Aufgabe 8.1 Schlittschuhlaufen

Die geringe Reibung zwischen Schlittschuhen und Eis kann erklärt werden mit einer Wasserschicht, die sich zwischen Eis und Kufe bildet. Die Entstehung dieser Wasserschicht wird häufig mit dem Effekt erklärt, dass der Schmelzpunkt von Wasser durch äusseren Druck erniedrigt wird.
Zeige, dass bei üblichen Eistemperaturen ($T_{Eis} \approx -5$°C) dieser Effekt zu klein ist um das Eis zu schmelzen.

Aufgabe 8.2 Van der Waals Gas

Ziel dieser Aufgabe ist es, aus der Gibbsschen Energie eines Gases wechselwirkender Teilchen mittels realistischer Annahmen für das Wechselwirkungspotential die Van der Waalssche Zustandsgleichung (Skript 7.26) herzuleiten und somit die phänomenologischen Parameter a und b mikroskopisch zu begründen. Des Weiteren werden wir sehen, dass mit dieser Methode die Existenz metastabiler Zustände (*supercooling*, und *superheating*) eine natürliche Erklärung finden.

(a) Wir betrachten N Teilchen bei gegebenem Druck p und fester Temperatur T in einem (variablen) Volumen V (*Hemmparameter*). Für die Paarwechselwirkung zwischen den Teilchen wählen wir das *Lennard-Jones* Potential

$$V_{\mathrm{LJ}}(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right].$$

ε legt die Energieskala fest und liegt typischerweise im meV-Bereich, der Faktor 4 ist Konvention und σ entspricht in etwa dem Mindestabstand zwischen zwei Teilchen und berägt einige Å.

Motiviere den folgenden Ansatz für die *Gibbssche Energie* des Systems:

$$G(T,P,N;V) = \frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}}T + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} V_{\mathrm{LJ}}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) - Nk_{\mathrm{B}}T\ln\left(\frac{V - Nv_0}{v_0}\right) + PV, \quad (1)$$

wobei sich die Summe über alle Teilchenpaare erstreckt und $v_0 := 1/n_0 := \sigma^3$.

Man nehme anstelle des Volumens V die Dichte $n := N/V$ als Hemmparameter und zeige, dass

$$\frac{G(T,P,N;n)}{N} \simeq -nW + k_{\mathrm{B}}T\left[\ln\left(\frac{n}{n_0}\right) - \ln\left(1 - \frac{n}{n_0}\right)\right] + \frac{P}{n} + \mathrm{const}(N,T). \quad (2)$$

Hierbei ist

$$W = -\frac{1}{2}\int_{r>\sigma} d^3r V_{\mathrm{LJ}} \propto \varepsilon v_0.$$

Berechne die proportionalitätskonstante $c := W/\varepsilon v_0$.
Hinweis: Versuche zu vertehen warum $\frac{1}{2}\sum_{i\neq j} V_{\mathrm{LJ}}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \simeq -N^2W/V$ ist.

(b) Da N, T, P fest sind, wird sich die Dichte so einstellen, dass die Gibbssche Energie minimal wird (n ist Hemmparameter). Ziel ist es, diese Minima zu bestimmen und zu interpretieren. Dazu schreibt man in reduzierten Variablen $\rho := n/n_0$, $t := T/T_0$, $p := P/P_0$ ($k_\mathrm{B}T_0 := c\varepsilon$, $P_0 := c\varepsilon n_0$)

$$g(t, p; \rho) := \frac{G(tT_0, pP_0, N; \rho n_0)}{k_\mathrm{B}T_0 N} = -\rho + t\ln\rho - t\ln(1-\rho) + \frac{p}{\rho} \quad (+\,\mathrm{const}(N, t))\,.$$

Zeichne $g(t, p; \rho)$ als Funktion der dimensionslosen Dichte ρ im Intervall $[0, 1]$ für verschiedene Werte von t und p. Wieviele Minima besitzt g in Abhängigkeit von t und p und was ist ihre Interpretation?
Hinweis: Vergleiche mit dem (P, T)-Phasendiagram des Van der Waals Gases; wo kommen welche Phasen vor?

c) Was ist in diesem Bild die Bedeutung des kritischen Punktes $(T_\mathrm{c}, P_\mathrm{c}, V_\mathrm{c})$? Berechne die kritischen Grössen $t_\mathrm{c}, p_\mathrm{c}, \rho_\mathrm{c}$ aus den 3 Bedingungen

$$\frac{\partial}{\partial\rho} g(t_\mathrm{c}, p_\mathrm{c}, \rho_\mathrm{c}) = 0, \qquad \frac{\partial^2}{\partial\rho^2} g(t_\mathrm{c}, p_\mathrm{c}, \rho_\mathrm{c}) = 0, \qquad \frac{\partial^3}{\partial\rho^3} g(t_\mathrm{c}, p_\mathrm{c}, \rho_\mathrm{c}) = 0.$$

Wie kommt man auf diese Bedingungen?
Hinweis: Was passiert am kritischen Punkt mit den Dichten der verschiedenen Phasen?

d) Erkläre, warum man die Zustandsgleichung des Systems sofort aus der Gleichung

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P,N} = 0$$

erhält. Zeige, dass durch die Anwendung dieser Bedingung auf die Gibbssche Energie (2) gerade die Van der Waalssche Zustandsgleichung (7.26) folgt. Bestimme die Konstanten a und b aus den Grössen ε und σ. Aus der Vorlesung wissen wir, dass

$$k_\mathrm{B}T_\mathrm{c} = \frac{8a}{27b}, \qquad P_\mathrm{c} = \frac{a}{27b^2}, \qquad n_\mathrm{c} = \frac{1}{3b}.$$

Vergleiche diese grössen mit dem Ergebnis aus (b).