

7.11.

Vorlesung am 9.11. (Do) entfällt leider.

Übungsgruppe E. Kadic : PN 184

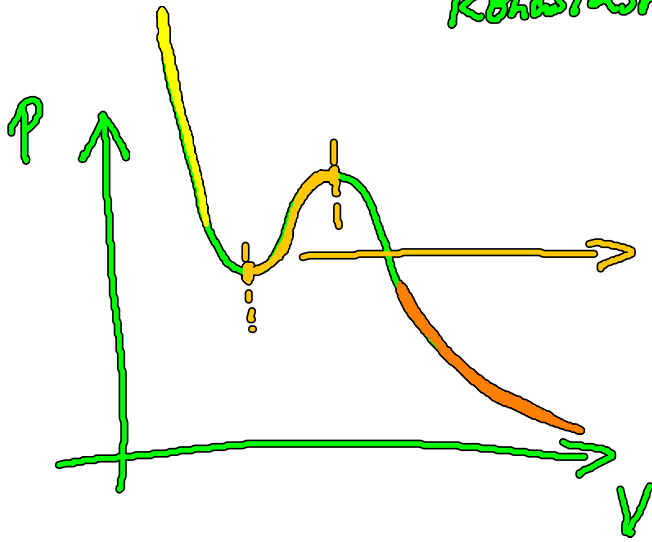
Das van-der-Waals-Gas

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

Zustandsgleichung:

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

Kohäsions-term
endl. Molekülgröße



Kompressibilität:

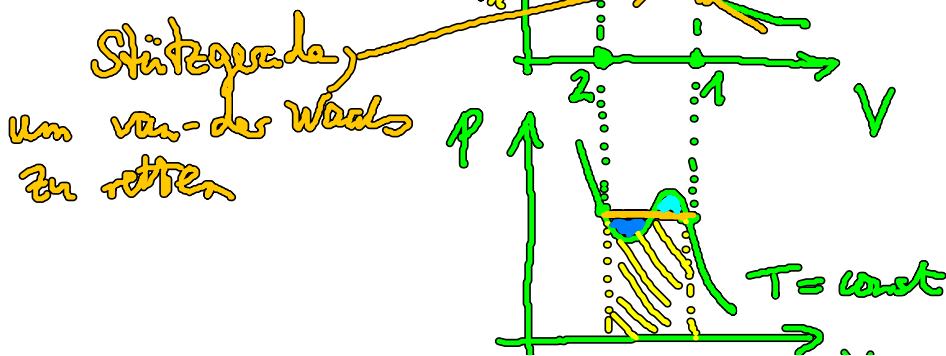
$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T < 0$$

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

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

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

Die TD Potentiale F \leftarrow hier wäre F konkav $\nabla^2 F < 0$



Um van-der-Waals zu retten

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

$$dF = -SdT - pdV$$

$dT = 0$

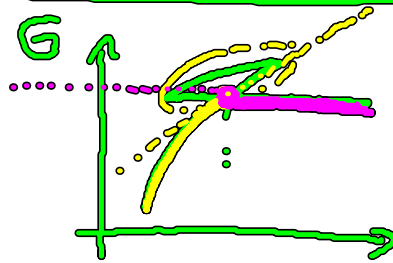
\Rightarrow an dieser Stelle Stelle wird der Druck $p = \text{const}$ $dF = -p dV$
 \rightarrow damit sinnvolle T und sinnvolle Beschreibung eines 1. Ordnung PÜ (Phasenübergang)

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

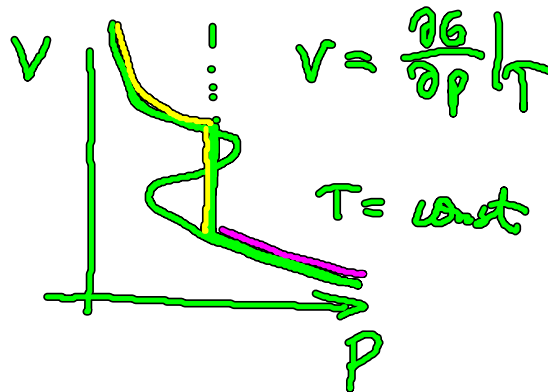
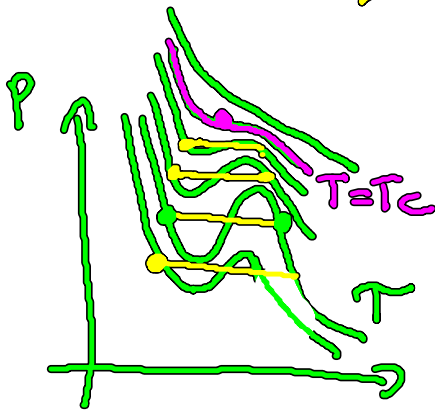
\Rightarrow Flächen   sind gleich.

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

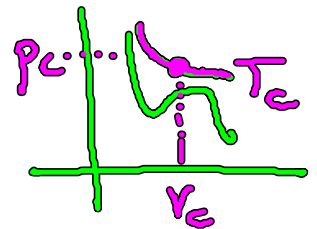
ersetze durch unteren Teil der Kurve $G(p)$



Nichtdeutigkeit liegt an Nichtdeutigkeit 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 $\frac{\partial p}{\partial v} = 0 \Rightarrow K_{T=T_c} = \infty$
(isotherme Kompressibilität)

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

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

Damit die Zustandsgleichung skizzieren

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

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

gesetz der korrespondierenden Zustände:

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

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

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

Fazit: Kritische Exponenten p_c | T_c

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

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

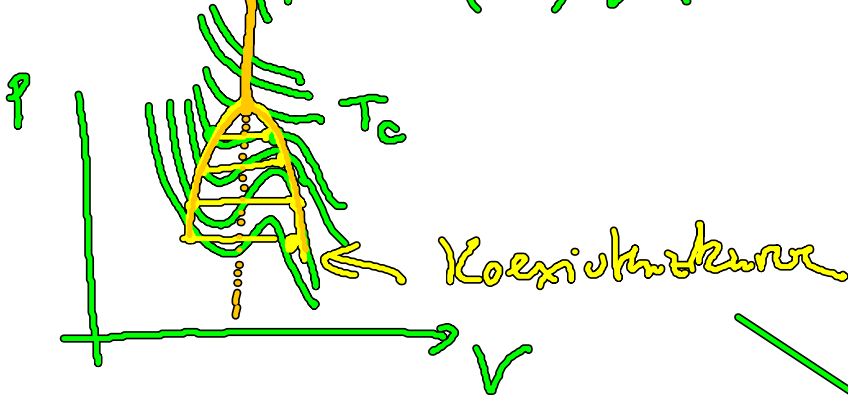
Neue Variablen

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

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

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

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



Def:

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

vd Waals gas: $p_H - p_g$ als Ordnungsparameter

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

Definition (Exponenten β): $p_H - p_g = (-\varepsilon)^\beta, \quad \varepsilon \rightarrow 0$

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

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

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

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

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

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

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

Exponent d : Spezifische Wärme

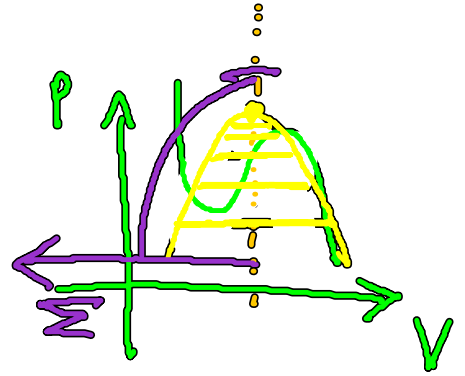
$$C_V \propto \begin{cases} (-\varepsilon)^{-d'} (1+\dots) & T < T_c \\ \varepsilon^{-d} & T > T_c \end{cases}$$

AT

van-der-Waals:

$$d = d' = 0$$

$$\frac{\alpha \quad \beta \quad \gamma \quad \delta}{0 \quad \frac{1}{2} \quad 1 \quad 3}$$



03.

Magnetische Systeme

$$dW = H dM \quad \left. \begin{array}{l} H \\ M \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Magnetfeld} \\ \text{Magnetisierung} \end{array}$$



STANLEY
CALLEN

$$\begin{array}{l} V \Rightarrow -M \\ P \Rightarrow H \end{array} \quad \text{extensiv}$$

$$\boxed{dU = \delta Q + H dM}$$

E Enthalpie

Response-Fößen: $C_H = \frac{\partial u}{\partial T} \Big|_H$

$$C_H = \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_H$$

$$\chi_T = \frac{\partial M}{\partial H} \Big|_T$$

$$\chi_S = \frac{\partial M}{\partial H} \Big|_S$$

$$d_H = \frac{\partial M}{\partial T} \Big|_H$$

Suszeptibilität

$$\chi_T (C_H - C_H) = T \alpha_H^2.$$