

positiver Anstieg entspricht einer negativen isothermen Kompressibilität!

thermodynamisch instabil!

Das ist kein Verstoß der Theorie, sondern Hinweis: darauf, daß das System bei $T < T_c$ in 2 Phasen separiert

Die beiden Phasen koexistieren

Koexistenzbedingungen: (für ein komponentiges System)

$$T_G = T_F \quad \text{Flüss}$$

Gas

$$p_G = p_F, \quad \mu_G = \mu_F$$

benutze das zur Festlegung der spezifischen
Volumina v_G, v_R der koexistierenden Phasen

$$\mu_G = \mu_R \Rightarrow \frac{F_G + p_G v_G}{N_G} = \frac{F_R + p_R v_R}{N_R}$$

$$p_G = p_R = p$$

setze außerdem $N_G = N_R = N$

$$\Rightarrow F_R + p v_R = F_G + p v_G$$

$$\Leftrightarrow p(v_R - v_G) = -(F_R - F_G)$$

Auf den rechten Seite:

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

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

Kombiniere:

$$F_R - F_G = - \int_{v_G}^{v_R} p dV$$

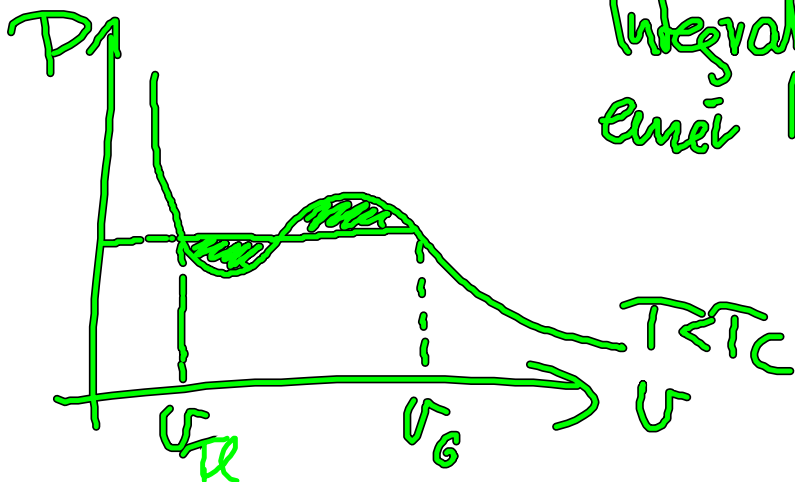
$$\Rightarrow -P(V_R - V_G) = - \int_{V_G}^{V_R} P dV$$

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

$$v_R = \frac{V_R}{N}, \quad v_G = \frac{V_G}{N}$$

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

Integration entlang
einer Isotherme



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

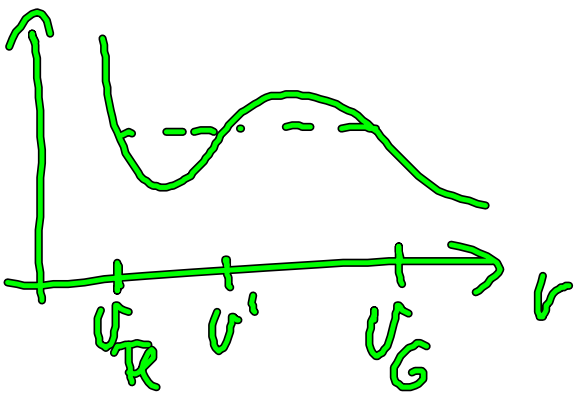
Um das zu sehen:

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

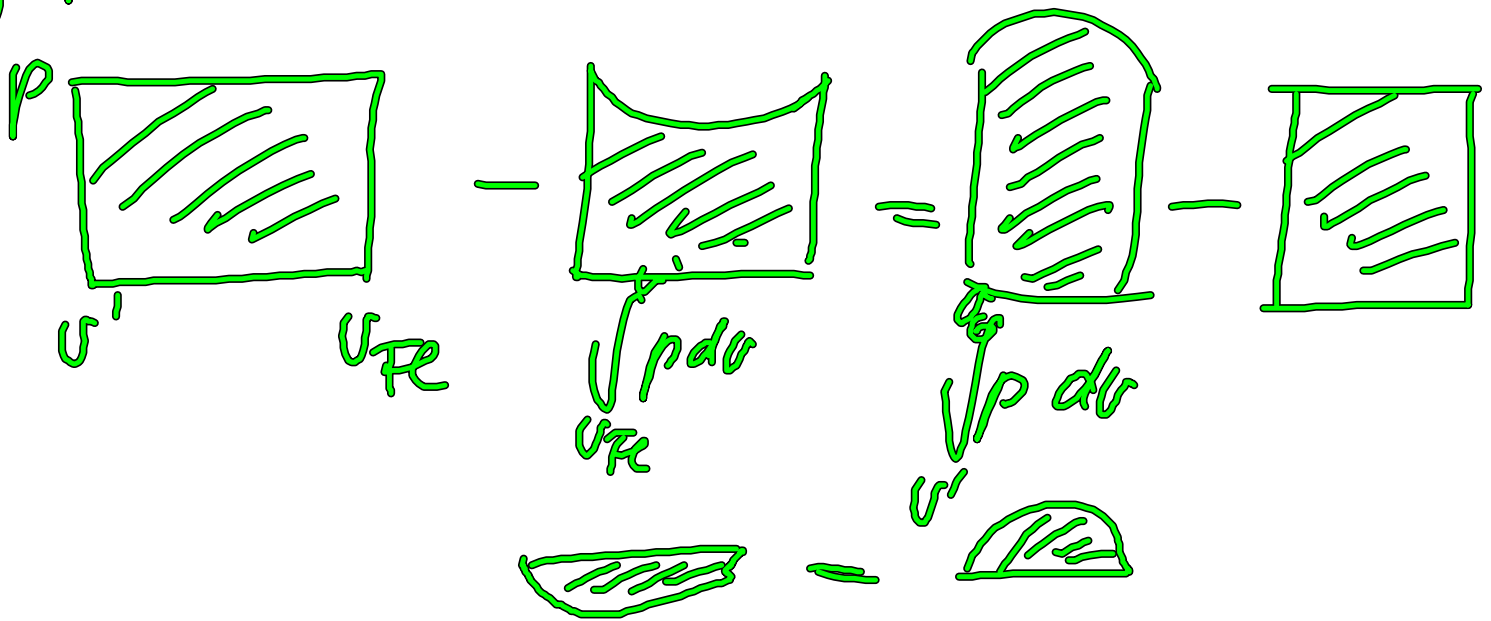
$$p v_G - p v' + p v' - p v_{Te}$$

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

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

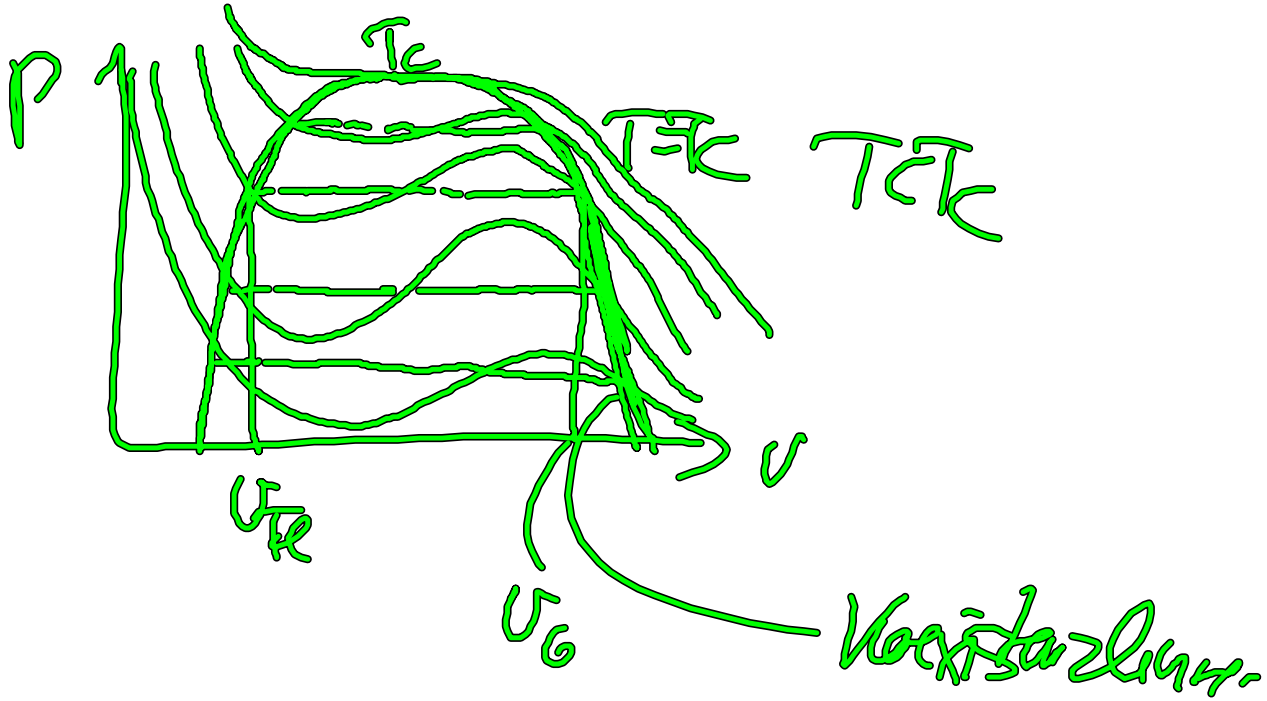


graphisch.

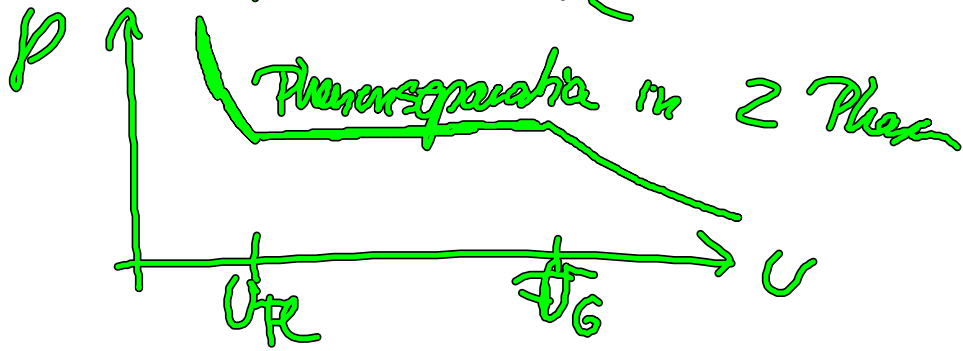


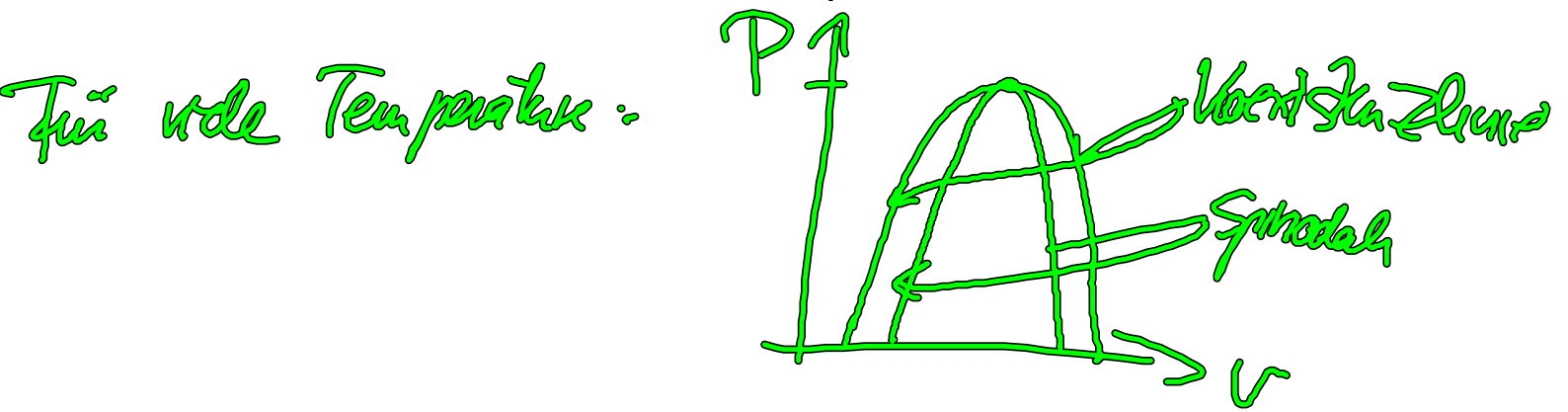
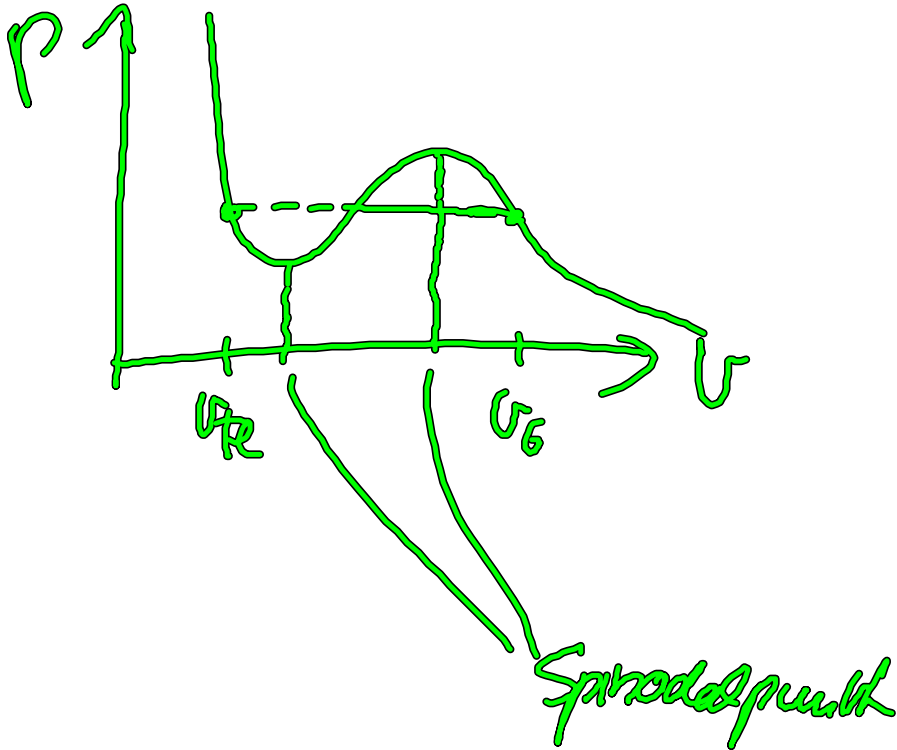
Die aus dieser Bedingung resultierenden Volumina v_1 , v_2 sind die Volumina der koexistierenden Phasen!

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



Verhalten eines realen Systems entlang
einer isothermen T_cK





Zwischen Spinodalen und Van der Waals Zustand
von metastabilen Zuständen
 existieren!

Das Auftreten von 2 Phasen koexistenz, von
 einem Spinodal und von metastabilen
 Zustand ist Kennzeichnend für eine

Phasenzustände erste Ordnung !

(da "Sprung" des spez. Volumens $\Delta \tilde{v}$ bei der Druck 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 bestimmen wir die Umgebungsgrößen um den krit. Punkt herum, falls ein:

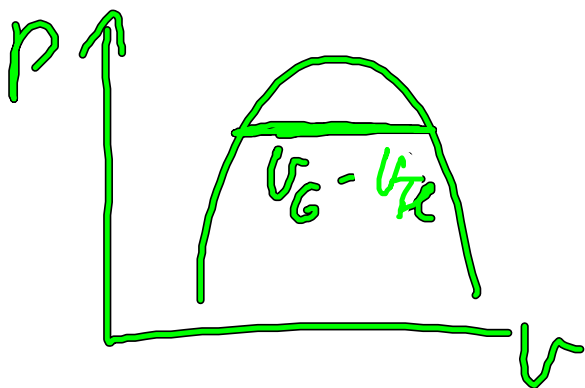
$$\Delta \tilde{T} = \frac{T - T_c}{T_c}, \quad \Delta \tilde{v} = \frac{v - v_c}{v_c}, \quad \Delta \tilde{p} = \frac{p - p_c}{p_c}$$

.... Taylor Entwicklung (üblich)

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

Benutze diese Entwicklung, um den Unterschied

$$\frac{v_G - v_{TE}}{v_c} \text{ bei Annäherung an den Krit. Punkt} \\ \text{zu verstehen}$$



betrachte $T < T_c$
dann gilt. (vgl. (**))

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

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

Korrigiert: $p_{Te} = p_G$

① - ②

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

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: kritischer $U_G - U_{TE}$

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

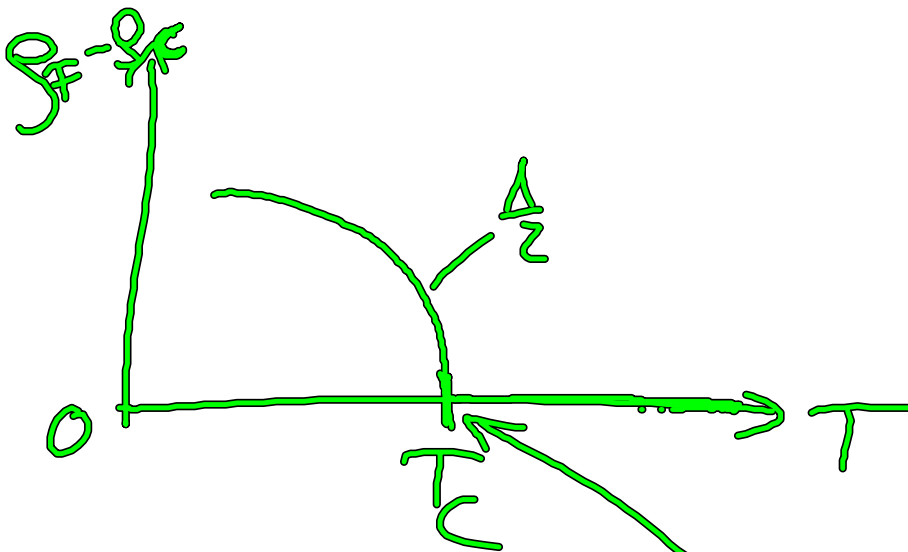
es ergibt sich auch

Beispiel eines
 Potenzgesetzes!

$$\frac{\rho_F - \rho_C}{\rho_C} \sim \left(\frac{T_C - T}{T_C} \right)^\beta$$

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

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



Kontinuierliche
 Phasenübergang

⇒ Phasenübergang 2. 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 Phasenübergang Zweite Ordnung

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

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

Beispiel:
 $F(\epsilon) = \epsilon^{\hat{\varphi}}$

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

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

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

Typische Beziehungen von Exponent

- Potenzgesetz für die Ordnungparameter

$$\beta$$

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

• Ferromagnetismus, Magnetstrij

- Potenzgesetz für die Suszeptibilität

$$\gamma$$

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

Analog im Ferromagnet

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

Magnetfeld

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

Canté-Gutz

Universalitätshypothese

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)

$$\beta \approx 0.365$$

$d=3$, $n=1$: ~~$\beta \approx 0.365$~~
 $\beta \approx 0.325$

"Meanfield"
(Molekularfeldnäherung) $\beta = \frac{1}{z} = 0.5$