



Blatt 6 (23.11.2016)

Abgabe: 30.11.2016

Aufgabe 1: Universelle Form der Van-der-Waals'schen Zustandsgleichung (4 Punkte)

1.1 Zeigen Sie: Durch Einführen der dimensionslosen Variablen: $p^* = p/p_c$, $T^* = T/T_c$, $V^* = V/V_c$ geht die Van-der-Waals'sche Zustandsgleichung in folgende universelle Form über:

$$p^* = \frac{8T^*}{3V^* - 1} - \frac{3}{V^{*2}}. \quad (1)$$

Bestimmen Sie den kritischen Punkt (p_c, T_c, V_c) aus der Bedingung eines Wendepunkts mit horizontaler Tangente, $\partial p/\partial V = \partial^2 p/\partial V^2 = 0$, wobei $p = NkT/(V - b) - a/V^2$ ist.

1.2 Da die van der Waals Zustandsgleichung nur von zwei Parametern abhängt, kann man ein universelles, dimensionsloses Verhältnis $\frac{p_c V_c}{k_B T_c}$ definieren. Berechnen Sie das Verhältnis und vergleichen Sie es mit bekannten Resultaten für verschiedene Materialien, welche online gefunden werden können.

Aufgabe 2: Verhalten am kritischen Punkt (8 Punkte) Der Druck P eines Gases hängt mit seiner Dichte $n = N/V$ und Temperatur T über eine abgebrochene Entwicklung in der Dichte

$$P = k_B T n - \frac{b}{2} n^2 + \frac{c}{6} n^3 \quad (2)$$

zusammen, wobei b und c positive, temperatur-unabhängige Konstanten sind.

2.1 Finden Sie die kritische Temperatur T_c , unter welcher diese Gleichung nicht mehr anwendbar ist, und die zugehörige Dichte n_c und Druck p_c am kritischen Punkt. Finden Sie also das Verhältnis $k_B T_c n_c / p_c$.

2.2 Berechnen Sie die isothermale Kompressibilität $\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T$ und skizzieren Sie ihr Verhalten als Funktion von T für $n = n_c$.

2.3 Geben Sie einen Ausdruck für $(p - p_c)$ als Funktion von $(n - n_c)$ auf der kritischen Isotherme an.

2.4 Die Instabilität der Isothermen mit $T < T_c$ wird durch eine Aufteilung in eine Flüssigkeit mit Dichte n_+ und ein Gas mit Dichte n_- vermieden. Für Temperaturen nahe T_c verhalten sich diese Dichten wie $n_{\pm} \approx n_c(1 \pm \delta)$. Finden Sie eine implizite Gleichung für $\delta(T)$ und bestimmen Sie sein Verhalten für $(T_c - T) \rightarrow 0$. (Hinweis: Sehen Sie sich die Maxwell Konstruktion an. Diese Konstruktion erlaubt es uns das Phasendiagramm zu konstruieren, indem wir ausnutzen, dass Variationen des chemischen Potentials entlang einer Isothermen $d\mu = dP/n$ befolgen.)

Aufgabe 3: Binäre Legierung (8 Punkte)

Eine binäre Legierung (wie in Messing) besteht aus N_A Atomen der Art A und N_B Atomen der Art B. Die Atome bilden ein kubisch-primitives Gitter, wobei jedes Atom nur mit seinen sechs nächsten Nachbarn wechselwirkt. Nehmen Sie eine attraktive Energie von $-J$ ($J > 0$) zwischen gleichen Nachbarn, d.h. AA und BB, aber eine repulsive Energie von $+J$ für AB Paare an.

3.1 Was ist die Konfiguration mit minimaler Energie, bzw. der Zustand des Systems bei verschwindender Temperatur?

3.2 Schätzen Sie die Wechselwirkungsenergie ab. Nehmen Sie hierfür an, dass die Atome zufällig auf

N Plätze verteilt sind, d.h. jeder Gitterplatz ist unabhängig voneinander mit einer Wahrscheinlichkeit $p_A = N_A/N$ und $p_B = N_B/N$ besetzt.

3.3 Schätzen Sie die Mischungsentropie der Legierung mit der gleichen Näherung ab. Nehmen Sie zusätzlich an $N_A, N_B \gg 1$.

3.4 Benutzen Sie obiges um die freie Energie $F(x)$ als Funktion von $x = (N_A - N_B)/N$ zu erhalten. Entwickeln Sie $F(x)$ bis zur vierten Ordnung in x und zeigen Sie, dass die Voraussetzung von Konvexität von F unter einer kritischen Temperatur T_c zusammenbricht. Verwenden Sie für den Rest der Aufgabe die Entwicklung aus (3.4) anstatt der vollen Funktion $F(x)$.

3.5 Skizzieren Sie $F(x)$ für $T > T_c, T = T_c$, und $T < T_c$. Für $T < T_c$ gibt es einen Bereich für $x < |x_{sp}(T)|$, wo $F(x)$ nicht konvex und somit die Konfiguration lokal instabil ist. Finden Sie $x_{sp}(T)$.

3.6 Die Legierung minimiert ihre freie Energie global, indem sie sich in Konfigurationen $\pm x_{eq}(T)$ mit A -reichen und B -reichen Phasen aufteilt, wobei $x_{eq}(T)$ die Funktion $F(x)$ minimiert. Finden sie $x_{eq}(T)$.

3.7 Skizzieren Sie in der (T, x) Ebene die Grenze zwischen den Phasen $\pm x_{eq}(T)$ und die sogenannte Spinodale $\pm x_{sp}(T)$. (Die Spinodale weist auf das Einsetzen von Metastabilitäten und Hysterese Effekten hin.)