



## Übungsblatt 10: Phasenübergänge

Ausgabe: Montag, 06.07.20; Besprechung: Montag, 13.07.20

### Aufgabe 1 Dieterici Gas

Neben dem van der Waals-Gas gibt es noch weitere reale Gase, wie beispielsweise das Dieterici-Gas, welches durch die folgende Zustandsgleichung beschrieben wird:  $P = \frac{k_B T}{v-b} \exp\left(-\frac{a}{vk_B T}\right)$ , wobei  $a$  und  $b$  positive Konstanten sind.

Bestimmen Sie die kritischen Werte  $v_c$ ,  $T_c$  und  $P_c$ !

### Aufgabe 2 Ehrenfest-Gleichungen

In der Vorlesung haben Sie die Clausius-Clapeyron-Gleichung für Phasenübergänge erster Ordnung hergeleitet. Bei Phasenübergängen zweiter Ordnung fließt keine Wärme (d.h. die Entropie ist stetig), und das Volumen bleibt konstant. Leiten Sie das Pendant hierfür, die Ehrenfestgleichungen (in spezifischen Größen) für die Antwortfunktionen, her:

$$\Delta c_P = T \frac{dP}{dT} \Delta \left( \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P \right), \quad (1)$$

$$\Delta \left( \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P \right) = -\frac{dP}{dT} \Delta \left( \frac{\partial v}{\partial P} \Big|_T \right) \quad (2)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{vT} \frac{\Delta c_P}{\Delta \alpha} = \frac{\Delta \alpha}{\Delta \chi}, \quad (3)$$

wobei  $\alpha = \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P$ ,  $\chi = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial P} \Big|_T$  und  $\Delta X = X_2 - X_1$  für beliebige Größen  $X$  in den beiden Phasen.

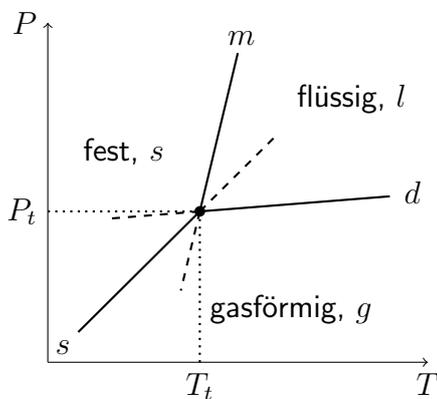
### Aufgabe 3 Tripelpunkte

Am Tripelpunkt  $t = (P_t, T_t)$  im  $(P, T)$ -Diagramm eines einkomponentigen Fluidums treffen sich die Sublimationskurve mit der Steigung  $(dP_s/dT)_t \equiv \dot{P}_s$ , die Schmelzkurve (Steigung  $\dot{P}_m$ ) und die Dampfdruckkurve (Steigung  $\dot{P}_d$ ).

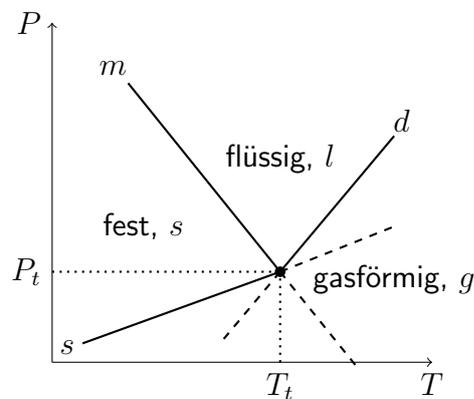
- Leiten Sie die Clausius-Clapeyron-Gleichung her.
- Finden Sie einen Zusammenhang zwischen  $\dot{P}_s$ ,  $\dot{P}_m$  und  $\dot{P}_d$  in Abhängigkeit der molaren Volumina.

Für die Entropien pro Mol sei  $s_s < s_l < s_g$ . Für die Volumina pro Mol gelte  $v_g \gg v_s, v_l$ .

- Sind die beiden skizzierten Fälle mit diesen Annahmen kompatibel? Begründen Sie Ihre Antwort.



(a) Phasendiagramm **A**



(b) Phasendiagramm **B**

Abbildung 1: Durchgezogene Linien symbolisieren Phasenübergänge. Gestrichelte und gepunktete Linien dienen lediglich der Anschauung.