

7.11.

Vorlesung am. 9.11. (Do) entfällt leider.

Übungsgruppe E. Katic : PN 184

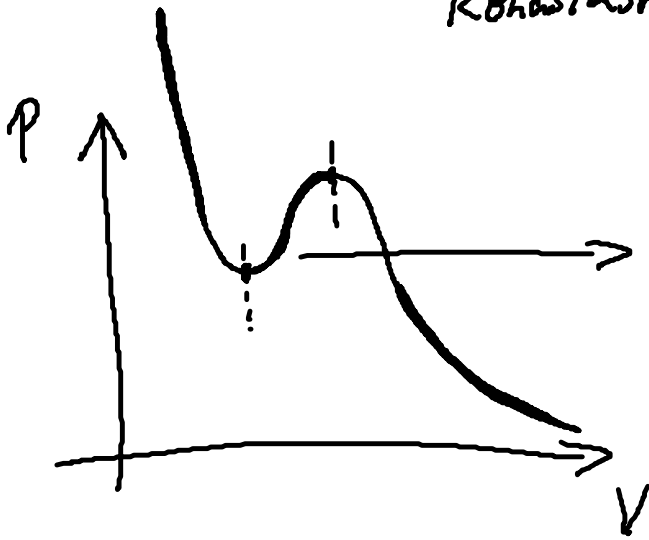
Das van-der-Waals-Gas

- Theorie „realer Gase“
- Universelle Theorie
- Frühe Erklärung eines kritischen Systems

Zustandsgleichung:

$$\left(p + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - Nb) = N k_B T$$

Kohäsionsterm
endl. Molekülgröße



Kompressibilität:

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T < 0$$

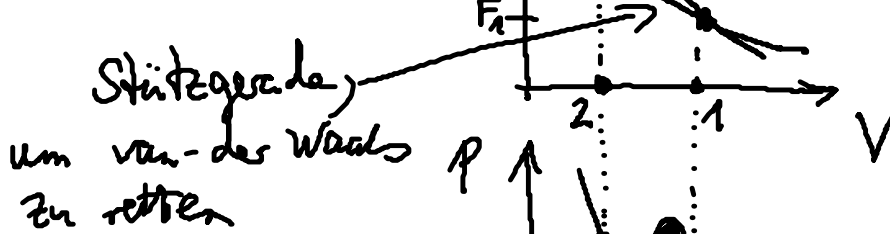
$\frac{1}{\frac{\partial p}{\partial V} \Big|_T}$

denn $\frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial V^2} > 0$.

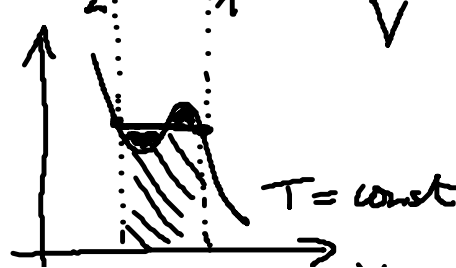
↙ Stabilitätsbedingung der TD

Instabilität in diesem Bereich! Theorie kann weiterhin dort nicht sinnvoll Thermodynamik beschreiben

Die TD Potentiale F hier wäre F konvex ↙ TD



um van-der-Waals zu retten



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

$$dF = -SdT - p dV$$

$dT = 0$:

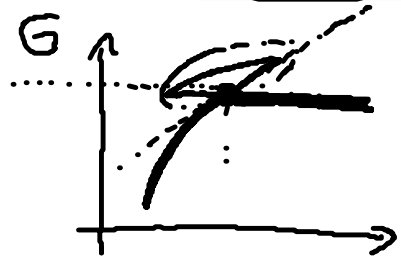
\Rightarrow an dieser Stelle wird der Druck $p = \text{const}$ $dF = -p dV$
 \rightarrow damit sinnvolle T_1 und sinnvolle Beschreibung eines 1. Ordnung PÜ (Phasenübergang)

Damit $F_2 - F_1 = \int_1^2 dF = - \int_1^2 p dV$
 $= p(V_1 - V_2)$

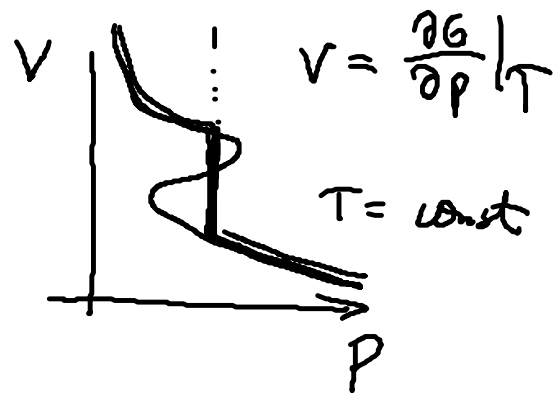
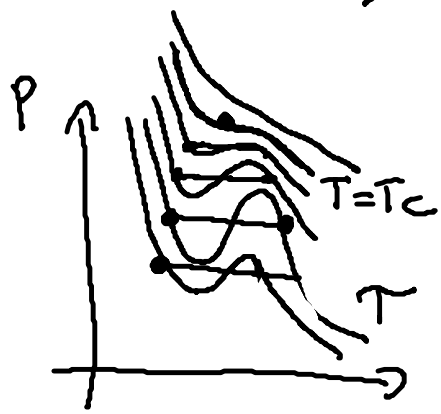
\Rightarrow Flächen \blacksquare \blacksquare sind gleich.

Beschreibung mit Gibbs-Potential $G(T, p)$

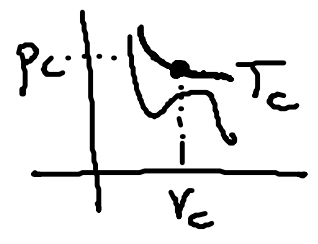
ersetze durch unteren Teil der Kurve $G(p)$



Mehrwertigkeit liegt an Mehrdeutigkeit von $V(p)$



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



• Oberhalb von T_c verschwindet der instabile Bereich \Rightarrow keine Maxwell Konstruktion mehr nötig \rightarrow keine PÜ 1. Ordnung, mehr dieses Phänomen heißt PÜ 2. Ordnung.

- Bei T_c ist $\frac{\partial p}{\partial v} = 0 \Rightarrow K_{T=T_c} = \infty$
(isothermale Kompressibilität)

- p_c, v_c, T_c am kritischen Punkt durch Parameter der Zustandsgleichung ausdrücken.

$$\Rightarrow \parallel p_c = \frac{a}{27b^2}, v_c = 3bN, k_B T_c = \frac{8a}{27b} \parallel$$

Damit die Zustandsgleichung skizzieren

$$p/p_c \equiv \tilde{p}, v/v_c \equiv \tilde{v}, T/T_c \equiv \tilde{T}$$

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

gesetz der korrespondierenden Zustände:

Fluide mit denselben Werten von $\tilde{p}, \tilde{v}, \tilde{T}$ sind in korrespondierenden Zuständen

$$\text{Parameter } Z = \frac{p_c v_c}{N k_B T_c} = \frac{3}{8} < 1$$

Vergleich zeigt: $Z_{\text{exp}} < 3/8$.

Fazit: Kritische Exponenten $p_c \mid \textcircled{Q} T_c$

$$\varepsilon = \frac{T - T_c}{T_c}$$

$$\frac{1}{v_c} \rightarrow$$

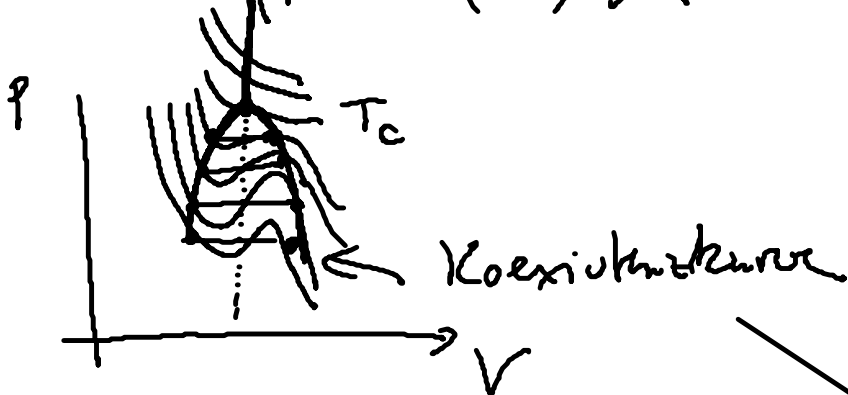
Neue Variablen

$$p' = \tilde{p} - 1 = \frac{p}{p_c} - 1$$

$$v = \tilde{v} - 1$$

$$\varepsilon = \tilde{T} - 1$$

$$\Rightarrow \left(p' + 1 + \frac{3}{(v+1)^2} \right) (3v+2) = 8(\varepsilon+1)$$



Def: Ein Ordnungsparameter ist eine Funktion von (T) Variablen $f(T, \dots)$ mit $f(T \geq T_c, \dots) = 0$.

vd Waals Gas: $p_{fl} - p_g$ als Ordnungsparameter $\varepsilon = \frac{T - T_c}{T_c}$

Definition (Exponenten β): $p_{fl} - p_g = (-\varepsilon)^\beta, \quad \varepsilon \rightarrow 0$

Ergebnis: $\beta_{\text{van-der-Waals}} = \frac{1}{2}$

C

Experimentelle: $\beta_{\text{exp.}} = 0.3 \cdot \Omega$
 \Rightarrow van-der-Waals nur bedingt richtig.

γ, γ' : Kompressibilität
 $K_T \propto \begin{cases} (-\varepsilon)^{-\gamma'} & T < T_c \\ \varepsilon^{-\gamma} & T > T_c \end{cases}$

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

$$\left. \frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{v}} \right|_{\tilde{T}} \Big|_{\tilde{v}=1} = -\frac{24\tilde{T}}{4} + 6 \Rightarrow K_T \equiv -\frac{1}{\tilde{v}} \frac{\partial \tilde{v}}{\partial \tilde{p}} \Big|_T \propto \varepsilon^{-1}$$

$$\Rightarrow \boxed{\gamma = 1}$$

Exponent δ : $p = D |p - p_c|^\delta \text{sgn}(p - p_c) \Big|_{T=T_c}$

vd. Waals: $\varepsilon = 0$: $p' = -\frac{3}{2} \varepsilon^3 + O(\varepsilon^4)$

$$\Rightarrow \boxed{\delta = 3}$$

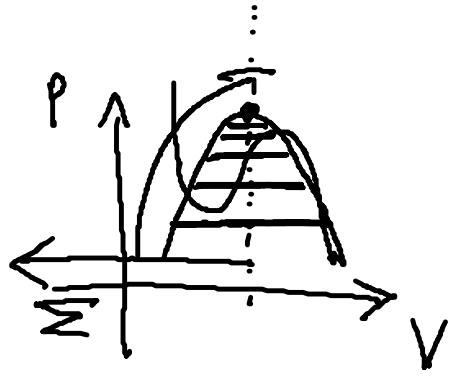
Exponent d : Spezifische Wärme

$$C_V \propto \begin{cases} (-\varepsilon)^{-d'} (1+\dots) & T < T_c \\ \varepsilon^{-d} & T > T_c \end{cases} \quad \text{AT}$$

van-der-Waals:

$$d = d' = 0$$

α	β	γ	δ
0	$\frac{1}{2}$	1	3



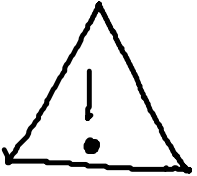
0.3..

Magnetische Systeme

$$dW = H dM$$

$\left. \begin{matrix} H \\ M \end{matrix} \right\}$

Magnetfeld
Magnetisierung



STANLEY
CALLEN

$$V \Rightarrow -M \quad \text{extension}$$

$$P \Rightarrow H$$

$$dU = \delta Q + H dM$$

E Enthalpie

Response-Größen:

$$C_H \equiv \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_H$$

$$C_H \equiv \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_H$$

$$\chi_T \equiv \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_T$$

$$\chi_S \equiv \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_S$$

$$d_H \equiv \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_H$$

Suszeptibilität

$$x_T (C_H - C_M) = T d_H^2.$$