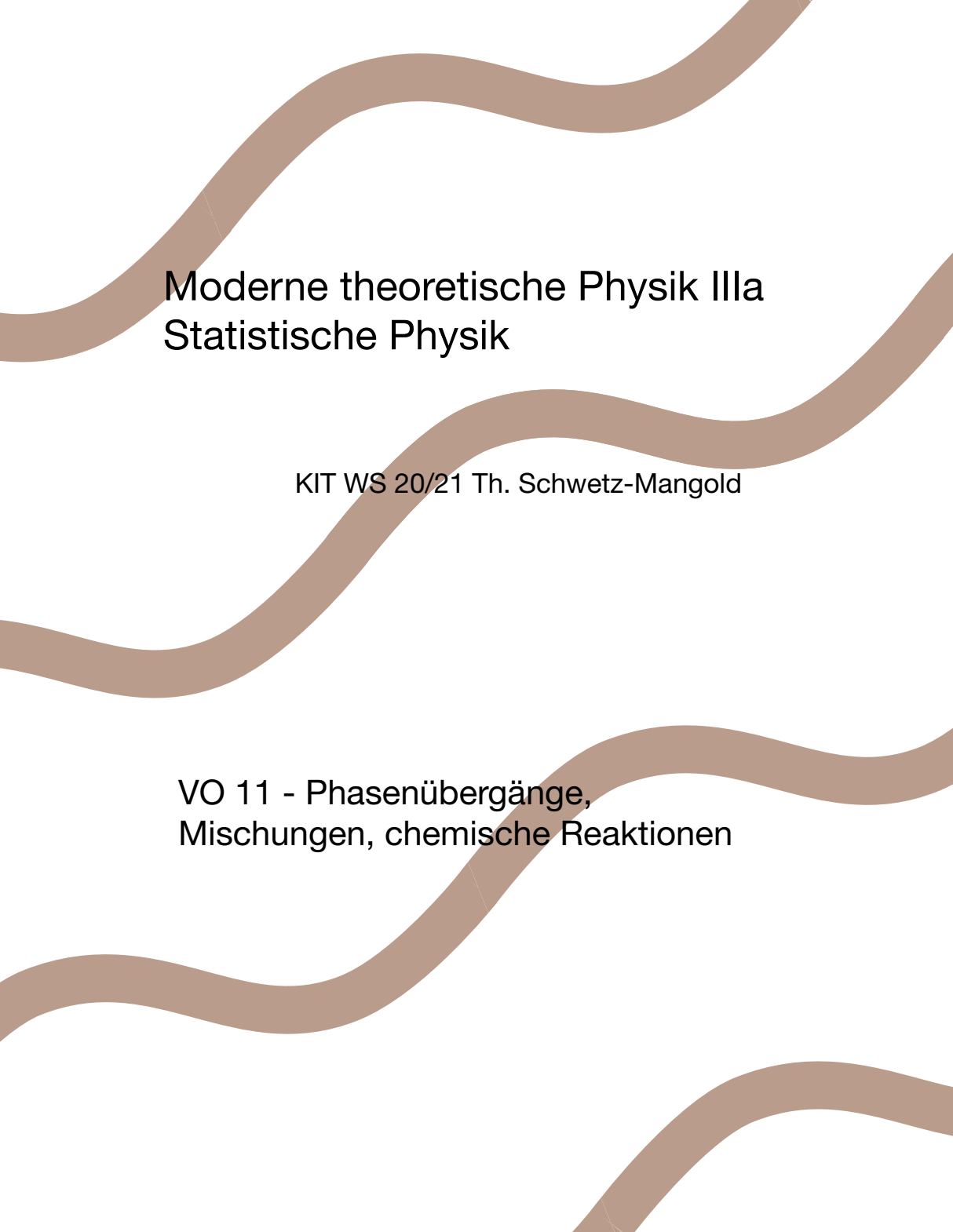


The background of the slide features several thick, wavy, brown lines that flow diagonally from the top-left towards the bottom-right, creating a sense of movement and depth.

Moderne theoretische Physik IIIa Statistische Physik

KIT WS 20/21 Th. Schwetz-Mangold

VO 11 - Phasenübergänge,
Mischungen, chemische Reaktionen

Phasenübergänge/Phasendiagramm

Phasen: gasförmig, flüssig, fest

↑
oft mehrere Phasen mit
unterschiedl. Kristallstruktur

homogene Syst.: innere Energie E +
2 äußere Param $V, N \rightarrow 3$ Zustandsvar.
wähle: P, N, T

$\rightarrow$ Potential mit natürlichen Variablen:

$$G(P, T, N) = N \mu(P, T)$$

$\Rightarrow$ Zustand des Syst. durch P und T
charakterisiert (bis auf Größe des Sys.)

$\mu(P, T)$... unterschiedlich in
verschiedenen Phasen

betrachte 2 Phasen A und B

VO 10: $\rightarrow$ im Gleichgew.: $\mu_A(P, T) = \mu_B(P, T)$

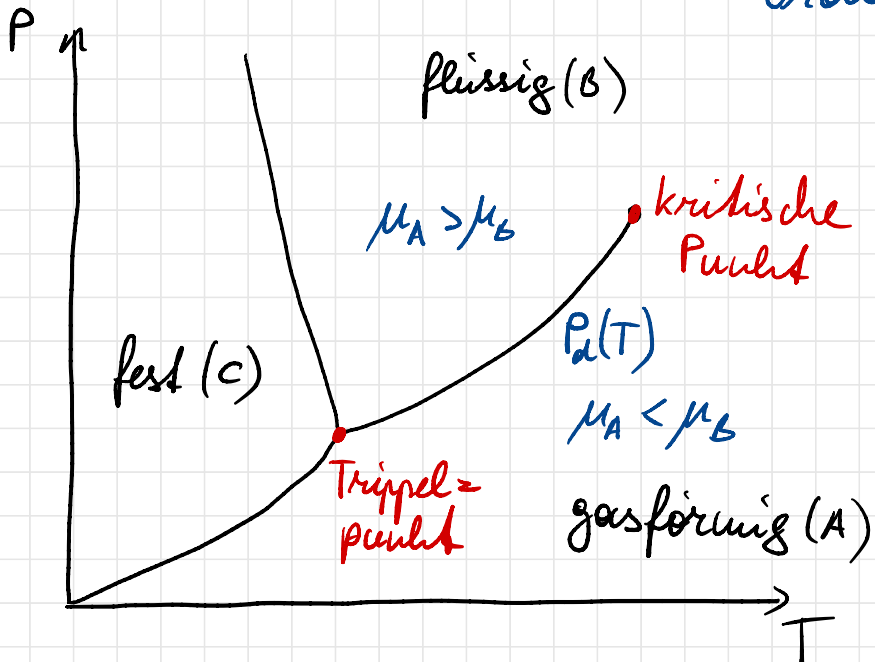
$\rightarrow$ wenn $\mu_A \neq \mu_B \rightarrow$

Phase mit kleineren μ

$\mu_A(P, T) = \mu_B(P, T)$ definiert Kurve im
P-T-Diagramm

beim Phasenübergang: $\mu \dots$ kontinuierlich
andere Größen können auch unstetig sein

(z.B.: $S = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P$, Phasenüberg. 1. / 2.
Ordnung)



-) kritischer Punkt: Unterschied zw.
gasf. u. flüssig verschwindet

-) 3. Phase: fest (C)

Schmelzkurve: $\mu_c(P, T) = \mu_b(P, T)$

Trippelpunkt: Schnittp. von

Dampfdruck- u. Schmelzkurve:

$$\mu_A(P, T) = \mu_b(P, T) = \mu_c(P, T)$$

•) legt P, T eindeutig fest

historisch: Festlegung der Kelvin-Skala

heute: T_{tr} experimentell bestimmen

•) auch $\mu_c = \mu_A$ geht auch durch
Trippelpunkt

betrachte Dampfdruckkurve:

$$\mu_A(T, P_d(T)) = \mu_B(T, P_d(T)) \quad \leftarrow$$

totale Ableitung nach T

$$\underbrace{\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial T}\right)_P}_{-S_A} + \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial P}\right)_T}_{v_A} \frac{dP_d}{dT} = \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T}\right)_P}_{-S_B} + \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial P}\right)_T}_{v_B} \frac{dP_d}{dT}$$

VO 10: $d\mu = -SdT + v dP$, $S = \frac{S}{N}$, $v = \frac{V}{N}$

$$\Rightarrow (v_A - v_B) \frac{dP_d}{dT} = S_A - S_B$$

P unabh. Größe, suche Entropieänderung bei
konstantem Druck $\Rightarrow dH = TdS + VdP$

$$\Delta S = \frac{\Delta h}{T}, \quad h = \frac{H}{N}$$

$$\Rightarrow S_A - S_B = \frac{h_A - h_B}{T} = \frac{q}{T}$$

q... Umwandlungsenthalpie

(Umwandlungswärme, latente Wärme)

$$\frac{dP_d}{dT} = \frac{q}{T(v_A - v_B)}$$

Clausius-
Clapeyron-Gl.

im Allg.: $q(T)$, $v_{A,B}(T)$

Bsp.: Ann. 9) Dampf ideales Gas: $v_d = \frac{kT}{P_d}$

•) $v_f \ll v_d$ Wasser: $v_f \approx 18 \text{ cm}^3/\text{mol}$
 $v_d \approx 2 \times 10^4 \text{ cm}^3/\text{mol}$

•) $q = \text{const}$

$$\Rightarrow \frac{dP_d}{dT} = \frac{q}{kT^2} P_d \Rightarrow P_d(T) \approx P_0 e^{-\frac{q}{kT}} (*)$$

Bsp.: Tal (1) / Berg (2)

$$\frac{P_1}{P_2} \approx e^{-\frac{q}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \approx 1 - \frac{q}{k} \left(\frac{T_2 - T_1}{T^2} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{P_2 - P_1}{P} \approx \frac{q}{kT^2} (T_2 - T_1)$$

Druckabnahme $\rightarrow$ Siedetemperaturabnahme

beim: Abschätzung (*) gilt nicht
in der Nähe des kritischen Punktes.
beim kr. P.: $v_{\text{fl}} \approx v_{\text{gas}}$, $q \rightarrow 0$

Verallgemeinerung:

r verschiedene Teilchenarten

$$N_1, N_2, \dots, N_r \quad \text{mit} \quad N = \sum_{i=1}^r N_i$$

äußere Param.

verallg. Kräfte



$$\Rightarrow dE = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (*)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_{j \neq i}}$$

$E, S, V, N_i \dots$ extensive Größen

Vergrößerung d. Syst. um Faktor α

$$E(\alpha S, \alpha V, \alpha N_i) = \alpha E(S, V, N_i)$$

$\alpha \rightarrow 1 + \delta$, entwickeln in $\delta \ll 1$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V, N_i} S \delta + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S, N_i} V \delta + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial N_i}\right)_{S, V, N_j} N_i \delta = \delta E$$

$$\Rightarrow \underline{E = TS - PV + \sum_i \mu_i N_i} \quad (**)$$

$$\underline{G \equiv E - TS + PV = \sum_i \mu_i N_i}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T, P, N_j}$$

$$\neq \frac{G}{N_i}$$

für nur eine
Teildimension:
 $\mu = G/N$

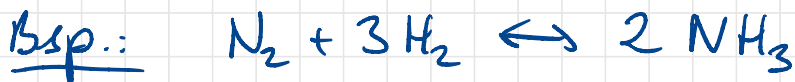
bilde tot. Differential von (**),
gleichsetzen mit (*)

$$\Rightarrow \underline{S dT - V dP + \sum_i N_i d\mu_i = 0}$$

verallg. Duhem-Gibbs-Relation!

Reaktionen zwischen Teilchensorten X_i

$$\text{allg.: } \sum_{i=1}^r \nu_i X_i = 0$$



$$X_1 = \text{N}_2, \quad X_2 = \text{H}_2, \quad X_3 = \text{NH}_3$$

$$\nu_1 = 1, \quad \nu_2 = 3, \quad \nu_3 = -2$$

Änderungen dN_i durch die Reaktion festgelegt

$$dN_i = \nu_i dk$$

Gleichgewicht bei vorgeg. P und T

VO 10: $G(P, T, N) \rightarrow \text{minimal}$

notwendige Bed.:

$$\frac{dG}{dk} = \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{P, T, N_j} \nu_i = 0$$

$\Rightarrow$

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0$$

•) Spezialfall: 2 Phasen $A \leftrightarrow B$

$$v_A = 1, v_B = -1 \Rightarrow \mu_A = \mu_B$$

•) gleiche Bedingung für festes
 T und V : $F(T, V, N_i) \rightarrow \text{minimal}$

Bsp.: Mischung aus idealen Gasen

für ideale Gase gilt $E = \sum E_i$

(keine WW, $E_i = \frac{3}{2} N_i k T$)

$S = \sum_i S_i$ Anz. der zugängigen
Mikrozust. eines Gases ist
u.a. von den anderen Gasen

$$\Rightarrow F = E - TS = \sum_i F_i$$

VO 10: F für id. Gas:

$$F_i(T, V, N_i) = N_i \left[\tilde{f}_i(T) - kT \ln \frac{V}{N_i} \right]$$

$$\underline{P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N_i} = \sum_i \frac{N_i kT}{V} = \sum_i \underline{P_i} = \frac{NkT}{V}}$$

mit dem Partialdruck $\underline{P_i \equiv \frac{N_i kT}{V}}$

Daltonsche Gesetz

Konzentration $c_i \equiv \frac{N_i}{N} = \frac{P_i}{P}$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{V, T, N_j} = \tilde{f}_i(T) - kT \ln \frac{V}{N_i} + kT$$

$$= \tilde{f}_i(T) + kT \ln \left(c_i \frac{N}{V} \right) =$$

$$= \tilde{f}_i(T) + \underbrace{kT \ln c_i}_{\uparrow} + \ln \frac{P}{kT}$$

zusätzl. Term zu Ausdr. für nur
eine Teilchengsorte

Gleichgew.:

$$0 = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \ln c_i + \sum_i \nu_i \ln P - \ln K(T)$$

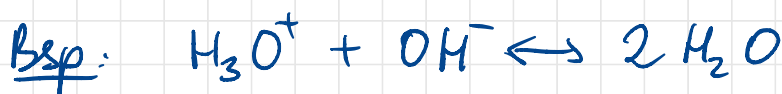
$$\Rightarrow \prod_i C_i^{\nu_i} = \frac{K(T)}{p^{\sum \nu_i}}$$

Massenwirkungsgesetz für ideale Gase

•) Bsp Ammoniak-Synthese

$$\frac{C_{N_2} C_{H_2}^3}{C_{NH_3}^2} = \frac{K(T)}{p^2}$$

•) Wenn $\sum_i \nu_i = 0 \rightarrow$ Gleichgewichtskonstanten unabh. vom Druck



$$\nu = \quad 1 \quad \quad 1 \quad \quad -2$$

•) Temperaturabhängigkeit $K(T)$ aus Zustandsgl., Wärmekapazitäten, ... (VEG)

Stoffmischungen (Lösungen)

bsp.: Wasser / Salz

-) Ann.: Dalton'sche Ges.: $P = \sum_i P_i$
-) für gelösten Stoff gilt $P_s \approx n_s kT$
($n_s = \frac{N_s}{V}$)

Ann. für ideales Gas gezeigt

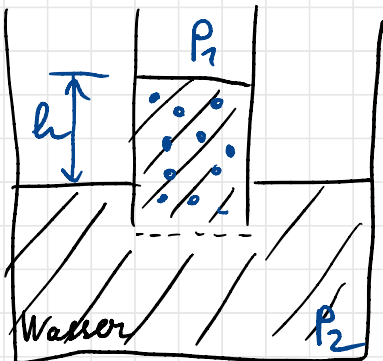
-> Entropien unabh. $S = S_W + S_S$

-> $P \approx n kT$ folgt aus $\Omega \propto V^N$

$$S = k \ln \Omega, \quad P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} = \frac{N k T}{V}$$

gilt oft auch für Flüssigkeiten

Osmotischer Druck



$$P_1 = P_W + P_s = P_W + \underbrace{n_s kT}_{P_{\text{osm}}}$$
$$P_2 = P_W$$

$$\Rightarrow P_{\text{osm}} = \rho g h$$

$$(\Delta P \cdot V = M g h, \quad \rho = \frac{M}{V})$$

Siedepunkterhöhung
Gefrierpunktniedrigung } v. Lösungen

Flüssigkeit $\mu_A(T, P)$

fest / gasf. $\mu_B(T, P)$

Phasenüberg.: T_S : $\mu_A(T_S, P) = \mu_B(T_S, P)$

Einbringen einer Lösung: $c = \frac{N_S}{N_A} \ll 1$

Druckänderung: $P = P_A + P_{\text{osm}} = P_A + n_S kT$

$$\mu_A^c(T, P) = \mu_A(T, P_A) = \mu_A(T, P) - \underbrace{\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T}_{c kT} n_S kT$$

$c = 0 \rightarrow$

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

$$v n_S = \frac{V}{N_A} \frac{N_S}{V} = c$$

$\Rightarrow$ Änderung der Gleichgewichtsbed. des Phasenübergangs, sowie der Temperatur d. Übergangs T_S

$$\mu_A^C(T_S + \Delta T_S, P) \approx \mu_B(T_S + \Delta T_S, P)$$

$$\begin{aligned} &\approx \mu_A(T_S + \Delta T_S, P) - c k T_S \approx \\ &\approx \mu_A(T_S, P) - s_A \Delta T_S - c k T_S \\ &= \mu_B(T_S, P) - s_B \Delta T_S \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta T_S = c \frac{k T}{s_A - s_B}$$

$$s_A - s_B = \frac{q}{T_S} = \frac{h_A - h_B}{T_S} \quad \begin{cases} > 0 & \text{flüssig} \rightarrow \text{gasf.} \\ < 0 & \text{flüssig} \rightarrow \text{fest} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta T_S}{T_S} = c \frac{k T}{q} \quad \begin{cases} > 0 & \text{fl.} \rightarrow \text{gas} \\ < 0 & \text{fl.} \rightarrow \text{fest} \end{cases}$$

Salzen im Winter