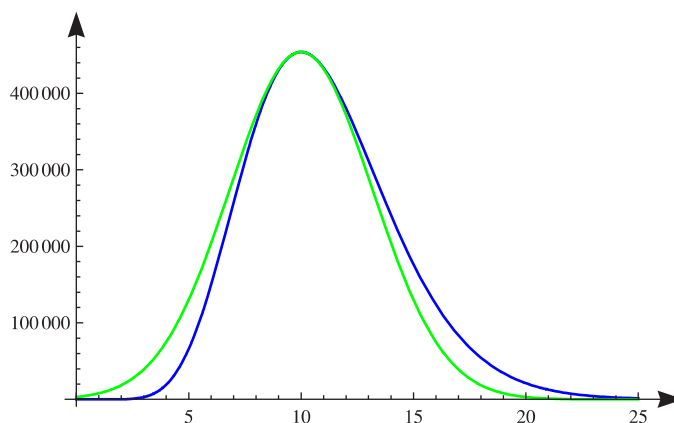
$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0. \quad (28)$$

Gilt für einen stationären Punkt $\partial^2 u / \partial x^2 > 0$, so folgt aus (28) $\partial^2 u / \partial y^2 < 0$. Ein solcher Punkt in der komplexen Ebene (oder auch im \mathbb{R}^2 , der ja isomorph zur komplexen Ebene ist), wird als Sattelpunkt bezeichnet. Soviel zum Namen der verwendeten Methode.

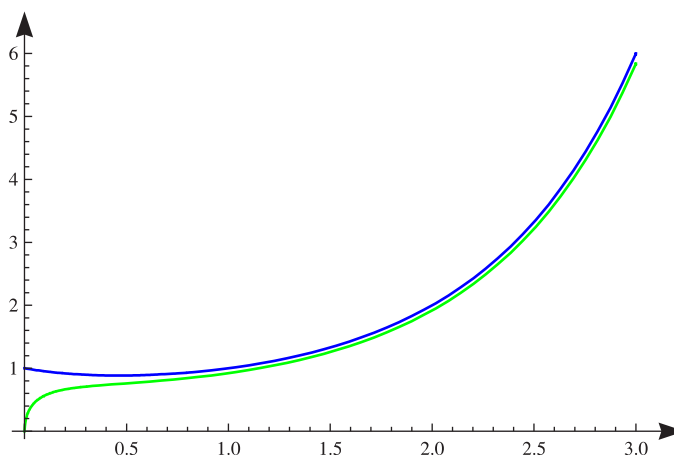
Vergleichen wir den exakten Integranden $\exp(n \ln(x) - x)$ mit der genäherten Funktion, die aus der Sattelpunktmethode folgt, also

$$\left(\frac{n}{e}\right)^n \exp\left(-\frac{1}{2n}(x-n)^2\right), \quad (29)$$

für $n = 10$:



Der blaue Graph ist die exakte Funktion und der grüne die genäherte Gaußkurve. Anhand des Schaubildes erkennt man, dass es sich durchaus um eine sinnvolle Näherung handelt. Vergleichen wir zum Schluss noch graphisch die Fakultätsfunktion $n!$ (blau) mit der Stirling-Formel (grün):



Man erkennt, dass schon für $n = 2$ eine sehr gute Übereinstimmung zwischen $n!$ und der Stirling-Formel vorliegt. Dies zeigt erneut die Mächtigkeit der Sattelpunktmethode bei der Näherung von Integralen.