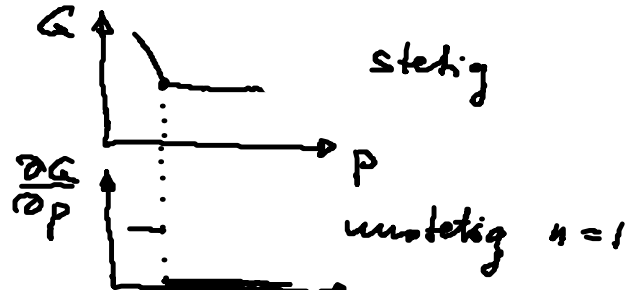


# Klassifizierung der Phasenübergänge (Ehrenfest)

Der Phasenübergang heißt von  $n$ -ter Ordnung, falls  $\frac{\partial^{n-1}G}{\partial p^{n-1}}$  stetig, aber  $\frac{\partial^n G}{\partial p^n}$  unstetig



(i) Phasenzusammenhang  $\leftarrow$

Phasenübergang 1. Ordnung

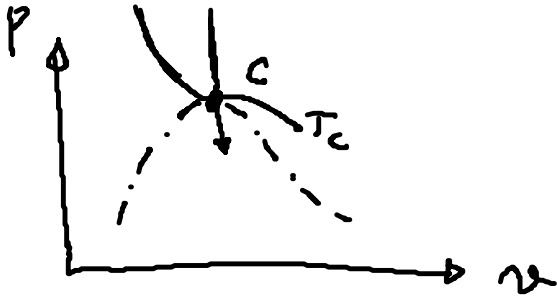
(ii) beim Phasenübergang tritt latente Wärme auf (Verdampfungswärme  $q = (s'' - s')T$  s. Clausius-Clapeyron-Gl.)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \text{ unstetig}$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \text{ unstetig}$$

Phasenübergang 2. Ordnung:  $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$  stetig

aber  $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$  un stetig

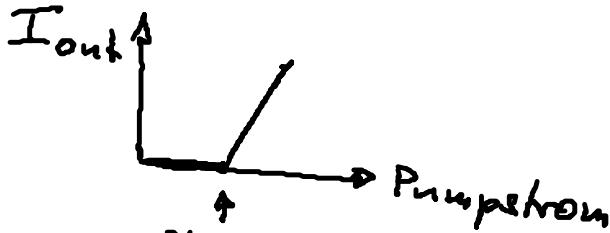


Eigenschaften:

- (i) keine Phasenkoexistenz
- (ii) keine latente Wärme, da  $= -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$  stetig
- (iii) führt durch kritischen Pkt. universelle krit. Exponenten, krit. Fluktuationen, kritische Verlangsamung der Relaxation ins Gleichgewicht

Verallg. auf Nichtgleichgew.:

Beispiel Laser (H. Haken 1969)



Phasenübergang 2. Ordnung

E. Schöll: Nonequilibrium Phase Transitions in Semiconductors (Springer 1987)

#### 4.4 Mehrkomponentige ideale Gase

Volumen V: mehrere ideale Gase (Kompon.  $i=1, 2, \dots$ )  
jeweils  $n_i$  Mol

ideale Mischung (keine WW zwischen den Komponenten)

$$U = \sum_i n_i u_i(T) = \sum_i n_i \int_{T_0}^T c_{vi}(T') dT'$$

$$S = \sum_i n_i s_i(T, v_i) \quad \text{mit} \quad s_i(T, v_i) = \int_{T_0}^T \frac{c_{vi}(T')}{T'} dT' + R \ln \frac{v_i}{v_0}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

↓

Freie Energie

$$F = U - TS = \sum_i n_i \left\{ u_i(T) - T \int dT' \frac{c_{v,i}(T')}{T'} - RT \ln \frac{V/n_i}{v_0} \right\}$$

therm. Zustandsgl. :

$$p(T, V, n_1, \dots) = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_1, \dots} = \sum_i n_i \frac{RT}{V} = n \frac{RT}{V}$$

mit  $n := \sum_i n_i$  gesamte Molzahl

$x_i = \frac{n_i}{n}$  Molbruch

Def. Partialdruck

$$p_i := \frac{n_i}{n} p = n_i \frac{RT}{V} \Rightarrow \boxed{p_i V = n_i RT}$$

$\Rightarrow$  Jede Komp. verhält sich so, als wäre sie unabh. von den anderen Komp. mit Partialdruck  $p_i$  im Gesamtv.  $V$

Dalton'sches Gesetz :  $\sum_i p_i = p \sum_i \frac{n_i}{n} = p$

Bem. : verdünnte Lösung  $\Rightarrow$  gelöster Stoff verhält sich wie ideales Gas

$\Rightarrow$  osmotischer Druck  $p = \frac{n}{V} RT$

Mischungsentropie

$n_1, V_1$	$n_2, V_2$
------------	------------

↓

$n_1, n_2$
$V = V_1 + V_2$

Vor der Durchmischung

Entropie  $S = n_1 s_1 + n_2 s_2$

$$s_i = \int_{T_0}^{T'} dT' \frac{c_{v,i}(T')}{T'} + R \ln \frac{V_i}{n_i} + \text{const.}$$

Nach der Durchmischung

$$S = n_1 s'_1 + n_2 s'_2$$

$$\text{mit } s'_i = \int_{T_0}^{T'} dT' \frac{c_{v,i}(T')}{T'} + R \ln \frac{V}{n_i} \quad *$$

$$\Delta S = n_1 (s_1' - s_1) + n_2 (s_2' - s_2) = n_1 R \ln \frac{V}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V}{V_2}$$

( Mischungsentropie ) > 0

$\underbrace{\frac{V}{V_1}}_{> 1}$        $\underbrace{\frac{V}{V_2}}_{> 1}$

⇒ Mischungsprozess ist irreversibel!

Entropie u. spezif. Wärmen

$$s_i(T, V, \dots) \rightarrow s_i(T, p, \dots) \quad \text{mit} \quad v_i = \frac{V}{n_i} = \frac{n}{n_i} \frac{RT}{p}$$

$$s_i(T, p, x_i) = c_{v,i} \ln T + R \ln v_i + \text{const.} \quad (* \text{ im Normalbereich: } c_{v,i} \text{ unabh. von } T)$$

$$= (c_{v,i} + R) \ln T - R \ln p + R \ln \frac{n}{n_i} + \text{const.}$$

$$\stackrel{*}{=} c_{p,i} \ln T - R \ln p - R \ln x_i + \text{const.}$$

$$S(T, p, n_i) = \sum_i n_i s_i(T, p, x_i)$$

$$c_v = \frac{T}{n} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, n_i} = \sum_i \frac{n_i}{n} c_{v,i} = \sum_i x_i c_{v,i}$$

$$c_p = \frac{T}{n} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p, n_i} = \sum_i x_i c_{p,i}$$

Chem. Pot. ( pro Molekül  $\mu$ , pro Mol  $\tilde{\mu}$  )

$$G = U - TS + pV$$

$$= \sum_i n_i \left\{ u_i(T) - T s_i(T, p, x_i) + RT \right\} \stackrel{\text{Gibbs-Duhem}}{=} \sum_i n_i \tilde{\mu}_i$$

$$\tilde{\mu}_i(T, p, x_i) = u_i(T) - T c_{p,i} \ln T + RT + RT \ln p + RT \ln x_i$$

$\underbrace{\quad \quad \quad}_{*} =: \phi_i(T)$

$$= \Phi_i(T) + RT \ln(x_i p)$$

$$= \Phi_i(T) + RT \ln p_i$$

Mit  $\tilde{m}_i(T, p, x_i) = g_i(T, p_i)$  molare Gibbs'sche freie Energie

und  $\tilde{\mu}_i(T, p, x_i) = \Phi_i(T) + RT \ln p + \underline{\underline{RT \ln x_i}}$   
läßt sich schreiben

$$\tilde{\mu}_i(T, p, x_i) = g_i(T, p) + RT \ln x_i$$

gilt nicht nur für Mischungen idealer Gase,  
sondern allg. für idealer Mischungen, verdünnte  
Lösungen.

#### 4.5 Chemische Reaktionen

Ziel: Reaktionswärme und Affinität für geg.  
chem. Reaktionen.

Bestimmung des Gleichgewichts durch  
Massenwirkungsgesetz

Chem. Gleichgewicht: keine Hemmung bzgl.  
Teilchenzahländerungen durch Reaktionen

Beispiel:  $3 \text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$  Ammoniak-Synthese  
(Haber-Bosch)

Gerhart Ertl: 2007 Nobelpreis für Chemie  
u.a. für die mikroskop. Aufklärung  
der Ammoniak-Synthese

72. DPG-Jahrestagung → berlin08.dpg-tagungen.de  
Mo 25.2. 20<sup>00</sup> Urania: G. Ertl

Mi 27.2. 20<sup>00</sup> " : P. Grünberg \*

\* gratis - Eintritt zur Tagung für alle Studierende  
der TUB, FUB, HUB, u Potsdam → online registrieren!

\* Nobelpreis für Physik 2007  
gemeinsam mit Albert Fert