

4.3 Phasenübergänge

Disk. der Van der Waals-Gl.

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

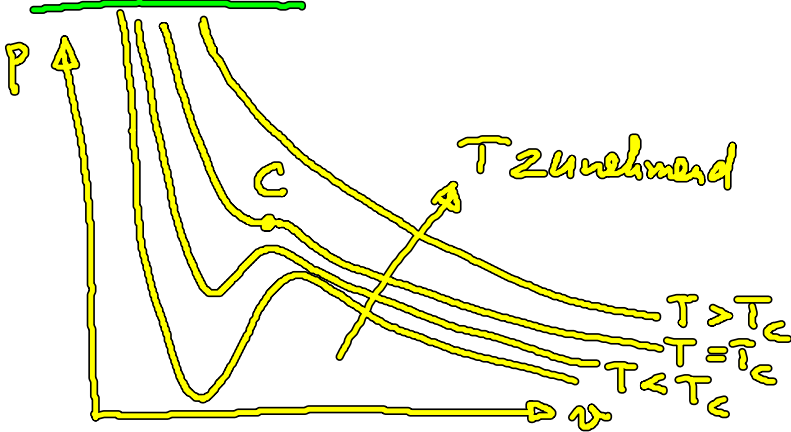
$$\Leftrightarrow (pv^2 + a)(v - b) = RTv^2$$

$$\Leftrightarrow pv^3 - (RT + pb)v^2 + av - ab = 0$$

kub. Gl. für v

↓
3 Lösungen für
 T, p möglich

Isothermen:



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

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

Stabilitätsbed. verletzt

Zustand mechanisch instabil!

Kritische Isotherme (T_c):

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

$$T < T_c : \text{ex. Bereich mit } \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T > 0$$

Kritischer Pkt. C : Wendepkt. mit waagerechter Tangente

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

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

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

$$\Rightarrow v_c = 3b$$

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

in Van der Waals-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. in reduzierter Var. (dim. los):

$$\tilde{v} = \frac{v}{v_c}, \quad \tilde{p} = \frac{p}{p_c}, \quad \tilde{T} = \frac{T}{T_c} : \left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{v}^2} \right) \left(\tilde{v} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \tilde{T}$$

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

$$\text{krit. Pkt. } \tilde{v} = \tilde{p} = \tilde{T} = 1$$

Allg. gilt auf der Stab.grenze

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

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

$$(*) \quad z(x, y) \circ \quad dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

$$z = \text{const}, dz = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_z}{\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x}$$

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

Singuläres krit. Verhalten:

$$c_v \sim |\hat{\xi}|^{-\alpha}, \quad \Delta g \sim |\hat{\xi}|^\beta, \quad \kappa_T \sim |\hat{\xi}|^{-\alpha}, \quad \rho \sim (g - g_c)^\delta$$
$$\hat{\xi} = \xi - 1, \quad \Delta g := g^{\text{flüss}} - g^{\text{gas}}$$

krit. Exponenten $\alpha, \beta, \rho, \delta$ \rightarrow Übung

Nach dem Flukt.-Dissip.-Theorem (§3.1) gilt

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

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

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

d.h. die Volumen- bzw. Dichteschwankungen
divergieren am krit. Pkt. \Rightarrow krit. Opaleszenz

(stark wachsende Lichtstreuung wegen Schwankung
des opt. Brechungsindex infolge Dichteschwank.)



Maxwell-Konstruktion für Phasenüberg.

Gleichgewichtsbed. (§2.5)

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

Flüss. gas

molare Gibbs'sche
freie Energie ($g = \mu$)

Zus.hang mit molarer freier Energie f

$$g = f + p v$$

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

P Gleichgewichts-
dampfdruck

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

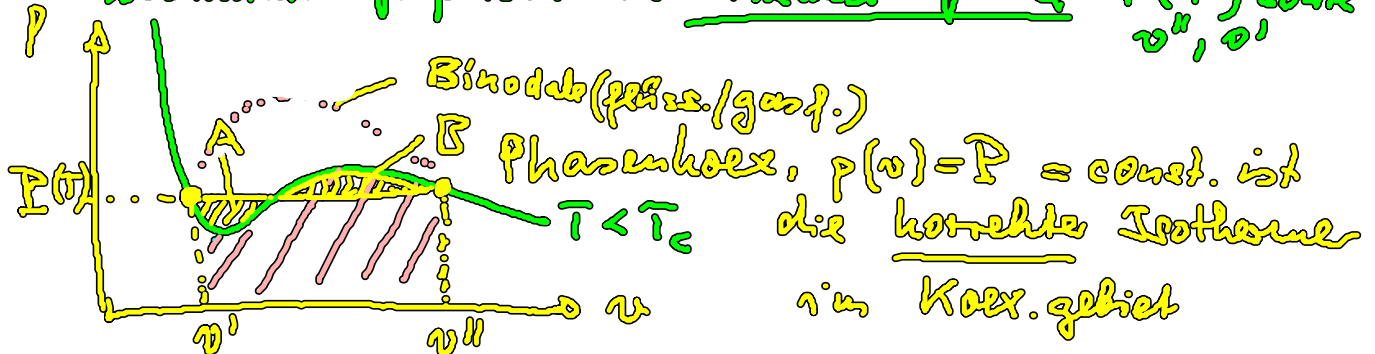
$$\int_{v''}^{v'} \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right) dv + (v'' - v') P = 0$$

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

Maxwell-Konstruktion
(Flächengleichheitsregel)

$$A = B$$

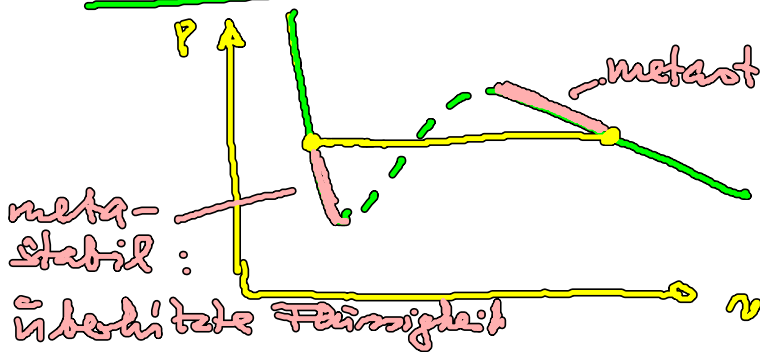
bestimmt graphisch die Maxwell-Linie $P(T)$ sowie v'', v'



$T < T_c$ ist $v(p)$ unstetig bei $p = P$:

Phasenübergang flüssig \rightarrow gasförmig durch Verdampfen
längs $p = P$

Metastabilität:



meta-stabil: übersättigter Dampf
(Anwendung: Nebelkammer
 \Rightarrow Kondensationskeime)

Siedeverzug

(instabil gegen Störungen,
Anwendung: Blasenkanne)

Klassifizierung der Phasenübergänge (Ehrenfest)

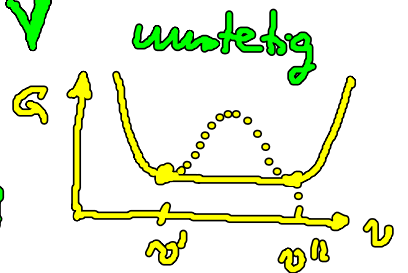
Der Phasenübergang heißt von n -ter Ordnung,
falls $\frac{\partial^{n-1} G}{\partial p^{n-1}}$ stetig, aber $\frac{\partial^n G}{\partial p^n}$ unstetig

Phasenübergang 1. Ordnung $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$

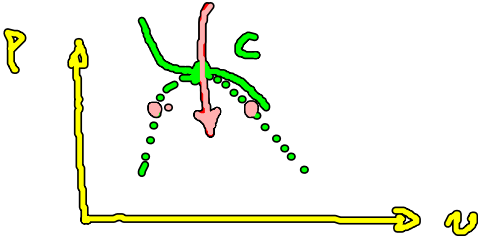
Eigenschaft: (i) Phasenkoex.

(ii) Beim Phasenübergang tritt latente Wärme

auf (Verdampfungswärme $q = (s'' - s')T$)
Clausius-Clapeyron-Gl.



Phasenübergang 2. Ordnung : $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ stetig



aber $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ unstetig

(i) keine Phasenkoex.

(ii) keine latente Wärme, da

$$s = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \text{ stetig}$$

(iii) führt durch krit. Punkt,
universelle krit. Exp.,
krit. Fluktuations,
krit. Verlangsamung der
Relaxation ins Gleichgewicht