

Phasenübergänge

Diskussion der Van der Waals-Gl.

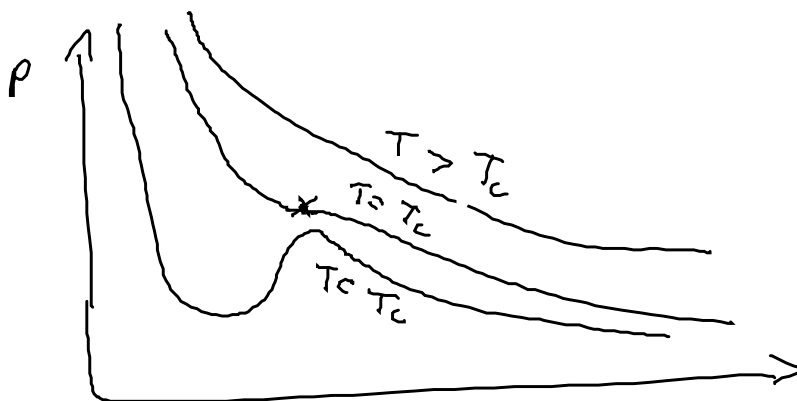
$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = RT$$

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

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

↳ 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. isothermale Kompressibilität

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

Zustände sind mechanisch instabil

Krit. Isotherme (T_c)

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

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

Krit. Punkt C. Wendepunkt mit
waagerechter Tangente

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

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

$$(1) : (2)$$

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

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

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)

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

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

$$\tilde{p} \tilde{v}^3 - \tilde{v}^2 \frac{1}{3} (8\tilde{T} + \tilde{p}) + 3\tilde{v} - 1 = 0$$

Allgemein gilt auf der Stabilitätsgrenze

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

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \stackrel{\text{s. Übung.}}{=} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} \rightarrow \infty$$

$$C_p = C_v + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \rightarrow \infty$$

⊗ Nebenbemerkung:

allgemein für $z(x, y)$

$$\hookrightarrow \text{Wilde } dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right) dy$$

$$\text{Bsp } z = \text{const} \rightarrow dz = 0$$

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



Das singuläre kritische Verhalten kann durch kritische Exponenten beschrieben werden

$$C_v \sim |\tilde{T}|^{-\alpha}$$

$$\Delta S \sim |\tilde{T}|^{\beta}$$

$$\rightarrow \text{mit } \Delta S = S_{fl} - S_{gas}$$

$$\kappa_T \sim |\tilde{T}|^{-\gamma}$$

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

$$\text{mit } \tilde{T} = \tilde{T} - T$$

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

$$\hat{V} = \tilde{V} - V$$

Nach dem Fluktuations-Dissipations-Theorem gilt

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

also für das Druckensemble ($M = V$)

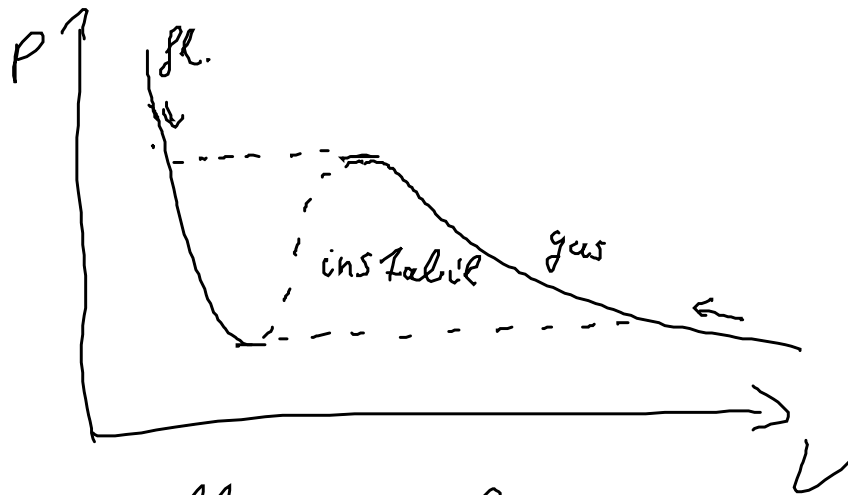
$$\langle \Delta V^2 \rangle = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad \lambda = \frac{p}{kT}$$

$$= kT V \kappa_T \rightarrow \infty$$

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

\Rightarrow Kritische Opaleszenz

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

$$g = f + pV$$

$$\Rightarrow f'' - f' + (v'' - v') p = 0 \quad \text{mit}$$

p : Gleichgewichtsdruck

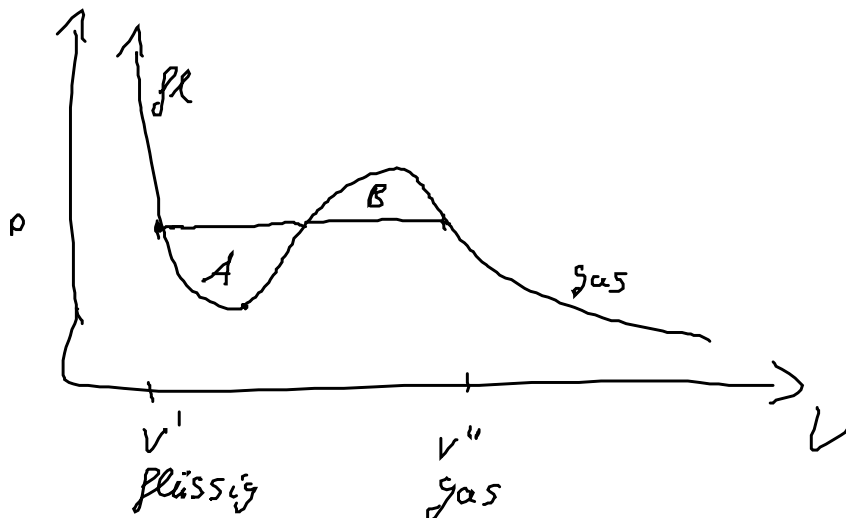
mit $\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right) = -p$ folgt

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

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

Maxwellkonstruktion (~~Law~~ \rightarrow Flächengleichheit $A = B$)

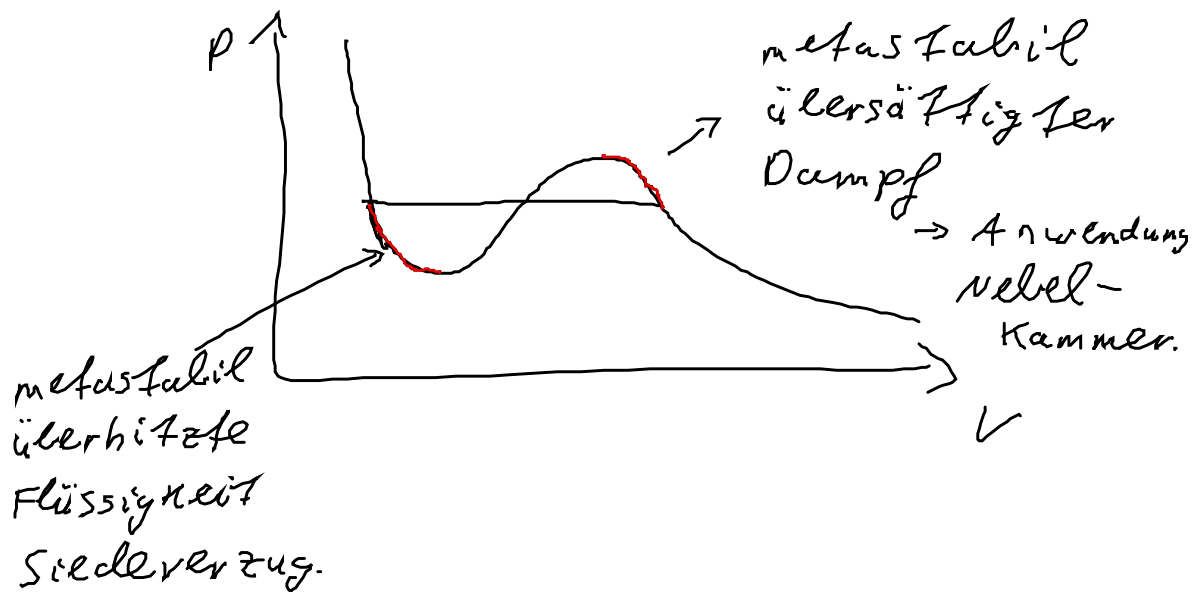
bestimmt graphisch die Maxwellkonstruktion



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

Phasenübergang flüssig \rightarrow gasförmig
 durch Verdampfen längs $p = p_{\text{Coex}}$

Metastabilität



(instabil gegen Störungen)

Anwendung: Blasen-Kammer)

• Klassifizierung der Phasenübergänge
 nach Ehrenfest

- Der Phasenübergang heißt n -ter
 Ordnung, falls

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

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) Phasenkohärenz
- (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 $\frac{\partial^2 g}{\partial p^2} = \frac{\partial V}{\partial p} \quad \text{unstetig}$

Eigenschaften:

- (i) keine Phasenkohärenz
- (ii) keine latente Wärme, da

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

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