Phasenübergänge

Diskussion der Van der Waals-Gl.

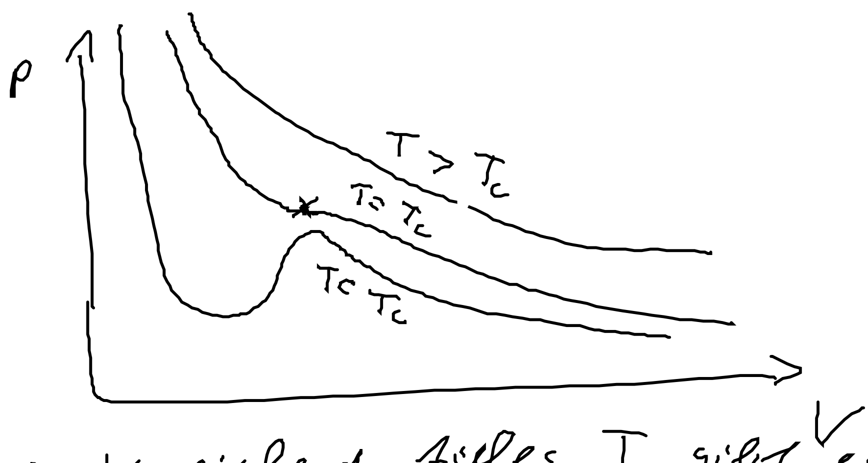
$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)\left(V - b\right) = RT$$

$$\Leftrightarrow (pV^2 + a)(V - b) = RTV^2$$

$$pV^3 - (RT + pb)V^2 + RV - ab = 0$$

↳ kubische Gl. für V

Isothermen im p-V-Diagramm



Für hinreichend tiefes T gibt es V-Bereiche in denen

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{-RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} > 0$$

d. h. isotherme Kompressibilität

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right) < 0 \Rightarrow$$ Stabilitäts-bedingung verletzt.

Zustände sind mechanisch instabil

<u>krit. Isotherme (T_c)</u>

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

für $T < T_c$ existieren Bereiche mit $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$

krit. Punkt C. Wendepunkt mit waagerechter Tangente

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

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

(1) : (2)

$$\frac{RT}{\left(\frac{2RT}{V-b}\right)} = \frac{2a}{\frac{6a}{V}} \Leftrightarrow \frac{1}{2}(V-b) = \frac{V}{3}$$

$$\boxed{V_c = 3b}$$

analog $\rightarrow$ $$T_c = \frac{8}{27}\frac{a}{b}\frac{1}{R}$$

krit. Punkt (p_c, V_c, T_c) $$p_c = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}$$

Schreibe Van d. Waals Gl. in reduzierten Variablen. (dimensionslos)

$$\tilde{V} = \frac{V}{V_c}, \quad \tilde{p} = \frac{p}{p_c}, \quad \tilde{T} = \frac{T}{T_c}$$

$$\rightarrow \left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{V}^2}\right)\left(\tilde{V} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\tilde{T}$$

$$\tilde{p}\,\tilde{V}^3 - \tilde{V}^2\,\frac{1}{3}\left(8\tilde{T} + \tilde{p}\right) + 3\tilde{V} - 1 = 0$$

Allgemein gilt auf der Stabilitätsgrenze

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

s. Übung.

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \overset{\circledast}{=} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} \rightarrow \infty$$

$$c_p = c_V + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \rightarrow \infty$$

Nebenbemerkung:
allgemein für $z(x,y)$
↳ bilde $dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right) dy$

Bsp $z = const \rightarrow dz = 0$

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

Das singuläre kritische Verhalten kann durch kritische Exponenten beschrieben werden

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

$$\Delta \rho \sim |\hat{t}|^{\beta} \quad \rightarrow \text{mit } \Delta\rho = \rho_{fl} - \rho_{gas}$$

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

$$\hat{p} \sim (\rho - \rho_c)^{\delta}$$

mit
$$\hat{t} = \tilde{t} - 1$$
$$\hat{p} = \tilde{p} - 1$$
$$\hat{v} = \tilde{v} - 1$$

Nach dem Fluktuations-Dissipations-Theorem gilt

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

also für das Druckensemble ($M = V$, $\lambda = \frac{p}{k_B T}$)

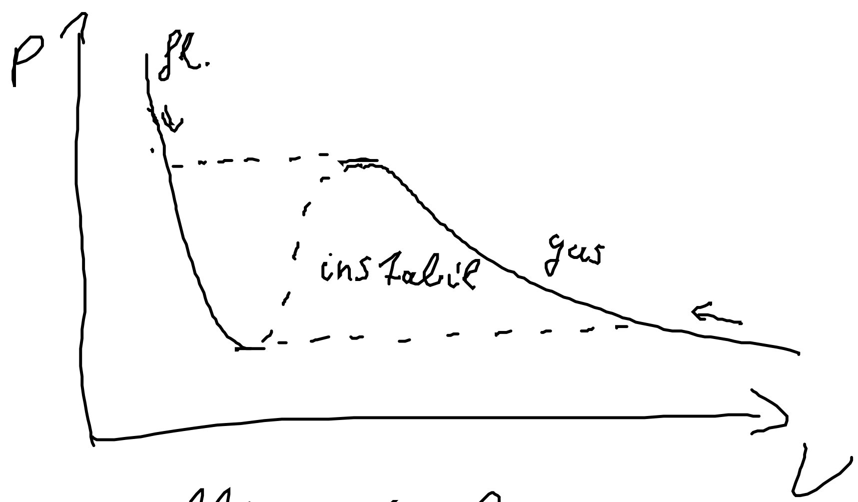
$$\langle \Delta V^2 \rangle = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$= k T V \kappa_T \to \infty$$

d. h. die Volumen- bzw. Dichte-schwankungen divergieren am kritischen Punkt

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

stark wachsende Lichtstreuung wegen Schwankung des optischen Brechungsindex infolge von Dichte-schwankungen



Maxwellkonstruktion

für Phasenkoexistenz

Gleichgewichtsbedingungen für Koexistenz

$$g'(T, p(T)) = g''(T, p(T))$$

Flüssig gas

wobei g: molare Gibbsche freie Energie bzw $g = \mu$

Zusammenhang mit der molaren freien Energie f

$$g = f + pV$$

$\Rightarrow f'' - f' + (v'' - v')\,p = 0$ mit

p: Gleichgewichts druck

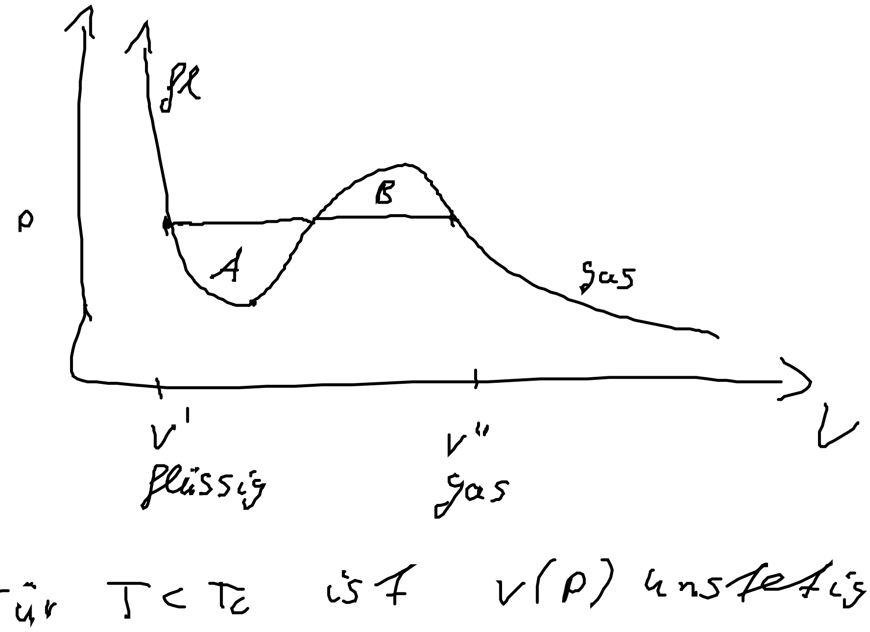
mit $\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right) = -p$ folgt

$$\int_{v'}^{v''} \frac{\partial f}{\partial v}\,dv + (v'' - v')\,p = 0$$

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

Maxwellkonstruktion (~~bzw~~ → Flächengleichheit $A = B$)

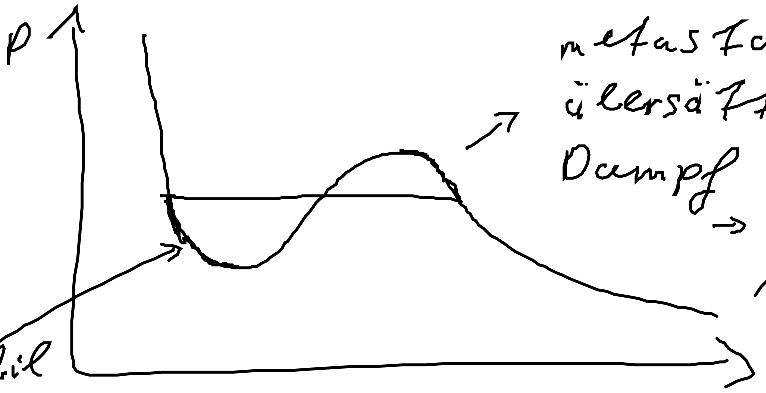
bestimmt graphisch die Maxwell konstruktion



Für $T < T_c$ ist $v(p)$ unstetig bei $p = p_{coex}$

Phasenübergang flüssig $\rightarrow$ gasförmig
durch Verdampfen längs $p = p_{coex}$.

Metastabilität



metastabil
übersättigter
Dampf
$\rightarrow$ Anwendung
Nebel-
Kammer.

metastabil
überhitzte
Flüssigkeit
Siedeverzug.

(instabil gegen Störungen
Anwendung: Blasenkammer)

- Klassifizierung der Phasenübergänge nach Ehrenfest

– Der Phasenübergang heißt n-ter Ordnung, falls

$$\frac{\partial^{n-1}}{\partial p^{n-1}} g \text{ stetig, aber } \frac{\partial^{n}}{\partial p^{n}} \text{ unstetig}$$

Phasenübergang 1. Ordnung

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = V \quad \text{unstetig}$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = -S \quad \text{unstetig}$$

Eigenschaften

(i) Phasenkoexistenz

(ii) Beim P.Ü. tritt latente Wärme auf

(Verdampfungswärme

$q = (S'' - S')\, T$

siehe Clausius-Clapeyron-Gl.)

Phasenübergang 2 Ordnung

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = V \quad \text{stetig}$$

aber $\frac{\partial^2 g}{\partial p^2} = \frac{\partial V}{\partial p}$ unstetig

Eigenschaften:

(i) keine Phasenkoexistenz

(ii) keine latente Wärme, da

$$S = -\frac{\partial G}{\partial P} \quad \text{stetig}$$

(iii) führt durch krit. Punkt,
universelle kritische Exponenten,
krit. Fluktuationen,
krit. Verlangsamung der
Relaxation ins G.G.