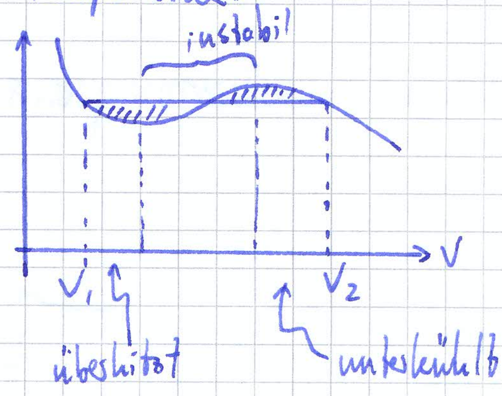
Das System bewegt sich während des Phasenübergangs auf dieser durch die Maxwell-konstruktion festgelegten Geraden.

NB: Formal folgt dieses Ergebnis aus den td. Hauptsätzen:



$$T\oint dS = \oint dE - \oint p\,dV$$

für Kreisprozess um schraffierte Bereich

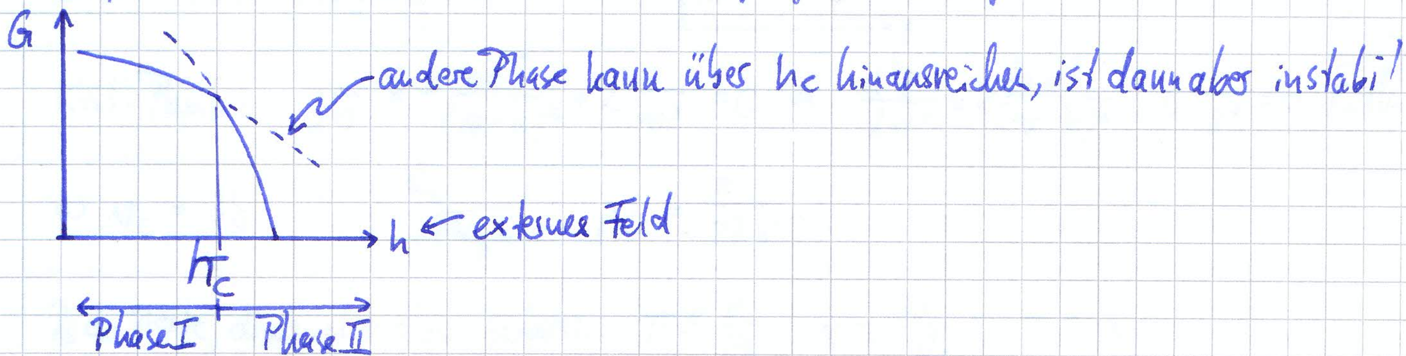
Im Kreisprozess gilt aber $\oint dS = \oint dE = 0$

$\Rightarrow \oint p\,dV = 0$ identisch mit Maxwellkonstr.

Problem: Prozess nirgends im Gleichgewicht innerhalb des instab. Bereiches.

Charakterisierung von Phasenübergängen

Phasenübergänge werden durch verschiedene Parameter kontrolliert, z.Bsp. p, T (i.d.R. intensive Zustandsgrössen). Freie Enthalpie $G(T, p, \vec{H}, \vec{E}, \dots)$ enthält neben Teilchenzahl N die intensiven Grössen T, p & weitere Grössen wie $\vec{H}, \vec{E}\dots$ Beim Phasenübergang hat G als Fkt. eines der Felder (z.Bsp. p) auf & hält die anderen konstant, so findet man in G typischerweise einen Knick (Phasenübergang 1. Ordnung).



Grössen wie $S = -(\partial G/\partial T)_{N,p,\dots}$; $V = (\partial G/\partial p)_{N,T,\dots}$; Magnetisierg. $\vec{M} = -(\partial G/\partial \vec{H})_{N,T,\dots}$ haben bei h_c eine Unstetigkeit. Skalierung dieser extensiven Grössen mit $1/N$ erzeugt einen <u>Ordnungsparameter</u> ϕ_α. Sprung eines oder mehrerer ϕ_α zeigt generell einen Phasenübergang 1. Ordnung an. Man kann ϕ_α ausdrücken durch $\phi_\alpha = -\frac{1}{N}\frac{\partial G}{\partial h_\alpha}$, ~~z.Bsp. $c_p = \frac{C_p}{N}$~~

Sprung in ϕ_α erzeugt Divergenz in der Suszeptibilität

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{\partial \phi_\alpha}{\partial h_\beta} = \frac{\partial \phi_\beta}{\partial h_\alpha} = \chi_{\beta\alpha}, \quad \text{z.Bsp. } c_p = \frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{N,p,\dots};\ \kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{N,T},$$

oder $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{N,p,\dots}$