

V.4 Kontinuierliche Phasenübergänge

In Abschn. V.2 wurde erwähnt, dass sich am Endpunkt der Flüssigkeit-Gas Koexistenzkurve der kritische Punkt befindet, der am Beispiel des van der Waals-Fluids schon im § IV.2.2 b identifiziert wurde.

An diesem Punkt ist der Phasenübergang zwischen den flüssigen und gasförmigen Zuständen nicht mehr erster Ordnung, weil der Volumensprung dort verschwindet, woraus gemäß der Clausius–Clapeyron-Gleichung (V.7) folgt, dass der Entropiesprung und damit die latente Wärme ebenfalls null sind. Der Phasenübergang wird also kontinuierlich.

Experimentell findet man, dass verschiedene thermodynamische Größen in der Nähe des kritischen Punkts Potenzgesetzen genügen, die vom Pfad im (T, \mathcal{P}, v) -Raum abhängen:

- für $v = v_c, T > T_c$: $C_{\mathcal{P},\text{mol}} \propto (T - T_c)^{-\alpha}, \quad \kappa_T \propto (T - T_c)^{-\gamma}$ (V.9a)

- für $v = v_{\text{Fl.}}$ oder $v_{\text{Gas}}, T < T_c$: $C_{\mathcal{P},\text{mol}} \propto (T_c - T)^{-\alpha}, \quad \kappa_T \propto (T_c - T)^{-\gamma}$ (V.9b)

- für $T \leq T_c$: $v_{\text{Gas}} - v_{\text{Fl.}} \propto (T_c - T)^\beta$ (V.9c)

- für $T = T_c$: $(\mathcal{P} - \mathcal{P}_c) \propto |v - v_c|^\delta$ (V.9d)

Die Exponenten $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ dieser Potenzgesetze, die dank der Wahl der Vorzeichen in Gl. (V.9) alle positiv sind, werden *kritische Exponenten* genannt.

Bemerkung: Die hier definierten kritischen Exponenten α, β, γ sollen nicht mit den thermodynamischen Koeffizienten α und β [Gl. (III.29a) und (III.29b)] oder mit dem adiabatischen Index γ [Gl. (II.15)] verwechselt werden.

Laut Gl. (V.9a)–(V.9b) beschreiben die Exponenten α und γ das Verhalten von thermodynamischen Koeffizienten entweder entlang der Isochore $v = v_c$ für $T > T_c$ oder entlang der Binodale $v = v_{\text{Fl}}$ (links von v_c) oder $v = v_{\text{Gas}}$ (rechts von v_c) für $T < T_c$,⁽¹⁶⁾. Als T nach T_c geht, divergieren $C_{\mathcal{F},\text{mol}}$ und κ_T , wie aus § V.2.2c zu erwarten war.

Das Potenzgesetz (V.9c) gibt das Verhalten von $v_{\text{Gas}} - v_{\text{Fl}}$ in der Nähe des kritischen Punkts. Dabei handelt es sich um eine Größe, die nur dann definiert ist, wenn Gas und Flüssigkeit vorhanden sind. Konventionell wird $v_{\text{Gas}} - v_{\text{Fl}}$ als Null im überkritischen Fluid angenommen. Eine derartige Größe, deren Verschwinden bzw. spontanes Auftreten den Phasenübergang kündigt, wird *Ordnungsparameter* genannt.

Im Fall des Flüssigkeit-Gas-Übergang ist die Bedeutung des Ordnungsparameters in der hochtemperatur-Phase nur konventionell. In anderen Systemen ist der Ordnungsparameter sinnvoll in den beiden Phasen definiert, wie z.B. die Magnetisierung in magnetischen Substanzen auf den beiden Seiten des entsprechenden Ferromagnet-Paramagnet-Übergangs. In der Phase, wo der Phasenparameter normalerweise verschwindet, kann die Anwendung einer äußeren Quelle zur Entstehung eines nicht-verschwindenden Ordnungsparameters führen. Die kritischen Exponenten α, β, γ werden in Abwesenheit einer solchen Quelle definiert. Dagegen beschreibt δ das Verhalten des Ordnungsparameters in Abhängigkeit dessen Quelle längs der kritischen Isotherme.

Experimentelle Messungen sowie die theoretische Behandlung unterschiedlicher Modelle führen zur *Universalitätshypothese*, dass die kritischen Exponenten fast universell sind, d.h. hängen nur von der räumlichen Dimension des Systems, dessen Spindimensionalität, und der Reichweite der Wechselwirkungen im System ab [16].

Literatur zum Kapitel V

- Callen, *Thermodynamics and an introduction to Thermostatistics* [12], Kap. 13.
- Fließbach, *Statistische Physik* [3] Teil VI.
- Greiner, Neise & Stöcker *Thermodynamik und statistische Mechanik* [4], Kap. 3.
- Huang, *Statistical Mechanics* [5], Kap. 2.1.
- Nolting, *Thermodynamik* [8] Kap. 4.
- Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics* [10], Kap. 8.5–8.6.

⁽¹⁶⁾Zur Beschreibung des Verhaltens entlang der Binodale für $T < T_c$ werden manchmal Koeffizienten α', γ' eingeführt, die experimentell mit den für $T > T_c$ definierten α, γ übereinstimmen.