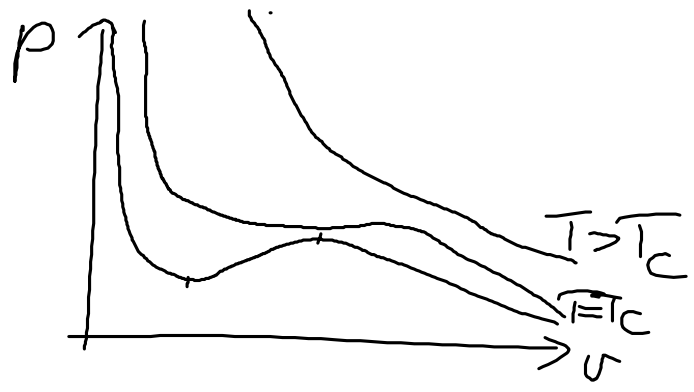


$p(s, T)$
 $p(v, T)$
 $v = \frac{1}{\rho}$



$\frac{\partial p}{\partial v} > 0$ unphysikalisch, thermodynamisch instabil

$$K_T^{-1} = -v \frac{\partial p}{\partial v} \Big|_T$$

$$K_T \sim \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle$$

Frage: Bedeuten die instabilen Bereiche, dass die vdW Theorie versagt (für $T < T_c$)?

Nein: Diese Bereiche zeigen an, dass das System hier nicht mehr als einphasiges System existiert!

Statt dessen:

Koexistenz zweier Phasen

Gas — Flüssigkeit

ρ klein
 v groß
 $\frac{\partial p}{\partial v}$ klein (und negativ)
 K_T groß

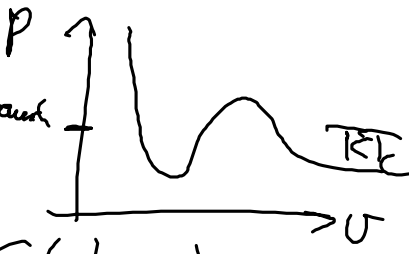
ρ groß, v klein
 $\frac{\partial p}{\partial v}$ groß und negativ
 K_T klein

-Frage: Wie findet man für eine bestimmte Temperatur $T < T_c$ diejenigen Dichten bzw. spezifischen Volumina, die die beiden koexistierenden Phasen charakterisieren?

"Trick": Maxwell Konstruktion #

Vorbemerkung: im Kontakt mit Wärmepartnern, Teilchen austausch, Volumen austausch

2 Systeme (und damit auch 2 Phasen einer ein-komponentigen Substanz) sind im Gleichgewicht, wenn gilt:



$$\begin{aligned}
 T_1 &= T_2 & \Rightarrow & T_g = T_k \leftarrow \text{flüssig} \\
 p_1 &= p_2 & & p_g = p_k \\
 \mu_1 &= \mu_2 & & \mu_g = \mu_k
 \end{aligned}$$

Anwendung auf die Phasenkoexistenz:

Zunächst:

$\mu_g = \mu_k$, benutzen

$$\Rightarrow \frac{F_g + p_g V_g}{N_g} = \frac{F_k + p_k V_k}{N_k}$$

grandkanon. Potential \checkmark Stoffs-Daten

$$J = F - \mu N = -pV$$

$$\Rightarrow \mu = \frac{F + pV}{N}$$

bemutze: $p_g = p_k = p$

und nehme an, dass $N_g = N_k = N$

(o.k., falls man das Volumen und damit $v = \frac{V}{N}$ variabel läßt!)

$$\rightarrow \bar{F}_l + pV_l = \bar{F}_g + pV_g$$

$$p(V_l - V_g) = \bar{F}_g - \bar{F}_l = -(\bar{F}_l - \bar{F}_g) \quad (*)$$

benutze nun die Identität:

$$\bar{F}_l - \bar{F}_g = \int_{V_g}^{V_l} dV \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N}$$

Integral längs
des Zustandes, die
zur betrachteten Temperatur
gehört

Kombiniere mit (*)

$$\Rightarrow -p(V_l - V_g) = - \int_{V_g}^{V_l} p dV \quad | : N$$

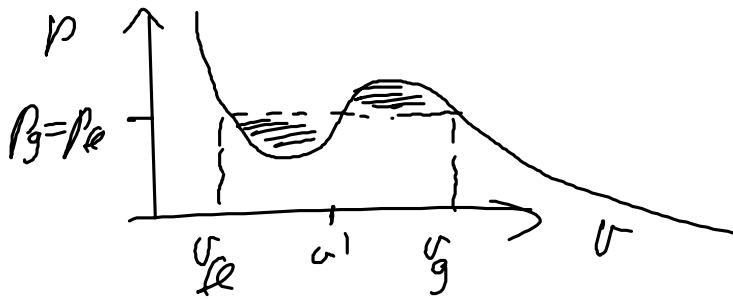
$$\boxed{p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N}}$$

umschreiben, so daß statt V das
spezifische Volumen $v = \frac{V}{N}$ auftaucht

$$v_l = \frac{V_l}{N} \quad , \quad v_g = \frac{V_g}{N}$$

$$\Rightarrow p(v_l - v_g) = \int_{v_g}^{v_l} p dv \quad | \cdot (-1)$$

$$p(v_g - v_{re}) = \int_{v_{re}}^{v_g} p dv$$



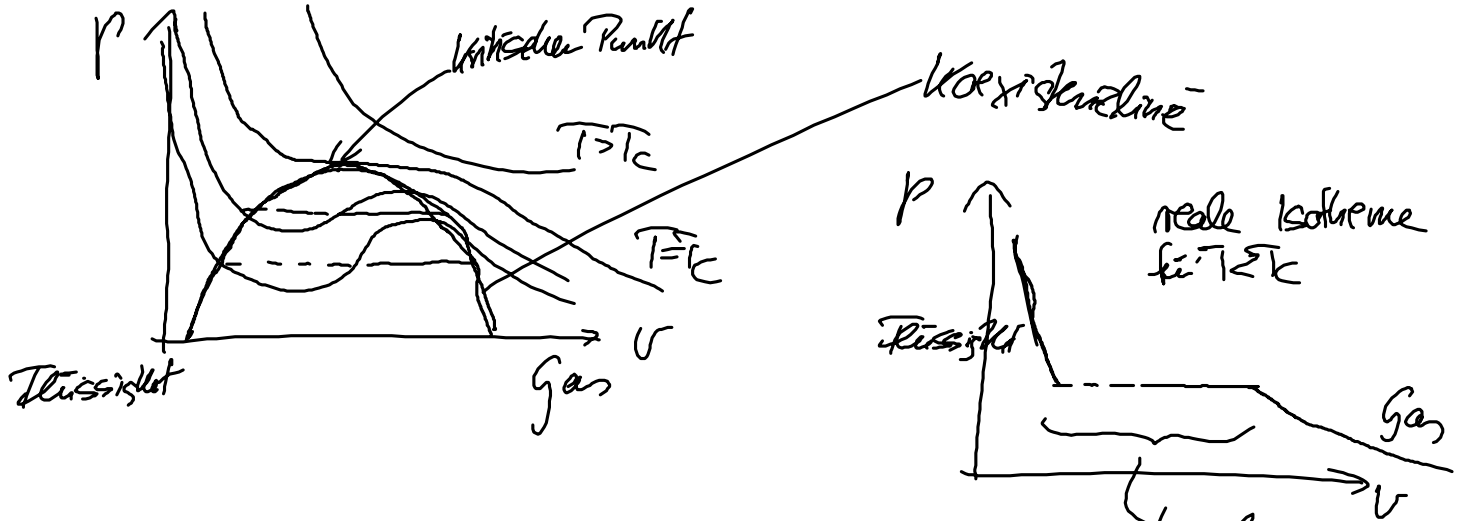
Die Gleichung impliziert Gleichheit der Flächen

Um das zu sehen =

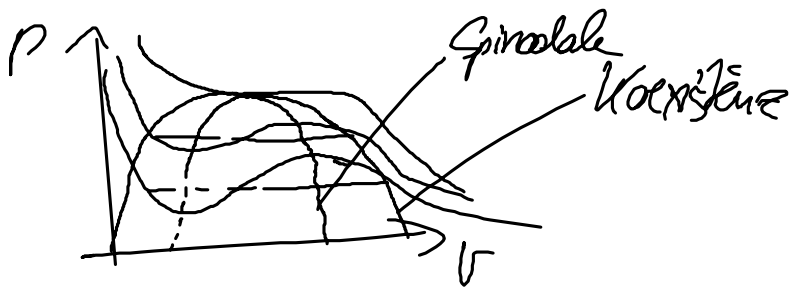
$$p v_g - p v' + p v' - p v_{re} = \int_{v_{re}}^{v'} p dv + \int_{v'}^{v_g} p dv$$

$$p(v' - v_{re}) - \int_{v_{re}}^{v'} dp v = \int_{v'}^{v_g} dp v - p(v_g - v')$$

Macht man das für viele Isotherme $T < T_c$,
so ergibt sich eine Van-der-Waals-Lösung



Eine weitere relevante Linie ist die sogenannte Spinodale, die die Minima und Maxima des vdW -Logos verbindet!



Innerhalb der Spinodalen gilt $\frac{\partial p}{\partial v} > 0 \Leftrightarrow \kappa_T < 0$

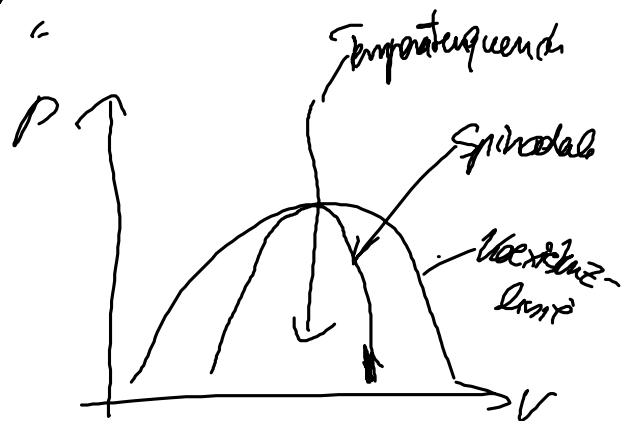
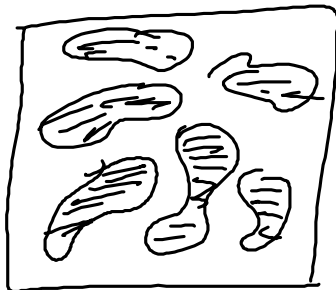
Zwischen Spinodale und Koexistenzlinie
liegen die „metastabilen Zustände“

→ unterkühlter Dampf
überhitzte Flüssigkeit / überhitzter Dampf

Diese werden im Experiment meist nicht
erreicht wegen Kernbildung!
(Nukleation)

Nebenbemerkung:

Ein „Quench“ direkt in den ~~stabilen~~
instabilen Bereich (innerhalb der Spinodalen)
führt zu „spinodaler Entmischung“



Domänenbildung der beiden Phasen
Domänengröße ist zeitabhängig

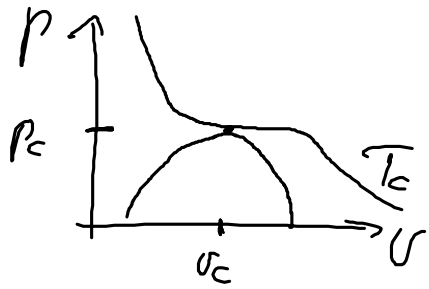
„Nichtgleichgewicht“

Abschlussbemerkung zur Maxwell Konstruktion:

Die koexistierenden Phasen unterscheiden sich offensichtlich in $v \stackrel{!}{=} \frac{1}{\rho}$

$v_g > v_l \iff \rho_l > \rho_g$ \Rightarrow Beispiel für einen
Phasenübergang 1. Ordnung!

betrachte schließlich speziell die Temperatur $T = T_c$



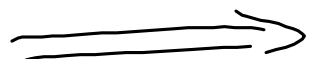
$$\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_{v_c, T_c} = 0 = \left. \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right|_{v_c, T_c}$$

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

Frage: Wie sieht das (sogenannte) "kritische Verhalten" aus?

Wir führen dazu ein:

$$\hat{T} = \frac{T}{T_c}, \quad \hat{v} = \frac{v}{v_c}, \quad \hat{p} = \frac{p}{p_c}$$



aus der vdw-Gleichung ergibt sich

$$\hat{p} = \frac{8\hat{T}}{3\hat{v}-1} - \frac{3}{\hat{v}^2} \quad (*)$$

$$= \hat{p}(\hat{v}, \hat{T})$$

direkt am krit. Punkt gilt $\hat{p} = \hat{v} = \hat{T} = 1$

Entwickle um den kritischen Punkt

$$\hat{p}(1 + \Delta \tilde{v}, 1 + \Delta \tilde{T})$$

$$\Delta \tilde{v} = \tilde{v} - 1, \quad \Delta \tilde{T} = \tilde{T} - 1$$

$$= \frac{v - v_c}{v_c}, \quad = \frac{T - T_c}{T_c}$$

$$\approx \frac{\hat{p}(1, 1)}{1} + \frac{\partial \hat{p}}{\partial \tilde{T}} \Big|_{\Delta \tilde{v} = \Delta \tilde{T} = 0} \Delta \tilde{T}$$

Taylorentwicklung

$$+ \frac{\partial \hat{p}}{\partial \tilde{v}} \Big|_{\Delta \tilde{v} = \Delta \tilde{T} = 0} \Delta \tilde{v} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \hat{p}}{\partial \tilde{T} \partial \tilde{v}} \Big|_{\Delta \tilde{v} = \Delta \tilde{T} = 0} \Delta \tilde{T} \Delta \tilde{v} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \hat{p}}{\partial \tilde{v} \partial \tilde{T}} \Big|_{\Delta \tilde{v} = \Delta \tilde{T} = 0} \Delta \tilde{v} \Delta \tilde{T}$$

$$+ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \hat{p}}{\partial \tilde{T}^2} \Big|_{\Delta \tilde{v} = \Delta \tilde{T} = 0} (\Delta \tilde{T})^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \hat{p}}{\partial \tilde{v}^2} \Big|_{\Delta \tilde{v} = \Delta \tilde{T} = 0} (\Delta \tilde{v})^2$$

$$+ \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 \hat{p}}{\partial \tilde{v}^3} \Big|_{\Delta \tilde{v} = \Delta \tilde{T} = 0} \Delta \tilde{v}^3 + \dots$$

Wendepunkt

Keine höhere Terme in $\Delta \tilde{T}$, da idV-Gleichung linear in \tilde{T} ist!

$$\hat{p}(1 + \Delta \tilde{v}, 1 + \Delta \tilde{T})$$

$$= 1 + 4 \Delta \tilde{T} - 6 \Delta \tilde{T} \Delta \tilde{v} - \frac{3}{2} \Delta \tilde{v}^3$$

$$\tilde{p} - 1 = \frac{p - p_c}{p_c}$$

$$= 4 \frac{T - T_c}{T_c} - 6 \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right) \left(\frac{v - v_c}{v_c} \right) - \frac{3}{2} \left(\frac{v - v_c}{v_c} \right)^3$$

Betrachte $T < T_c$

\Rightarrow System separiert in 2 Phasen mit $v_g > v_{fl}$

Frage: wie verhält sich $v_g - v_{fl}$ mit Annäherung an T_c
"von unten"

betrachte getrennt die beiden Phasen

$$\textcircled{\text{I}} \quad \frac{p_R - p_c}{p_c} = 4 \Delta \hat{T} - 6 \Delta \hat{T} \left(\frac{v_R - v_c}{v_c} \right) - \frac{3}{2} \left(\frac{v_R - v_c}{v_c} \right)^3$$

$$\textcircled{\text{II}} \quad \frac{p_g - p_c}{p_c} = 4 \Delta \hat{T} - 6 \Delta \hat{T} \left(\frac{v_g - v_c}{v_c} \right) - \frac{3}{2} \left(\frac{v_g - v_c}{v_c} \right)^3$$

Koexistenz: $p_g = p_R \Leftrightarrow \textcircled{\text{I}} = \textcircled{\text{II}} \quad !$

$$\Rightarrow -6 \Delta \hat{T} \left(\frac{v_g - v_R}{v_c} \right) - \frac{3}{2} \left(\frac{v_g - v_c}{v_c} \right)^3 + \frac{3}{2} \left(\frac{v_R - v_c}{v_c} \right)^3 = 0$$

Führe ein:

$$\epsilon_v = \frac{1}{2} \left(\frac{v_g - v_R}{v_c} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{v_g}{v_c} = \frac{v_c}{v_c} + \frac{v_g - v_c}{v_c} = 1 + \epsilon_v \rightarrow \text{Annahme.}$$

$$\frac{v_R}{v_c} = \frac{v_c}{v_c} + \frac{v_R - v_c}{v_c} = 1 - \epsilon_v$$

~~Symmetrie~~ Annahmen sind symmetrisch um v_c !

Einsetzen:

$$-6 \Delta \tilde{T}^2 \varepsilon_V - \frac{3}{2} \varepsilon_V^3 + \frac{3}{2} (-\varepsilon_V^3) = 0$$

$$\Leftrightarrow 12 \Delta \tilde{T} \varepsilon_V = -3 \varepsilon_V^3$$

$$12 \Delta \tilde{T} = -3 \varepsilon_V^2 \quad | \cdot \frac{4}{3}$$

$$16 \Delta \tilde{T} = 16 \frac{T - T_C}{T_C} = -4 \varepsilon_V^2$$

$$\frac{T_C}{T_C} = -(\varepsilon_V)^2$$

$$< 0 = -\left(\frac{v_g - v_{fk}}{v_c}\right)^2$$

$$\Rightarrow \frac{v_g - v_{fk}}{v_c} = 4 \left(\frac{T_C - T}{T_C}\right)^\beta \quad \text{mit } \beta = \frac{1}{2}$$

Beachte: Derselbe Exponent ergibt sich, wenn man statt v gleich die Dichte ρ betrachtet

$$\rho_{fk} - \rho_g \sim \left(\frac{T_C - T}{T_C}\right)^{\frac{1}{2}}$$

