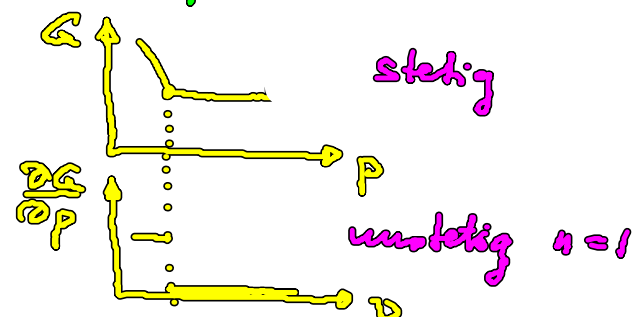


Klassifizierung der Phasenübergänge (Ehrenfest)

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) Phasenkoexistenz ←

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

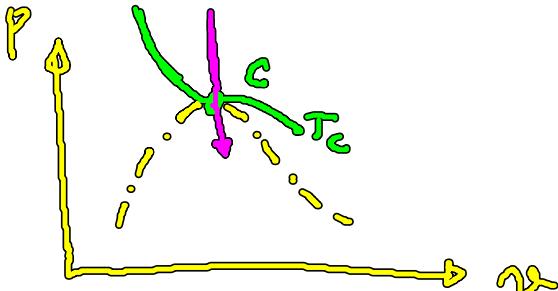
Phasenübergang 1. Ordnung

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

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

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

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

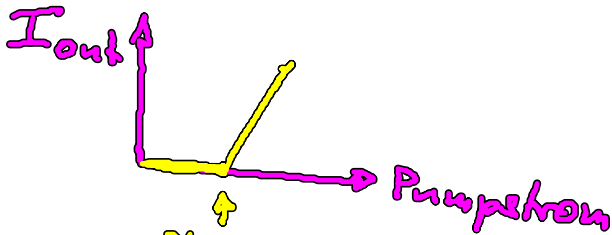


Eigenschaften:

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

Verdicht. 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)

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

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

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



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

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

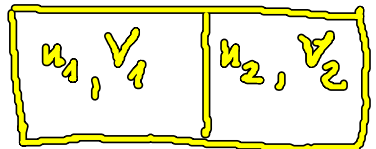
⇒ jede Komp. verhält sich so, als wäre sie unabh. von den anderen Komp. mit Partialdruck p_i im Gesamtv. V

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

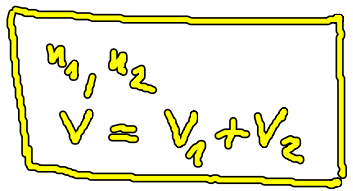
Bem. : verdünnte Lösung ⇒ gelöster Stoff verhält sich wie ideales Gas

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

Mischungsentropie



↓



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

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

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

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

(Mischungsentropie) > 0

\Rightarrow Mischungsprozess ist irreversibel!

Entropie u. spezif. Wärmen

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

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

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

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

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

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

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

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

$$G = U - TS + pV$$

$$= \sum_i n_i \{ \underbrace{u_i(T) - T s_i(T, p, x_i) + RT}_{\text{Gibbs-Dukem}} \} = \sum_i n_i \tilde{\mu}_i$$

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

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

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

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

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

Gedalt ErH: 2007 Nobelpreis für Chemie
u.a. für die mikroskop. Aufklärung
der Ammoniak-Synthese

72. DPG-Jahrestagung → berlin08.dpg-tagungen.de
Mo 25.2. 20⁰⁰ Urania: G. ErH

Mi 27.2. 20⁰⁰ " : 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