Aufgabe 11

a)

T, p, μ sind intensive Größen, sie sind unabhängig von der Größe eines Systems. V, S, N sind extensive Größen, sie ändern sich mit der Skalierung des Systems.
Hält man die Temperatur sowie das chemische Potential konstant, so ändert sich die größenunabhängige Variable p nicht, wenn man das System skaliert, in diesem Fall durch Änderung von V. Durch Festhalten von T und μ ist sichergestellt, dass sich die Eigenschaften des Systems selbst nicht ändern. Es folgt, dass die Ableitung verschwindet.
Da jedoch S und V beide extensiv sind und man die Eigenschaften des Systems wieder festhält, ist die Ableitung $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\mu}$ gleich dem Verhältnis der beiden Größen.

b)

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}F &= -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V + \mu\,\mathrm{d}N \\
\mathrm{d}F &= \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}\mathrm{d}V + \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}\mathrm{d}N \\
\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} &= \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \\
\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T\mu} &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V\mu} \stackrel{?}{=} 0
\end{aligned}$$

Aufgabe 12

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - B\,\mathrm{d}M = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_M \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T \mathrm{d}M \tag{1}$$

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}U + \frac{B}{T}\mathrm{d}M \tag{2}$$

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_M \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T \mathrm{d}M\right] + \frac{B}{T}\mathrm{d}M \tag{3}$$

$$\mathrm{d}S = \underbrace{\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_M}_{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M} \mathrm{d}T + \underbrace{\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T + B\right]}_{\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T} \mathrm{d}M \tag{4}$$

$$\text{Satz von Schwarz: } \Rightarrow \frac{\partial}{\partial M}\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial S}{\partial M} \tag{5}$$

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial M \partial T} = -\frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T + B\right] + \frac{1}{T}\left[\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial M} + \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_M\right] \tag{6}$$

$$B + \left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T = T\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_M \tag{7}$$

Aufgabe 13

a)

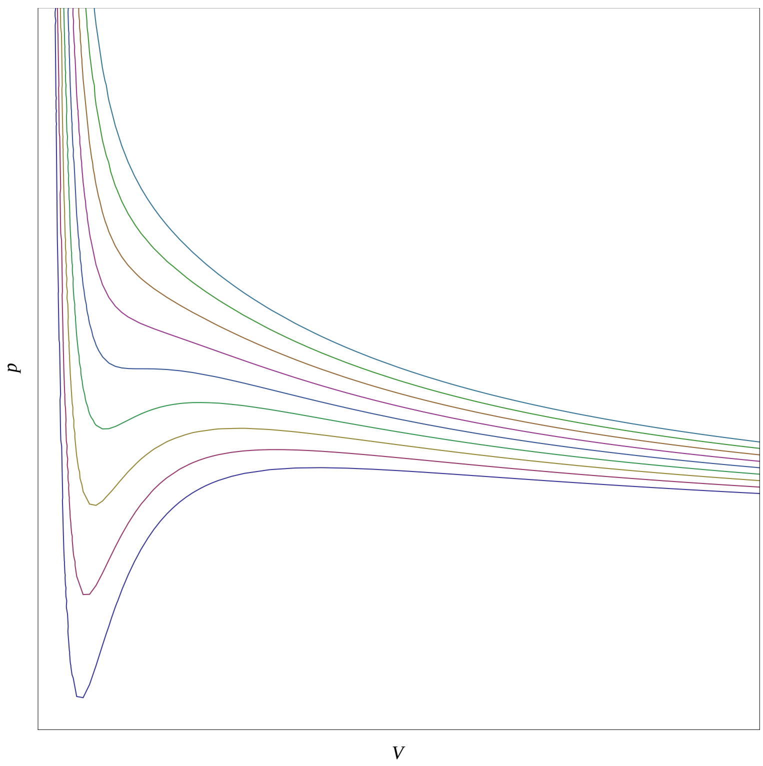

Abbildung 1: Das p-V Diagramm für unterschiedliche Isotherme, je niedriger die Temperatur, desto näher liegen die Kurven an der V-Achse an.

b)

Berechne $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ und $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T$:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}V}\left\{\left(p+\frac{n^2a}{V^2}\right)(V-nb)=nRT\right\}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}V}\left\{\left(p=\frac{nRT}{(V-nb)}-\frac{n^2a}{V^2}\right)\right\}$$

$$\frac{\partial p}{\partial V}=-\frac{nRT}{(V-nb)^2}+2\frac{n^2a}{V^3}\overset{!}{=}0\rightarrow 2na=\frac{RT}{(V-nb)^2}V^3$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}=2\frac{nRT}{(V-nb)^3}-6\frac{n^2a}{V^4}\overset{!}{=}0\rightarrow 3na=\frac{RT}{(V-nb)^3}V^4=\frac{RT}{(V-nb)^2}V^3\frac{V}{V-nb}$$

Man erhält somit zwei Gleichungen für die zwei Variablen T, V. Weiteres umstellen ergibt:

$$\frac{3}{2}=\frac{V}{V-nb}\rightarrow V_c=3nb$$

$$2na=\frac{RT}{(3nb-nb)^2}(3nb)^3=\frac{27}{4}nb\cdot RT\rightarrow T_c=\frac{8a}{27bR}$$

Eingesetzt in die Ausgangsleichung erhält man den kritischen Druck zu:

$$\left(p+\frac{n^2a}{(3nb)^2}\right)(3nb-nb)=nR\frac{8a}{27bR}$$
$$\left(p+\frac{a}{9b^2}\right)2b=\frac{8a}{27b}$$
$$p=\frac{4a}{27b^2}-\frac{a}{9b^2}\Longrightarrow p_c=\frac{a}{27b^2}$$

Man erhält somit die kritischen Parameter zu $p_c=\frac{a}{27b^2}, T_c=\frac{8a}{27bR}, V_c=3nb$.

c)

$$\tilde{p}=\frac{p-p_c}{p_c},\quad v=\frac{V-V_c}{V_c},\quad t=\frac{T-T_c}{T_c}$$
$$p=(\tilde{p}+1)p_c,\quad V=(v+1)V_C,\quad T=(t+1)T_C,$$

Eingesetzt in die Ausgangsgleichung erhält man:

$$\left((\tilde{p}+1)p_c+\frac{n^2a}{((v+1)V_C)^2}\right)((v+1)V_C-nb)=nR(t+1)T_C$$

Einsetzen der kritischen Parameter:

$$\left((\tilde{p}+1)\frac{a}{27}+\frac{a}{((v+1)3)^2}\right)(3v+2)=(t+1)\frac{8a}{27}$$
$$\left((\tilde{p}+1)+\frac{3}{(v+1)^2}\right)(3v+2)=8(t+1)$$
$$\tilde{p}+1=\frac{8}{3}\frac{t+1}{v+\frac{2}{3}}-\frac{3}{(v+1)^2}$$

Entwickelt man die rechte Seite nach v erhält man:

$$\tilde{p}+1\approx(1+4t)-6tv+9tv^2+\left(-\frac{3}{2}-\frac{27t}{2}\right)v^3+O[v]^4$$
$$\tilde{p}\approx 4t-6tv+9tv^2+\left(-\frac{3}{2}-\frac{27t}{2}\right)v^3+O[v]^4$$

Die Konstanten ergeben sich demzufolge zu: $A=4, B=6, C=\frac{3}{2}$.

d)

kritische Isotherme Dichte $\rho\propto\frac{1}{V}$. Die kritische Dichte ist demnach:

$$\rho_c=\frac{m}{V_C}=\frac{m(v+1)}{V}=\frac{Mn}{3nb}=\frac{M}{3b}, V_C=\frac{V}{v+1}, M\text{..Molare Masse}$$

Nutze Ergebnis aus c) und mache allgemeinen Ansatz:

$$\tilde{p}\approx p_c+\left.\frac{\partial p}{\partial\rho}\right|_{p=p_c}(\rho-\rho_c)+\frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 p}{\partial\rho^2}\right|_{p=p_c}(\rho-\rho_c)^2+\frac{1}{6}\left.\frac{\partial^3 p}{\partial\rho^3}\right|_{p=p_c}(\rho-\rho_c)^3+\cdots$$
$$\tilde{p}\approx p_c+\left.\frac{\partial p}{\partial V}\frac{\partial V}{\partial\rho}\right|_{p=p_c}(\rho-\rho_c)+\frac{1}{2}\left.\left[\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial\rho}\right)^2+\frac{\partial p}{\partial V}\frac{\partial^2 V}{\partial\rho^2}\right]\right|_{p=p_c}(\rho-\rho_c)^2+\frac{1}{6}\left.\frac{\partial^3 p}{\partial\rho^3}\right|_{p=p_c}(\rho-\rho_c)^3+\cdots$$

Am kritischen Punkt gilt: $\frac{\partial p}{\partial V} = \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = \tilde{p_c} = 0$. Entsprechend bleiben nur eine Konstante sowie der vierte Term stehen. Man erhält:

$$\tilde{p} \approx \frac{1}{6} \frac{\partial^3 p}{\partial V^3} \frac{\partial^3 V}{\partial \rho^3}\bigg|_{p=p_c} (\rho - \rho_c)^3 + \cdots$$

Es folgt: $\delta = 3$.

kritische Isochore Kritische Isochore: $v = 0$. Nutze Ergebnis aus c):

$$\begin{aligned}
\tilde{p} + 1 &= \frac{8}{3} \frac{t+1}{v + \frac{2}{3}} - \frac{3}{(v+1)^2} \\
\frac{\partial \tilde{p}}{\partial V} &= \frac{6}{(1+v)^3} - \frac{24(1+t)}{(2+3v)^2} = 6 - 6(t+1) \propto t \\
\Rightarrow \kappa_T &\propto \frac{1}{t} \Rightarrow \gamma = 1
\end{aligned}$$

Rand des Koexistenzgebietes Führe Maxwellkonstruktion durch:

$$\begin{aligned}
\int_{V_1}^{V_2} p(v,t)\ \mathrm{d}v &= p_{dd}(V_2 - V_1) \\
p(v_1) = p(v_2) &= p_{dd} = p(v_0 = 0), v_1 \neq v_2 \\
4t = \left(\frac{8}{3} \frac{t+1}{v_1 + \frac{2}{3}} - \frac{3}{(v_1+1)^2} - 1 \right) &= \left(\frac{8}{3} \frac{t+1}{v_2 + \frac{2}{3}} - \frac{3}{(v_2+1)^2} - 1 \right) \\
v_0 = 0, \quad v_1 = \frac{2\left(-\sqrt{-t} - 2t\right)}{1+4t}, &\quad v_2 = \frac{2\left(\sqrt{-t} - 2t\right)}{1+4t}
\end{aligned}$$

Damit ergibt sich für die Differenz: $v_2 - v_1 = \frac{4\sqrt{-t}}{1+4t}$. Für kleine t kann man den Nenner vernachlässigen und erhält $v_2 - v_1 \propto |t|^{1/2}$ als Abhängigkeit. Die Differenz von $\rho' - \rho''$ ist proportional zu $v_1 - v_2$ (siehe **kritische Isotherme**), somit erhält man die gleiche Abhängigkeit: $\beta = \frac{1}{2}$.