

## 6 Phasenübergänge

### 6.1 Koexistenzgebiet zweier Phasen

$f=1$ :  $p = p(T)$  Gleichgewicht  $\alpha \rightleftharpoons \beta$

- (  $l \rightleftharpoons g$  ) Dampfdruckkurve
- (  $g \rightleftharpoons s$  ) Sublimationsdruckkurve
- (  $l \rightleftharpoons s$  ) Schmelzdruckkurve

Die Gleichgewichtsbedingung

$$\Delta_U G(p, T) = G(p, T)^{(\beta)} - G(p, T)^{(\alpha)} = 0 \quad (1)$$

gilt für jede Temperatur und jeden Druck auf der Gleichgewichtskurve ( Koexistenzgebiet zweier Phasen ). Also gilt auch

$$\Delta_U G(p + dp, T + dT) = G(p, T)^{(\beta)} + dG(p, T)^{(\beta)} - G(p, T)^{(\alpha)} - dG(p, T)^{(\alpha)} = 0 \quad (2)$$

Hieraus folgt

$$dG(p, T)^{(\beta)} = dG(p, T)^{(\alpha)} \quad (3)$$

Wegen

$$dG(p, T) = V dp - S dT \quad (4)$$

folgt

$$V^{(\beta)} dp - S^{(\beta)} dT = V^{(\alpha)} dp - S^{(\alpha)} dT \quad (5)$$

$$(V^{(\beta)} - V^{(\alpha)}) dp = (S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}) dT \quad (6)$$

$$\Delta_U V^{(\beta)-(\alpha)} dp = \Delta_U S^{(\beta)-(\alpha)} dT \quad (7)$$

Wegen

$$dS_p = \frac{DQ_{rev,p}}{T} = \frac{dH_p}{T} \quad \rightarrow \quad \Delta_U S^{(\beta)-(\alpha)} = \frac{\Delta_U H^{(\beta)-(\alpha)}}{T} \quad (8)$$

Damit ergibt sich

$$\Delta_U V dp = \frac{\Delta_U H}{T} dT \quad (9)$$

und hieraus die Differentialgleichung der Koexistenzkurve

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_U H}{T \Delta_U V} \quad (10)$$

### 6.2 Dampfdruckkurve

Koexistenz Flüssigkeit (l) - Gas (g):

Die Differentialgleichung der Koexistenzkurve ist (Clausius - Clapeyron - Gl.):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_U H}{T \Delta_U V} = \frac{1}{T} \frac{H^{(g)} - H^{(l)}}{V^{(g)} - V^{(l)}} \quad (11)$$

Integration der Dgl. liefert die Dampfdruckkurve. Lösung in 1. Näherung unter folgenden Annahmen:

- $\Delta_U H$  ist temperaturunabhängig (gültig für kleine Temperaturbereiche)

- $V^{(l)} \ll V^{(g)}$  ( gute Näherung mit Ausnahme der Umgebung des kritischen Punktes)

Beispiel  $H_2O$  bei  $25^\circ C$  und  $1 atm$ :

$$V^{(g)} = 22400 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}, V^{(l)} = 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

- Annahme der idealen Gasphase  $V^{(g)} = \frac{RT}{p}$

Korrekturen:

- Temperaturabhängigkeit der Umwandlungsenthalpie

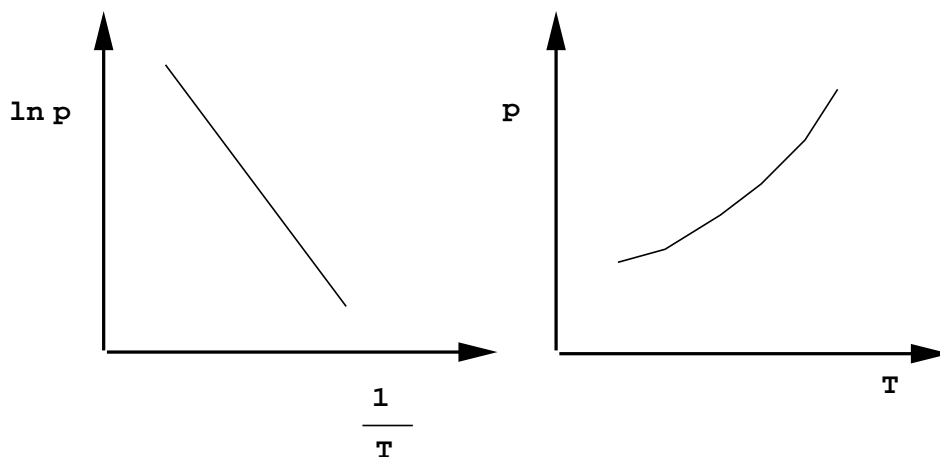
$$\Delta_U H_T^{(l-g)} = \Delta_U H_{T_0}^{(l-g)} + \int_{T_0}^T (c_p^{(g)} - c_p^{(l)}) dT \quad (12)$$

- Nichtidealität der Zustandsgleichung:  
Van der Waals Gleichung für  $V^{(g)}$ :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT \quad (13)$$

oder Virialgleichung

$$pV = RT + B(T)p + \dots \quad (14)$$



**Abb. 5.1** Prinzipieller Verlauf der Dampfdruckkurve

Koexistenz Flüssigkeit (l) - Gas (g):

Integration der Dgl.:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_U H^{(l-g)}}{RT^2} p \quad (15)$$

Trennung der Variablen:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta_U H^{(l-g)}}{RT^2} dT \quad (16)$$

Lösung:

$$\ln(p) = \frac{\Delta_U H^{(l-g)}}{RT} + const. \quad (17)$$

Bestimmung der Konstanten:  $T = T_s$ , wenn  $p = 1 atm$ :

$$0 = \frac{\Delta_U H^{(l-g)}}{RT_s} + const. \quad (18)$$

Dampfdruckkurve in der Nähe des kritischen Punktes:

Im kritischen Punkt werden flüssige Phase und Gasphase ununterscheidbar: alle intensiven Eigenschaften der beiden Phasen werden gleich. Folge: Am kritischen Punkt sind  $\Delta_U H^{(l-g)} = 0$  und  $\Delta_U V^{(l-g)} = 0$ . Die für die Lösung der Dgl. in erster Näherung gemachten Annahmen sind nicht mehr gültig.

### 6.3 Schmelzdruckkurve

Koexistenz Flüssigkeit (l) - Festkörper (s):

Die Differentialgleichung der Koexistenzkurve ist

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_U H_T^{(s-l)}}{T \Delta_U V_T^{(s-l)}} = \frac{1}{T} \frac{(H_T^{(l)} - H_T^{(s)})}{(V_T^{(l)} - V_T^{(s)})} \quad (19)$$

Man gewinnt die Enthalpien bei den Temperaturen T aus den Werten bei der Standardtemperatur  $T_0$  nach

$$H_T = H_{T_0} + \int_{T_0}^T C_p dT \quad (20)$$

Die benötigten Volumina bei den Temperaturen T erhält man aus der Temperaturabhängigkeit der Dichten.

Integration der Dgl. liefert die Schmelzdruckkurve. Lösung in 1. Näherung unter der Annahme, daß

- $\Delta_U H$  und  $\Delta_U V$  temperaturunabhängig sind.

$$dp = K \frac{dT}{T} \quad \rightarrow \quad p = K \ln(T) + const \quad (21)$$

- Der Kurvenverlauf  $p=p(T)$  ist annähernd linear
  - positive Steigung der Kurve für die Relation der Dichten  $d$ :  $d^{(l)} < d^{(s)}$  (Regelfall)
  - negative Steigung bei  $d^{(l)} > d^{(s)}$  (Beispiele:  $H_2O$ , Sb ...)

### 6.4 Sublimationsdruckkurve

Koexistenz Gas (g) - Festkörper (s):

Die Differentialgleichung der Koexistenzkurve ist

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_U H_T^{(g-s)}}{T \Delta_U V_T^{(g-s)}} = \frac{1}{T} \frac{(H_T^{(s)} - H_T^{(g)})}{(V_T^{(s)} - V_T^{(g)})} \quad (22)$$

Integration der Dgl. liefert die Sublimationsdruckkurve. Lösung in 1. Näherung unter folgenden Annahmen:

- $\Delta_U H^{(g-s)}$  ist temperaturunabhängig (gültig für kleine Temperaturbereiche)
- $V^{(s)} \ll V^{(g)}$
- Annahme der idealen Gasphase  $V^{(g)} = \frac{RT}{p}$

Korrekturen:

- Temperaturabhängigkeit der Umwandlungsenthalpie

$$\Delta_U H_T^{(s-g)} = \Delta_U H_{T_0}^{(s-g)} + \int_{T_0}^T (c_p^{(g)} - c_p^{(s)}) dT \quad (23)$$

- Nichtidealität der Zustandsgleichung:  
Van der Waals Gleichung für  $V^{(g)}$ :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT \quad (24)$$

oder Virialgleichung

$$pV = RT + B(T)p + \dots \quad (25)$$

Schmelz- und Sublimationsdruckkurven haben mit der Dampfdruckkurve den Tripelpunkt gemein. Analogien zum kritischen Punkt der Dampfdruckkurve existieren nicht.

## 6.5 Das überkritische Gebiet

Der Übergang vom Zustand 1 in den Zustand 2 ist auf zwei verschiedenen Wegen möglich: Weg I schneidet die Dampfdruckkurve (Univarianzgebiet). Dort sind Umwandlungsgrößen zu beachten:

$$\Delta_U V, \quad \Delta_U H, \quad \Delta_U c_p, \quad (\Delta_U G = 0) \quad (26)$$

Für die Prozeßenthalpie folgt:

$$H(2) - H(1) = H(1) + \int_{T_1}^{T_U} c_p^1 dT + \Delta_U H + \int_{T_U}^{T_2} c_p^2 dT - H(1) \quad (27)$$

Der Weg II schneidet die Dampfdruckkurve nicht, und es muß gelten:

$$\int_{(I)} dH - \int_{(II)} dH = \oint dH = 0 \quad (28)$$

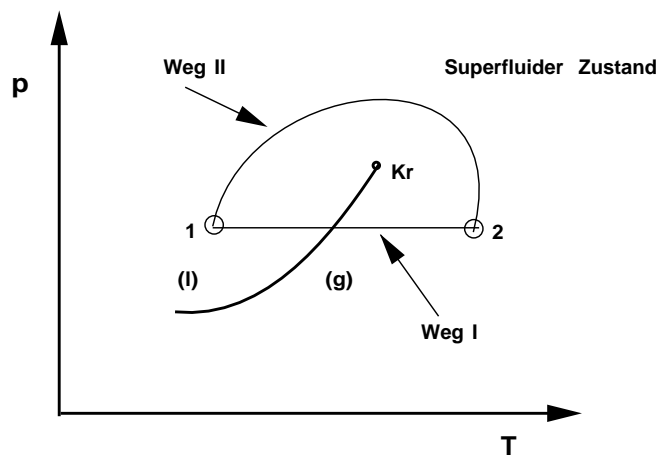


Abb. 5.2 Das Gebiet um den kritischen Punkt

## 6.6 Materie unter hohen Drücken und Temperaturen

- Phasengebiete hoher Drücke und Temperaturen sind Schwerpunkte heutiger Forschung.
- Im Labor erreicht man Drücke bis zu 400 kbar, mit dynamischen Methoden (Schockwellen) kurzzeitig 2000 kbar.
- Beobachtung bei dynamischen Methoden mittels Hochgeschwindigkeitsphotografie.

### Chemische Effekte

- Kristalline  $Fe^{3+}$ -Verbindungen werden bei ca. 100 kbar reversibel zu  $Fe^{2+}$ -Verbindungen reduziert.
- Das Gleichgewicht  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$  ist bei hohen Drücken zu den Ionen hin verschoben.
- Polymerisationsreaktionen verlaufen unter Volumenkontraktion und lassen sich durch hohe Drücke auslösen.

### Diamantsynthese

- Es ist bei hohen Drücken möglich, Graphit in Diamant umzuwandeln. Für eine Umwandlung innerhalb vernünftiger Wartezeiten benötigt man 200 kbar und 4000 K. Katalysatoren ermöglichen die Umwandlung bei 70 kbar und 2000 K.
- Aus thermodynamischen Gründen dürfte es bei Normalbedingungen gar keine Diamanten geben (eingefrorener metastabiler Zustand).

## 6.7 Phasenumwandlungen 1. Art

Bei Umwandlungen erster Art ist die Umwandlungsenthalpie

$$\Delta_U H_T^{\alpha \rightarrow \beta} = H_T^\beta - H_T^\alpha \neq 0 \quad ; \quad T = T_U \quad (29)$$

Hieraus folgen

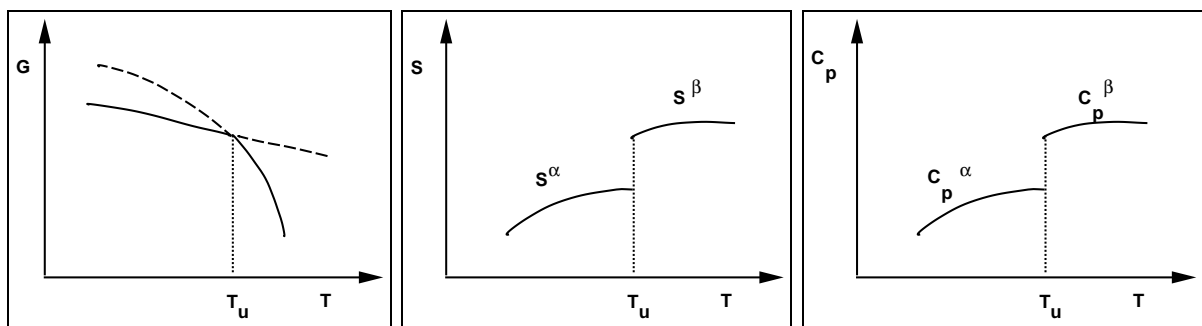
$$\Delta_U S_T^{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{\Delta_U H_T^{\alpha \rightarrow \beta}}{T_U} \neq 0 \quad (30)$$

und

$$\Delta_U C_p^{\alpha \rightarrow \beta} = C_p^\beta - C_p^\alpha \neq 0 \quad ; \quad T = T_U \quad (31)$$

aber wegen der Gleichgewichtsbedingung

$$\Delta_U G_T^{\alpha \rightarrow \beta} = G_T^\beta - G_T^\alpha = 0 \quad ; \quad T = T_U \quad (32)$$



**Abb. 5.3** Verlauf von Gibbs'scher Energie  $G$ , Entropie  $S$  und Wärmekapazität bei konstantem Druck  $C_p$  bei Phasenumwandlungen erster Art ( $T_U$  - Umwandlungstemperatur)

## 6.8 Phasenumwandlungen 2. Art

Bei Umwandlungen 2. Art sind Umwandlungsenthalpie und Gibbs'sche Umwandlungsenergie null:

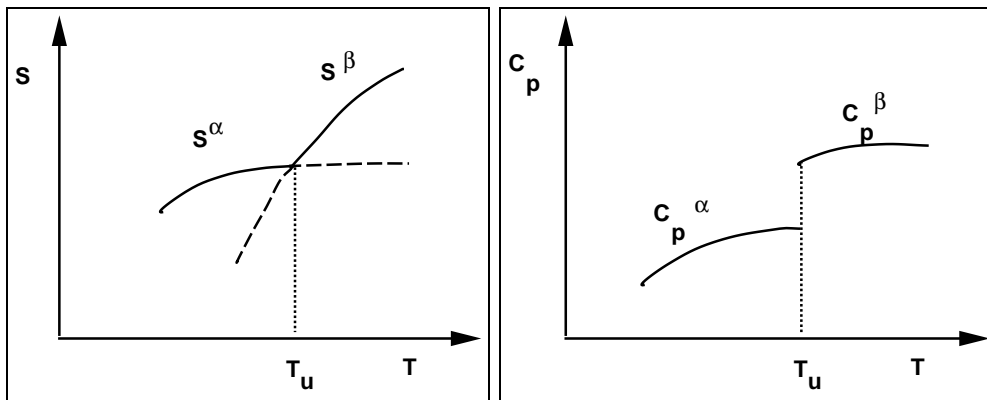
$$\Delta_U H_T^{\alpha \rightarrow \beta} = 0 \quad ; \quad \Delta_U G_T^{\alpha \rightarrow \beta} = 0 \quad (33)$$

Es ist zwar  $S^\alpha = S^\beta$ , aber wegen

$$\left( \frac{\partial S^\alpha}{\partial T} \right)_p \neq \left( \frac{\partial S^\beta}{\partial T} \right)_p \quad ; \quad \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (34)$$

ist

$$C_p^\alpha \neq C_p^\beta \quad (35)$$



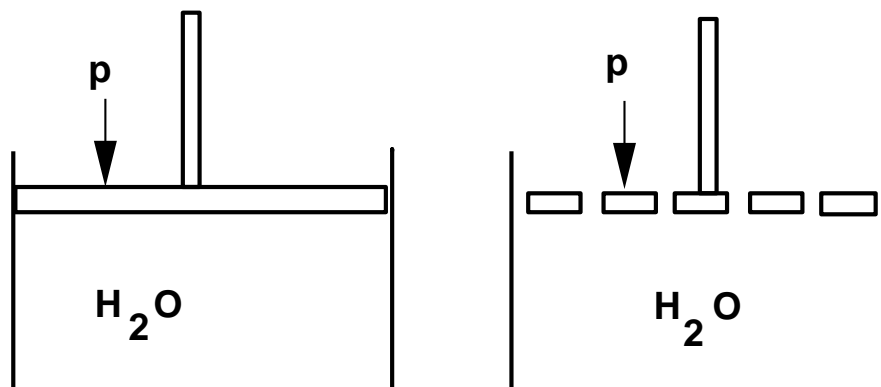
**Abb. 5.4** Verlauf von Entropie  $S$  und Wärmekapazität bei konstantem Druck  $C_p$  bei Phasenumwandlungen zweiter Art ( $T_U$  - Umwandlungstemperatur)

## 6.9 Umwandlungen im Kontakt mit Außenatmosphäre

Der äußere Druck auf ein System = hydrostatischer Druck.

Erhöhung des hydrostatischen Drucks hat die Erhöhung des Dampfdrucks zur Folge.

Gedankenexperiment: Der Kolben sei durchlässig für die Gasphase, nicht aber für die flüssige Phase:



**Abb. 5.5** Phasengleichgewicht im Kontakt mit Außenatmosphäre

Gleichgewicht:

$$G^g(p, T) = G^l(p, T) \quad (36)$$

Erhöhung nur des Druckes:

$$\left(\frac{\partial G^g}{\partial p}\right)_T dp^g = \left(\frac{\partial G^l}{\partial p}\right)_T dp^l \quad ; \quad p^g \neq p^l \quad (37)$$

$$V^g dp^g = V^l dp^l \quad ; \quad \frac{dp^g}{dp^l} = \frac{V^l p^g}{RT} \quad (38)$$

$$\ln\left(\frac{p_2^g}{p_1^g}\right) = \frac{V^l}{RT}(p_2^l - p_1^l) \quad (39)$$

Der Gleichgewichtsdampfdruck von Wasser bei  $0^\circ C$  ist  $p_1^l = 4.578 \text{ Torr}$ . Unter Atmosphärendruck  $p_2^l = 1 \text{ atm}$  folgt mit  $V^l = 18.02 \text{ cm}^3$  der Wert  $\frac{p_2^g}{p_1^g} = 1.0008$ . Damit erhöht sich der Dampfdruck auf  $p_2^g = 4.582 \text{ Torr}$ .