

Moderne Theoretische Physik III (Theorie F – Statistische Mechanik) SS 17

Prof. Dr. Alexander Mirlin
PD Dr. Igor Gornyi, Janina KlierMusterlösung: Blatt 10
Besprechung: 30.06.20171. Mikrokanonisches Ensemble für Spin $s = 1/2$: (4 + 10 + 3 = 17 Punkte)

Betrachten Sie ein System von $N \gg 1$ nichtwechselwirkenden Spins $s = 1/2$, welches im Magnetfeld B durch den folgenden Hamiltonoperator beschrieben wird:

$$\hat{H} = -\frac{g\mu_B B}{2} \sum_i \sigma_i^z. \quad (1)$$

In dieser Aufgabe betrachten wir das mikrokanonische Ensemble für das Spin-System.

- (a) Bestimmen Sie die erlaubten Werte für die Gesamtenergie: $E_{\min} \leq E \leq E_{\max}$. Berechnen Sie die Zahl Ω_E der Zustände, die die gegebene Energie E haben.

Lösung:

Mit n benennen wir die Spins, die nach unten zeigen, $n = 0, \dots, N$. Der minimale und der maximale Wert der Gesamtenergie lautet

$$E_{\min} = -\frac{g\mu_B B}{2} N, \quad E_{\max} = \frac{g\mu_B B}{2} N \quad (2)$$

und die Energie kann die folgenden quantisierten Werte annehmen:

$$\begin{aligned} E &= -\frac{g\mu_B B}{2} (N - n) + \frac{g\mu_B B}{2} n \\ &= -\frac{g\mu_B B}{2} (N - 2n), \end{aligned} \quad (3)$$

Die Anzahl der Zustände mit gegebenem n und Energie E aus Gl. (3) ist gegeben durch die Anzahl der Möglichkeiten um n aus N Spins auszuwählen:

$$\Omega_E = \frac{N!}{n!(N-n)!}. \quad (4)$$

- (b) Ausgehend von der Entropie $S(E) = k_B \ln(\Omega_E)$ finden Sie die Temperatur $T(E)$ des Systems in Abhängigkeit von der Gesamtenergie E . Beachten Sie, dass das System groß ist, $N \gg 1$, und nehmen Sie an, dass die Energie E nicht zu nahe an den Grenzen des Spektrums liegt ($E - E_{\min} \gg g\mu_B B$ und $E_{\max} - E \gg g\mu_B B$). Welche exotische Eigenschaft des Spin-Systems erhalten Sie für $E > 0$? Welche Eigenschaft des Energiespektrums erlaubt es?

Lösung:

Zur Vereinfachung schreiben wir

$$\epsilon_0 = g\mu_B B/2. \quad (5)$$

Wir benutzen das mikrokanonische Ensemble und finden die Entropie mit Hilfe der Stirling-Formel:

$$\begin{aligned} S(E) &= k_B \ln(\Omega_E) \simeq k_B [N \ln N - n \ln n - (N - n) \ln(N - n)] \\ &= -k_B n \ln \frac{n}{N} - k_B (N - n) \ln \left(1 - \frac{n}{N}\right). \end{aligned} \quad (6)$$

Jetzt benutzen wir Gl. (3) und drücken n durch E aus:

$$n = \frac{E}{2\epsilon_0} + \frac{N}{2}. \quad (7)$$

Dies führt zu:

$$S(E) = -k_B N \left[\left(\frac{1}{2} + \frac{E}{2\epsilon_0 N} \right) \ln \left(\frac{1}{2} + \frac{E}{2\epsilon_0 N} \right) + \left(\frac{1}{2} - \frac{E}{2\epsilon_0 N} \right) \ln \left(\frac{1}{2} - \frac{E}{2\epsilon_0 N} \right) \right]. \quad (8)$$

Die Temperatur des Systems im mikrokanonischen Ensemble ist definiert als

$$\frac{1}{T(E)} = k_B \frac{\partial S(E)}{\partial E}. \quad (9)$$

Wir erhalten:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T(E)} &= -\frac{k_B}{2\epsilon_0} \left[\ln \left(\frac{1}{2} + \frac{E}{2\epsilon_0 N} \right) + 1 - \ln \left(\frac{1}{2} - \frac{E}{2\epsilon_0 N} \right) - 1 \right] \\ &= -\frac{k_B}{2\epsilon_0} \ln \left(\frac{\epsilon_0 N + E}{\epsilon_0 N - E} \right) = -\frac{k_B}{\epsilon_0} \operatorname{arctanh} \frac{E}{N\epsilon_0}, \\ T(E) &= -\frac{g\mu_B B}{2k_B} \left(\operatorname{arctanh} \frac{E}{N\epsilon_0} \right)^{-1}. \end{aligned} \quad (10)$$

Die Temperatur des Systems wird negative, wenn $E > 0$. In diesem Fall zeigen mehr Spins nach oben als nach unten. Das heißt, das System ist durch eine Besetzungsinversion charakterisiert. Wenn $E = -0$ ist das System charakterisiert durch $T = +\infty$ und bei $E = +0$, $T = -\infty$ (s. Figur 1).

Das Energiespektrum des Spin-Systems ist nach oben beschränkt: $E \leq E_{\max} = N\epsilon_0$. Diese Eigenschaft erlaubt es dem Spin-System exotische Gleichgewichtszustände (oder Quasigleichgewichtszustände, falls das Spin-System in schwachem Kontakt zu einem normalen Reservoir steht) zu tragen, die durch eine negative Temperatur charakterisiert sind, s. Zusatzmaterial:

<http://www.quantum-munich.de/research/negative-absolute-temperature/>

- (c) Betrachten Sie nun zwei Spin-Systeme ($N \gg 1$ Spins in jedem), die die Gesamtenergien $E_1 > 0$ bzw. $E_2 < 0$ besitzen. Nachdem die Systeme in thermischen Kontakt gebracht werden relaxieren sie ins Gleichgewicht. Berechnen Sie die Temperatur des Gesamtsystems am Ende der Thermalisierung.

Lösung:

Die Endtemperatur kann aus der Energieerhaltung bestimmt werden

$$E(T, 2N) = E_1 + E_2. \quad (11)$$

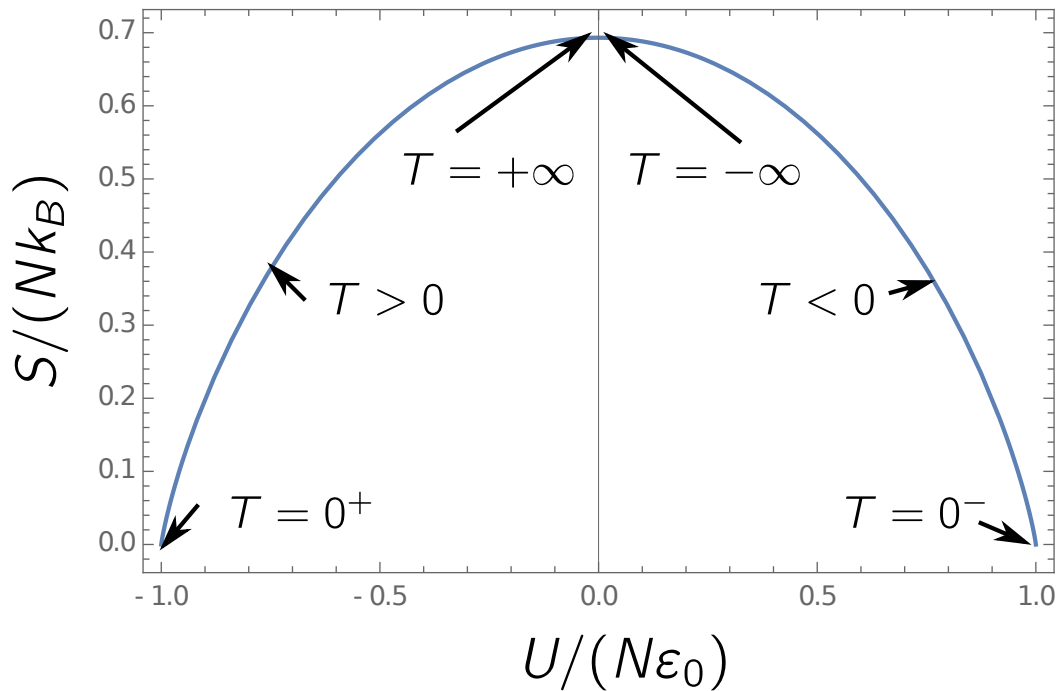


Abbildung 1: Entropie eines beschränkten Spin-Systems in Abhängigkeit der inneren Energie $U = E$

Mit Gl. (10), finden wir:

$$T = -\frac{g\mu_B B}{2k_B} \left(\operatorname{arctanh} \frac{E_1 + E_2}{2N\epsilon_0} \right)^{-1}. \quad (12)$$

Für $E_1 > |E_2|$ erhalten wir $T < 0$. Auf Grund der Tatsache, dass das Spin-System bei negativen Temperaturen wärmer ist als bei positiven Temperaturen (s. Figur 1), fließt bei Kontakt zwischen zwei Systemen die Wärme von System mit negativer Temperatur bis sich ein thermisches Gleichgewicht bei positiver Temperatur eingestellt hat. Handelt es sich bei dem zweiten System ebenfalls um ein Spin-System (so wie hier behandelt), bleibt die Besetzungsinversion lange genug erhalten um negative Temperaturen zu messen.

2. Spin-System mit beliebigem Spin s : (8+6+4=18 Punkte)

Betrachten Sie ein System aus N nichtwechselwirkenden Spins $s \geq 1$ in einem Magnetfeld B mit der Gesamtenergie

$$E = -g\mu_B B \sum_{i=1}^N s_{zi}, \quad s_{zi} = -s, -s+1, \dots, s. \quad (13)$$

- (a) Bestimmen Sie die kanonische Zustandssumme Z , die freie Energie, die Entropie und die Wärmekapazität c_B bei konstantem Magnetfeld für dieses System.

Lösung:

Die Zustandssumme lautet

$$\begin{aligned} Z &= \left[\sum_{s_z=-s}^s e^{\beta g \mu_B B s_z} \right]^N = \left[e^{-\beta g \mu_B B s} \sum_{m=0}^{2s} e^{\beta g \mu_B B m} \right]^N \\ &= \left[e^{-\beta g \mu_B B s} \frac{1 - e^{\beta g \mu_B B (2s+1)}}{1 - e^{\beta g \mu_B B}} \right]^N = \left[\frac{\sinh \frac{g \mu_B B (2s+1)}{2k_B T}}{\sinh \frac{g \mu_B B}{2k_B T}} \right]^N. \end{aligned} \quad (14)$$

Die freie Energie wird mit Hilfe der Zustandssumme Z bestimmt:

$$F = -N k_B T \ln \frac{\sinh \frac{g \mu_B B (2s+1)}{2k_B T}}{\sinh \frac{g \mu_B B}{2k_B T}}. \quad (15)$$

Die Entropie $S = -\partial F / \partial T$ ist gegeben durch

$$S = N k_B \ln \frac{\sinh \frac{g \mu_B B (2s+1)}{2k_B T}}{\sinh \frac{g \mu_B B}{2k_B T}} + \frac{N g \mu_B B}{2T} \left[\coth \frac{g \mu_B B}{2k_B T} - (2s+1) \coth \frac{g \mu_B B (2s+1)}{2k_B T} \right]. \quad (16)$$

Die Wärmekapazität lautet

$$c_B = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B = \frac{N (g \mu_B B)^2}{4k_B T^2} \left[\frac{1}{\sinh^2 \frac{g \mu_B B}{2k_B T}} - \frac{(2s+1)^2}{\sinh^2 \frac{g \mu_B B (2s+1)}{2k_B T}} \right]. \quad (17)$$

Bei tiefen Temperaturen ist die Wärmekapazität unabhängig vom Spin:

$$c_B \approx \frac{N (g \mu_B B)^2}{4k_B T^2} \exp \left[-\frac{g \mu_B B}{k_B T} \right]. \quad (18)$$

Bei hohen Temperaturen, geht die Wärmekapazität auf Grund des begrenzten Spektrums von oben gegen null

$$c_B = \frac{N (g \mu_B B)^2 s(s+1)}{3k_B T^2}. \quad (19)$$

- (b) Berechnen Sie die durchschnittliche Magnetisierung M und die magnetische Suszeptibilität bei konstanter Temperatur $\chi_T = (\partial M / \partial B)_T$.

Lösung:

Wir finden die Magnetisierung mit

$$M = -\frac{\partial F}{\partial B} = \frac{N g \mu_B}{2} \left[(2s+1) \coth \frac{g \mu_B B (2s+1)}{2k_B T} - \coth \frac{g \mu_B B}{2k_B T} \right]. \quad (20)$$

Magnetische Suszeptibilität bei konstanter Temperatur:

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T = \frac{N (g \mu_B)^2}{4k_B T} \left[\frac{1}{\sinh^2 \frac{g \mu_B B}{2k_B T}} - \frac{(2s+1)^2}{\sinh^2 \frac{g \mu_B B (2s+1)}{2k_B T}} \right] \quad (21)$$

Bei großen Magnetfeldern sind alle Spins im Grundzustand und die Magnetisierung ist einfach $g \mu_B N s$. Bei kleinem B ist die Magnetisierung linear, $M \propto B$, und

$$\chi_T = \frac{N (g \mu_B)^2 s(s+1)}{3k_B T}. \quad (22)$$

Das ist das Curie-Gesetz.

- (c) Das Spin-System mit $s = 1$ werde bei einer Magnetfeldstärke $B_1 > 0$ durch Koppelung an ein Wärmebad auf die Temperatur $T_1 > 0$ gebracht und anschließend wärmeisoliert. Nun ändert man das Magnetfeld adiabatisch auf einen neuen Wert $B_2 > 0$. Was gilt für die Temperatur T_2 , die das Spin-System nach der Magnetfeldänderung besitzt?

Lösung:

Offensichtlich hängt die Entropie (16) nur vom Verhältnis von Magnetfeld und Temperatur ab, $S(B, T) = S(B/T)$. Die Entropie ändert sich nicht im adiabatischen Prozess. Da $S = S(B/T)$ folgt $B/T = \text{konst.}$ und damit

$$S = \text{konst.} \quad \Rightarrow \quad \frac{B_1}{T_1} = \frac{B_2}{T_2} \quad \Rightarrow \quad T_2 = \frac{B_2}{B_1} T_1. \quad (23)$$

- 10 Bonuspunkte:** Das Spin-System aus Aufgabe 2(c) sei nun über einen Wärmeleiter mit einer Probe mit konstanter Wärmekapazität c_V^{Probe} verbunden, welche zuvor auf die Temperatur T_1 gebracht wurde. Finden Sie die Temperatur T_* , die das Spin-System und die Probe nach dem Temperatúrausgleich besitzen für die beiden Fälle: (i) $k_B T_1 > k_B T_2 \gg g\mu_B B_2$ und (ii) $g\mu_B B_2 \gg k_B T_1 > k_B T_2$ unter der Annahme, dass $k_B N / c_V^{\text{Probe}} < 1$.

Lösung:

Energieerhaltungssatz (innere Energie des Spin-Systems $U_s = F + TS = -MB$):

$$c_V^{\text{Probe}} T_1 + U_s(T_2, B_2) = c_V^{\text{Probe}} T_* + U_s(T_*, B_2), \quad (24)$$

$$c_V^{\text{Probe}} \cdot (T_1 - T_*) = [M(T_2, B_2) - M(T_*, B_2)] B_2. \quad (25)$$

Aufgabe 2(b), Gl. (20):

$$\begin{aligned} s = 1: \quad M(T, B) &= \frac{Ng\mu_B}{2} \left[3 \coth \frac{3g\mu_B B}{2k_B T} - \coth \frac{g\mu_B B}{2k_B T} \right] \\ &= Ng\mu_B \frac{\sinh \frac{g\mu_B B}{k_B T}}{1 + 2 \cosh \frac{g\mu_B B}{k_B T}}. \end{aligned} \quad (26)$$

Daraus folgt:

$$c_V^{\text{Probe}} \cdot (T_1 - T_*) = Ng\mu_B B_2 \left[\frac{\sinh \frac{g\mu_B B_2}{k_B T_2}}{1 + 2 \cosh \frac{g\mu_B B_2}{k_B T_2}} - \frac{\sinh \frac{g\mu_B B_2}{k_B T_*}}{1 + 2 \cosh \frac{g\mu_B B_2}{k_B T_*}} \right]. \quad (27)$$

Offensichtlich $T_2 < T_* < T_1$.

(i) $k_B T_1 > k_B T_2 \gg g\mu_B B_2$ (\Rightarrow auch $g\mu_B B_2 \ll k_B T_*$):

Wir entwickeln die rechte Seite der Gl. (27) in $g\mu_B B_2 / k_B T_2$, $g\mu_B B_2 / k_B T_* \ll 1$:

$$c_V^{\text{Probe}} \cdot (T_1 - T_*) \simeq \frac{N(g\mu_B B_2)^2}{3k_B} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_*} \right), \quad (28)$$

$$T_* = \frac{1}{2} \left[T_1 - \frac{N(g\mu_B B_2)^2}{3k_B T_2 c_V^{\text{Probe}}} + \sqrt{\left(T_1 - \frac{N(g\mu_B B_2)^2}{3k_B T_2 c_V^{\text{Probe}}} \right)^2 + \frac{4N(g\mu_B B_2)^2}{3k_B c_V^{\text{Probe}}}} \right]. \quad (29)$$

(ii) $g\mu_B B_2 \gg k_B T_1 > k_B T_2$ unter der Annahme, dass $k_B N / c_V^{\text{Probe}} < 1$:

Für $g\mu_B B_2/k_B T_* \gg 1$ und $g\mu_B B_2/k_B T_2 \gg 1$, ist die rechte Seite der Gl. (27) exponentiell klein:

$$c_V^{\text{Probe}} \cdot (T_1 - T_*) \simeq \frac{Ng\mu_B B_2}{2} \left[\exp\left(-\frac{g\mu_B B_2}{k_B T_*}\right) - \exp\left(-\frac{g\mu_B B_2}{k_B T_2}\right) \right]. \quad (30)$$

Wir benennen

$$t_* = \frac{k_B T_*}{g\mu_B B_2}, \quad t_1 = \frac{k_B T_1}{g\mu_B B_2}, \quad t_2 = \frac{k_B T_2}{g\mu_B B_2}, \quad a = \frac{k_B N}{2c_V^{\text{Probe}}}$$

und schreiben Gl. (30) als

$$t_1 - t_* = a (e^{-1/t_*} - e^{-1/t_2}). \quad (31)$$

Da $a < 1$ und $t_2 < t_* < t_1 \ll 1$, können wir schlussfolgern, dass

$$t_1 - t_* < (e^{-1/t_*} - e^{-1/t_2}) < e^{-1/t_1} - e^{-1/t_2} < e^{-1/t_1}$$

und daher

$$\frac{t_1 - t_*}{t_1^2} < \frac{e^{-1/t_1}}{t_1^2} \ll 1. \quad (32)$$

Deshalb können wir schreiben

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{1}{t_*}\right) &= \exp\left[-\frac{1}{t_1 - (t_1 - t_*)}\right] \simeq \exp\left[-\frac{1}{t_1} \left(1 + \frac{t_1 - t_*}{t_1}\right)\right] \\ &= \exp\left(-\frac{1}{t_1}\right) \exp\left(-\frac{t_1 - t_*}{t_1^2}\right) \simeq \exp\left(-\frac{1}{t_1}\right). \end{aligned} \quad (33)$$

Ersetzen von e^{-1/t_*} mit e^{-1/t_1} in Gl. (31), führt uns zu

$$T_* \simeq T_1 - \frac{k_B N}{2c_V^{\text{Probe}}} \left[\exp\left(-\frac{g\mu_B B_2}{k_B T_1}\right) - \exp\left(-\frac{g\mu_B B_2}{k_B T_2}\right) \right]. \quad (34)$$

3. Van-der-Waals-Gas:

(8 + 6 + 6 + 5 = 25 Punkte)

Betrachten Sie ein Van-der-Waals-Gas mit der Zustandsgleichung

$$\left(P + \frac{N^2 a}{V^2}\right) (V - Nb) = Nk_B T. \quad (35)$$

- (a) Ausgehend von Gl. (35) berechnen Sie die innere Energie U des Gases. Die Teilchenzahl N sei konstant. Nehmen Sie an, dass $Na/(k_B TV) \ll 1$ und $Nb/V \ll 1$.

Lösung:

Zunächst betrachten wir das totale Differential der inneren Energie $U(T, V)$:

$$\begin{aligned} dU &= \frac{\partial U}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V dT + \frac{\partial U}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T dV + \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T dV \\ &= T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V dT + \left(T \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V - P \right) dV \\ &= c_V(V, T) dT + \left(T \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V - P \right) dV, \end{aligned} \quad (36)$$

wobei wir die Maxwell-Relation

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

verwendet haben. Die obige Relation können wir nutzen um eine weitere „Maxwell-Relation“ herzuleiten

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V &\stackrel{(36)}{=} c_V(V, T), & \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &\stackrel{(36)}{=} \left(T \frac{\partial P}{\partial T}\bigg|_V - P\right), \\ \frac{\partial U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial U}{\partial V \partial T} &\Rightarrow \frac{\partial c_V}{\partial V}\bigg|_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(T \frac{\partial P}{\partial T}\bigg|_V - P\right)\bigg|_V. \end{aligned} \quad (37)$$

Aus der Zustandsgleichung folgt:

$$\begin{aligned} P &= \frac{Nk_B T}{V - Nb} - \left(\frac{N}{V}\right)^2 a, \\ \frac{\partial P}{\partial T}\bigg|_V &= \frac{Nk_B}{V - Nb} \Rightarrow \\ T \frac{\partial P}{\partial T}\bigg|_V - P &= \left(\frac{N}{V}\right)^2 a. \end{aligned} \quad (38)$$

Wegen (38) und (37) ist die Wärmekapazität unabhängig vom Volumen, wir können also schreiben

$$dU = c_V(T) dT + \left(\frac{N}{V}\right)^2 a dV$$

Diese Beziehung kann nun integriert werden. Wir beginnen im Anfangszustand mit (T_0, V_0) sowie der inneren Energie U_0 und erhalten somit

$$U(T, V) = U_0(V_0, T_0) + \int_{T_0}^T c_V(T) dT - N^2 a \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0}\right).$$

Für $Na/(k_B T V) \ll 1$ und $Nb/V \ll 1$ können wir die Wärmekapazität als konstant annehmen, $c_V(T) = c_V$, da in einem idealen Gas ($a = 0, b = 0$) die Wärmekapazität unabhängig von T ist. Dadurch erhalten wir

$$U(T, V) = U_0(V_0, T_0) + c_V \cdot (T - T_0) - N^2 a \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0}\right). \quad (39)$$

Die innere Energie nimmt also für zunehmendes Volumen zu. Bei zunehmendem Volumen wird der mittlere Abstand zwischen den Teilchen größer, wodurch der Effekt der anziehenden Wechselwirkung verringert wird, die Energie des Systems steigt folglich.

Bemerkung: Nun vergleichen wir dies mit dem Ergebnis, das man aus der Zustandssumme erhält. Die Zustandssumme Z_N wird berechnet mit

$$\begin{aligned} Z_N &= \int \frac{d^{3N} p d^{3N} r}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \exp \left[-\beta \left(\sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j} V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right) \right] \\ &= \frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} \int d^{3N} r \exp \left[-\beta \sum_{i<j} V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right] = \frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} \underbrace{\int d^{3N} r \prod_{i<j} e^{-\beta V_{ij}}}_{Q_N} \end{aligned}$$

mit

$$\lambda_T = \left(\frac{h^2}{2\pi k_B T m} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad \partial_T \lambda_T = -\frac{\lambda_T}{2T}.$$

Für $\beta V_{ij} \ll 1$ ist eine Entwicklung nicht-trivial. Wir können

$$f_{ij} = e^{-\beta V_{ij}} - 1$$

entwickeln um dieses Problem zu entgehen. Dies ist im Allgemeinen

$$\prod_{i < j} (1 + f_{ij}) = 1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{i < k; j < l} f_{ik} f_{jl} + \dots$$

Im vorliegenden Fall führt dies zu

$$Q_N = V^N + V^{N-1} \frac{N(N-1)}{2} \int d^3 r (e^{-\beta V(\mathbf{r})} - 1) + \dots$$

Damit kann man die Zustandssumme schreiben als

$$Z_N = \frac{V^N}{N! \lambda_T^{3N}} \left(1 + \frac{N(N-1)}{2V} \mathcal{B}(T) \right). \quad (40)$$

Mit Hilfe eines Potentials (für das reale Gas wird meistens das Lennard-Jones-Potential angenommen) kann nun $\mathcal{B}(T)$ bestimmt werden (s. Vorlesung):

$$\mathcal{B} = b - \frac{a}{k_B T}, \quad \partial_T \mathcal{B} = \frac{a}{k_B T^2}.$$

Bestimmen wir zunächst die Freie Energie und damit die Entropie

$$F = -k_B T \ln(Z), \quad (41)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = k_B \ln(Z) + \frac{k_B T}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T}. \quad (42)$$

Somit erhalten wir für die Innere Energie

$$\begin{aligned} U = F + TS &= \frac{k_B T^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{k_B T^2}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \lambda_T} \frac{\partial \lambda_T}{\partial T} + \frac{\partial Z}{\partial \mathcal{B}} \frac{\partial \mathcal{B}}{\partial T} \right) \\ &\simeq k_B T^2 \left(-\frac{3N}{\lambda_T} \frac{\partial \lambda_T}{\partial T} - \frac{N^2}{V - N\mathcal{B}} \frac{\partial \mathcal{B}}{\partial T} \right) \\ &= \frac{3}{2} N k_B T - \frac{N^2 a}{V} \left(1 - \frac{Nb}{V} + \frac{Na}{V k_B T} \right)^{-1} \\ &\simeq \frac{3}{2} N k_B T - \frac{N^2 a}{V} \left(1 + \frac{Nb}{V} \right) + N \frac{(Na)^2}{V^2 k_B T}. \end{aligned} \quad (43)$$

Bestimmen wir nun noch die Wärmekapazität

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \simeq N k_B \left[\frac{3}{2} - \underbrace{\left(\frac{Na}{k_B T V} \right)^2}_{\ll 1} \right] \simeq \frac{3}{2} N k_B. \quad (44)$$

so sehen wir, dass gilt

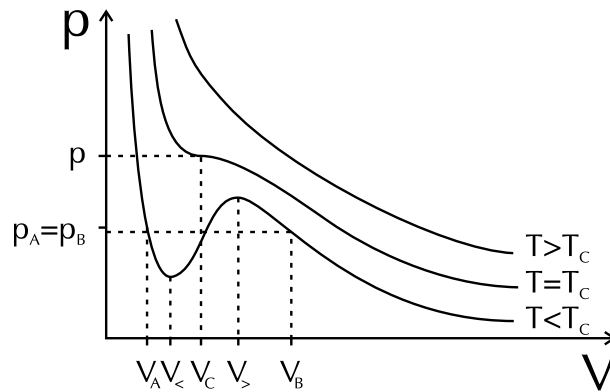
$$U(T, V) \simeq c_V T - \frac{N^2 a}{V} \quad (45)$$

was zu zeigen war.

- (b) Skizzieren Sie die Isothermen $P = P(V)$ eines durch Gl. (35) definierten Van-der-Waals-Gases. Zeigen Sie, dass man die Helmholtzsche Freie Energie $F(V)$ für konstante Temperatur durch ein Integral über $P(V)$ erhält, und skizzieren Sie $F(V)$. Identifizieren Sie Bereiche, in denen $F(V)$ nicht konvex ist (d.h. die isotherme Kompressibilität negativ ist).

Lösung:

Die Isothermen des Van-der-Waals-Gases haben folgende Form:



Die Änderung der freien Energie ist gegeben durch:

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN.$$

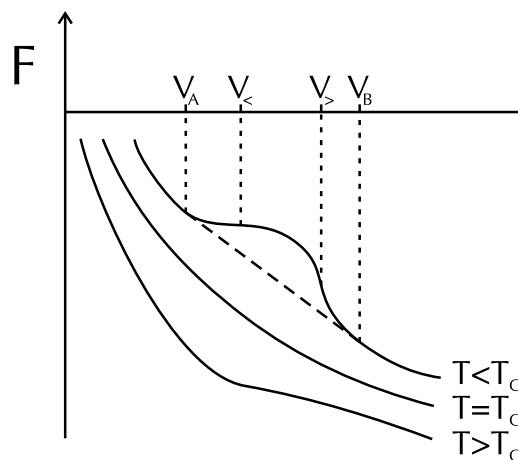
Bei konstanter Teilchenzahl entlang einer Isothermen erhalten wir

$$dF = -PdV.$$

Wir finden also $F(V)$ aus $P(V)$ durch integrieren

$$F(V) = F(V_0) - \int_{V_0}^V P(V)dV,$$

wobei $P(V)$ die aus der Van-der-Waals-Gleichung resultierende Isotherme ist. Schematisch erhalten wir folgende Ergebnisse:



Für die isotherme Kompressibilität

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N}$$

gilt

$$\frac{1}{V\kappa_T} = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{T,N} \quad (46)$$

Für $T < T_C$ wird dieser Ausdruck negativ im Bereich $V_< < V < V_>$. In diesem Bereich ist die Lösung der Van-der-Waals-Gleichung unphysikalisch. Das homogene Gas ist nicht stabil.

- (c) Leiten Sie aus der Bedingung thermodynamischer Stabilität den Verlauf der wahren Isothermen im $(F-V)$ -Diagramm und im $(P-V)$ -Diagramm ab. Zeigen Sie, dass sich die Lage der Endpunkte V_A und V_B des Koexistenzbereichs von Gas und Flüssigkeit im $(P-V)$ -Diagramm aus der Bedingung

$$\int_{V_A}^{V_B} P dV = P_A(V_B - V_A) \quad (47)$$

ergibt.

Lösung:

Die Stabilität der Koexistenz zweier Teilsysteme A und B erfordert:

$T_A = T_B = T$ wenn Wärmeaustausch möglich ist,

$P_A = P_B = P$ wenn Volumenaustausch möglich ist,

$\mu_A = \mu_B = \mu$ wenn Teilchenaustausch möglich ist.

Eine konvexe freie Energie im unphysikalischen Bereich der Van-der-Waals-Kurven kann erreicht werden, wenn die Koexistenz zweier Phasen A und B (flüssig, gasförmig) angenommen wird. Druck P und Temperatur T sind in beiden Phasen gleich, und im Gleichgewicht muss $\mu_A(P, T) = \mu_B(P, T)$ gelten. Da die Funktionen $\mu_A(P, T)$ und $\mu_B(P, T)$ verschieden sind (das ist die Bedingung dafür, dass es sich um zwei verschiedene Phasen handelt), führt die Gleichung $\mu_A(P, T) = \mu_B(P, T)$ auf eine Koexistenzkurve $P_{\text{koex}}(T)$ in einem $(P-T)$ -Diagramm. Daraus folgt, dass entlang einer Isotherme ($T=\text{konst.}$) im Koexistenzbereich auch der Druck konstant bleiben muss. Aus dem Gesagten folgt, dass die korrekte Isotherme im $(P-V)$ -Diagramm eine horizontale Linie ist. Wir müssen also nur noch herausfinden, mit welchem Druck $P = P_A = P_B$ diese horizontale Linie assoziiert ist. Im $(F-V)$ -Diagramm entspricht die Koexistenzkurve einer Geraden mit Anstieg $-P_A = -P_B$.

Damit F überall eine konvexe Funktion von V wird, muss die entsprechende Gerade im Koexistenzbereich in die Tangenten von F bei V_A und V_B münden, das heißt,

$$-P_A = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}^{V=V_A} = -P_B = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}^{V=V_B} = \frac{F(V_A) - F(V_B)}{V_A - V_B}. \quad (48)$$

Benutzen wir nun, dass

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

so ergibt sich mit (48)

$$\int_{V_A}^{V_B} P(V) dV = P_A(V_B - V_A). \quad (49)$$

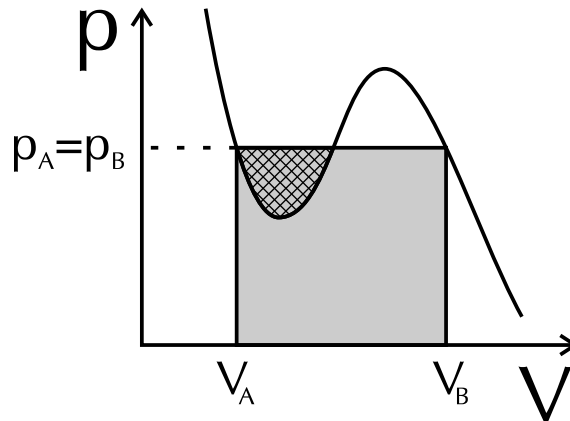


Abbildung: Maxwell-Konstruktion.

Dies ist ein Ausdruck für die Maxwell-Konstruktion: Die Flächen zwischen den Van-der-Waals-Isothermen und der horizontalen Isothermen im Koexistenzbereich sind oberhalb und unterhalb der horizontalen Isothermen gleich. Grafisch interpretiert besagt Gl. (49) nämlich, dass die Fläche unterhalb der VdW-Isothermen gleich der Fläche des hellgrauen Rechtecks sein muss. Dies ist jedoch nur möglich, wenn der schraffierte Bereich (s. Abbildung) flächengleich dem „oben fehlenden“ weißen Bereich ist.

- (d) Bei einer kritischen Temperatur T_c reduziert sich der Koexistenzbereich auf einen Punkt $P_c(V_c)$ im $(P-V)$ -Diagramm. Bestimmen Sie T_c , V_c und P_c in Abhängigkeit von a , b und N .

Lösung: Zustandsgleichung:

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

$$V^3 - \left(Nb + \frac{N k_B T}{P}\right) V^2 + \frac{N^2 a}{P} V - \frac{N^3 ab}{P} = 0. \quad (50)$$

Polynom dritten Grades hat 3 komplexe Nullstellen:

$$(V - V_1)(V - V_2)(V - V_3) = 0$$

ist die Normalform. Für $T < T_c$ bei Dampfdruck (Koexistenzdruck) ergeben sich drei reelle Nullstellen. Für $T = T_c$ bei P_c ergibt sich eine dreifache Nullstelle bei V_c :

$$\Rightarrow 0 = (V - V_c)^3 = V^3 - 3V_c V^2 + 3V_c^2 V - V_c^3.$$

Vergleichung mit Gl. (50) liefert drei Gleichungen für die Unbekannten P_c , V_c und T_c :

$$3V_c = Nb + \frac{N k_B T_c}{P_c}, \quad 3V_c^2 = \frac{N^2 a}{P_c}, \quad V_c^3 = N^3 \frac{ab}{P_c}$$

$$\text{und somit:} \quad V_c = 3Nb; \quad P_c = \frac{a}{27b^2}, \quad k_B T_c = \frac{8a}{27b}$$

und $\frac{P_c V_c}{N k_B T_c} = \frac{3}{8}$. Dies ist eine universelle, materialunabhängige Konstante.