

Molekularthermodynamische Interpretation der Phasentrennung und der kritischen Phänomene

Friedrich Becker

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt (Main)

(Z. Naturforsch. **32a**, 1287–1294 [1977]; eingegangen am 11. Oktober 1977)

A Molecular Thermodynamic Approach to Phase Separation and Critical Phenomena

As we have shown in a recent paper⁵, the principle of competition between “statistical” and “chemical” mixing represents a molecular thermodynamic approach to all known types of phase separation. This principle is effective if the contributions of two independent spontaneous processes enter into the thermodynamic potential by which the resulting equilibrium state of the system is determined. This is equivalent with the statement that two different forms of entropy exist which are not interchangeable, and for which the law of increasing entropy independently must be valid. As “cooperativity” is introduced by this principle, critical phenomena may be described by simple equilibrium models in which only nearest-neighbour interactions are considered.

Starting from the molar Gibbs free energy G^M of the most simple binary equilibrium model $z=1$ with nearest-neighbour pairs, nonclassical critical-point exponents $\alpha=0.33$ of the molar heat capacity, $\beta=0.33$ of the coexistence curve, $\gamma=1.33$ of the isothermal compressibility, and $\delta=4.33$ of the critical isotherm, are derived, which are consistent with the well-known exponent inequalities. These non-classical critical-point exponents are independent of the chemical nature of the particles because they are obtained by applying thermodynamic arguments on the coupling constant τ , by which the contribution of “statistical mixing” to G^M is weighted.

1. Einleitung

Phasentrennung und kritische Phänomene gehören zu den sog. „kooperativen Erscheinungen“, für deren Zustandekommen die Wechselwirkung einer Vielzahl von Teilchen untereinander erforderlich ist. Nähert man sich, von der homogenen Seite kommend, dem kritischen Punkt, so erfolgt innerhalb eines sehr engen Temperaturintervalls der spontane Übergang von Wechselwirkungen zwischen wenigen, benachbarten Teilchen zu Vielteilchen-Clustern.

Den einfachsten Weg zu einer modellmäßigen Behandlung dieser Erscheinungen stellen die sog. „mean-field“-Theorien dar, bei denen man annimmt, daß jedes Teilchen unter dem Einfluß eines von allen übrigen Teilchen verursachten mittleren Kraftfeldes steht, das ortsunabhängig ist und somit kooperative Wechselwirkungen praktisch der Gesamtheit aller Teilchen untereinander impliziert. Hierzu gehört die van der Waalsche Theorie der Kondensation der Gase und die Weißsche Theorie des Ferromagnetismus (vgl. ¹). Die Bedeutung dieser „mean-field“-Theorien besteht darin, daß sie das Phänomen der Kondensation bzw. der spontanen Magnetisierung grundsätzlich zu deuten vermögen; allerdings liefern sie für die „kritischen Exponenten“ die sog. „klas-

sischen“ Werte, die mit genauen experimentellen Daten im Widerspruch stehen (so z. B. $\beta=1/2$ statt $\beta=1/3$ für den kritischen Exponenten der Koexistenzkurve Flüssigkeit–Dampf). Eine Möglichkeit, nicht-klassische kritische Exponenten durch verbesserte „mean-field“-Theorien zu deuten, besteht nicht.

Den exakten Zugang zum Verständnis der kritischen Phänomene bieten Gittermodelle, die mittels statistisch-thermodynamischer Methoden behandelt werden. Ausgangspunkt war das eindimensionale Ising-Modell des Ferromagnetismus², mit dem sich zeigen ließ, daß die spontane Magnetisierung in diesem Fall erst bei $T \rightarrow 0$ eintritt. Die mathematische Behandlung zweidimensionaler Gittermodelle ist bereits wesentlich komplizierter. Wichtigstes Resultat der 1944 von Onsager³ gefundenen exakten Lösung des zweidimensionalen Ising-Modells für den Fall $H=0$ ist, daß hiermit bereits grundsätzlich die spontane Magnetisierung und der Curie-Punkt beschrieben werden können, wenn auch z. B. der kritische Exponent der Magnetisierungskurve für $T < T_c$ mit $\beta=1/8$ gegenüber dem experimentellen Wert von $\beta \approx 1/3$ zu niedrig ausfällt. Ferner liefert das zweidimensionale Ising-Modell in Übereinstimmung mit dem Experiment eine Singularität von C_v am kritischen Punkt, während die „mean-field“-Theorien lediglich eine Diskontinuität voraussagen.

Die Erweiterung auf dreidimensionale Gitter bereitet extreme mathematische Schwierigkeiten, so daß

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. Becker, Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt (Main) Robert-Mayer-Str. 11, D-6000 Frankfurt (Main).



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

lediglich Näherungslösungen für begrenzte Temperaturbereiche angebbare sind. Diese lassen allerdings keinen Zweifel an der grundsätzlichen Richtigkeit der Modelle und führen auch zu kritischen Exponenten, die mit dem Experiment im Einklang stehen. Insbesondere lassen die vorliegenden Resultate (vgl. ⁴) vermuten, daß die kritischen Exponenten stoffunabhängige Größen sind, d. h. daß es für die Umgebung des kritischen Punktes ein verallgemeinertes "Theorem der übereinstimmenden Zustände" gibt. Allerdings schränken die mathematischen Schwierigkeiten die Anwendbarkeit der Gittermodelle auf allereinfachste Fälle ein, so daß praktisch keine Aussicht besteht, auf diese Weise zu Resultaten an komplizierteren Systemen, etwa an flüssigen Mischungen organischer Verbindungen, zu gelangen.

Wie wir in einer kürzlich erschienenen Arbeit ⁵ gezeigt haben, gibt es einen alternativen Zugang zur Behandlung kooperativer Phänomene, der sich primär auf thermodynamische Argumente stützt und daher a priori den Vorteil der Unabhängigkeit von der stofflichen Natur der Teilchen und der Art ihrer Wechselwirkungen besitzt. Auch hierbei werden molekulare Modelle zur Berechnung der Teilchen-Wechselwirkungen benutzt, jedoch genügt es, sich auf den Nahbereich zu beschränken, weil der Kooperativität auf andere Weise Rechnung getragen wird. Bereits der einfachste Fall, in dem nur Paar-Wechselwirkungen berücksichtigt werden, erlaubt es, die Phänomene der Phasentrennung und der kritischen Erscheinungen wenigstens im Prinzip vollständig zu beschreiben. Da die Notwendigkeit entfällt, Fern-Wechselwirkungen explizit in das Modell einzubeziehen, ist die Möglichkeit gegeben, sehr viel detaillierter auf Wechselwirkungen im Nahbereich einzugehen. So kann man z. B. mehrere unterschiedliche Typen von Paar-Wechselwirkungen berücksichtigen und diese auf bestimmte Kontaktstellen der Moleküle beschränken, so daß die Anwendbarkeit auf kompliziertere Systeme, wie sie von praktischem Interesse sind, gewährleistet ist.

2. Kopplung und Konkurrenz zwischen den Triebkräften zweier unabhängiger spontaner Prozesse

Unsere Betrachtung geht davon aus, daß am Zustandekommen des für den Gleichgewichtszustand des Systems maßgeblichen thermodynamischen Potentials (F bzw. G) mindestens zwei von den Ursachen her völlig unabhängige spontane Prozesse be-

teiligt sind. Dies ist äquivalent mit der Forderung, daß es (mindestens) zwei unabhängige Formen der Entropie geben muß, zwischen denen keine Austauschbarkeit besteht, so daß für sie das Prinzip von der Vermehrung der Entropie jeweils gesondert gelten muß. Hierin liegt eine Verschärfung des 2. Hauptsatzes, ähnlich wie sie von Ruch ⁶ in seinem „Prinzip vom zunehmenden Mischungscharakter“ gefordert wird. Die beiden hier zur Diskussion stehenden unabhängigen Entropieformen sind:

a) Konfigurative Entropie

Sie ist ein Maß für die konfigurative Ordnung der Teilchen und hängt lediglich von der Zahl der unterscheidbaren Teilchenarten bzw. Quantenzustände, die von diesen Teilchen besetzt werden können, ab sowie von den zugehörigen Teilchen- bzw. Besetzungszahlen. Dagegen ist die konfigurative Entropie weder von der stofflichen Natur der Teilchen, noch vom mittleren Teilchenabstand, der Temperatur oder der Dimensionalität der Phase abhängig. Sie behält deshalb bei Extrapolation auf $T \rightarrow 0$ oder auf $V \rightarrow \infty$ ihren Wert unverändert bei und wird auch nicht — da das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von Paar-Wechselwirkungen keine Rolle spielt — von dem (gedanklichen) Übergang einer realen Phase in eine ideale Phase beeinflusst. Typisches Beispiel ist die molare Mischungsentropie von i verschiedenen Teilchenarten mit den Molenbrüchen x_i :

$$S^M = R \sum_i x_i \ln x_i.$$

S^M enthält keine explizite Abhängigkeit von T . In der Zustandssumme der statistischen Thermodynamik tritt die konfigurative Entropie in Form temperaturunabhängiger kombinatorischer Faktoren auf.

Triebkraft eines spontan ablaufenden konfigurativen Prozesses ist die damit verbundene Abnahme der konfigurativen Ordnung, die im Gleichgewichtszustand ein Minimum aufweist.

b) Auf Teilchen-Wechselwirkungen beruhende Entropie

Dieser Entropieanteil rührt von den durch intermolekulare Potentiale verursachten Teilchen-Wechselwirkungen her und ist deshalb abstands- und temperaturabhängig. In der Zustandssumme erscheint er in Form von Boltzmann-Faktoren $\exp \{ -E/RT \}$, die bei Extrapolation auf $T \rightarrow 0$ verschwinden. Ferner hängt dieser Entropieanteil von der stofflichen Natur der Teilchen, ihrer geometrischen Anordnung,

der Dichte und dem Aggregatzustand der Phase und natürlich auch von deren Dimensionalität ab.

Triebkraft eines unter dem Einfluß der Teilchen-Wechselwirkungen ablaufenden spontanen Prozesses ist die damit verbundene Abnahme der aus der Summe aller Teilchen-Wechselwirkungen resultierenden freien Energie bzw. freien Enthalpie. Diese erreicht ihr Minimum im „chemischen“ Gleichgewichtszustand der Phase, der sich gegebenenfalls durch einen sehr hohen Ordnungsgrad der Teilchen auszeichnen kann.

Die Beschreibung läßt deutlich erkennen, daß beide Entropieformen völlig unabhängige Ursachen haben, und daß zwischen ihnen keine Kompensationsmöglichkeit besteht. Folglich muß bei spontan ablaufenden Prozessen jede der beiden Entropieformen für sich eine monoton zunehmende Funktion sein. Da der Entropiesatz nur für Systeme mit sehr großen Teilchenzahlen gilt, setzt seine Anwendung eine der wesentlichen Bedingungen für das Auftreten kooperativer Phänomene a priori als gegeben voraus.

c) Kopplung und Konkurrenz

Die für das makroskopische Verhalten eines Systems verantwortlichen intermolekularen Wechselwirkungen lassen sich auf die Bildung bestimmter Teilchencluster (mindestens Teilchenpaare) zurückführen. Sind die äußeren Bedingungen derart, daß diese Teilchencluster nicht nur unter dem Einfluß der intermolekularen Wechselwirkungen entstehen, sondern daß ihre statistische Bildungswahrscheinlichkeit (d. h. unter dem Einfluß eines konfigurativen Prozesses) damit vergleichbar ist, so können beide Bildungsprozesse für dieselben Teilchencluster miteinander konkurrieren, sofern sich die zugehörigen Einzel-Gleichgewichtszustände genügend voneinander unterscheiden. Eine kritische Phase tritt auf, wenn das den resultierenden Gleichgewichtszustand beschreibende thermodynamische Potential die hierfür gültigen thermodynamischen Bedingungen erfüllt. Bei Überschreitung dieser Bedingungen ist der resultierende Gleichgewichtszustand nicht mehr homogen, sondern heterogen. Da analoge thermodynamische Bedingungen für alle Typen von kritischen Phasen gelten, und zwar für den zweidimensionalen wie für den dreidimensionalen Fall, ist das Konkurrenzprinzip auf alle diese Fälle anwendbar.

Seine mathematische Formulierung besteht darin, daß man die Beiträge der beiden unabhängigen spontanen Prozesse additiv in die Größe F bzw. G

einbezieht, welche den resultierenden Gleichgewichtszustand beschreibt. Quantitatives Maß für die Stärke der Kopplung zwischen beiden Prozessen ist der Gewichtsfaktor τ (vgl. ⁵), mit dem der Beitrag des konfigurativen Prozesses in F bzw. G eingeht. τ ist, wie weiter unten näher erörtert wird, abhängig von der Dichte ϱ , und zwar strebt $\tau \rightarrow 0$ mit $\varrho \rightarrow 0$, d. h. mit verschwindender Dichte entfällt auch der Beitrag des konfigurativen Prozesses. Wie wir l. c. ⁷ gezeigt haben, läßt sich der Zahlenwert τ_c von τ am kritischen Entmischungspunkt aus der Forderung bestimmen, daß die resultierende Phase maximale Stabilität gegen Phasenzерfall erhalten soll, d. h. daß sich die berechnete molare freie Zusatzenthalpie am kritischen Entmischungspunkt, G_c^E/RT_c , möglichst wenig von ihrem theoretischen Maximalwert ($= \ln 2$ bei einer binären Mischung) unterscheiden soll.

Kopplung und Konkurrenz von „statistischer“ und „chemischer“ Vermischung ermöglichen einen Zugang zum Verständnis des Phasenzерfalls und der kritischen Phänomene auf molekularthermodynamischer Grundlage. Hierzu bedarf es keiner expliziten Berücksichtigung von Fernwirkungen zwischen einer großen Zahl von Teilchen, weil die „Kooperativität“ durch das Konkurrenzprinzip eingeführt wird, wodurch das System gewissermaßen „weiß“, wie weit der resultierende Gleichgewichtszustand vom „statistischen“ bzw. „chemischen“ Gleichgewicht entfernt ist. Volle Allgemeingültigkeit ist gewährleistet, weil thermodynamische Argumente stoffunabhängig sind. Die in die Modelle eingehenden intermolekularen Wechselwirkungen können sowohl klassisch wie quantenmechanisch behandelt werden. Bei dem konfigurativen Prozeß kann es sich um einen wirklichen Vermischungsprozeß mit Platztausch der Teilchen handeln; statt dessen kann aber auch eine Ausbreitung der Besetzungszahlen von einem oder wenigen Quantenzuständen auf weitere Quantenzustände erfolgen, die wegen der Wechselwirkungen besetzbar werden, ohne daß hierbei Teilchen im Gitter ihre Plätze wechseln müssen.

3. Der Kopplungsfaktor τ und klassische bzw. nichtklassische kritische Exponenten

a) Konstantes $\tau = \tau_c$ und klassische kritische Exponenten

Verwendet man in den Gleichgewichtsmodellen konstantes $\tau = \tau_c$, so resultieren, wie weiter unten gezeigt wird, die klassischen kritischen Exponenten:

$$\alpha = 0; \quad \beta = 1/2; \quad \gamma = 1; \quad \delta = 3. \quad (1)$$

Insbesondere hat also die Koexistenzkurve die Form einer quadratischen Parabel. Zwar kann man deren Öffnung durch Vergrößerung von τ oder durch Vergrößerung des Energieparameters w/RT_c (vgl. 5) so beeinflussen, daß sie mit derjenigen der empirischen Koexistenzkurve übereinstimmt, jedoch ändern sich hierdurch der kritische Exponent β , und damit die genaue Kurvenform in der Nähe des kritischen Punktes, nicht. Die Bedeutung des Kopplungsfaktors τ für die Form der Koexistenzkurve geht andererseits aus der Tatsache hervor, daß deren Öffnung mit $\tau \rightarrow 0$ ebenfalls gegen Null strebt, d. h. für $\tau = 0$ gibt es keine Phasentrennung mehr.

b) Dichteabhängigkeit von τ und nichtklassische kritische Exponenten

Angesichts der Tatsache, daß sich das Phänomen der Phasentrennung grundsätzlich als Folge einer aus dem klassischen 2. Hauptsatz nicht herleitbaren Kopplung und Konkurrenz zweier unabhängiger spontaner Prozesse ergibt, und daß die nichtklassischen kritischen Exponenten sehr wahrscheinlich stoffunabhängige Größen sind, ist zu erwarten, daß sich die nichtklassischen aus den klassischen kritischen Exponenten mittels thermodynamischer Argumente herleiten lassen. Ein solches Argument ist die Dichteabhängigkeit von τ , wofür in der Umgebung des kritischen Punktes der Ansatz

$$(\tau - \tau_c)/\tau_c = A[(\varrho - \varrho_c)/\varrho_c]^{2a} \quad (2)$$

gemacht wird. Größen mit dem Index c gelten für den kritischen Punkt (k. P.); der Faktor A (< 1) gibt an, in welchem Ausmaß sich Dichteänderungen auf Änderungen von τ übertragen. Wichtiger ist der Exponent a in Gl. (2), dessen Zahlenwert man durch folgende Überlegung erhalten kann. Wendet man Gl. (2) auf das Gleichgewichtsmodell der Vermischung einer Komponente A (Molenbruch N) mit Leerstellen L (Molenbruch $1 - N$) an, bei dem das Austauschgleichgewicht für den einfachsten Fall $z = 1$

$$A - A + L - L = 2A - L \quad (3)$$

lautet (vgl. 5), so besteht Proportionalität zwischen Dichte ϱ und Molenbruch N . Da aus Symmetriegründen $N_c = 1/2$ ist, geht (2) über in

$$(\tau - \tau_c)/\tau_c = A[(N - N_c)/N_c]^{2a} = A(2\eta)^{2a} \quad (4)$$

oder $\tau = \tau_c[1 + A(2\eta)^{2a}]$ mit $\eta \equiv N - N_c$.

Berücksichtigt man, daß wegen $\varrho = M/V$ (M = Molmasse, V = Molvolumen der Komponente A)

$$(\varrho - \varrho_c)/\varrho_c = (V_c - V)/V$$

ist, so ergibt sich mit der Annahme, daß die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Kontaktpaares $A - A$ proportional dem Quadrat der molaren Oberfläche F und diese wiederum proportional $V^{2/3}$ ist:

$$(\tau - \tau_c)/\tau_c = A[(F_c - F)/F]^2 = A[(V_c - V)/V]^{4/3}. \quad (5)$$

Aus dem Vergleich von (5) mit (2) folgt

$$a = 2/3. \quad (6)$$

Entlang der kritischen Isothermen (krit. Exponent δ , $T = T_c$) ist die Dichteabhängigkeit von τ eine Folge der Druckabhängigkeit der Dichte. Bewegt man sich dagegen auf der Koexistenzkurve (krit. Exponenten α , β und γ), so ist $T - T_c$ die unabhängige Variable und die Dichteabhängigkeit von τ eine Folge der Temperaturabhängigkeit der Dichte. Zweckmäßigerweise führt man die Variable

$$(T_c - T)/T_c \equiv (-\varepsilon) \quad [(-\varepsilon) > 0, \text{ wenn } T < T_c] \quad (7)$$

ein. Dann gilt für die Temperaturabhängigkeit von ϱ längs der Koexistenzkurve

$$(\varrho - \varrho_c)/\varrho_c \sim (-\varepsilon)^{1/2} \quad \text{bzw.} \quad (N - N_c)/N_c = 2\eta \sim (-\varepsilon)^{1/2}, \quad (8)$$

wobei — da es sich nur um ein Korrekturglied handelt — der klassische Wert $\beta = 1/2$ verwendet wurde. Durch Einsetzen von (8) in (2) resultiert

$$(\tau - \tau_c)/\tau_c = A^*(-\varepsilon)^a \quad \text{bzw.} \quad \tau = \tau_c[1 + A^*(-\varepsilon)^a], \quad (9)$$

mit dem Zahlenfaktor A^* statt A .

4. Berechnung der kritischen Exponenten α , β , γ und δ für das Gleichgewichtsmodell

$$A - A + L - L = 2A - L, \text{ Fall } z = 1$$

a) Kritischer Exponent β der Koexistenzkurve Flüssigkeit–Dampf

Zu bestimmen ist die Funktion

$$(\varrho - \varrho_c)/\varrho_c = (N - N_c)/N_c = 2\eta = f(-\varepsilon), \quad (10)$$

wobei $\eta \equiv N - N_c$ ist. Im Fall $z = 1$ lautet die Bestimmungsgleichung der Koexistenzkurve (vgl. 5):

$$(1/RT)(\partial G^M/\partial N)_T = \ln[N/(1 - N)] + (2N - 1)[K/s] + \tau \ln K = 0$$

mit $s \equiv [K^2 + 4N(1 - N)(1 - K^2)]^{1/2}. \quad (11)$

Gesucht sind die symmetrisch zu $N_c = 1/2$ gelegenen Lösungen N' und $N'' = 1 - N'$ der impliziten Gl.

(11) zu jedem Wert $K < K_c$ der Gleichgewichtskonstanten K . Zunächst wird die Variable η gemäß

$$N' = 1/2 + \eta; \quad N'' = 1/2 - \eta; \quad 2N' - 1 = 2\eta \quad (12)$$

eingeführt. Für den logarithmischen Term in (11) gilt bei $\eta \ll 1$ die Näherung (bis zu Gliedern in η^3)

$$\ln[N/(1-N)] = \ln[(1+2\eta)/(1-2\eta)] \approx 4\eta(1+4\eta^2/3). \quad (13)$$

Setzt man (12) und (13) in (11) ein, dividiert durch 2η und ordnet nach Potenzen von η , so erhält man

$$2 + (K + \tau) \ln K + 2\eta^2[4/3 - K(K^2 - 1) \ln K] = 0. \quad (14)$$

Die Variable ε wird eingeführt, indem man K durch K_c und $w^* = w/R T_c$ ausdrückt, wobei w der Energieparameter für die $A-A$ -Wechselwirkungen ist (vgl. ⁵⁾):

$$(-\varepsilon) = \ln(K_c/K) / [w^* + \ln(K_c/K)]. \quad (15)$$

Aus (15) folgt für $(-\varepsilon) \ll 1$ [bis zu Gliedern in $(-\varepsilon)^1$]

$$\ln K \approx \ln K_c + w^* \varepsilon; \quad K \approx K_c(1 + w^* \varepsilon). \quad (16)$$

Beim Einsetzen von (16) in (14) werden Glieder der Größenordnung ε^2 und $\eta^2 \varepsilon$ vernachlässigt, d. h. in dem Term mit dem Faktor $2\eta^2$ kann K durch K_c ersetzt werden. Berücksichtigt man außerdem, daß die Bedingungsgleichung für K_c bei $\tau = \tau_c$ lautet (vgl. ⁵⁾)

$$2 + (K_c + \tau_c) \ln K_c = 0, \quad (17)$$

so erhält man schließlich

$$2\eta^2[4/3 - K_c(K_c^2 - 1) \ln K_c] = (-\varepsilon) w^* [(1 + \ln K_c) K_c + \tau]. \quad (18)$$

Gleichung (18) stellt die gesuchte Beziehung (10) in expliziter Form dar; es gilt also

$$2\eta \sim (-\varepsilon)^{1/2}, \quad \text{d. h.} \quad \beta = 1/2. \quad (19)$$

Der kritische Exponent der Koexistenzkurve hat also im Falle $\tau = \text{const}$ den klassischen Wert $\beta = 1/2$. Hieran ändert sich, wie aus Gl. (18) ersichtlich ist, nichts, wenn die Zahlenwerte von w^* oder von τ verändert werden. Ferner gilt das Resultat (19) für symmetrische Gleichgewichtsmodelle mit beliebigem z (= Zahl der nächsten Nachbarn in den Nächst-nachbar-Komplexen), weil das immer vorhandene Glied (13) den Faktor 4η enthält, und aus dem Restglied von (11) aus Symmetriegründen stets der Faktor $(2N - 1) = 2\eta$ herausgezogen werden kann.

Die Bedingungsgleichung (11) für die Koexistenzkurve läßt sich also immer durch 2η dividieren, so daß wegen des Gliedes (13) ein Ausdruck in η^2 als niedrigste Potenz von η stehenbleibt, während nach (16) die niedrigste Potenz von $(-\varepsilon)$ ein lineares Glied ist. Schließlich behält β seinen klassischen Wert $1/2$ auch dann bei, wenn man z. B. durch Einführung von zwei Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn unterscheidet und das relative Gewicht der Beiträge beider Nachbararten zu G^M bei Annäherung an den kritischen Punkt variiert.

Ein nichtklassischer Wert von β wird jedoch erhalten, wenn man die Abhängigkeit zwischen τ und ε nach Gl. (9) berücksichtigt. Durch Einsetzen von (9) in (14) bei Berücksichtigung von (16) und (17) und Vernachlässigung von Gliedern in $(-\varepsilon)^{1+a}$ ergibt sich

$$(-\varepsilon)^a A^* \tau_c \ln K_c + w^* \varepsilon [(1 + \ln K_c) K_c + \tau_c] + 2\eta^2[4/3 - K_c(K_c^2 - 1) \ln K_c] = 0. \quad (20)$$

Da nach (6) $a < 1$ ist, bestimmt jetzt das Glied mit $(-\varepsilon)^a$ das Verhalten bei $\varepsilon \rightarrow 0$, während weiterhin η^2 die niedrigste Potenz von η ist. Man erhält also statt (19) die Beziehung

$$2\eta \sim (-\varepsilon)^{a/2}, \quad \text{d. h.} \quad \beta = a/2 = 1/3. \quad (21)$$

b) Kritischer Exponent δ der kritischen Isothermen

Hier handelt es sich um den Verlauf der Funktion

$$(p - p_c) = f(\varrho - \varrho_c) \quad \text{bei} \quad T = T_c \quad (22)$$

in der Nähe des kritischen Punktes. Zunächst gilt es, das Analogon für $(p - p_c)$ im Gleichgewichtsmodell (3) zu finden. Aus den thermodynamischen Beziehungen

$$p = -(\partial F / \partial V)_T = (\varrho^2 / M) (\partial F / \partial \varrho)_T$$

und der Proportionalität zwischen ϱ und N unter Beachtung, daß $(\partial G^M / \partial N)_T$ bei $N = N_c$ eine Nullstelle hat, folgt

$$(p - p_c) \sim (N - N_c)^2 \cdot (\partial G^M / \partial N)_T, \quad (23)$$

wobei wegen der im Modell angenommenen Konstanz des Gesamtvolumens die Größe G^M an die Stelle von F tritt. Unter Benützung von (11) mit den Näherungen (12) und (13) erhält man analog (14) mit $K = K_c$:

$$p - p_c \sim 2\eta^3[2 + (K_c + \tau) \ln K_c + 2\eta^2(4/3 - K_c(K_c^2 - 1) \ln K_c)]. \quad (24)$$

Im Hinblick auf die anschließend zu betrachtende Dichteabhängigkeit von τ ist es zweckmäßig, eine differentielle Abweichung $\tau \neq \tau_c$ anzunehmen, so daß die Größe $[2 + (K_c + \tau) \ln K_c]$ nicht exakt verschwindet, sondern einen kleinen, aber konstanten Wert hat. Somit ist die niedrigste Potenz von η , die das Verhalten von Gl. (24) bei $\eta \rightarrow 0$ bestimmt, η^3 . Für den Fall $\tau = \text{const}$ resultiert dann

$$(p - p_c) \sim \eta^3, \text{ d. h. } \delta = 3. \quad (25)$$

Der kritische Exponent δ hat also den klassischen Wert 3.

Ein nichtklassischer Wert von δ ergibt sich, wenn man die Dichteabhängigkeit von τ nach Gl. (4) in Gl. (24) einführt:

$$p - p_c \sim 2\eta^3 [2 + (K_c + \tau_c) \ln K_c + (2\eta)^{2a} A \tau_c \ln K_c + 2\eta^2 (4/3 - K_c (K_c^2 - 1) \ln K_c)]. \quad (26)$$

Wegen (17) verschwinden jetzt die beiden ersten Summanden in der eckigen Klammer von (26) exakt, so daß als niedrigste Potenz von η das Glied mit η^{3+2a} bleibt:

$$(p - p_c) \sim \eta^{3+2a}, \text{ d. h. } \delta = 3 + 2a = 4,33. \quad (27)$$

c) Kritischer Exponent γ der isothermen Kompressibilität κ_T

Die thermodynamische Definition lautet

$$\kappa_T = - (1/V) (\partial V / \partial p)_T \text{ bzw. } 1/\kappa_T = - V (\partial p / \partial V)_T = \varrho (\partial p / \partial \varrho)_T. \quad (28)$$

Benützt man die Tatsache, daß $\varrho \sim N$ und $(\partial p / \partial \varrho)_T \sim [\partial (p - p_c) / \partial N]_T$, sowie die Äquivalenz (23) zwischen $(p - p_c)$ und $(N - N_c)$, so erhält man durch Einsetzen in (28)

$$1/\kappa_T \sim N(N - N_c) [2(\partial G^M / \partial N)_T + (N - N_c) (\partial^2 G^M / \partial N^2)_T]. \quad (29)$$

Es interessiert das Verhalten von $1/\kappa_T$ längs der Koexistenzkurve, so daß Gl. (11) erfüllt sein muß. Also bleibt

$$1/\kappa_T \sim N(N - N_c)^2 (\partial^2 G^M / \partial N^2)_T. \quad (30)$$

Durch Einsetzen des für das Modell (3) gültigen Ausdrucks in (30) ergibt sich

$$1/\kappa_T \sim R T N(N - N_c)^2 [(N(1 - N))^{-1} + 2(K s^{-3} + \tau) \ln K]. \quad (31)$$

Unter Benützung von (12) und (16) sowie der Näherungen

$$(1 - N)^{-1} \approx 2(1 + 2\eta + 4\eta^2) \quad \text{und} \\ K s^{-3} \approx K[1 - 6\eta^2(K^2 - 1)]$$

geht (31) über in

$$1/\kappa_T \sim R T_c (1 + \varepsilon) \eta^2 \{ [2 + (K_c + \tau) \ln K_c] (1 + 2\eta) + w^* \varepsilon [(1 + \ln K_c) K_c + \tau] + 2\eta^2 [4 - 3K_c (K_c^2 - 1) \ln K_c] \}. \quad (32)$$

Auch hier nehmen wir im Hinblick auf die zu betrachtende Dichteabhängigkeit von τ an, daß $\tau \neq \tau_c$ ist, so daß der erste Term in der geschweiften Klammer in (32) einen kleinen, aber von Null verschiedenen Wert besitzt. Dann bestimmt der Faktor η^2 vor der Klammer als niedrigste Potenz das Verhalten bei $\eta \rightarrow 0$. Wegen $\eta \sim (-\varepsilon)^{1/2}$ [Gl. (19)] gilt also

$$1/\kappa_T \sim (-\varepsilon)^1, \text{ d. h. } \gamma = 1. \quad (33)$$

Um einen nichtklassischen Wert von γ zu erhalten, bedarf es der Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von τ nach Gleichung (9). Durch Einsetzen von (9) in (32) erhält man

$$1/\kappa_T \sim R T_c (1 + \varepsilon) \eta^2 \{ [2 + (K_c + \tau_c) \ln K_c] (1 + 2\eta) + w^* \varepsilon [(1 + \ln K_c) K_c + \tau_c] + (-\varepsilon)^a A^* (1 + 2\eta) \cdot \tau_c \ln K_c + 2\eta^2 [4 - 3K_c (K_c^2 - 1) \ln K_c] \}, \quad (34)$$

wobei Glieder höherer Ordnung in $(-\varepsilon)$ vernachlässigt wurden. Jetzt verschwindet wegen (17) der erste Term in der geschweiften Klammer in (34), so daß bei Berücksichtigung von $\eta \sim (-\varepsilon)^{a/2}$ [Gl. (21)] resultiert:

$$1/\kappa_T \sim (-\varepsilon)^{2a}, \text{ d. h. } \gamma = 2a = 1,33. \quad (35)$$

d) Kritischer Exponent α der Molwärme C_v

Zur Berechnung von C_v bedienen wir uns der Beziehungen

$$(\partial S / \partial T)_V = C_v / T \text{ bzw. } C_v = [\partial (T S) / \partial T]_V - S.$$

Im Modell (3) genügt es, die Größe S^E zu betrachten, wobei wegen der Konstanz des Gesamtvolumens C_v^E erhalten wird. Benützt man außerdem $T S^E = H^E - G^E$, so resultiert die Formel

$$C_v^E = (\partial H^E / \partial T)_N - (\partial G^E / \partial T)_N - (H^E - G^E) / T. \quad (36)$$

Für das Modell (3) mit $z = 1$ gelten die Formeln

$$G^E = -R T [1/2 N_{AL} + \tau N(1 - N)] \ln K; \\ H^E = 1/2 w [N_{AL} + K \ln K (\partial N_{AL} / \partial K)_N], \quad (37)$$

wobei $(\partial \ln K / \partial T)_p = w / R T^2$ benutzt wurde, und der Beitrag der „statistischen“ Vermischung zu H^E entfällt, weil dessen Temperaturkoeffizient Null ist. N_{AL} ist der Gleichgewichts-Molenbruch der $A-L$ -Paare. Unter Benützung von

$$\begin{aligned} N_{AL} &= K(K-s)/(K^2-1); \\ (\partial N_{AL} / \partial K)_N &= (K-s)^2 / [s(K^2-1)^2] \quad \text{und} \\ (\partial^2 N_{AL} / \partial K^2)_N &= (2 N_{AL} / s K^3) [(N_{AL} / s K) \\ &\quad - 1 - (K s' / 2 s)], \\ \text{mit } s' &= \partial s / \partial K, \end{aligned}$$

erhält man durch Einsetzen von (37) in (36)

$$C_v^E = (w^2 / R T^2) (N_{AL}^2 / s K) \{1 + [(N_{AL} / s K) - 1/2 - (K s' / 2 s)] \ln K\}. \quad (38)$$

Zur Untersuchung des Verhaltens von C_v^E längs der Koexistenzkurve, auf der sich sowohl η wie ε ändern, müssen die N -abhängigen Größen in (38) nach Potenzen von η , die K -abhängigen Größen nach Potenzen von ε entwickelt werden, analog Gl. (12) und (16). Alle diese Entwicklungen beginnen mit absoluten Gliedern, die beim Grenzübergang $\eta \rightarrow 0$ und $\varepsilon \rightarrow 0$ nicht verschwinden. Das absolute Glied von Gl. (38) wird erhalten, indem man K durch K_c , T durch T_c und N durch $N_c = 1/2$ ersetzt:

$$\{C_v^E\}_{\text{k.p.}} = (w^2 / R T_c^2) [K_c / (1 + K_c)^2] \cdot [1 + ((1 + K_c)^{-1} - 1/2) \ln K_c]. \quad (39)$$

Ist $T < T_c$, so muß Gl. (39) durch Glieder der Ordnung $(-\varepsilon)^1$ und η^2 ergänzt werden. Das Vorhandensein eines absoluten Gliedes (39) bedeutet, daß

$$C_v^E \sim (-\varepsilon)^0, \quad \text{d. h. } \alpha = 0. \quad (40)$$

Wegen des klassischen Wertes $\alpha = 0$ weist C_v^E am kritischen Punkt lediglich eine Diskontinuität, aber keine Singularität auf.

Zu einem nichtklassischen Wert von α gelangt man, wenn man die Temperaturabhängigkeit von τ nach Gl. (9) benützt. Diese liefert wegen des Gliedes $(\partial G^E / \partial T)_N$ in (36) einen Beitrag

$$-(-\varepsilon)^{a-1} a A^* \tau_c R (T/T_c) \ln K N (1-N) \quad (41)$$

zu C_v^E , wobei $(-\varepsilon)$ den negativen Exponenten $(a-1) = -0,33$ hat. Dieser bewirkt eine Singularität von C_v^E am kritischen Punkt, in Übereinstimmung mit dem Experiment. Man erhält also

$$C_v^E \sim (-\varepsilon)^{a-1}, \quad \text{d. h. } \alpha = 1 - a = 0,33. \quad (42)$$

5. Erfüllung der Ungleichungen für die kritischen Exponenten

Die bekannten Ungleichungen für die kritischen Exponenten (vgl. ¹⁾ α , β , γ und δ :

$$\begin{aligned} \text{(I)} \quad \alpha + 2\beta + \gamma &\geq 2, & \text{(III)} \quad \gamma &\geq \beta(\delta - 1), \\ \text{(II)} \quad \alpha + \beta(1 + \delta) &\geq 2, & \text{(IV)} \quad \gamma(\delta + 1) &\geq (2 - \alpha) \\ & & &\cdot (\delta - 1) \end{aligned} \quad (43)$$

werden durch die klassischen kritischen Exponenten (1) als Gleichungen erfüllt. Drückt man die nichtklassischen kritischen Exponenten entsprechend den Gln. (21), (27), (35) und (42) mit Hilfe des Parameters $a = 2/3$ [Gl. (6)] aus,

$$\alpha = 1 - a; \quad \beta = 1/2 a; \quad \gamma = 2 a; \quad \delta = 3 + 2 a, \quad (44)$$

so erfüllen sie die Ungleichungen (43), falls der Parameter a den folgenden Bedingungen genügt:

$$\begin{aligned} \text{(I)} \quad 1 + 2 a &> 2 && \text{erfüllt für } a > 1/2; \\ \text{(II)} \quad 1 + a + a^2 &> 2 && \text{erfüllt für } a \geq 0,62; \\ \text{(III)} \quad 2 a > a(1 + a) &&& \text{erfüllt für } a < 1; \\ \text{(IV)} \quad 2 a(2 + a) &> (1 + a)^2 && \text{erfüllt für } a > (\sqrt{2} - 1). \end{aligned} \quad (45)$$

Mit $a = 2/3$ werden also sämtliche Ungleichungen (43) erfüllt.

Auf diese Weise ist gezeigt, daß man das Konkurrenzprinzip zwischen „statistischer“ und „chemischer“ Vermischung lediglich durch einen plausiblen Ansatz für die Dichteabhängigkeit des Kopplungsfaktors τ zu ergänzen braucht, um mit den Ungleichungen (43) verträgliche nichtklassische kritische Exponenten zu erhalten, die auch mit den bekannten experimentellen Zahlenwerten weitgehend übereinstimmen. Daß die Rechnungen hier nur am aller-einfachsten Beispiel des symmetrischen Gleichgewichtsmodells $z = 1$ durchgeführt wurden, bedeutet keine Einschränkung der Allgemeingültigkeit, da die erhaltenen Resultate auch für komplizierte Gleichgewichtsmodelle mit höheren Koordinationszahlen und mit mehreren unabhängigen Gleichgewichtskonstanten gültig bleiben. Wesentlich ist, daß außer der Deutung des Grundphänomens der Phasentrennung mit Hilfe einer verschärften Formulierung des 2. Hauptsatzes keine weiteren „nichtklassischen“ Effekte notwendig sind, um das Zustandekommen der nichtklassischen kritischen Exponenten zu erklären.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, und der Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt a. M., haben die vorliegende Arbeit durch Sachbeihilfen unterstützt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

- ¹ H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford University Press, New York 1971.
- ² E. Ising, *Z. Physik* **31**, 253 [1925].
- ³ L. Onsager, *Phys. Rev.* **65**, 117 [1944].
- ⁴ D. W. Wood, *Thermodynamic Behaviour in the Critical Region*; in *Statistical Mechanics*, Vol. 2; *Specialist Periodical Reports*; The Chemical Society, London 1975, pp. 55–187.
- ⁵ F. Becker, M. Kiefer, P. Rhensius u. H. D. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **32 a**, 456 [1977].
- ⁶ E. Ruch, *Theor. Chim. Acta Berlin* **38**, 167 [1975]; E. Ruch u. A. Mead, *Theor. Chim. Acta Berlin* **41**, 95 [1976].
- ⁷ F. Becker, M. Kiefer u. P. Rhensius, *Z. Naturforsch.* **31 a**, 602 [1976].