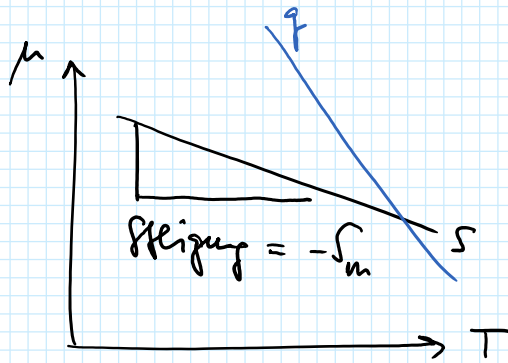
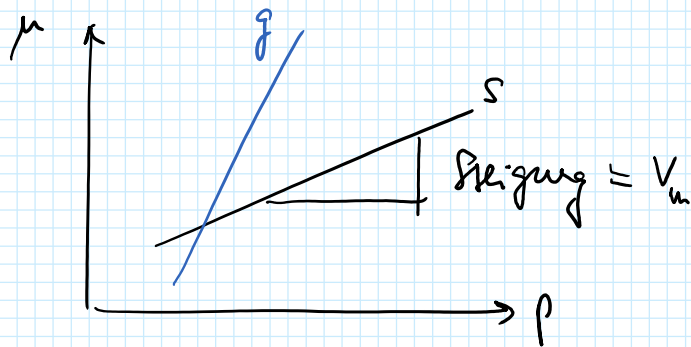


# VI. 3 Phasenübergänge verschiedener Ordnung

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -S_m$$



$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_p = V_m$$



(nicht linear)

⇒ Steigung ändert sich mit der Phase

⇒ μ nimmt mit T ab und mit p zu

## Phasenübergang α → β

$$\mu_\alpha = \mu_\beta \quad (\text{im Gleichgewicht})$$

$$\left( \frac{\partial \mu_\beta}{\partial p} \right)_T - \left( \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial p} \right)_T = V_{\beta,m} - V_{\alpha,m} = \boxed{\Delta_{\text{trans}} V_m}$$

↓  
"Transition"

$$\left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T}\right)_p = -S_{\beta,m} - (-S_{\alpha,m})$$

$$= -S_{\beta,m} + S_{\alpha,m} = \Delta_{\text{trans}} S_m = \frac{\Delta_{\text{trans}} H_m}{T_{\text{trans}}}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

im Gleichgewicht:  $\Delta G = 0$

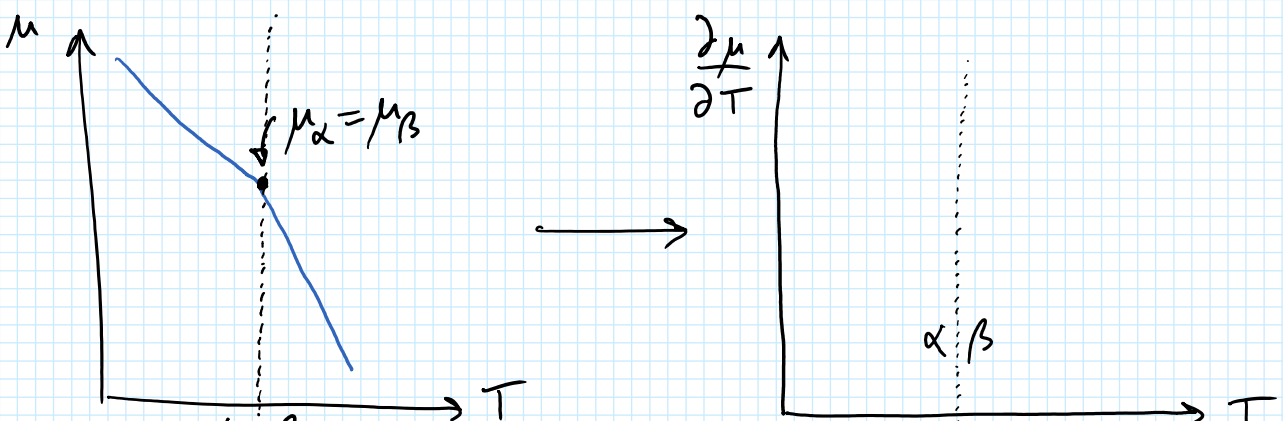
$$\rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

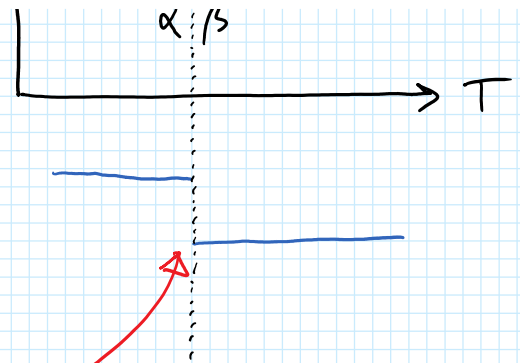
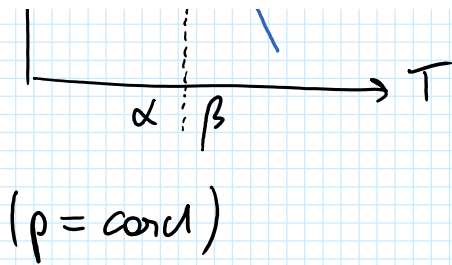
Schmelzen / Verdampfen:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta_{\text{trans}} V_m \neq 0 \\ \Delta_{\text{trans}} H_m \neq 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial p}\right)_T \neq \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial p}\right)_T \\ \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}\right)_p \neq \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T}\right)_p \end{array}$$

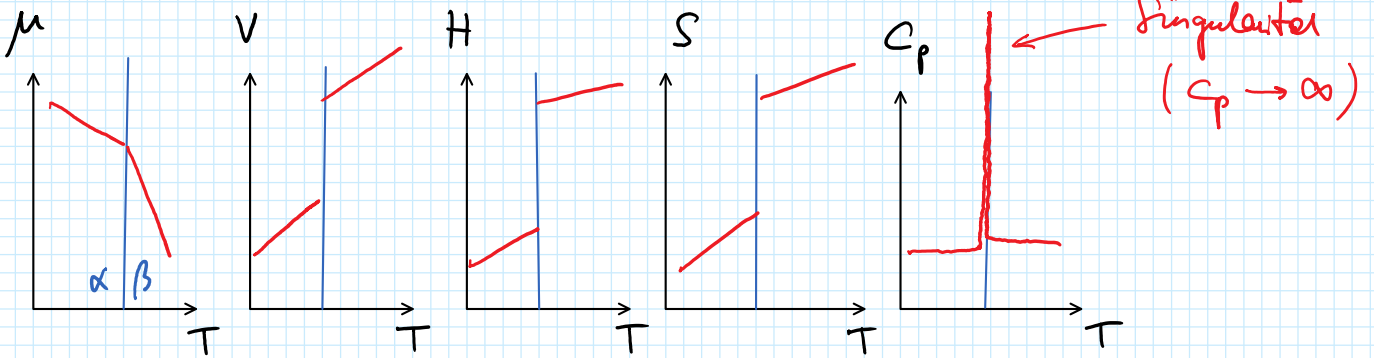


Steigungen  $\mu(p)$  und  $\mu(T)$   
sind unterschiedlich!





Unstetigkeit



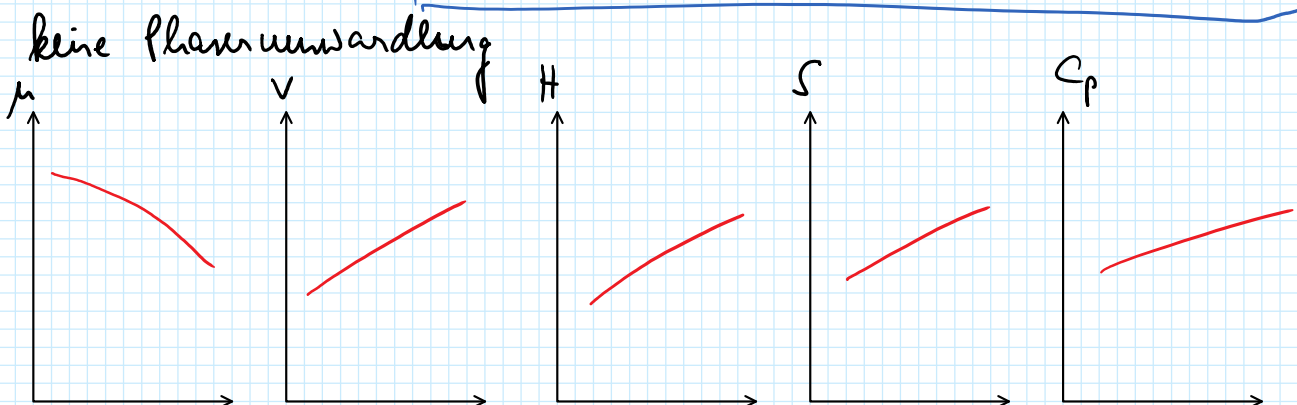
$(p = \text{const})$   
 $(n = \text{const})$

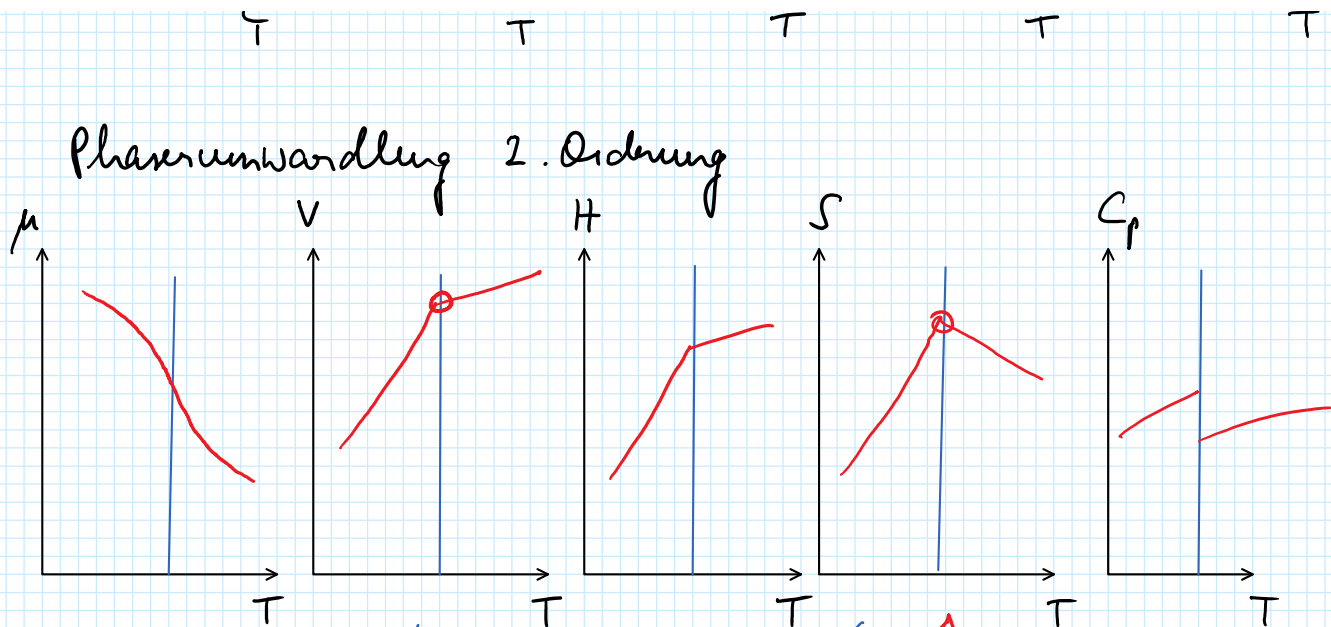
$\Rightarrow$  Phasenumwandlung 1. Ordnung

Klassifikation nach Ehrenfest:

Phasenübergang  $n$ -ter Ordnung:  
 Bis zu  $(n-1)$ . Ableitung\* ist stetig, bei der  $n$ . Ableitung wird der Verlauf unstetig

\* ) nach  $p, T$





$$\left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}\right)_P$$

kein Sprung!

$$\left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial P}\right)_T$$

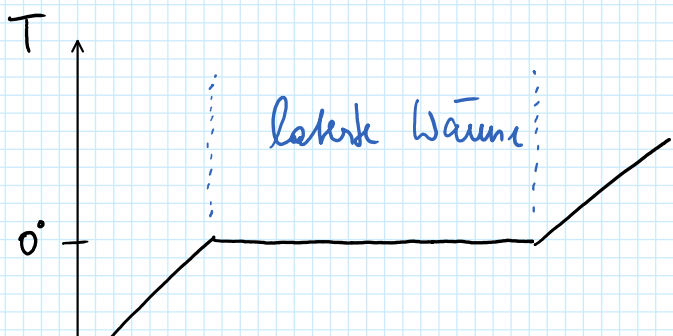
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -S_m$$

⇒ Unstetigkeit in  $\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}$

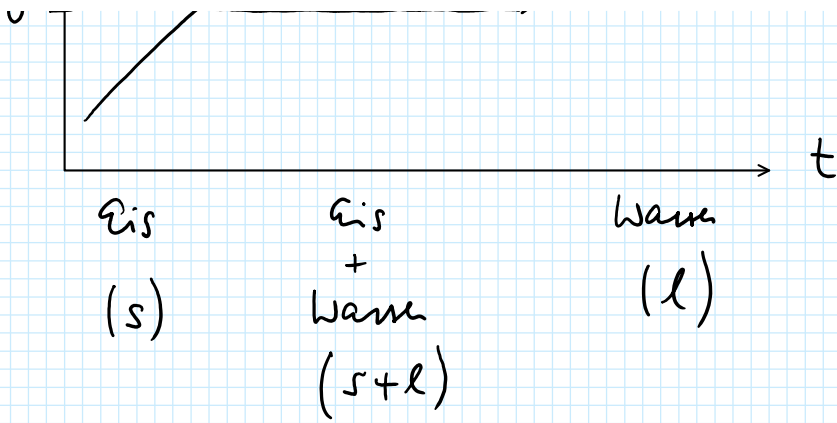
→ Phasenumgang 2. Ordnung

### "latente Wärme"

Ingeführte Wärme führt nicht zu Temperaturerhöhung sondern ausschließlich zu Phasenumwandlung



Eis wird erwärmt



Singularität von  $C_p$  bei Phasenübergang 1. Ordnung

$$Q = C \cdot \Delta T$$

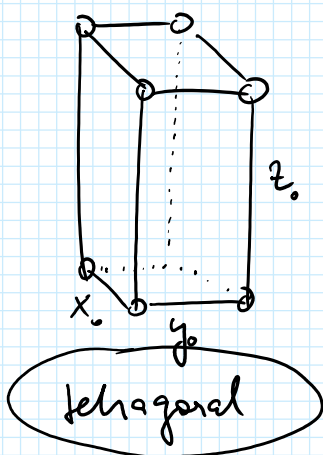
$$C = \frac{Q}{\Delta T}$$

am Phasenübergang :  $Q = \text{endlich}$   
 $\Delta T = 0$  (weil latent Wärme)

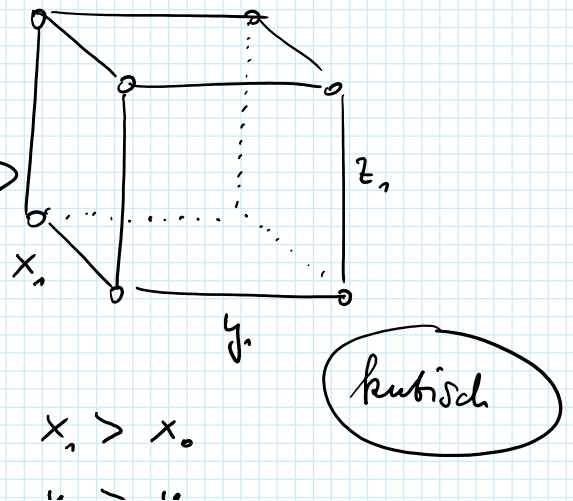
$$\Rightarrow C \rightarrow \infty !!$$

Bsp. für Phasenübergang 2. Ordnung

fest  $\rightarrow$  fest



$$z_0 = \cos \alpha$$



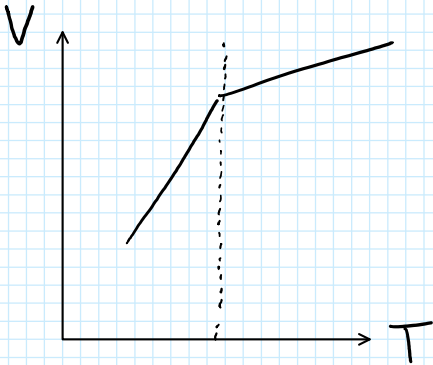
$$x_1 > x_0$$

$$.. - ..$$

$$j_1 \neq j_0$$

$$z_1 = z_0$$

(asymmetrische Verformung)



## VI.4 Mischungen

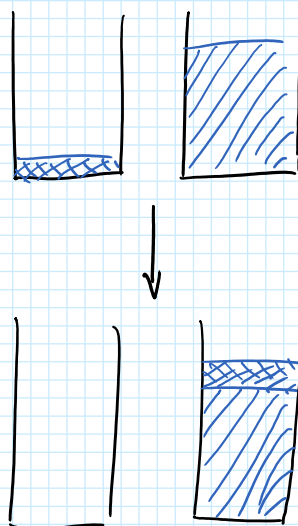
(auch "Lösungen")

= beliebige Phase (s, l oder g) mit  
mehr als einer Komponente

partielle molare Volumen = Maß für die Ausdehnbarkeit

Bsp.: 1 mol  $H_2O$  in einer großen Menge Wasser (bei  $25^\circ C$ )

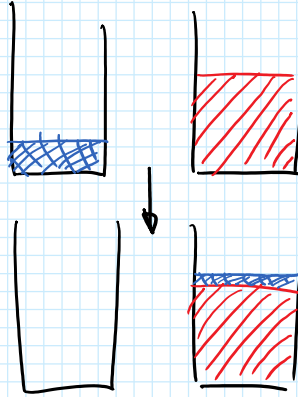
$$\Delta V = 18 \text{ cm}^3$$



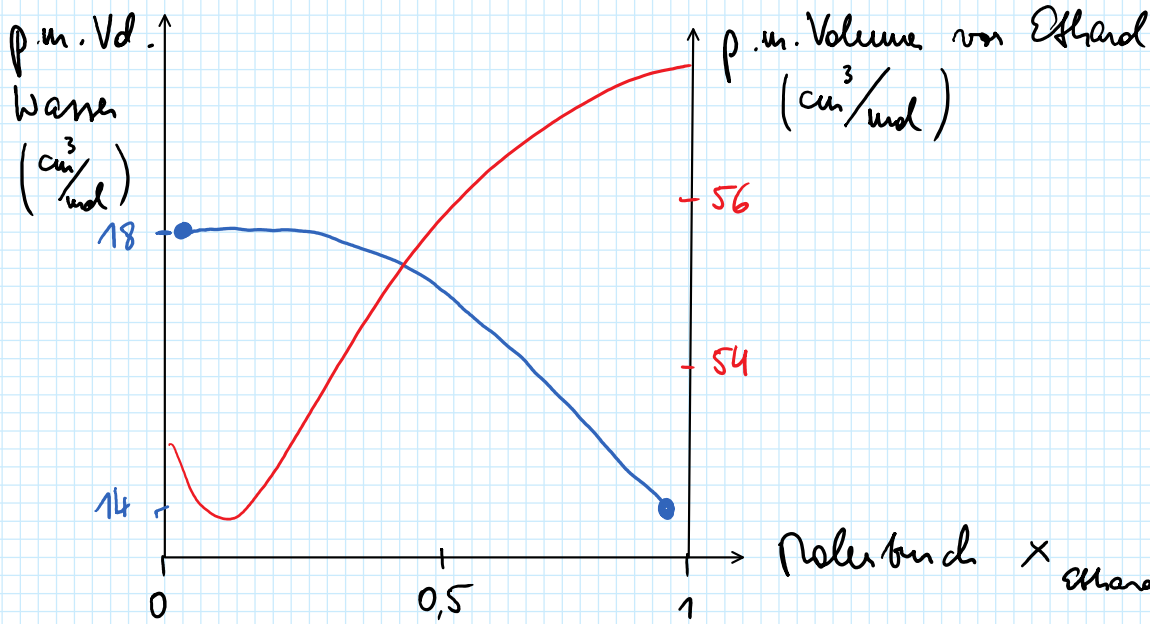
1 mol  $H_2O$  in einer großen Menge Ethanol

$$\Delta V = 14 \text{ cm}^3 \text{ !!}$$

↓  
 " das partielle molare  
 Volumen von  $H_2O$   
 in Ethanol  
 beträgt (bei dieser  
 Konzentration\*)  $14 \text{ cm}^3$  "



\* ) partielles molares Volumen hängt vom Verhältnis der beiden Komponenten ab!



$$\text{Molenbruch } x_{\text{Ethanol}} = \frac{n_{\text{Ethanol}}}{n_{H_2O} + n_{\text{Ethanol}}}$$

$$\text{Molenbruch } x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + \dots}$$

$$V_{A,m} = \left( \frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{P, T, n_B, n_C, \dots}$$

Wie ändert sich das Gesamtvolumen  $V$  bei Zugabe von  $n_A$ ?

$$\left| \frac{\partial V}{\partial n_A} \right|_{p, T, n_B, n_C, \dots}$$

part. molares Volumen von A

(= Steigung der Kurve  $V(n_A)$ )

Zwei Komponenten A, B:

$$dn_A, dn_B$$

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{p, T, n_B} dn_A + \left( \frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_A} dn_B$$

$$dV = V_{A,m} dn_A + V_{B,m} dn_B$$

bei best. Zusammensetzung

Menge von A, B ändern sich  $\frac{n_A}{n_B}$  nicht ändert:  
( $dn_A, dn_B$ )

$$\left| \begin{array}{l} V_{A,m} = \text{const} \\ V_{B,m} = \text{const} \end{array} \right|$$

$$\int_0^V dV = \int_0^{n_A} V_{A,m} dn_A + \int_0^{n_B} V_{B,m} dn_B$$

$$\left| V = V_{A,m} n_A + V_{B,m} n_B \right|$$



$$\underline{V = V_{A,m} n_A + V_{B,m} n_B}$$

(unabhängig davon wie die Mischung hergestellt wurde)

→ gilt für beliebige  $\frac{n_A}{n_B}$ !

→  $V$  ist eine Molarvolumenfunktion