

22. Einfluss von "Verunreinigungen" auf Phasendiagramm

Betrachten Sie ein einfaches Fluid, das durch Zusatz einer geringen Menge eines anderen Fluids verunreinigt wurde. Untersuchen Sie den Einfluss, den kleine Verunreinigung auf das Phasendiagramm des einfachen Fluids haben.

Beschreiben Sie dazu das verunreinigte Fluid als binäre Mischung im Rahmen des Gittergas-Modells, dessen großkanonische Potentialdichte durch Gl. (8.2.23) der Vorlesung gegeben ist:

$$\omega_{AB}^*(\phi_A, \phi_B) = \phi_A(\ln \phi_A - \mu_A^*) + \phi_B(\ln \phi_B - \mu_B^*) + (1 - \phi) \ln(1 - \phi) - \frac{\phi^2}{T^*} + \frac{u + 2}{T^*} \phi_A \phi_B, \quad (1)$$

wobei hier Komponente A das einfache Fluid und Komponente B die Verunreinigung mit $\phi_B \ll 1$ sei.

Es soll angenommen werden, dass das System für die Komponente A offen ist und an ein A -Reservoir mit chemischem Potential μ_A^* gekoppelt ist, dass es aber für die Komponente B geschlossen ist, sodass die Konzentration ϕ_B der Verunreinigungen fest vorgegeben ist. Das System sei also halb-großkanonisch, d.h. großkanonisch bzgl. Komponente A und kanonisch bzgl. Komponente B .

- (a) Zeigen Sie, dass die zur vorliegenden Situation gehörige halb-großkanonische Potentialdichte durch

$$\omega_{A|B}^*(\phi_A|\phi_B) = \phi_A(\ln \phi_A - \mu_A^*) + (1 - \phi_A) \ln(1 - \phi_A - \phi_B) - \frac{\phi_A^2 - \phi_B^2}{T^*} \quad (2)$$

gegeben ist.

- (b) Entwickeln Sie $\omega_{A|B}^*(\phi_A|\phi_B)$ in Gl. (2) bis in quadratische Ordnung in der Packungsdichte $\phi_B \ll 1$ der Verunreinigungen.
- (c) Bestimmen Sie mit Hilfe der Entwicklung in Aufgabenteil (b) die Spinodale $T_s^*(\phi_A|\phi_B)$ des Phasendiagramms für die Komponente A bei gegebener fester Verunreinigungskonzentration ϕ_B bis in quadratische Ordnung in der Packungsdichte $\phi_B \ll 1$ der Verunreinigungen. Diskutieren Sie den Einfluss der Verunreinigungen auf die Spinodale.
- (d) Bestimmen Sie die Änderung der kritischen Packungsdichte $\phi_{Ac}(\phi_B)$, der kritischen Temperatur $T_c^*(\phi_B)$, des kritischen chemischen Potentials $\mu_{Ac}^*(\phi_B)$ und des kritischen Drucks $\beta p_c(\phi_B)$ mit der Packungsdichte der Verunreinigungen ϕ_B in niedrigster Ordnung. Diskutieren Sie den Einfluss der Verunreinigungen auf den kritischen Punkt.

Fortsetzung auf Seite 2

23. Partielle Strukturfaktoren einer binären Mischung

Betrachten Sie in $d = 3$ Raumdimensionen eine binäre Mischung zweier Komponenten A und B , deren Teilchen mit dem Potential

$$\beta U_{ij}(r) = \begin{cases} \beta U_0 & , r < \sigma \\ \beta U_1(1 - \delta_{ij}) & , \sigma \leq r \leq \gamma\sigma \\ 0 & , r > \gamma\sigma \end{cases} \quad (3)$$

für $i, j \in \{A, B\}$ wechselwirken.

Das Fluid sei durch das RPA-Funktional

$$\begin{aligned} \beta\Omega[\varrho_A, \varrho_B] = & \int_{\mathcal{V}} d^3r \sum_i \varrho_i(\mathbf{r}) (\ln(\varrho_i(\mathbf{r})\Lambda_i^3) - 1 - \beta\mu_i + \beta V_i(\mathbf{r})) \\ & + \frac{1}{2} \int_{\mathcal{V}} d^3r \int_{\mathcal{V}} d^3r' \sum_{ij} \beta U_{ij}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \varrho_i(\mathbf{r}) \varrho_j(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (4)$$

beschrieben.

- (a) Bestimmen Sie die partiellen Strukturfaktoren $S_{ij}(q)$, $i, j \in \{A, B\}$, des homogenen Fluids mit Gesamtteilchendichte $\bar{\varrho}$ und den Stoffmengenanteilen $x_A = x$, $x_B = 1 - x$.
- (b) Tragen Sie für $\beta U_0 = 1.2$, $\gamma = 1.5$, $\varrho^* := \bar{\varrho}\sigma^3 = 1$, $x = 0.5$ die partiellen Strukturfaktoren $S_{ij}(q)$, $i, j \in \{A, B\}$, des homogenen Fluids für die Fälle
- i. $\beta U_1 = 0$ und
 - ii. $\beta U_1 = -0.6$
- in ein Diagramm ein.
- (c) Berechnen Sie mit den Resultaten von Aufgabenteil (b) die Größen

$$S_{\pm}(q) := S_{AA}(q) \pm 2S_{AB}(q) + S_{BB}(q), \quad (5)$$

tragen Sie diese in ein Diagramm ein und diskutieren Sie dieses. Wie lassen sich $S_+(q)$ und $S_-(q)$ interpretieren?