Van der Waals-Gleichung

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

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

$c_p(T,v)$ $\longleftrightarrow$ ideales Gas

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

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

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

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

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

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 $U = \left(\frac{\partial \psi}{\partial \beta}\right)_{\alpha,V} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta}(zV + z^2 BV)$

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

stimmt nur bis auf Terme $O\left(\frac{b}{v}\right)$ und $O\left(\frac{\beta a}{V}\right)$ mit obigen phänomenolog. (Van der Waals-Gl.) $u(T,v)$ u. $s(T,v)$ überein.

Stumpf-Rieckers

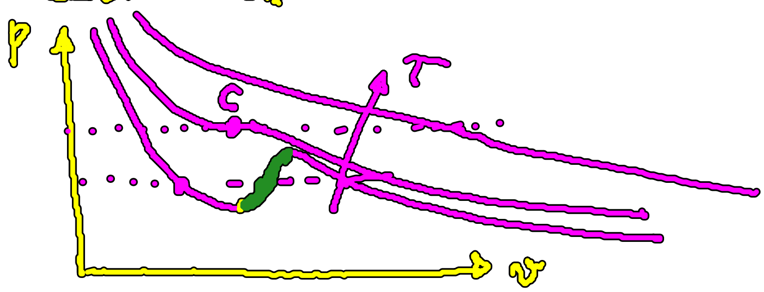
4.3 Phasenübergänge

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

d.h. isotherme Kompressibilität

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

Krit. Punkt C : Wendepkt. mit waagerechter Tangente

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

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

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

$$\Longleftrightarrow v_c = 3b$$

eingesetzt in (1) : $RT_c = \frac{8}{27}\frac{a}{b}$

in VdW-gl. : $p_c = \frac{RT_c}{v_c - b} - \frac{a}{v_c^2} = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}$

krit. Pkt. (p_c, v_c, T_c)

Van der Waals-gl. im reduzierten Var. (dim. los):

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

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

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

Allg. gilt auf der Stab.grenze:

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

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

(* $z(x,y)$
$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$
$z = \text{const.} \Rightarrow$
$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x}$$)

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

Das sing. krit. Verhalten kann durch krit. Exponenten beschrieben werden:

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

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

$(\rho^{\text{flüs}} - \rho^{\text{gas}})$

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

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

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

Fluktuations-Dissipations-Theorem (§ 1.3).

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

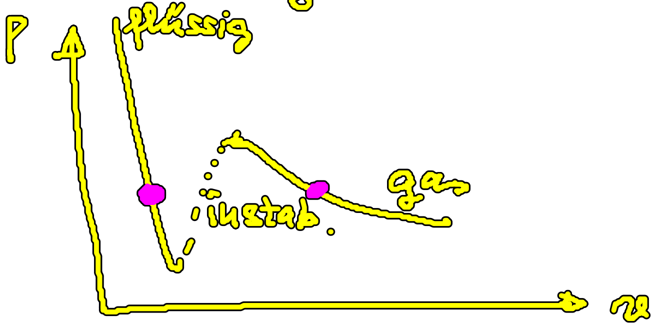
für Druckensemble ($M = V$, $\lambda = \frac{p}{kT}$):

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

Vol.- bzw. Dichteschwankungen divergieren am krit. Punkt

$\Rightarrow$ kritische Opaleszenz

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



Maxwell-Konstruktion für Phasenkoex.:

Gleichgewichtbed. (§3,5):

$$g'(T, P(T)) = g''(T, P(T)) \qquad g = \mu$$

Flüss. gas

$$g = f + pv$$

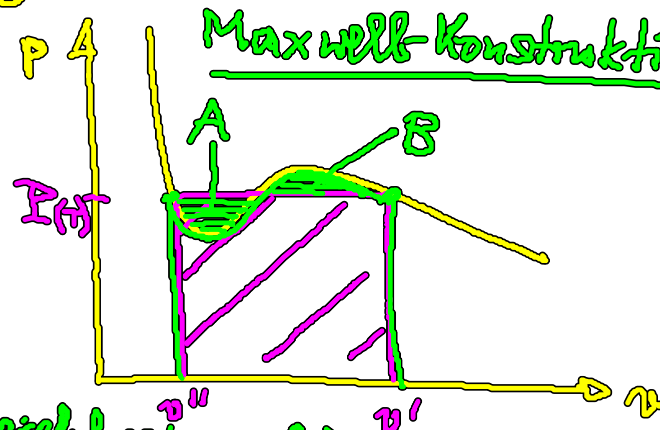
g molare Gibbs'sche freie Energie
f " " "
P Gleichgewichts-Dampfdruck

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

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

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

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

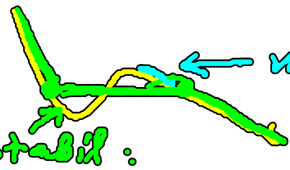


Maxwell-Gerade $p = P(T)$

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

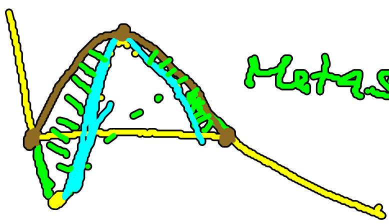
(Anwendung: Nebelkammer

$\Longrightarrow$ Kondensationskeim für Flüss.tröpfchen

metastabil: überhitzte Flüssigkeit

Siedeverzug

(instabil gegen Störung: Blasenkammer)



Metastabilität

Spinodale

Binodale