

10.1 Übergänge 1. Ordnung in einkomp. Systemen

a) van der Waals-Zustandsgleichung

⋮

g) Diskussion

- $\left. \begin{array}{l} P < P_0, v(P) \text{ groß} \\ P > P_0, v(P) \text{ klein} \end{array} \right\} \rightarrow \text{Vol. sprng am Koexistenzpunkt}$

denn: $v = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T \dots$ unstetig am Koexistenzpunkt
s. Bild (10.9)

$\rightarrow \text{Vol. sprng} \hat{=} \text{Unstetigkeit der 1. Abl. von } \mu = \frac{G}{N}$

• Bedeutung:

(i) unstetiger Wechsel von Eigenschaften
 $\hat{=} \text{Übergang zwischen zwei Phasen}$

(ii) Phasenübergang 1. Ordg
 $\hat{=} \text{Unstetigkeit in 1. Abl. eines geeigneten TD-Potentials}$
Bsp: $G = \mu N$

• isotherme Kompressibilität: Bild (10.8)

$P < P_0 \quad \left| \frac{\partial v}{\partial P} \right|, v(P) \text{ groß} \rightarrow \text{Gas}$

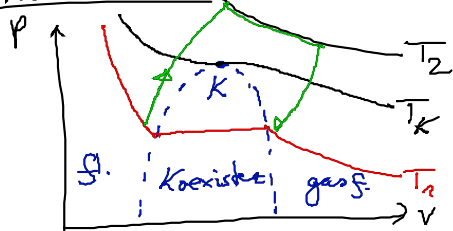
$P > P_0 \quad \left| \frac{\partial v}{\partial P} \right|, v(P) \text{ klein} \rightarrow \text{Flüssigkeit}$

$\rightarrow$ Flüssig-Gas-Übergang

Phasen = Zweige im $\mu(P)$ -Diagramm

Phasenübergang = Schnittpunkte der Zweige

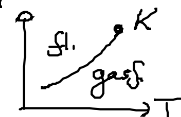
Kritischer Punkt



Isotherme T_1 : Phasenübergang

Weg über Isotherme T_2 : kein PÜ, da kein Vol. Sprung

Kritischer Punkt K: PÜ 2. Ordng [später]
 $T > T_K$: kein PÜ



h) Entropiesprung

• molare Entropie: $s = s(T, v)$

• Sprung in s : $s_b - s_0 = \Delta s = \int_{0 \rightarrow D} \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv \stackrel{\text{Maxwell-Rel.}}{=} \int_{0 \rightarrow D} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$

$$\rightarrow \Delta s = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta T} \int_{0 \rightarrow D} \{ p(T+\Delta T, v) - p(T, v) \} dv$$

wegen Maxwell-Konstruktion:

$$\int_{0 \rightarrow D} p dv = \int_{0 \rightarrow D} p dv$$

$\underbrace{\hspace{1cm}}_{\text{reale Isotherme}} \quad \underbrace{\hspace{1cm}}_{\text{van der Waals Isotherme}}$

$$\rightarrow \Delta s = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta T} \{ \text{rote Fläche} \} \quad (10.12)$$



• van-der-Waals: $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$

$$\Delta s = \int_{v_0}^{v_D} \underbrace{\frac{R}{v-b}}_{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v} dv = R \ln \left(\frac{v_D - b}{v_0 - b} \right) > 0$$

• also: $[d\mu = -s dT + v dp]$

$$\text{PÜ 1. Ordng: } -s = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p \quad \& \quad v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T \quad \text{unstetig}$$

(i) Latente Wärme

Übergang $O \rightarrow D$ (flüssig-gas)
aufgenommene Wärme pro Mol:

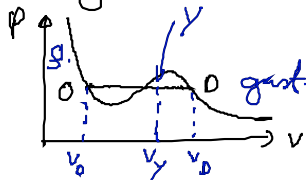
$$\Delta g = T \Delta s = T(s_D - s_O) = \Delta h \quad (10.14)$$

(j) innere Energie

$$\Delta u = T \Delta s - P \Delta v \quad (10.15)$$

$$dh = T ds + v dp$$

k) "Hebelgesetz"



Bedeutg von Zustand Y: Mischung der Phase bei O & D

Molbrüche: x_O, x_D mit $x_O + x_D = 1$, $x_O = \frac{N_O}{N_O + N_D}$, $x_D = \dots$

$$\rightarrow v_Y = x_O v_O + x_D v_D!$$

$$\xrightarrow{x_O + x_D = 1} \frac{x_O}{x_D} = \frac{v_D - v_Y}{v_Y - v_O} = \frac{|YD|}{|OY|} \quad (10.16)$$

$$\left[\begin{array}{c} x_1 \quad x_2 \\ \downarrow \quad \downarrow \\ F_1 \quad F_2 \\ F_1 x_1 = F_2 x_2 \end{array} \right]$$

l) Zusammenfassung:

TD - Potentiale durch Integration entlang Isobare $\rightarrow P, \bar{u}$

(i) chem. Pot.: $du = -s dT + v dp$

$$\xrightarrow{dT=0} \mu(T=\text{const}, p) = \int v dp + \psi_1(T) \quad (10.8)$$

s. Bild (10.18)

alternativ

(ii) freie Energie

$$df = -s dT - P dv \xrightarrow{dT=0} f(T=\text{const}, v) = - \int P dv + \psi_2(T) \quad (10.17)$$

s. Bild (10.18)

(1) Extrema in $-P(V) \rightarrow$ Wendepkte in f

$$\frac{\partial(-P)}{\partial V} = 0 = \frac{\partial^2 f}{\partial V^2} !$$

(2) Abschnitt $\tilde{O}K\tilde{D}$ global instabil (konkave Form) [Kap. 9]

$\rightarrow$ Sekante = Tangente
ersetzt f durch Tangentenabschnitt $\tilde{O}\tilde{D}$ (physikal. relevant)

(3) $\tilde{O}M$ & $F\tilde{D}$: metastabile Zustände (lokal stabil)

(4) o.B.: $\left. \begin{matrix} O = \tilde{O} \\ D = \tilde{D} \end{matrix} \right\} \rightarrow$ konsistente Beschreibung
Phasenkoexistenz mit μ & f

(iii) Binodale & Spinodale: s. Folie

m) Metastabilität

• (i) gewöhnlich: - lokale Dichte schwanken $\rightarrow$ keine $f = P\tilde{U}$
 $\rightarrow$ Variation von P
bei

(ii) Keine durch äußere Einflüsse: Bsp. Schall = Dichtewelle

• metastabile Bereiche DF & MO

erreichbar durch vorsichtige Kompression (= Übersättigung)
oder Expansion

Störung $\rightarrow P\tilde{U}$: Kondensation / Verdampfung

$\hookrightarrow$ Bsp: Nebelkammer (ionisierte Teilchen)

• Kontrollvariable T :

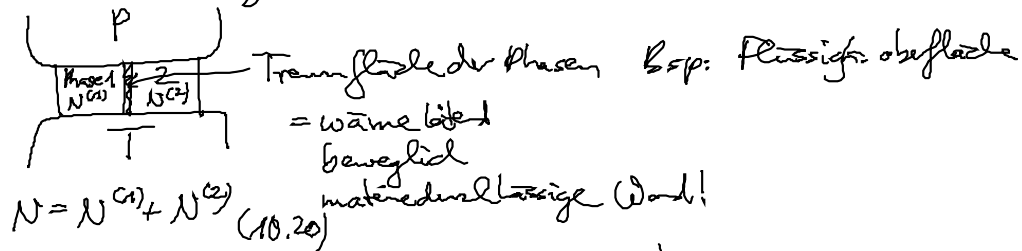
Überhitzung (Siedeverzug)

Unterkühlung (Kond. verzög.)

10.2 Thermodynam. Beschreibung des Phasenübergangs 1. Ordng. in ein-komp. Systemen

→ allg. Seltweise

a) Modellvorstellung



b) chem. Potential bei 2-Phasen-Koexistenz

• freie Enthalpie:

$$G(T, P, N^{(1)}, N^{(2)}) \stackrel{\text{additive}}{=} G^{(1)}(T, P, N^{(1)}) + G^{(2)}(T, P, N^{(2)}) \\ = N^{(1)} \mu^{(1)}(T, P) + N^{(2)} \mu^{(2)}(T, P) \quad (10.21)$$

• $T, P = \text{konst.} \rightarrow dG = 0$

$$dG = \frac{\partial G}{\partial N^{(1)}} dN^{(1)} + \frac{\partial G}{\partial N^{(2)}} dN^{(2)} = [\mu^{(1)}(T, P) - \mu^{(2)}(T, P)] dN^{(1)} = 0 \quad (10.22)$$

$$\rightarrow \mu^{(1)}(T, P) = \mu^{(2)}(T, P) \quad (10.23)$$

..., Phasen koexistenz = Schnitt zweier (Hyper) Flächen

$$\rightarrow \text{Koexistenzlinie: } P = P(T)$$

c) Dreiphasen koexistenz

• 3 Phasen: -----

$$\rightarrow dG = \mu^{(1)} (-dN^{(2)} - dN^{(1)}) + \mu^{(2)} dN^{(2)} + \mu^{(3)} dN^{(3)} = 0$$

$$\rightarrow \mu^{(1)}(T, P) = \mu^{(2)}(T, P) = \mu^{(3)}(T, P) \quad \dots \text{Schnitt dreier Flächen}$$

$\frac{\partial G}{\partial N^{(i)}}$

$$\text{Koexistenzpunkt} = \text{Tripelpunkt}$$

• Bsp: H_2O :

$$T_{\text{tripel}} = 273,16 \text{ K}, \quad P_{\text{tripel}} = 0.006 \text{ atm}$$

• i.a. keine Quadrupelpunkte

10.3 Phasendiagramme einkomp. Systeme

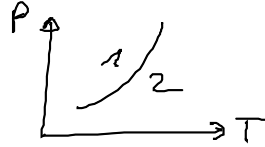
• Verallg. der VdW-Beschreibung auf fest/fl.-Übergang

$$\text{Isotherne \& Maxwell-Konstr.} \rightarrow P_{\text{koex}}(T) \rightarrow$$

a) erweiterte Diagramme:
s. Folie

b) Clausius - Clapeyron - Gl.:

• Zwei-Phasen-Koexistenzkurve



• entlang $P(T)$: (i) Entropiesprung $\Delta s = s^{(2)} - s^{(1)}$
→ latente Wärme: Sublimations-, Schmelz-, Verdampfungswärme

(ii) Vol.sprung: $\Delta v = v^{(2)} - v^{(1)}$

(iii) aber: $\Delta \mu = \mu^{(2)} - \mu^{(1)} = 0$

• Gibbs-Duhem für jede Phase: $d\mu^{(i)} = -s^{(i)}dT + v^{(i)}dP$

$$d\Delta\mu = 0 = -\Delta s dT + \Delta v dP$$

$$\int_{P(T)}^{\rightarrow P} (-\Delta s + \Delta v \frac{dP}{dT}) dT \quad (10.25)$$

$$\frac{dT}{\text{bel}} \rightarrow \boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v}} \quad (10.26) \quad \xrightarrow{\Delta s = \frac{\Delta Q}{T}} \boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta Q}{T\Delta v} = \frac{\Delta Q}{T\Delta V}} \quad (10.27)$$

... Clausius-Clapeyron