

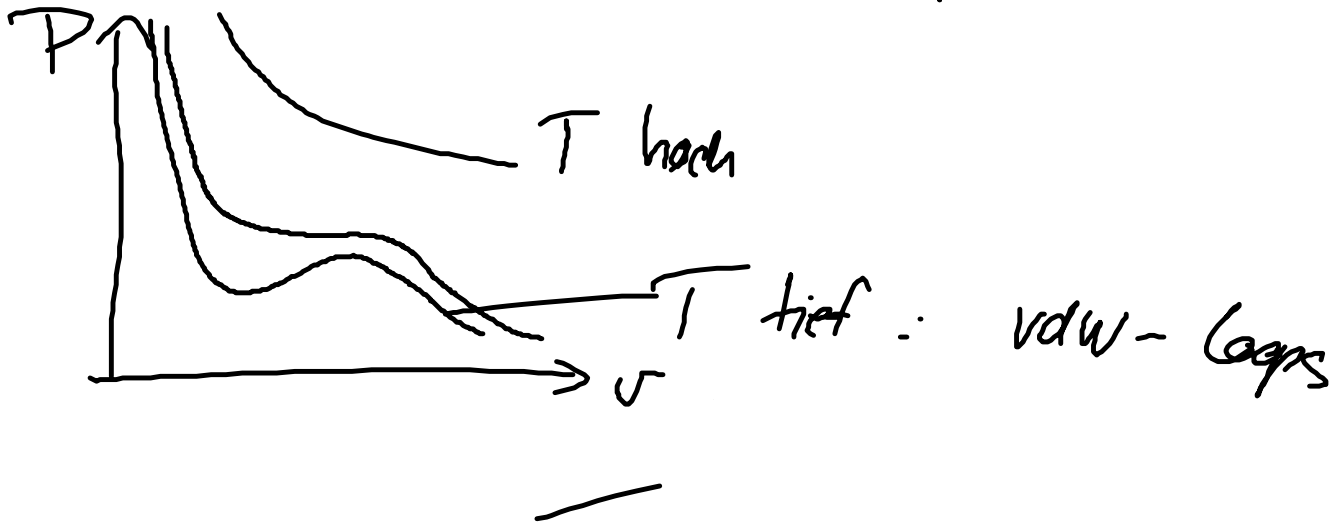
Wkt: Van-der-Waals (vdW) Zustandsgleichung

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

$$v = \frac{V}{N}$$

$a > 0$ ~~⊗~~ Attraktivität

$b > 0$ Repulsion



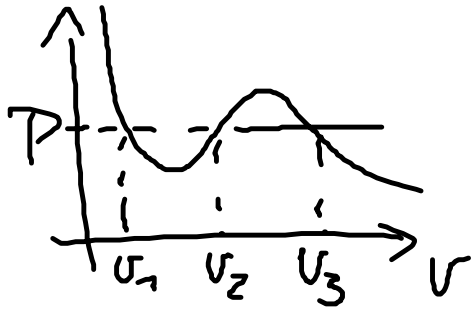
vdW-gl. Kubisch in v

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

$$\Rightarrow v^3 - v^2 \left(b + \frac{k_B T}{P}\right) + v \cdot \frac{a}{P} - \frac{ab}{P} = 0$$

Kubisch in v !!

→ erklärt, dass Loops aufhören können



Kommt man von tiefen T , so gibt es eine Temperatur T_c , bei der alle 3 Lösungen zusammenfallen!
 → „kritische Temperatur“

hier: $v_1 = v_2 = v_3 = v_c$

$$P(v_c) = P_c$$

Zugehörige Isotherme $T = T_c$

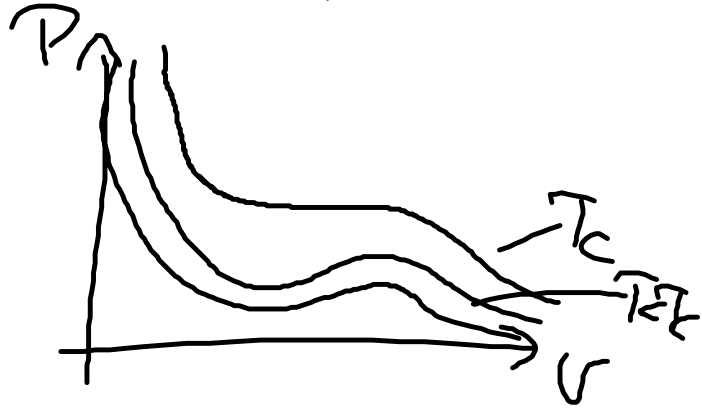
↑
Kritische
Temperatur

Bestimmung von T_c, v_c, P_c

Kritischer Punkt

$$\frac{\partial P}{\partial v} \Big|_{v_c, T_c} = 0$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \Big|_{v_c, T_c} = 0$$



ES ergibt sich. (nach Einsetzen
der vdW-g.)

$$v_c = 3b$$

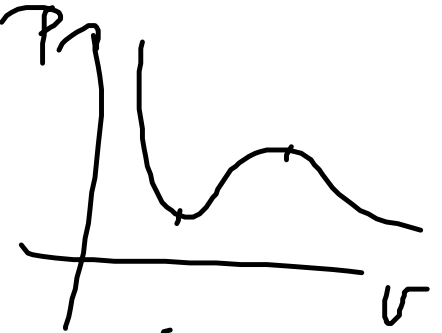
$$v_c T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b}$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

vdW-Gleichung und Stabilität

betrachte Isotherme für $T < T_c$

es gibt sowohl Bereiche mit $\frac{\partial p}{\partial v} < 0$ und solche mit $\frac{\partial p}{\partial v} > 0$!



$\frac{\partial p}{\partial v} < 0 \quad \hat{=} \text{Vergrößerung des spezif. Volumens führt Verkleinerung des Drucks}$

o.k.!

$\frac{\partial p}{\partial v} > 0 \quad \hat{=} \text{Volumenvergrößerung führt zu Druckerhöhung}$

sieht man auch in der Kompressibilität

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_{T, N} \Leftrightarrow \kappa_T^{-1} = -V \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_{T, N}$$

$$\Rightarrow \kappa_T^{-1} = -V \frac{\partial p}{\partial v} \Big|_T \frac{\partial v}{\partial V} \Big|_N$$

$$= -v \frac{\partial p}{\partial v} \Big|_T$$

$$v = \frac{V}{N}$$

Damit: $\frac{\partial p}{\partial v} > 0 \rightarrow \chi_T^{-1} < 0$!

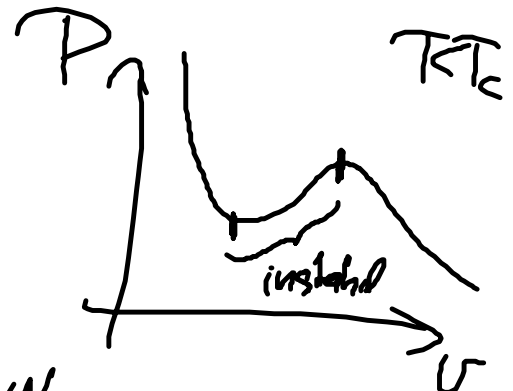
Verletzt thermodyn. Stabilität!

$$\left(\chi_T \sim \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle} \right)$$

Der Bereich mit

$\frac{\partial p}{\partial v} > 0$ ist instabil

und kann nicht existieren!



betrachte speziell den kritischen Punkt
 v_c, T_c

$$\text{dad} : \frac{dp}{dv} = 0 \Leftrightarrow \kappa_T^{-1} = 0$$

$$\Leftrightarrow \kappa_T \rightarrow \infty \quad !!$$

Am kritischen Punkt divergiert
also die Kompressibilität!

— deshalb der Begriff „kritisch“!

Zurück zu hohen Temperaturen $T > T_c$

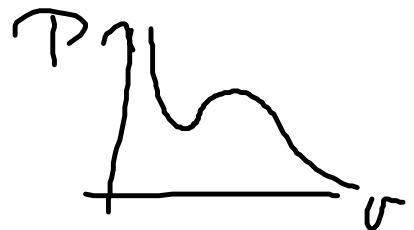
~~Erstarrung~~ ^{Aufheben} instabiler Bereiche

\Leftrightarrow Versagen der vdW-Theorie?

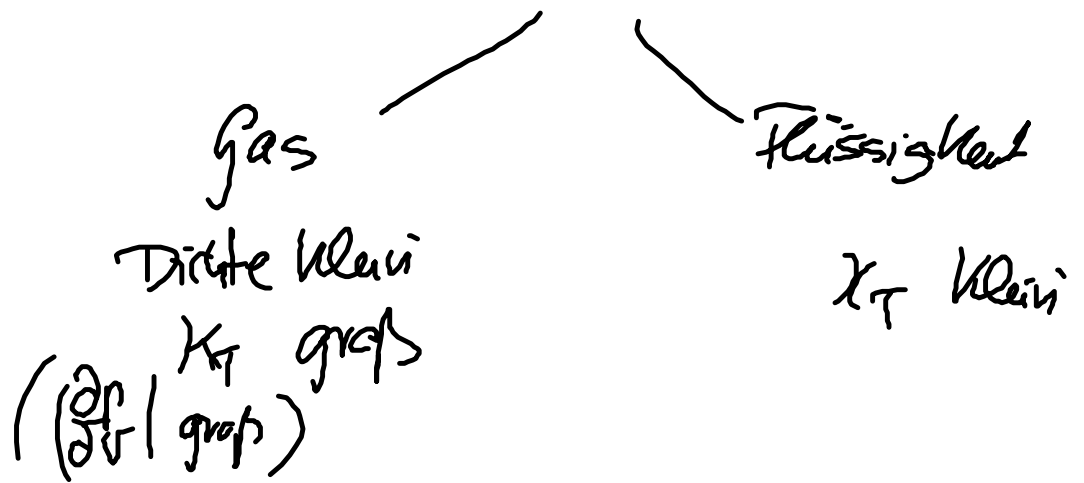
„Ja“ !

Ausweg:

In den instabilen Bereichen kann
das System nicht mehr als
einphasiges System existieren!



Statt dessen: Koexistenz zweier Phasen



Frage: Wie man die Volumina v der Koexistenz Phasen?

Maxwell-Konstruktion

Koexistenz zweier Phasen

⇒ Die Phasen sind Subsysteme, die miteinander im thermodynamische Gleichgewicht sind (Austausch von Wärme, Teilchen, Volumen)

$$T_g = T_f$$
$$P_g = P_f, \mu_g = \mu_f$$

Gas (g)

Flüssigkeit (f)

⇒ Betrachte feste Temperatur $T < T_c$

$$T_g = T_k$$

Was sind v_g, v_k ?

benutze $\mu_g = \mu_k$

Erinnerung: $\mu = \frac{F + PV}{N}$

$$\left(\begin{aligned} J &= F - \mu N \\ &= -PV \end{aligned} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{F_g + P_g V_g}{N_g} = \frac{F_k + P_k V_k}{N_k}$$

Setze $N_g = N_k = N$

und benutze: $P_g = P_k = P$

$$\Rightarrow F_g + P V_g = F_k + P V_k$$

$$\Leftrightarrow P(V_k - V_g) = F_g - F_k = -(F_k - F_g) \quad (*)$$

brauche nun die Identität

$$F_k - F_g = \int_{V_g}^{V_k} dV \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N}$$

Integral längs
einer Koordinate

$$\text{und } P = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N}$$

$$\Rightarrow F_k - F_g = - \int_{V_g}^{V_k} P dV$$

Integral längs
Isotherme

Kombiniere mit $\textcircled{2}$

$$\Rightarrow -P(V_k - V_g) = - \int_{V_g}^{V_k} P dV$$

Koordinatenbedingung:

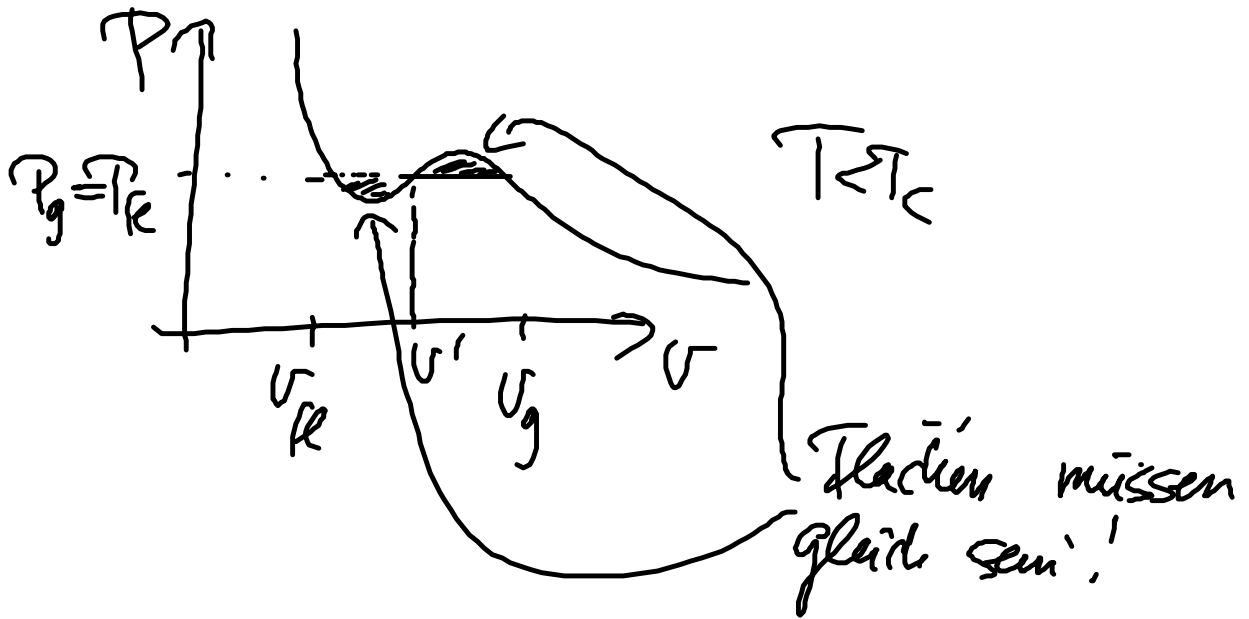
Schreibe so um, dass statt V
 \otimes das spezif. Volumen einsteht

$$v_{re} = \frac{V_{re}}{N}, \quad v_g = \frac{V_g}{N}$$

$$p(v_{re} - v_g) = \int_{v_g}^{v_{re}} p \, dv$$

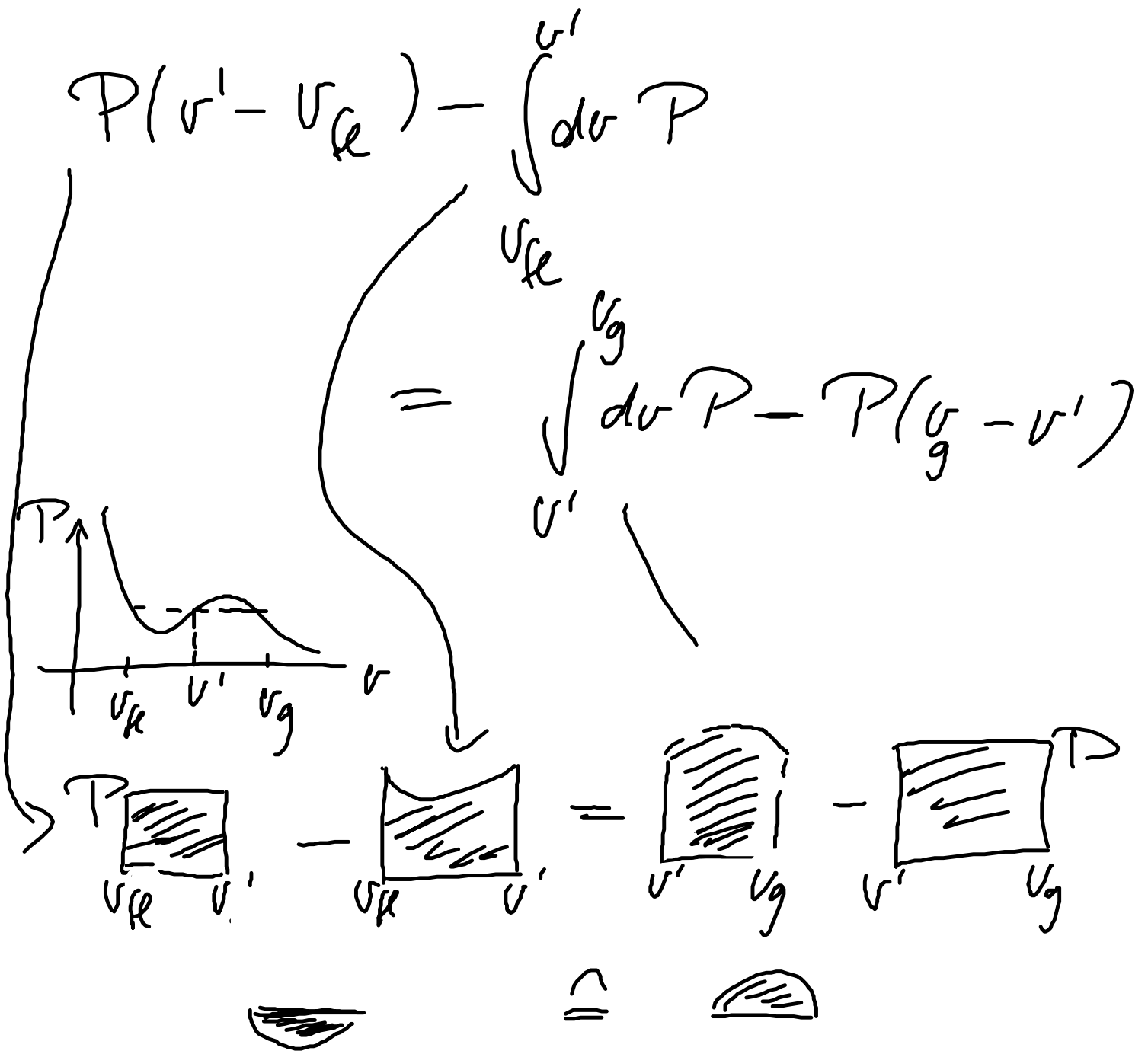
* $v_g > v_{re}$
!!

$$\Leftrightarrow \mathcal{P}(v_g - v_{re}) = \int_{v_{re}}^{v_g} \mathcal{P} \, dv \quad (*)$$

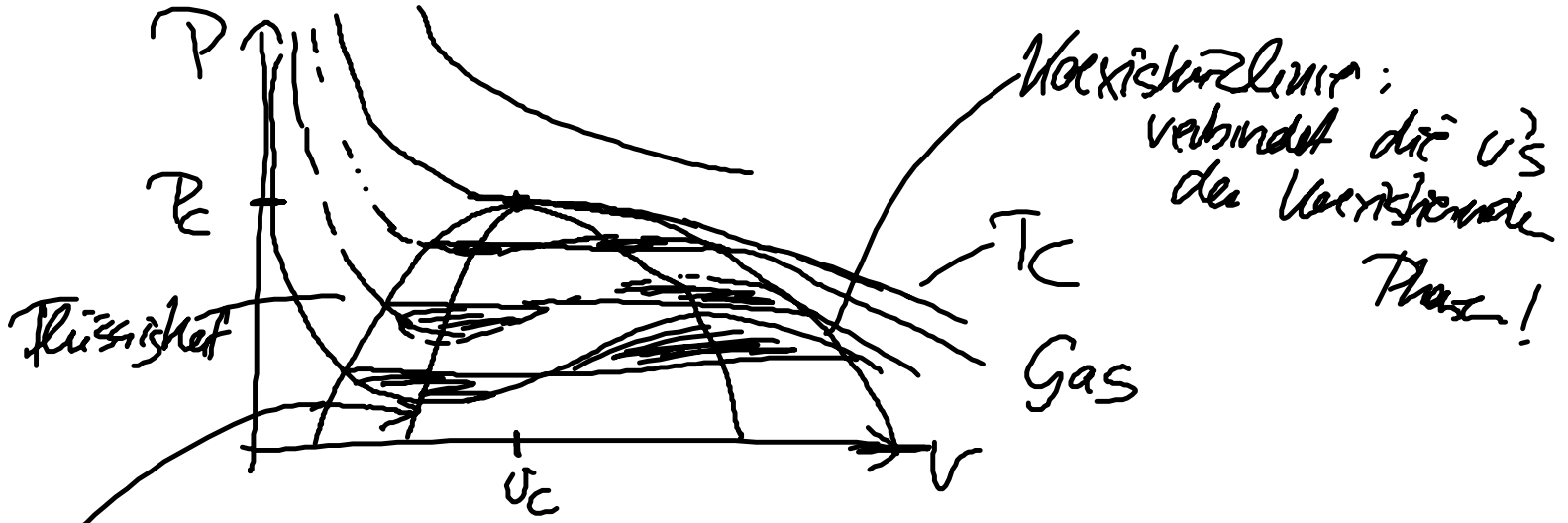


Dem; Aus (*)

$$P v_g - P v' + P v' - P v_{re} = \int_{v_{re}}^{v'} P \, dv + \int_{v'}^{v_g} P \, dv$$



Macht man das für viele
 Isobaren $T < T_c$, so erhält
 man die Koexistenzlinie



Spinodale: verbindet die Minima und Maxima dieser vdw-Loops!

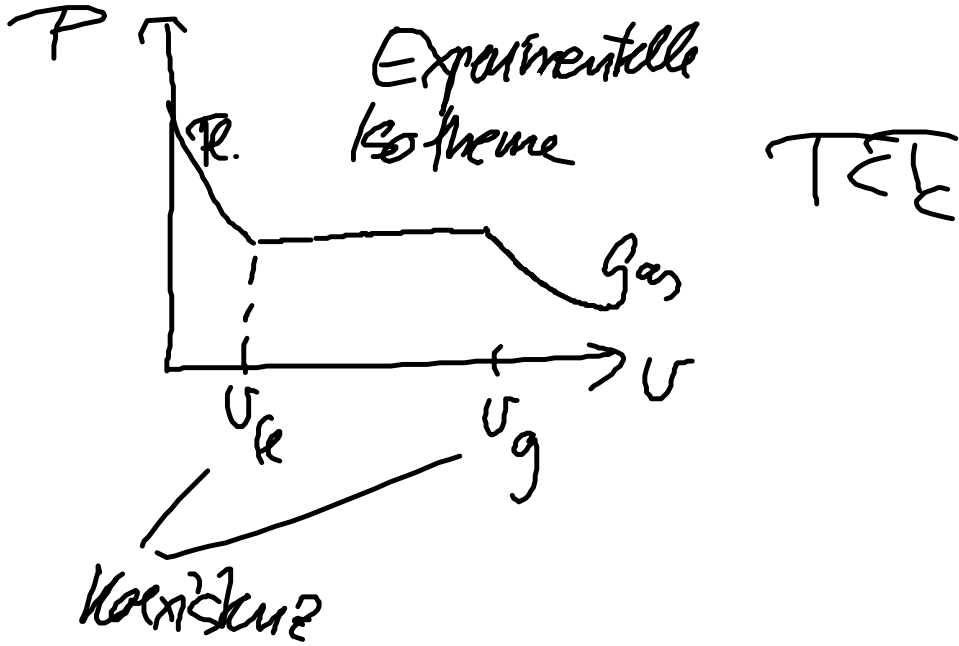
Innerhalb der Spinodale

$$\frac{\partial p}{\partial v} > 0 \Rightarrow \chi_T < 0 \quad \text{instabil!}$$

Zwischen Spinodale und Koexistenzlinie

⇒ „metastabiler Bereich“

↙
~~stet~~ ist prinzipiell auch im Experiment erreichbar, allerdings nur unter sehr reinen (idealisierten Bedingungen?)



$T > T_c$

Kondensation sphaerenübergang 1. Ordnung

"Kritisches Verhalten"

in der Nähe des kritische Punktes

führe ein:

$$\hat{T} = \frac{T}{T_c}, \quad \hat{v} = \frac{v}{v_c}, \quad \hat{P} = \frac{P}{P_c}$$

→ dimensionslose Größen!

$$p = \frac{v_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2} \longrightarrow \hat{p} = \frac{\hat{T}}{3\hat{v} - 1} - \frac{3}{\hat{v}^2} \quad (*)$$

direkt am Krit. Punkt gilt

$$\hat{p} = \hat{v} = \hat{T} = 1$$

hier außerdem: $\Delta \hat{T} = \hat{T} - 1 = \frac{T - T_c}{T_c}$

$$\Delta \hat{v} = \hat{v} - 1 = \frac{v - v_c}{v_c}$$

Entwickle um den kritischen Punkt

$$\hat{p}(1 + \Delta \hat{T}, 1 + \Delta \hat{v}) \quad \text{Taylorentwickelung}$$

$$\hat{p}(1 + \Delta \hat{T}, 1 + \Delta \hat{v})$$

$$= \underbrace{\hat{p}(1,1)}_1 + \frac{\partial \hat{p}}{\partial \hat{T}} \bigg|_{\Delta \hat{T}} \Delta \hat{T}$$

$\Delta \hat{T} = \Delta \hat{v} = 0$

$$+ \frac{\partial \hat{p}}{\partial \hat{v}} \bigg|_c \Delta \hat{v} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \hat{p}}{\partial \hat{T} \partial \hat{v}} \bigg|_c \Delta \hat{T} \Delta \hat{v} \dots$$

$$+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \hat{p}}{\partial \hat{T}^2} \bigg|_c (\Delta \hat{T})^2 + \frac{\partial^2 \hat{p}}{\partial \hat{v}^2} \bigg|_c (\Delta \hat{v})^2 \right)$$

$$+ \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 \hat{p}}{\partial \hat{v}^3} \bigg|_c (\Delta \hat{v})^3 + \dots$$

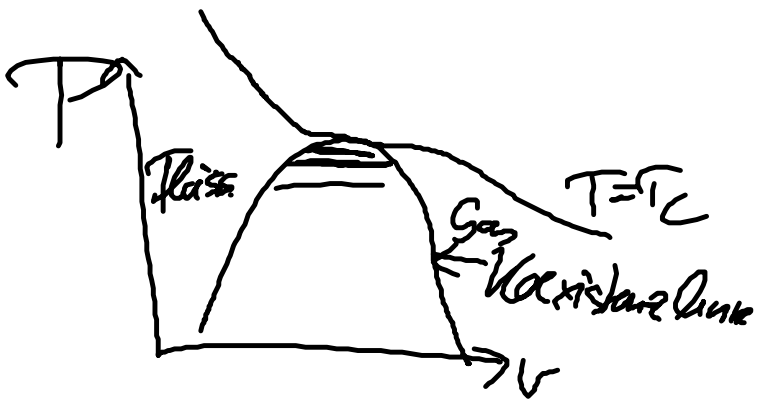
$T \approx T_c$

Wie verschwindet die:

Differenz $v_g - v_k$ für $T \rightarrow T_c$??

$$\rightarrow \boxed{\frac{v_g - v_k}{v_c} = A \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^\beta} \quad \text{mit } \beta = \frac{1}{2}$$

Man sieht daraus: Der Unterschied zw. der Volumen
der Koexistierende Phasen (Gas, Flüss) verschwindet
mit einem Potenzgesetz!



man nennt

β : Kritischer Exponent für den
"Ordnungsparameter" $V_g - V_l$

Hier (vdW-Theorie):

$$\beta = \frac{1}{2} \quad (\text{"Meanfield"-Exponent})$$