

Aufgabe 9.1 Entropie des idealen Gases

Wir haben am Anfang der Vorlesung folgende Formel für die Entropie des idealen Gases hergeleitet:

$$S = \frac{3}{2}nR \log \frac{T}{T_0} + nR \log \frac{V}{V_0}. \quad (1)$$

(Hier haben wir die Entropiekonstante $S_0 = 0$ gesetzt.) Dieser Ausdruck ist in zweierlei Hinsicht falsch:

- S ist nicht extensiv,
- S führt auf das Gibbs'sche Paradoxon.

Zeige dies explizit und beweise, dass die Substitution $V \rightarrow V/n$ beide Probleme beseitigt, d.h. S extensiv macht und die korrekte Mischentropie für Mischungen gleicher und verschiedener Substanzen gibt.

Hinweis: Wir werden die korrekte Formel für S später in der statistischen Physik herleiten.

Aufgabe 9.2 Wieso wird Wäsche an der Wäscheleine trocken?

Unter unseren normalen Lebensbedingungen ($T \approx 300\text{K}$, $p \approx 1\text{bar}$) ist Wasser flüssig. Trotzdem verdunstet Wasser aus den Weltmeeren etc. (und insbesondere auch aus unserer zum Trocknen aufgehängten Wäsche). Auf den ersten Blick widerspricht dies der Idee, dass flüssiges Wasser die tiefere (Gibbs'sche) Energie besitzt und deshalb im Gleichgewicht jeder Wasserdampf kondensieren sollte. Wir wollen nun der Thermodynamik hinter diesem Phänomen auf den Grund gehen.



- Nehme an, dass ein System bestehend aus flüssigem Wasser und einem Wasserdampf/Luft (Stickstoff)-Gemisch bei konstanter Temperatur T und konstantem Druck p im Gleichgewicht sind. Gibt es Wasserdampf in der Luft? Wenn ja, wie gross ist sein Partialdruck \tilde{p}_p ?

Hinweis: Drücke die Mischentropie mit Hilfe des Drucks p und des Partialdrucks p_p aus.

- Zeichne einen Schnitt bei konstantem Druck durch die Gibbs'schen Flächen für flüssiges und gasförmiges Wasser und erkläre! Zeichne ausserdem ein Phasendiagramm des Wasser/Dampf-Systems im $p-T$ -Diagramm und erkläre, wo Wasser verdunsten kann und wo nicht.

- c) Was passiert für $p_p < \tilde{p}_p$, was für $p_p > \tilde{p}_p$? Interpretiere die Konzentration von Wasserdampf, die Du in a) gefunden hast, mithilfe eines aus der Meteorologie bekannten Begriffs.

Aufgabe 9.3 Landau-Theorie für Phasenübergänge 2. Ordnung

Die phänomenologische Landau Theorie beschreibt das Verhalten von System in der Nähe eines Phasenübergangs. In den meisten Fällen ist ein Phasenübergang mit einer Symmetrierniedrigung (Symmetriebrechung) verbunden. Die Hochtemperaturphase (ungeordnete Phase) bei $T > T_c$ hat eine höhere Symmetrie als die (geordnete) Phase bei tiefer Temperatur $T < T_c$. Die Landau-Theorie berücksichtigt dies indem sie einen Ordnungsparameter m ("Magnetisierung") einführt, welcher für $T > T_c$ verschwindet ($m = 0$), bei $T < T_c$ aber endlich wird ($m \neq 0$). Dabei wird angenommen, dass der Ordnungsparameter immer noch klein ist und wir die freie Energie als Entwicklung in ihm schreiben können. Dabei muss jedoch die Symmetrie des Systems berücksichtigt werden, das heisst nicht alle Potenzen in m kommen vor.

Als Beispiel wollen wir nun eine einfache Landau-Theorie für einen Ferromagneten aufstellen. Wir brauchen nur den magnetischen Teil der freien Energie zu berücksichtigen und schreiben die Entwicklung

$$f(m, T) = a(T)m^2 + \frac{b(T)}{2}m^4. \quad (2)$$

- (a) Wir können immer eine endliche Magnetisierung $m \neq 0$ erhalten, indem wir m an ein konjugiertes (Magnet-)Feld h koppeln, auch für $T > T_c$. Zeige, dass für $h = 0$ die Magnetisierung gerade einem Minimum von $f(m, T)$ entspricht.

Hinweis: Legendre-Transformation!

- (b) Gemäss Definition soll, für $h = 0$, $m = 0$ sein für $T > T_c$ und $m \neq 0$ für $T < T_c$. Wie müssen sich also $a(T)$ und $b(T)$ in der Nähe von T_c verhalten?
- (c) Wir setzen nun $a(T) = a'(T - T_c)$, $a' > 0$, und $b(T) \equiv b > 0$. In der Nähe von Phasenübergängen wird das Verhalten vieler thermodynamischer Grössen durch sogenannte kritische Exponenten α, β, γ and δ beschrieben:

$$\begin{aligned} m(T) &\propto (T_c - T)^\beta, & (h = 0, T < T_c), \\ c(T) &\propto |T - T_c|^{-\alpha}, & (h = 0), \\ \chi(T) &= \partial_h m|_{h=0} \propto |T - T_c|^{-\gamma}, & (h = 0), \\ m(h) &\propto h^{1/\delta}, & (T = T_c). \end{aligned} \quad (3)$$

Die kritischen Exponenten sind *universell* in dem Sinne, dass sie nur von sehr allgemeinen Eigenschaften wie der Dimension des Systems, der Dimension des Ordnungsparameters (Anzahl Komponenten) u.ä. abhängen. Modelle, die die gleichen kritischen Exponenten besitzen nennt man der gleichen *Universalitätsklasse* zugehörig. Ausserdem sind die kritischen Exponenten durch sogenannte "scaling relations" verknüpft, zum Beispiel

$$\begin{aligned} \alpha &= 2 - \gamma - 2\beta, \\ \beta &= \gamma/(\delta - 1). \end{aligned} \quad (4)$$

Berechne für unser einfaches Modell die obigen Grössen (3) und verifiziere die scaling relations (4).