

10.3 Phasendiagramme ein temp. Systeme

b) Clausius-Clapeyron-Gl.

- Zwei-Phasen-Koexistenzkurve



$\mu^{(1)} = \mu^{(2)}$ & Gibb-Duhem:

$$\rightarrow \boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}} \xrightarrow[\frac{\Delta Q}{T}]{\Delta S =} \boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta Q}{T \Delta V} = \frac{\Delta Q}{T \Delta V}} \quad (10.27)$$

(10.26)

Bem: (i) $\Delta Q, \Delta V \rightarrow \frac{dP}{dT} \rightarrow P(T)$

(ii) gilt f. alle Koexistenzlinien

- i.d. $\left. \begin{aligned} \Delta S(\text{fest} \rightarrow \text{fl.}) &= S_{\text{fl.}} - S_{\text{fest}} > 0 \\ \Delta V(\text{fest} \rightarrow \text{fl.}) &= V_{\text{fl.}} - V_{\text{fest}} > 0 \end{aligned} \right\} \rightarrow \boxed{\frac{dP}{dT} > 0}$

- Ausnahme H_2O : $V_{\text{Wasser}} - V_{\text{Eis}} < 0 \rightarrow \boxed{\frac{dP}{dT} < 0}$

Grnd: Kristallstruktur von Eis über H-Brücken
im Wasser: Molek. dichter gepackt
(höchste Dichte bei 4°C)



Folgens: (1) Eisberge schwimmen

(2) See frieren von oben nach unten $\rightarrow$ Fische überleben

(3) Sprengkraft von Eis $\rightarrow$ Röhre bauen

$\rightarrow$ Erosion $\rightarrow$ fruchtbarer Boden

(4) Gletscher bewegen sich auf Wasserschicht

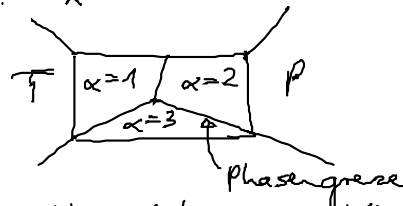
(5) Märchen! Schlittschuhlaufen auf Wasserfilmen

10.4 Phasenübergänge 1. Ordnung in Mischungen

- Bsp: Lösungen von NaCl (Salz) in H_2O
 NH_4Cl (Ammoniak) in $\text{H}_2\text{O} \triangleq$ Salznix
 H_2O -Alkohol-Mischungen $\rightarrow$ Erniedrigung Gefrierpt.
 Metalllegierungen (Au & Ag)
 $\rightarrow$ allg. TD-Behandlg

a) Modellvorstellung:

- M Phasen im GG: $\alpha = 1, 2, \dots, M$
 r Kamp.: $k = 1, \dots, r$



- Phase α : $N_1^{(\alpha)} \dots N_r^{(\alpha)} \dots$ Einstellvariable

$$\rightarrow \text{Gesamtanzahl in } \alpha: N^{(\alpha)} = \sum_{k=1}^r N_k^{(\alpha)} \quad (10.28)$$

$$\rightarrow \text{Molbruch chem. Kamp } k \text{ in } \alpha: x_k^{(\alpha)} = \frac{N_k^{(\alpha)}}{N^{(\alpha)}} \quad (10.29)$$

$$\text{mit } \sum_{k=1}^r x_k^{(\alpha)} = 1 \quad (10.30)$$

- Gesamtanzahl Kamp. k : $N_k = \sum_{\alpha=1}^M N_k^{(\alpha)} \quad (10.31)$

$$\text{keine chem. Reakt.: } N_k = \text{konst.} \rightarrow \sum_{\alpha=1}^M dN_k^{(\alpha)} = 0 \quad (10.32)$$

b) freie Enthalpie

$$G = \sum_{\alpha=1}^M G^{(\alpha)} \quad \text{mit } G^{(\alpha)} = G^{(\alpha)}(T, P, N_1^{(\alpha)}, \dots, N_r^{(\alpha)}) \quad (10.33)$$

$$\text{Euler } \sum_{k=1}^r \mu_k^{(\alpha)} N_k^{(\alpha)}$$

- Variablen?

$$\mu_k^{(\alpha)} = \mu_k^{(\alpha)}(T, P, N_1^{(\alpha)}, \dots, N_r^{(\alpha)}) \xrightarrow[\text{Ziele}]{\text{intensiv}} \mu_k^{(\alpha)}(T, P, x_1^{(\alpha)}, \dots, x_{r-1}^{(\alpha)}, x_r^{(\alpha)}) \quad (10.34)$$

$$\rightarrow (r-1)M + 2 \text{ innere (intensive) Variable} \quad (10.35)$$

$$T, P, x_k^{(\alpha)}, \alpha = 1, \dots, M; k = 1, \dots, r-1$$

... Qualität! $\rightarrow$ reicht $f = P, \bar{U}$

$$rM+2 \text{ \u00e4u\u00dfer Variable} \quad (10.36)$$

$$T, P, N_k^{(\alpha)}, \alpha=1, \dots, M; k=1, \dots, r$$

... Quantit\u00e4t

c) Phasen-GG:

• $(dG)_{T,P} = 0!$ mit Einstellvariable $N_k^{(\alpha)}$

also $(dG)_{T,P} \stackrel{(10.33)}{=} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{k=1}^r \mu_k^{(\alpha)} dN_k^{(\alpha)}$

mit (10.32): $dN_k^{(1)} = - \sum_{\alpha=2}^M dN_k^{(\alpha)} \triangleq N_k = \text{konst.}$

$$\rightarrow (dG)_{T,P} = \sum_{k=1}^r \sum_{\alpha=2}^M \underbrace{(\mu_k^{(\alpha)} - \mu_k^{(1)})}_{=0} dN_k^{(\alpha)} \stackrel{!}{=} 0$$

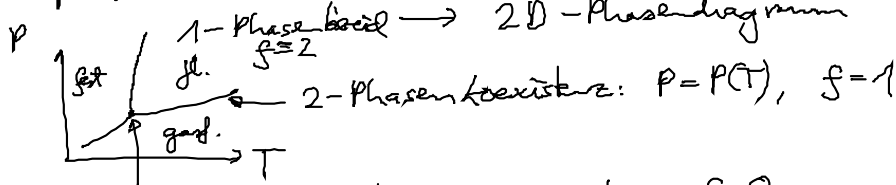
$$\rightarrow \mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)} = \mu_k^{(3)} = \dots = \mu_k^{(M)} \quad (10.37)$$

... Gleichheit der chem. Pot. einer Komp.

• Thermodynam. Freiheitsgrad f im Phasen-GG? $\rightarrow$

d) Gibbsche Phasenregel:

• einkomp. System: $r=1 \rightarrow T, P, \dots$ innere Variable



• mehrkomp. System:

$$f = \text{Zahl der inneren Variable} - \text{Zahl der Gl. (10.37)}$$

$$(r-1)M+2 [T, P, x_k^{(\alpha)}] \quad r(M-1)$$

$\rightarrow$ Gibbsche Phasenregel

$$f = r - M + 2 \quad (10.38)$$

... Zahl der TD-Freiheitsgrade

= Zahl der frei w\u00e4hlbaren intensive Variable!

Bem: (i) ein komp. System: $r=1$
 $M=1 \rightarrow f=2$, $M=2 \rightarrow f=1$, $M=3 \rightarrow f=0$
 Tripelpkt.

(ii) max. Zahl koex. Phasen: $f \geq 0 \rightarrow M \leq r+2$ (10.39)

(iii) Martregel: $f = r+2 - M$
 $T, P, \mu_1, \dots, \mu_r$ Gibbs-Daten f. jede Phase

10.5 Phasendiagramme binärer Mischungen

$r=2$: Metalllegierung, physikal. Serie: Flüssigkristalle (= Mischungen)
 Flüssigkeitsgemische (H_2O -Alkohol) etc.

a) Ein- und Zweiphasengebiete

(i) $M=1 \xrightarrow{(10.38)} f=3$: T, P, x_1 ($x_2 = 1-x_1$!!)

(ii) $M=2 \rightarrow f=2$: T, P ; $\underbrace{x_1^{(1)}, x_1^{(2)}}_{\text{aus (10.37)}}$
 2-Phasen-
 Koexistenz

(iii) $M=3 \rightarrow f=1$ T ; $\underbrace{P, x_1^{(1)}, x_1^{(2)}, x_1^{(3)}}_{\text{fest}}$

Bsp: in c) Eutektische Pkt.

(iv) $M=4 \rightarrow f=0$; $\underbrace{T, P, x_1^{(1)}, \dots, x_1^{(4)}}_{\text{fest}}$

b) Phasendiagramm: gas-flüssig
 s. Folie

c) Phasendiagramm: flüssig-fest
 s. Folie

11. Phasenübergänge 2. Ordnung

11.1 Klassifikation

- nach Einteilung:

PÜ 1. Ordg: Unstetigkeit in 1. Ableitung eines geeigneten TD Potentials

$$\text{Bsp: } G = \mu N \rightarrow \Delta v, \Delta s \neq 0$$

PÜ 2. Ordg: Unstetigkeit in 2. Ableitung des TD Potentials

→ keine latente Wärme

Bem: 2. Abl. = verallg. Suszeptibilitäten divergieren

↔ kritische Exponenten

↔ kritische Phänomene

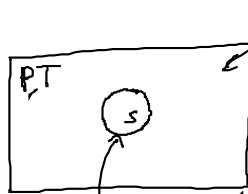
NB: Unstetigkeiten →

TD Potential ist nicht analytische Fkt. eines Kontrollparameters am PÜ

- Illustration am

11.2 Flüssig-Gas-Übergang

- System:



Vol./Wärmereservoir

1 Mol mit Molvol. v = „Zwangvariable“ = Ordnungsparameter

- ↪ (i) Kontrolliere im Gedankenexp.
- (ii) variiert durch Flukt.

molare freie Enthalpie: $g(T, P, v)$

ungehobenes Ram. GG: $\begin{cases} \frac{\partial g}{\partial v} = -\Delta P = -(P_s - P) = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 g}{\partial v^2} \right) > 0 \text{ [Minimum!]} \end{cases}$

- Phasenkoexistenz & krit. Pkt. ↔ $g(T, P, v)$?

Folie

Bem: (i) $g(T, P, v_{\min}) = \mu(T, P)$

(ii) krit. Pkt. $T = T_c$, $P = P_c$

breites Minimum in $g(T, P, v)$

$$\rightarrow \frac{\partial g}{\partial v} = -\Delta P \approx 0 \quad \left. \vphantom{\frac{\partial g}{\partial v}} \right\} (11.1)$$

$$\frac{\partial^2 g}{\partial v^2} = -\frac{\partial \Delta P}{\partial v} \approx 0$$

$$\rightarrow \boxed{\chi_T = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial \Delta P} \rightarrow \infty} \quad (11.2)$$

$\rightarrow$ starke Vol.-fluktuationen

$\rightarrow$ kritische Opaleszenz
= Flüssigkeit ist trüb

