

d) chemisches Potenzial

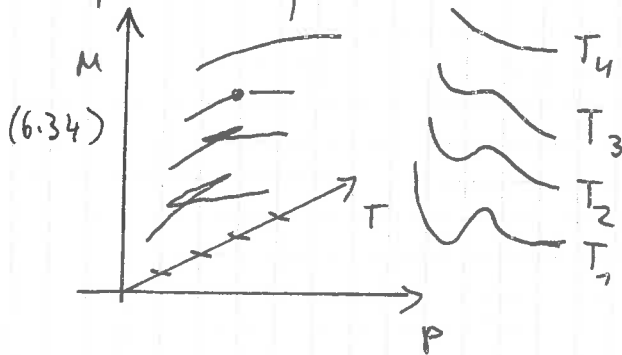
- Gibbs-Duhem-Beziehung:

$$d\mu = -s dT + v dP \quad (2.25), (6.32)$$

- Integration über Isotherme ($dT=0$):

$$\mu(T, P) = \int v dP + \phi(T) \quad (6.33)$$

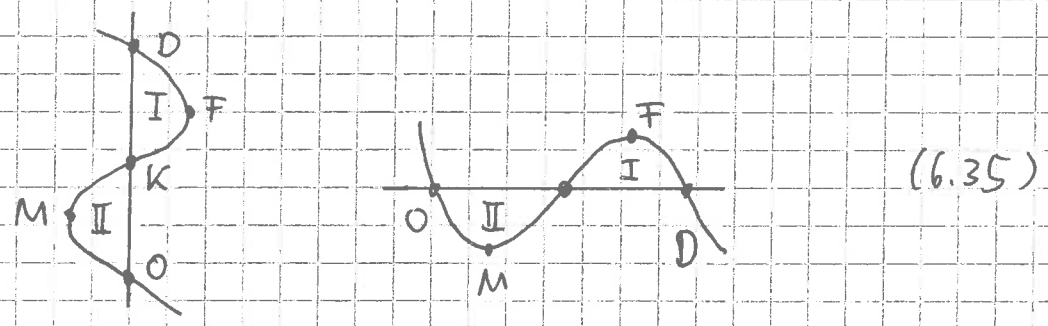
- Temperatursequenz:



e) Phasenverhalten

- Zustand A: Verbinde Gas mit Wärmebad, $T = \text{const}$, Isotherme
- Erhöhe Druck quasistatisch
- $P < P_B$: Volumen eindeutig
- $P_C = P_L = P_N$: drei Zustände, L instabil.
- $\mu(C) < \mu(N)$: Minimumprinzip nach Gibbs potential: System nimmt Zustand C ein (Gas)
- $P_D = P_0$: Änderung des Zweiges, Phasengleichgewicht.
- $P_E = P_3 = P_Q$: $\mu(Q) < \mu(E)$: System nimmt Zustand Q ein (Flüssigkeit), I instabil.

f) Koexistenzpunkt



• Bedingung für die Festlegung $P_D = P_0$: $\mu(D) = \mu(O)$

$$0 = \mu(O) - \mu(D) \stackrel{(6.33)}{=} \int_D^O v(P) dP =$$

$$= \int_D^F v dP + \int_F^K v dP + \int_K^M v dP + \int_M^O v dP \quad (6.36)$$

$$\Rightarrow \underbrace{\int_D^F v dP - \int_K^F v dP}_{\text{Fläche I}} = \underbrace{\int_M^K v dP - \int_M^O v dP}_{\text{Fläche II}} \quad (6.37)$$

„Maxwell Konstruktion“

g) Diskussion

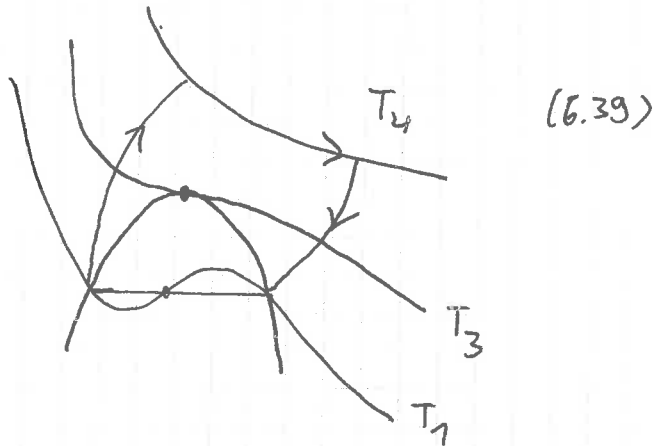
- $P < P_0$: $v(P)$ groß $\mu(P)$ klein: Gas
- $P > P_0$: $v(P)$ klein $\mu(P)$ groß: Flüssigkeit

$$v = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \stackrel{(6.32)}{=} \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right) \quad (6.38)$$

- Die erste Ableitung des Gibbspotenzials bei P ist unstetig: Sprung im Volumen.
- Unstetiger Änderung von Eigenschaften: Phasenübergang.
- „Erster Ordnung“, da Sprung in der ersten Ableitung

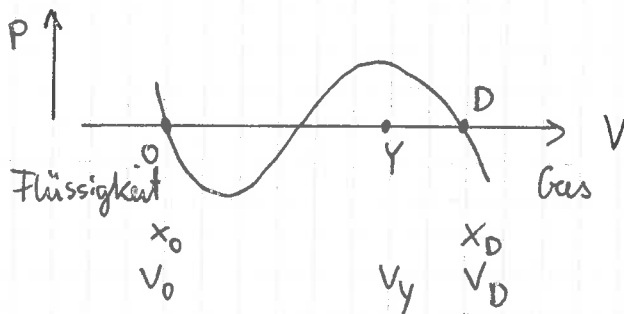
• Koexistenzpunkt: Schnitt zweier Zweige $\mu(T=const, P)$ von ^{zwei} Aggregatzuständen.

• Über die Isotherme T_4 : Kein Sprung im Volumen, Kein Phasenübergang:



• NB! Auch die Entropie springt $\Delta S = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta q}{T}$ (6.40)

b) Das Hebelgesetz



• Seien x_0 und x_D die Molenbrüche der Phasen O (Flüssigkeit) und D (Gas), $x_D + x_0 = 1$

• $V = N(x_0 + x_D) v_y = N x_D v_D + N x_0 v_0$
 mittlere molares Volumen bei v_y mittlere molare Volumina bei D und O

$$\frac{x_D}{x_0} = \frac{v_D - v_y}{v_y - v_0} = \frac{|YD|}{|OY|} \quad (6.41)$$

„Hebelgesetz“

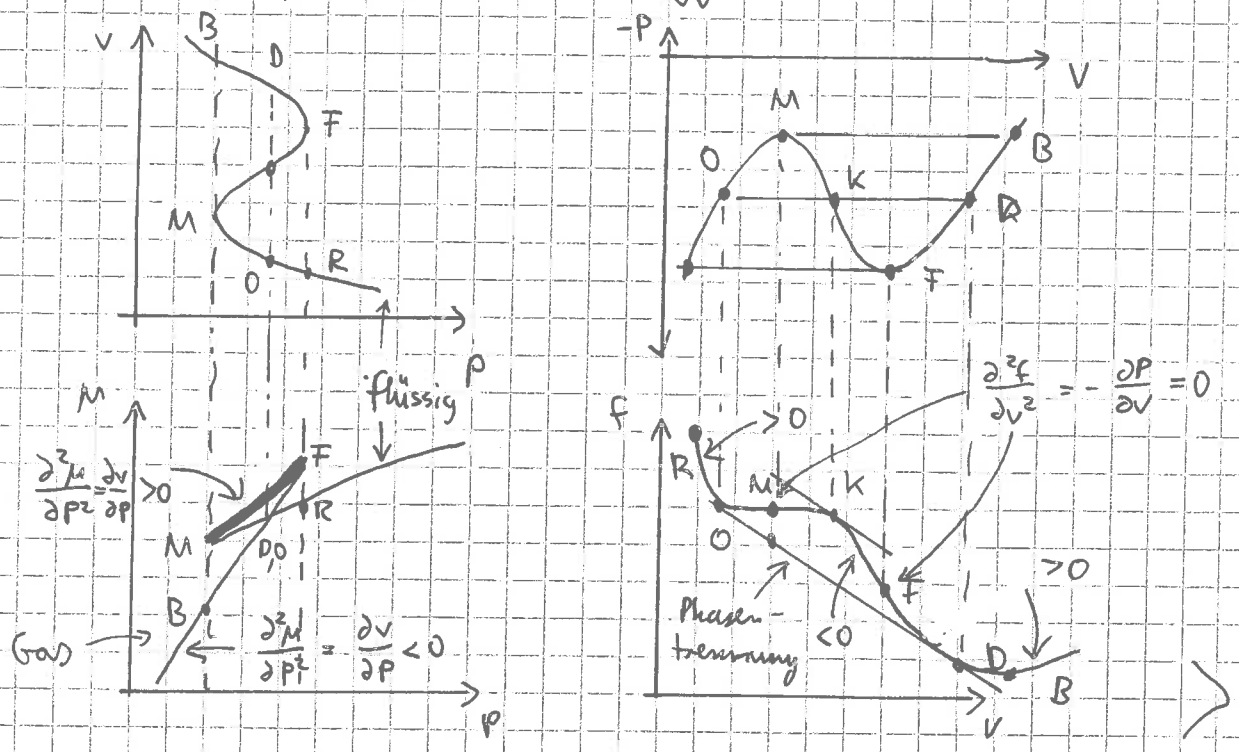
< j) Krümmung der freien Energie

· Siehe Figur (6.42)

$$\left. \frac{\partial f}{\partial v} \right|_{\tilde{v}} = \left. \frac{\partial f}{\partial v} \right|_{\tilde{v}} = \frac{f(\tilde{v}) - f(\tilde{v}^*)}{v(\tilde{v}) - v(\tilde{v}^*)}$$

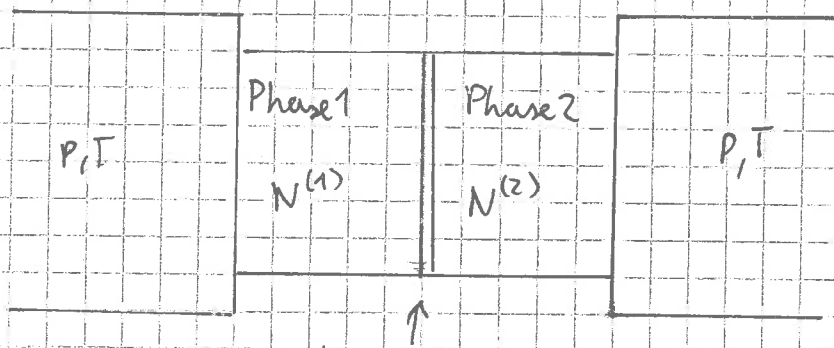
⇒ Maxwellkonstruktion

$$M = \int v dp, \quad f = - \int p dv \quad \frac{\partial f}{\partial v} = -P$$



6.5. Phasenübergänge erster Ordnung in beliebigen ein-Komponentigen Systemen

a) Modell



Mobile, wärmeleitende, durchlässige Phasengrenze

b) Chemisches Potenzial bei Zweiphasenkoexistenz

• Gibbs potenzial:

$$\begin{aligned}
 G(T, P, N^{(1)}, N^{(2)}) &= N^{(1)} \quad (5.29) \\
 &= U^{(1)} + U^{(2)} - T(S^{(1)} + S^{(2)}) + P(V^{(1)} + V^{(2)}) \\
 &= G^{(1)}(T, P, N^{(1)}) + G^{(2)}(T, P, N^{(2)}) \quad (5.30) \\
 &= N^{(1)} \mu^{(1)}(T, P) + N^{(2)} \mu^{(2)}(T, P) \quad (6.43)
 \end{aligned}$$

• Bei festem T, P gilt das Minimumprinzip für das Gibbs-potenzial (Abschnitt 5.3c):

$$\begin{aligned}
 dG &= \frac{\partial G}{\partial N^{(1)}} dN^{(1)} + \frac{\partial G}{\partial N^{(2)}} dN^{(2)} \quad dN^{(2)} = -dN^{(1)} \\
 (6.43) \quad &= \{ \mu^{(1)}(T, P) - \mu^{(2)}(T, P) \} dN^{(1)} = 0 \quad (6.44)
 \end{aligned}$$

$$\boxed{\mu^{(1)}(T, P) = \mu^{(2)}(T, P)} \quad (6.45)$$

• Führt zu der Beziehung $P = P(T)$ für eine Koexistenzlinie.

c) Dreiphasenkoexistenz

• Ableitung analog

$$\mu^{(1)}(T, P) = \mu^{(2)}(T, P) \quad (6.46)$$

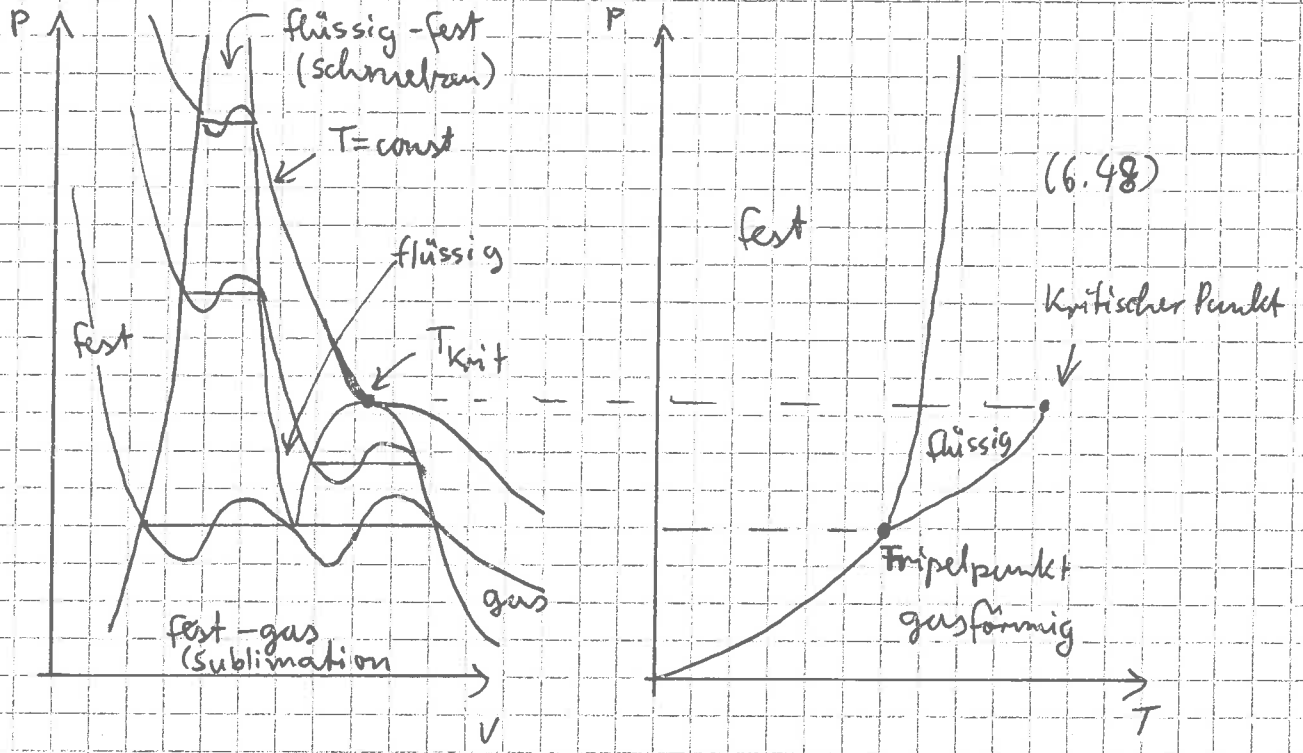
$$\mu^{(1)}(T, P) = \mu^{(3)}(T, P)$$

• Zwei Gleichungen für zwei Unbekannte T, P :
eine Lösung: Koexistenz am „Tripelpunkt“

• Es gibt keine Quadrupelpunkte usw. für vier und mehr Phasen.

6.6. Phasendiagramm eines ein-komponentigen Systems

a) Verallgemeinertes Indikator-diagramm



• Zustandsgleichung kann z.B. mit einer Virialentwicklung

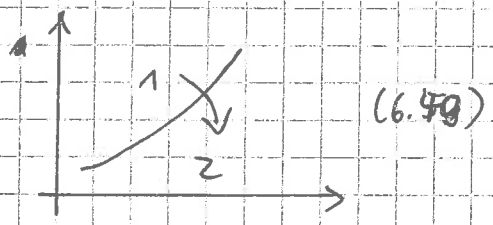
$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v} \left\{ 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \dots \right\} \quad (6.47)$$

aufgestellt werden.

3.7.2015

• Für gegebene T, $P_{coex}(T)$ aus Maxwellkonstruktion

b) Clausius-Clapeyron-Gleichung



• Entlang $P(T)$ tritt auf:

- ein Entropiesprung $\Delta S = S^{(2)} - S^{(1)}$ und
- ein Volumensprung $\Delta V = V^{(2)} - V^{(1)}$