Van der Waals-Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

Bem. : $c_v(T)$, $u(T,v)$

$c_p(T,\underline{v}) \leftrightarrow$ ideales gas

da $\quad c_p - c_v = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$

$$= T \frac{R}{v-b} \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p}$$

$$= \frac{R}{1 - \frac{2a}{RT\underline{\underline{v^2}}}(v-b)^{\underline{2}}}$$

$$RT = \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b)$$

$$R\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = \underbrace{\left(p + \frac{a}{v^2}\right)}_{\frac{RT}{v-b}} - \frac{2a}{v^3}(v-b)$$

Entropie

$$ds = \underbrace{\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v}_{c_v/T} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T}_{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}} dv$$

$$\boxed{s(T,v) = \int_{T_0}^{T} dT' \frac{c_v(T')}{T'} + R \ln(v-b) + \text{const}}$$

systematisch:

$$S(U,V,N) = k(\beta U + \alpha \bar{N} - \psi), \quad \psi = -\ln \Xi(\alpha,\beta,V)$$

Elimin. von α,β mittels $U = \left(\frac{\partial \psi}{\partial \beta}\right)_{\alpha,V} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta}(\zeta V + 2\zeta^2 B V)$

$$\bar{N} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial \alpha}\right)_{\beta,V} \Rightarrow \zeta = e^{-\alpha}\left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{3/2}$$

$$\approx \frac{\bar{N}}{V} - 2B(T)\left(\frac{\bar{N}}{V}\right)^2$$

Stumpf-Rieckers

stimmt nur bis auf Terme $O\left(\frac{b}{v}\right)$ und $O\left(\frac{\beta\alpha}{V}\right)$ mit obigem phänomenolog. (VanderWaals-Gl.) $u(T,v)$ u. $s(T,v)$ überein.

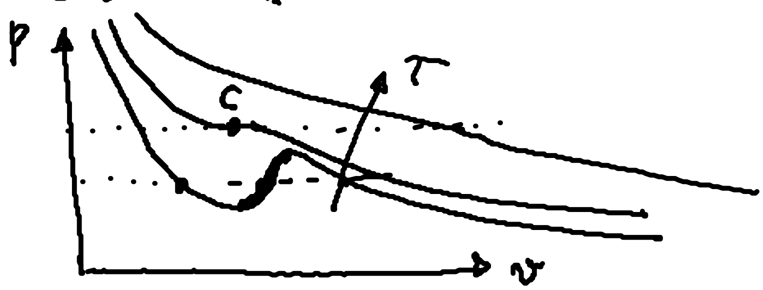
4.3 Phasenübergänge

Van der Waals-Gl. $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT$

$$(pv^2 + a)(v-b) = RTv^2$$

$$pv^3 - (RT + pb)v^2 + av - ab = 0$$

Isothermen



tiefes T: $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} \underline{\underline{> 0}}$

d.h. isotherme Kompressibilität

$$\kappa_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \underline{\underline{< 0}}$$

Stab. bed. verletzt (§ 3.6)

Zustände mech. instabil

Kritische Isotherme (T_c)

für $T > T_c$ stets $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0$

für $T < T_c$ ex. Bereich mit $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0$

<u>Krit. Punkt C</u> : Wendepkt. mit waagerechter Tangente

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} \overset{!}{=} 0 \qquad (1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0 \qquad (2)$$

$$\frac{RT}{\frac{2RT}{v-b}} = \frac{2a}{\frac{6a}{v}} \iff \frac{1}{2}(v-b) = \frac{v}{3}$$

$$\left.\begin{aligned} &\iff v_c = 3b \\ &\text{eingesetzt in (1)} : \quad RT_c = \frac{8}{27}\frac{a}{b} \\ &\text{in VdW-Gl.} : \quad p_c = \frac{RT_c}{v_c - b} - \frac{a}{v_c^2} = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2} \end{aligned}\right\} \begin{aligned}&\text{krit. Pkt.} \\ &(p_c, v_c, T_c)\end{aligned}$$

Van der Waals-Gl. in reduzierten Var. (dim.los):

$$\tilde{v} = \frac{v}{v_c}, \quad \tilde{p} = \frac{p}{p_c}, \quad \tilde{t} = \frac{t}{t_c} :$$

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

krit. Pkt.: $\tilde{v} = \tilde{p} = \tilde{t} = 1$

Allg. gilt auf der <u>Stab. grenze</u>:

$$\kappa_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \sim \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T} = \infty$$

$$\alpha_p = \frac{1}{v}\underline{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p} \overset{*}{=} -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T} = \infty$$

$$c_p = c_v + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \underline{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p} = \infty$$

$\Big($ $^*z(x,y)$

$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$

$z = \text{const.} \Rightarrow$

$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x}$ $\Big)$

Das sing. krit. Verhalten kann durch <u>krit. Exponenten</u> beschrieben werden:

$$c_v \sim |\hat{t}|^{-\alpha}$$

$$\Delta\varrho \sim |\hat{t}|^{\beta}$$

$(\varrho^{\text{flüss}} - \varrho^{\text{gas}})$

$$\kappa_T \sim |\hat{t}|^{-\gamma}$$

$$\hat{p} \sim (\varrho - \varrho_c)^{\delta}$$

$\hat{t} = \tilde{t} - 1$

$\hat{p} = \tilde{p} - 1$

$\hat{v} = \tilde{v} - 1$

<u>Fluktuations-Dissipations-Theorem</u> (§ 1.3).

$$\langle(\Delta M)^2\rangle = -\frac{\partial\langle M\rangle}{\partial\lambda}$$

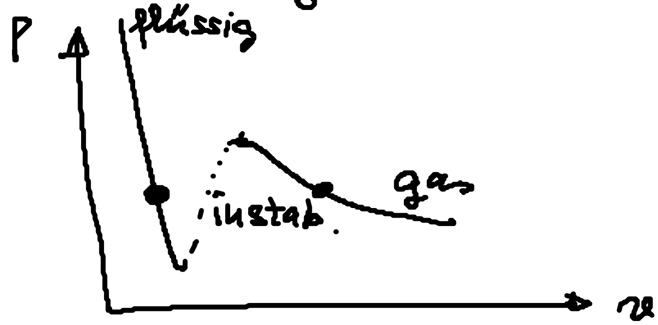
für Druckensemble $(M = V,\ \lambda = \frac{p}{kT})$:

$$\langle(\Delta V)^2\rangle = -kT\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = kTV\kappa_T \to \infty$$

Vol.- bzw. Dichteschwankungen divergieren am krit. Punkt

$\Rightarrow$ <u>kritische Opaleszenz</u>

Verletzung der Stab.-bed. $\Longrightarrow$ Phasenübergang



Maxwell-Konstruktion für Phasenkoex. :

Gleichgewichtsbed. (§3.5) :

$$\underset{\text{Flüss.}}{g'(T, P(T))} = \underset{\text{gas}}{g''(T, P(T))} \qquad g = \mu$$

$$g = f + pv$$

g molare Gibbs'sche freie Energie

f " " "

P Gleichgewichts-Dampfdruck

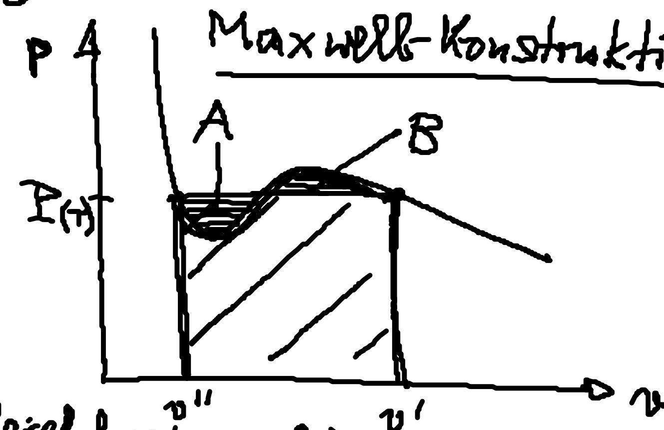
$$\Rightarrow \underline{f'' - f'} + (v'' - v')P = 0$$

mit $\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = -p$ folgt

$$\underline{\int_{v'}^{v''} \underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)}_{-p} dv} + (v'' - v')P = 0$$

$$\boxed{\underline{(v'' - v')P} = \int_{v'}^{v''} p\, dv}$$

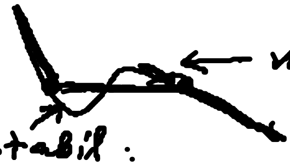
Maxwell-Konstruktion



Maxwell-Gerade $p = P(T)$

so dass $A = B$ (Flächengleichheitsregel)

• für $T < T_c$ ist $v(p)$ unstetig bei $p = \underline{P}$:
Phasenübergang flüssig – gasförmig
durch Verdampfen längs $p = \underline{P}$



← metastabil:
übersättigter Dampf

metastabil:
überhitzte Flüssigkeit
Siedeverzug
(instabil gegen Störung:
Blasenkammer)

(Anwendung: Nebelkammer
⟹ Kondensationskeim für Flüss.tröpfchen

Metastabilität

Spinodale

Binodale