

1 Van-der-Waals-Gas (24 P) Wir betrachten ein Van-der-Waals-Gas aus N Molekülen. In der Vorlesung haben wir mit Hilfe der statistischen Mechanik die freie Energie motiviert:

$$-\frac{F}{k_B T} = N \ln(V - bN) + \frac{aN^2}{Vk_B T} + \frac{3}{2}N \ln\left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2}\right) - \ln N!$$

Ebenso haben wir in der Vorlesung gesehen, dass die Isothermen des Gases im P - V -Diagramm für Temperaturen oberhalb, bzw. unterhalb von $T_c = \frac{8a}{27b}$ qualitativ unterschiedlich sind. Für $T < T_c$ existieren instabile Zustände mit $\kappa_T < 0$. Diese Instabilität signalisiert den Phasenübergang von der Flüssigkeit zum Gas. Dabei ist $\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T$ die *isotherme Kompressibilität*.

- a) (7 P) Zeichnen Sie qualitativ $F(T, V)$ als Funktion von V für ein festes $T < T_c$. Betrachten Sie dazu die Asymptotik für $V \rightarrow b$ und $V \rightarrow \infty$, sowie für die Werte dazwischen den Grenzfall $T \ll 1$. Markieren Sie auf der Kurve die instabilen Zustände, indem Sie sich überlegen, welche Eigenschaften der Kurve $V \mapsto F(T, V)$ mit P und κ_T zusammen hängen.
- b) (7 P) Außerdem haben wir gelernt, dass der Druck beim Phasenübergang (Dampfdruck) P_d durch die Gleichgewichtsbedingung $G_G = G_F$, bzw. $F_G + P_d V_G = F_F + P_d V_F$ gegeben ist, wobei die Indizes F und G für Flüssigkeit, bzw. Gas stehen. Veranschaulichen Sie diese Bedingung in ihrer Zeichnung der freien Energie durch eine Linie geeigneter Steigung. Beachten Sie dabei, dass die Festlegung von V_F und V_G durch die Bedingung erfolgt, dass der Druck am Phasenübergang stetig ist.
- c) (5 P) Berechnen Sie ausgehend von der freien Energie die Entropiefunktion $S(T, V, N)$ und zeigen Sie, dass diese gegeben ist durch

$$S(T, V, N) = Nk_B \ln(V - bN) + z(T, N)$$

mit einer Funktion $z(T, N)$, welche nicht vom Volumen abhängt.

- d) (5 P) Zeigen Sie, dass die Übergangswärme gegeben ist durch

$$Q = Nk_B T \ln\left(\frac{V_G - bN}{V_F - bN}\right),$$

was aufgrund der Gleichgewichtsbedingung $G_F = G_G$ auch geschrieben werden kann als $Q = \frac{aN^2}{V_F} - \frac{aN^2}{V_G} + P_d (V_G - V_F)$.

2 Eine andere Zustandsgleichung (16 P) Neben der Van-der-Waals'schen Zustandsgleichung gibt es auch andere Modelle realer Gase.

Eine bekannte Zustandsgleichung lautet

$$p = \frac{T}{v-b} \exp\left(-\frac{a}{vT}\right) \quad (1)$$

Dabei ist v das spezifische Volumen und a, b Parameter des Modells.

- a) (10 P) Drücken Sie die kritischen Größen T_c, P_c, v_c durch a und b aus und drücken Sie (1) in den dimensionslosen Größen $T/T_c, p/p_c, v/v_c$ aus.
- b) (6 P) Skizzieren Sie einige Isothermen unter- und oberhalb von T_c .