

positiver Anstieg entspricht einer negativen
isothermen Kompressibilität!

thermodynamisch instabil!

Dies ist kein Versagen der Theorie, sondern Hinweis
darauf, dass das System bei $T < T_c$ in 2 Phasen
separiert

Die beiden Phasen Koexistenz

Koexistenzbedingungen: (für ein kompressibles System)

$$T_G = T_{Fl} \quad \text{Flüss}$$

Gas

$$p_G = p_{Fl} \quad , \quad \mu_G = \mu_{Fl}$$

benutze das zur Festlegung der spezifischen Volumina v_G, v_{re} der koexistierenden Phasen

$$\mu_G = \mu_{re} \Rightarrow \frac{F_G + p_G v_G}{N_G} = \frac{F_{re} + p_{re} v_{re}}{N_{re}}$$

$$p_G = p_{re} = p$$

Setze außerdem $N_G = N_{re} = N$

$$\Rightarrow F_{re} + p v_{re} = F_G + p v_G$$

$$\Leftrightarrow p(v_{re} - v_G) = -(F_{re} - F_G)$$

Auf den rechten Seite:

$$F_{re} - F_G = \int_{v_G}^{v_{re}} dV \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N}$$

benutze
 $p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N}$

Kombiniere:

$$F_{re} - F_G = - \int_{v_G}^{v_{re}} p dV$$

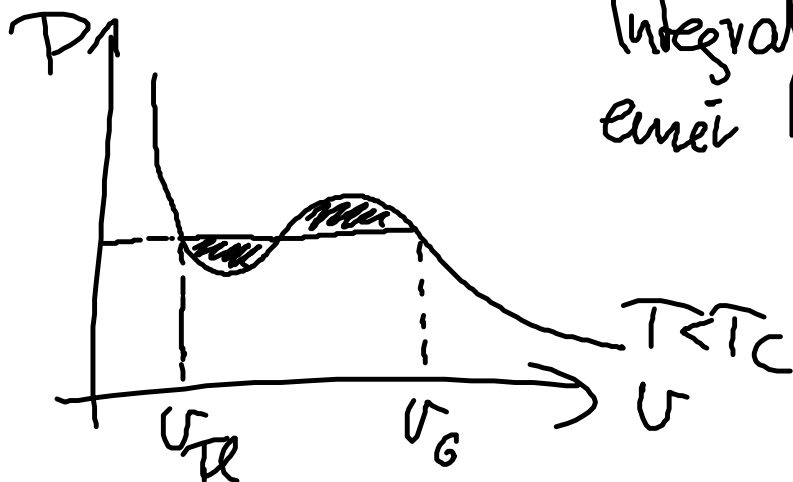
$$\Rightarrow -P(V_{Te} - V_G) = - \int_{V_G}^{V_{Te}} P dV$$

umschreiben, so dass spezifische Volumene ~~er~~ erscheint

$$v_{Te} = \frac{V_{Te}}{N}, \quad v_G = \frac{V_G}{N}$$

$$\Rightarrow P(v_{Te} - v_G) = \int_{v_G}^{v_{Te}} p dV \quad (*)$$

Integration entlang
einer Isotherme



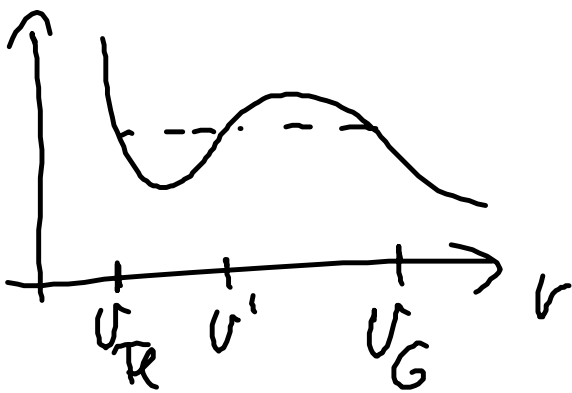
Die Gleichung (*) impliziert Gleichheit der
beiden schraffierten Flächen!

Um das zu sehen:

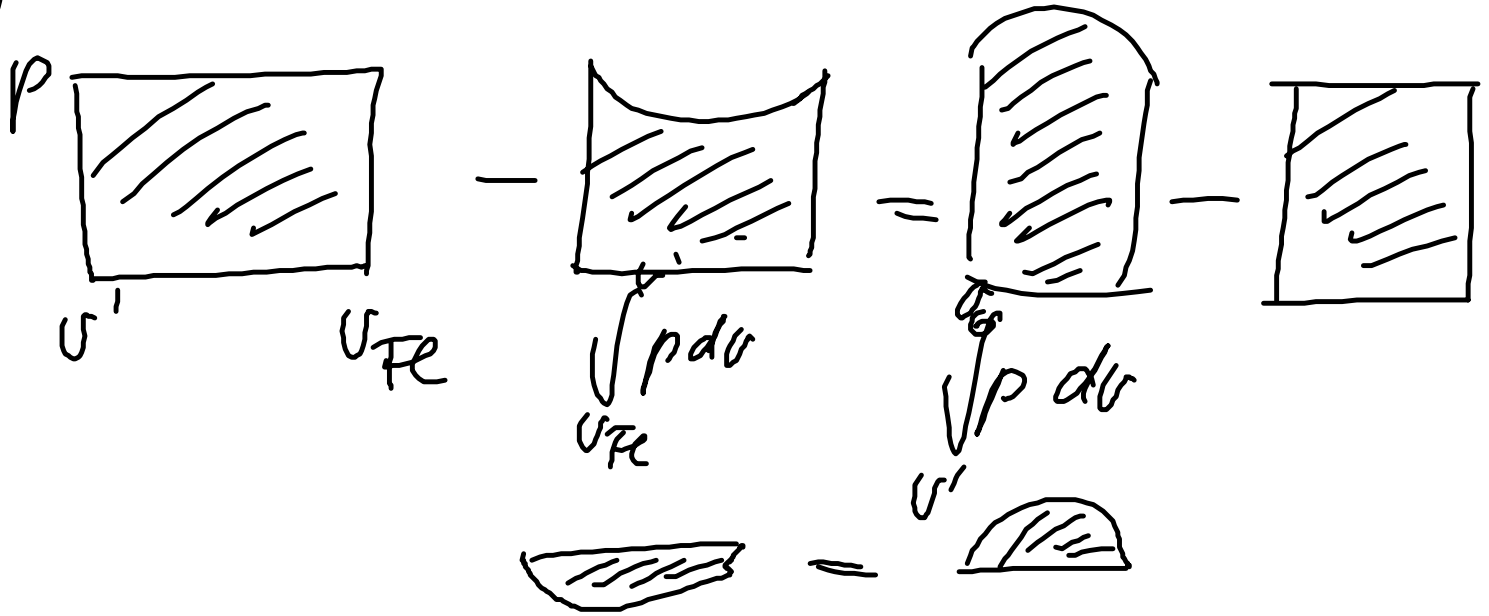
$$p(v_G - v_{Te}) \stackrel{!}{=} \int_{v_{Te}}^{v_G} p \, dv$$

$$p v_G - p v' + p v' - p v_{Te} = \int_{v_{Te}}^{v'} p \, dv + \int_{v'}^{v_G} p \, dv$$

$$p(v' - v_{Te}) - \int_{v_{Te}}^{v'} dv \, p = \int_{v'}^{v_G} dv \, p - p(v' - v_G)$$

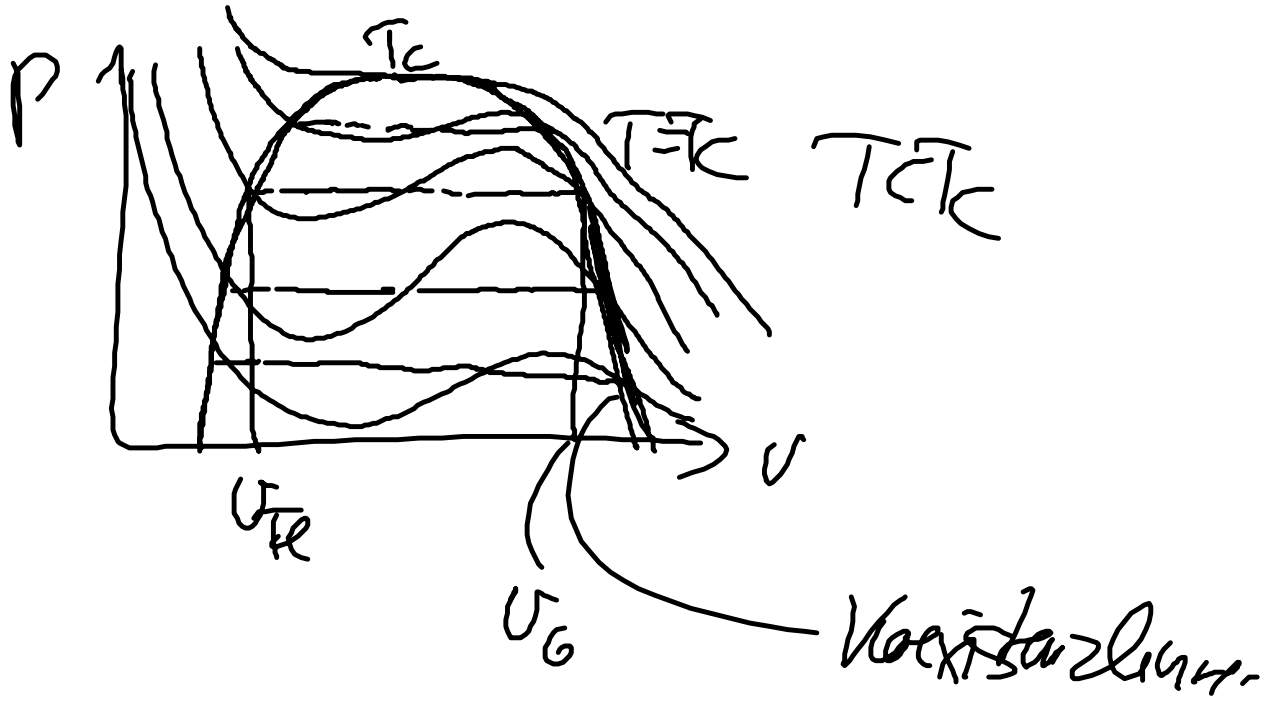


graphisch:

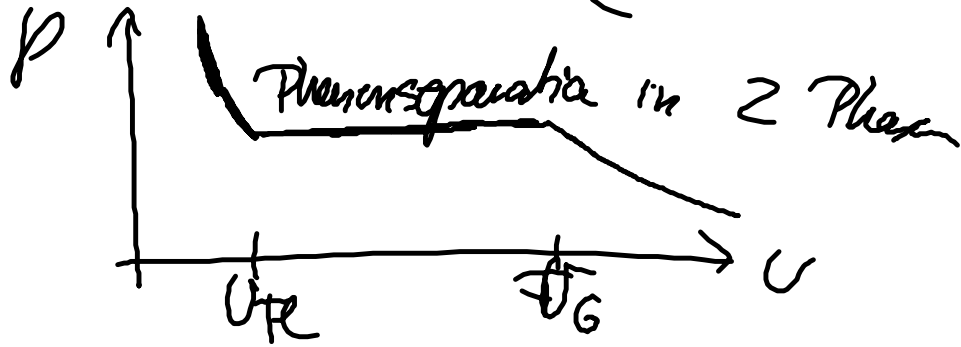


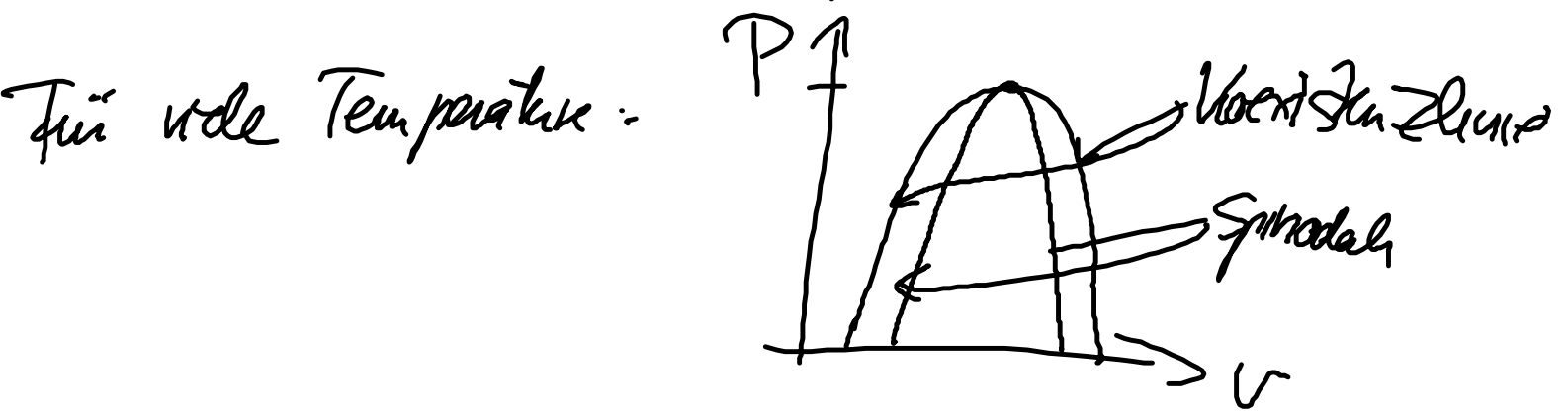
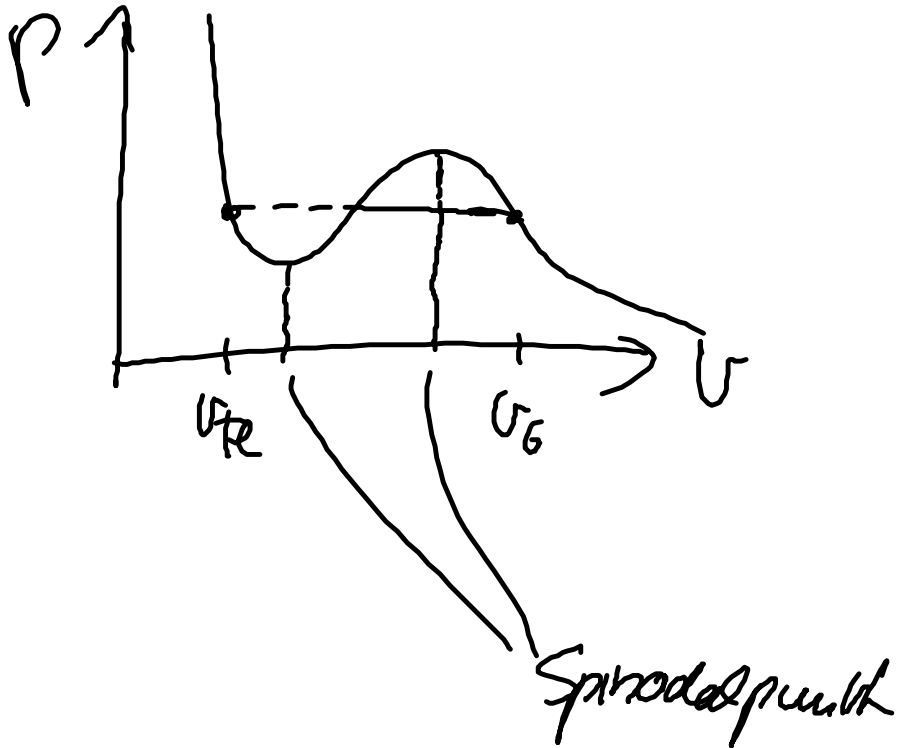
Die aus dieser Bedingung resultierenden Volumina v_{Fe} , v_G sind die Volumina der koexistierenden Phasen!

Macht man das für viele Isothermen $T < T_c$ dann ergibt sich die sog. Koexistenzkurve.



Verhalten eines realen Systems entlang
einer Isotherme $T < T_c$





Zwischen Spinodale und Koexistenzdruck
 vom metastabilen Zustände
 existieren!

Das Auftreten von ~~zwei~~ Phasen Koexistenz, von
 einer Spinodale und von metastabilen
 Zustände ist kennzeichnend für eine

Phenomenon erste Ordnung!

(da "Sprung" des spez. Volumens $\Delta \tilde{v}$ bei
der Dichte für $T < T_c$)

V.7. Kritisches Verhalten am Kritischen Punkt

Van der Waals Gf:

$$P = \frac{k_B T}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad \begin{array}{l} a > 0 \\ b > 0 \end{array}$$

Kritisches Punkt:

$$k_B T_c = \frac{8a}{27b}, \quad v_c = 3b, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$$

Zur Untersuchung des kritischen Verhaltens bestimmter
Größen um den Krit. Punkt herum, führen ein:

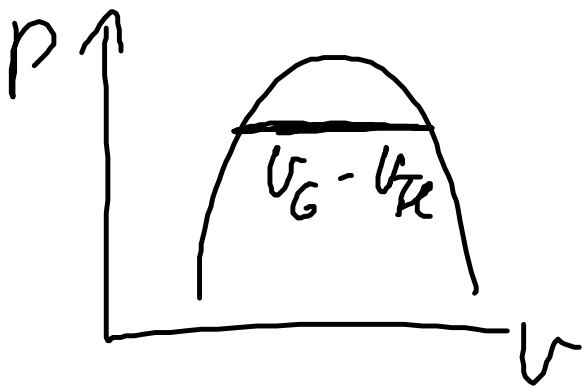
$$\Delta \tilde{T} = \frac{T - T_c}{T_c}, \quad \Delta \tilde{v} = \frac{v - v_c}{v_c}, \quad \Delta \tilde{p} = \frac{p - p_c}{p_c}$$

.... Taylorentwicklung (üblich)

$$\frac{p_T - p_c}{p_c} = A \Delta \hat{T} - B \Delta \hat{T} \Delta \hat{v} - C (\Delta \hat{v})^3 \quad (**)$$

Benutze diese Entwicklung, um den Unterschied

$\frac{v_G - v_T}{v_c}$ bei Annäherung an den Unt. Punkt zu verstehen



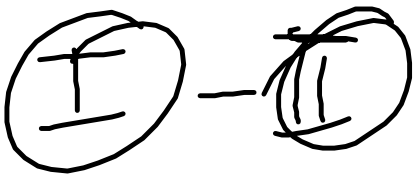
betrachte $T < T_c$

dann gilt. (vgl. (**))

$$\textcircled{I} \frac{p_T - p_c}{p_c} \approx A \Delta \hat{T} - B \Delta \hat{T} \left(\frac{v_T - v_c}{v_c} \right) - C \left(\frac{v_T - v_c}{v_c} \right)^3$$

$$\textcircled{II} \frac{p_G - p_c}{p_c} \approx A \Delta \hat{T} - B \Delta \hat{T} \left(\frac{v_G - v_c}{v_c} \right) - C \left(\frac{v_G - v_c}{v_c} \right)^3$$

Vorzeichen: $p_{Te} = p_G$



$$- B \Delta T \left(\frac{v_G - v_{Te}}{v_C} \right) - \left(\frac{v_G - v_C}{v_C} \right)^3 + \left(\frac{v_{Te} - v_C}{v_C} \right)^3 = 0$$

Führe ein:
(Ansatz)
Symmetrisch die

$$\frac{v_G}{v_C} = \frac{v_C}{v_C} + \frac{\overbrace{v_G - v_C}^{\epsilon_U}}{v_C} = 1 + \epsilon_U$$
$$\frac{v_{Te}}{v_C} = 1 - \epsilon_U$$

$$\Rightarrow \epsilon_U = \frac{1}{2} \left(\frac{v_G - v_{Te}}{v_C} \right)$$

Einsetzen in die Gleichung

$$\dots \epsilon_U \sim (-\Delta T)^{\frac{1}{2}}$$

$$\Leftrightarrow \epsilon_U \sim \left(\frac{T_C - T}{T_C} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{für } T < T_C$$

allgemeiner:

$$\frac{U_G - U_{TE}}{U_C} \sim \left(\frac{T_C - T}{T_C} \right)^\beta$$

mit β : kritischer Exponent des
„Ordnungsparameters“

hier: Unterschied $U_G - U_{TE}$

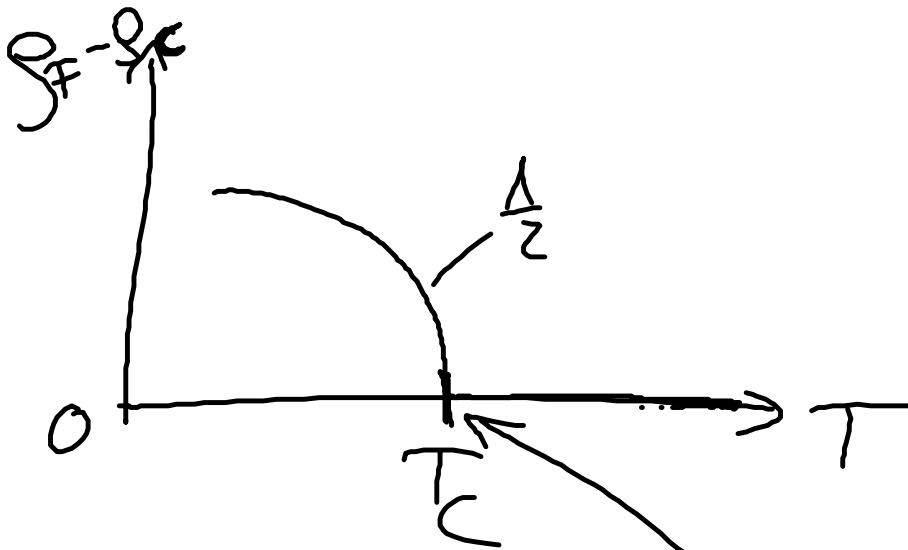
Statt v könnte man auch
 direkt die Dichte $\rho = \frac{m}{V} = \frac{1}{v}$
 anschauen und hierfür die
 Entwicklung durchführen

es ergibt sich wieder

Beispiel eines
 Potenzgesetzes!

$$\frac{p_F - p_C}{p_C} \sim \left(\frac{T_C - T}{T_C} \right)^\beta$$

In der van-der-Waals Theorie ist $\beta = \frac{1}{2}$



Kontinuitäts
 Max. Übergang

⇒ Phasenübergang zweiter Ordnung

analog Rechnung: Verhalten der isothermen Kompressibilität

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}$$

$$= -\frac{1}{V} \frac{\partial v}{\partial P}$$

N const

Kritische Exponent

man findet:

$$\chi_T \sim (T - T_c)^{-\gamma}$$

mit $\gamma = 1$

also Divergenz für $T \rightarrow T_c$

Definition Wirklicher Exponent

Charakterisierung des Verhaltens physikalischer Größe
dient an Phänomenübergang Zweite Ordnung

allgemein:
$$\varepsilon = \frac{T - T_c}{T_c}$$

Exponent:
$$\varphi = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln |F(\varepsilon)|}{\ln \varepsilon}$$

Beispiel:
$$F(\varepsilon) = \varepsilon^{\widehat{\varphi}}$$

dann folgt aus der Definition
gerade $\varphi = \widehat{\varphi}$

Die strenge Definition ist allgemeiner, sie schließt
z.B. auch logarithmische Divergenz mit ein

$$F(\varepsilon) = \ln \varepsilon \implies \varphi = 0$$

Typische Beziehungen von Exponenten

- Potenzgesetz für die Ordnungparameter

$$\beta$$

- Kondensat: $U_G - U_{Te}$
 $\Leftrightarrow S_{Te} - S_G$

• Ferromagnetismus: Magnetisier

- Potenzgesetz für die Suszeptibilität

$$\gamma$$

(z.B. $\chi_T \sim \epsilon^{-\gamma}$)

Analog im Ferromagnet

$$\chi_H = \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_{H=0} \text{ Magnetisierung}$$

Magnetfeld

$$\sim \frac{1}{\sqrt{ET}/\delta}$$

Cauchy-Gutz

Universalityhypothese

Kritische Exponente hängt nicht ab
von den mikroskop. Details des
Systems, sondern nur

- Raumdimension (d)
- Dimension des Ordnungsparameters (n)

(plus: Reichweite der Wechselwirkung)

Beispiel: Exponent D

$d=3$, $n=3$ (Heisenberg-
model)

$$\beta \approx 0.365$$

$d=3$, $n=1$: ~~$\beta = 0$~~
 $\beta \approx 0.325$

"Meanfield"
(Molekularfeldnäherung)

$$\beta = \frac{1}{z} = 0.5$$