

Übungen zur Theoretischen Physik F SS 09

PROF. DR. A. SHNIRMAN  
DR. S. RACHEL

Blatt 3  
Besprechung 12.5.2009

---

1. Van-der-Waals-Gas und Maxwellkonstruktion: (3 + 4 + 2 + 3 = 12 Punkte)

Im Unterschied zum idealen Gas wechselwirken in einem realen Gas die Teilchen miteinander. Mit Hilfe eines idealisierten Modells kurzreichweitiger Abstoßung und langreichweitiger Anziehung zwischen den Gasteilchen ergibt sich nach Van der Waals (Dissertation 1873, Leiden) die modifizierte Zustandsgleichung

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

- a) Skizzieren Sie die Isothermen  $P = P(V)$  eines durch Gl. (1) definierten Van-der-Waals-Gases. (Die Teilchenzahl sei konstant.) Zeigen Sie, dass man die Helmholtz'sche Freie Energie  $F(V)$  für konstante Temperatur durch ein Integral über  $P(V)$  erhält, und skizzieren Sie  $F(V)$  anhand der Skizze für  $P(V)$  (schematisch, durch "graphische Integration") in einem weiteren Diagramm. Identifizieren Sie Bereiche, in denen  $F(V)$  nicht konvex ist.

In diesen Bereichen bezeichnet Gl. (1) thermodynamisch instabile Zustände, und die wahre Zustandsgleichung muss in diesen Bereichen modifiziert werden. Die Bereiche rechts und links der nicht-konvexen Bereiche werden als zwei verschiedene Phasen des Materials interpretiert, einer Gasphase und einer Flüssigkeitsphase. Um eine physikalisch sinnvolle Freie Energie, die konvex als Funktion von  $V$  ist, zu erhalten, ersetzt man den Verlauf der Isothermen im konkaven Bereich durch eine Kurve, die der Koexistenz der beiden Phasen bei den Volumina  $V_A$  und  $V_B$  entspricht.

- b) Leiten Sie aus der Bedingung mechanischer Stabilität ( $P_A = P_B$ ) für diesen Fall den Verlauf der 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

$$\int_{V_A}^{V_B} P dV = P_A (V_B - V_A) \quad (2)$$

ergibt. Gl. (2) entspricht der Maxwellkonstruktion. Bei der Maxwellkonstruktion bestimmt man die Kurve  $P = P_A$  und die Endpunkte  $V_A$  und  $V_B$  im  $P - V$ -Diagramm so, dass die jeweiligen Flächen zwischen der Van-der-Waals-Isothermen und der wahren Isothermen im Koexistenzbereich oberhalb und unterhalb von  $P = P_A$  ein bestimmtes Verhältnis haben. Welches?

- c) Die Maxwell-Konstruktion lässt sich auch ganz allgemein aus den Bedingungen für thermodynamische Stabilität der Koexistenz zweier Phasen A und B ableiten. Wegen des möglichen Austauschs von Teilchen zwischen den beiden Phasen muss  $\mu_A = \mu_B$  gelten. Mechanische Stabilität erfordert  $P_A = P_B$ . Benutzen Sie diese Bedingungen und die Gibbs-Duhem-Relation, um Gl. (2) herzuleiten.
- 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  $P_c$  als Funktion von  $a$ ,  $b$  und  $N$ .

**2. Physikalische Bedeutung der Freien Energie:** (4 Punkte)

Ein System  $\Sigma$  werde mit einem Wärmereservoir  $R$  mit Temperatur  $T_R$  in Kontakt gebracht. Teilchenaustausch sei nicht möglich. Die Volumina beider Systeme seien konstant. Die Änderung der inneren Energie von  $R$  kann nur durch Wärmeaustausch erfolgen,  $\delta U_R = \delta Q_R = T_R dS_R$ . Das Reservoir  $R$  sei so groß, dass  $T_R$  sich beim Wärmeaustausch praktisch nicht ändert, und somit Zustandsänderungen von  $R$  reversibel sind. Das aus  $\Sigma$  und  $R$  bestehende Gesamtsystem sei abgeschlossen. Was bedeutet das für eine infinitesimale Energieänderung der Teilsysteme? Drücken Sie die einzelnen Beiträge allein durch Änderung der extensiven Variablen  $U_\Sigma$  und  $S_\Sigma$  aus, und leiten Sie

$$dU_\Sigma \leq T_R dS_\Sigma \quad (3)$$

her. Leiten Sie daraus ein Extremalprinzip für die Helmholtzsche Freie Energie ab.

**3. Stirlingsche Formel:** (4 Punkte)

Beweisen Sie die Stirlingsche Näherungsformel

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N. \quad (4)$$

Benutzen Sie hierzu die Definition von  $N!$  über die Gammafunktion

$$N! = \int_0^\infty dx x^N e^{-x} \quad (5)$$

und berechnen Sie das Integral näherungsweise mit der Sattelpunktmethode. Zeigen Sie hierzu, dass der Logarithmus des Integranden ein Maximum bei  $x = N$  besitzt und entwickeln Sie bis zur quadratischen Ordnung in der Variablen  $x - N$ . Dies liefert ein leicht auszurechnendes Gaußsches Integral.