

Kapitel 4

Phasengleichgewichte und Phasenübergänge

- 4.1 Grundbegriffe
- 4.2 Die GIBBS'sche Phasenregel
- 4.3 Phasendiagramm eines reinen Stoffes
- 4.4 CLAPEYRON- und CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung
- 4.5 Mehrkomponenten-Phasengleichgewicht: Schmelzdiagramme

Relevante Praktikumsversuche: - Versuch Nr. 5: Phasenübergang von SF_6
- Versuch Nr. 6: Verdampfungsenthalpie
- Versuch Nr. 10: Schmelzdiagramm

Phase:

- Bereich eines thermodynamischen Systems (Reinstoff, Stoffgemisch) mit homogener chemischer Zusammensetzung und räumlich konstantem physikalischem Zustand.
- ➔ Innerhalb einer Phase erfolgt keine sprunghafte Änderung irgendeiner physikalischen Größe. Dies geschieht erst an den **Phasengrenzen**. Die Teilchenzahl an der Phasengrenze ist sehr klein gegenüber der Phase, so dass ihr Einfluss auf die thermodynamischen Eigenschaften der Phase vernachlässigt werden kann.
Die Betrachtung der Phasengrenzen ist Gegenstand der Grenzflächenchemie.
- Homogenes System: besteht aus nur einer einzigen Phase, kann aber mehrere Komponenten enthalten.
Heterogenes System: besteht aus mehreren Phasen
- Beispiele:
 - Aggregatzustände: feste, flüssige, gasförmige Phase
 - verschiedene Festphasen eines Stoffes (z.B. Modifikationen des Phosphors, Diamant und Graphit als Modifikationen des Kohlenstoffs)
 - Legierungen zweier nicht mischbarer Metalle als Zweiphasensystem
 - Helium verfügt über zwei flüssige Phasen: flüssiges und suprafluides Helium
- Man unterscheidet **reine Phasen**, die nur **eine Komponente** enthalten und **Mischphasen**, in denen **mehrere Komponenten** auftreten können.

Phasenübergang:

- spontane Umwandlung einer Phase in eine andere bei bestimmtem Druck und bestimmter Temperatur.
- Wichtig: Begriff „**spontan**“ ist ein rein **thermodynamisches Kriterium**, d.h. bei einem bestimmten Druck und einer bestimmten Temperatur wandelt sich die thermodynamisch instabilere in die stabilere Phase um. Dieser Prozess **verläuft freiwillig, wenn** die damit verknüpfte **Änderung der freien Enthalpie $\Delta G < 0$** ist.

Das bedeutet nicht notwendigerweise, dass diese Umwandlung schnell vonstatten geht. Die Geschwindigkeit des Prozesses ist durch die Kinetik gekennzeichnet. Diese zwei Aspekte müssen unabhängig voneinander betrachtet werden.

- Beispiel: Diamant ist thermodynamisch instabiler als Graphit, man würde seine Umwandlung erwarten. Die Kinetik dieses Prozesses ist jedoch unmessbar langsam und Diamant offensichtlich existent.
- Insbesondere in Festkörpern können Phasen, die thermodynamisch eigentlich instabil sind, aufgrund von kinetischer Hemmung des Phasenübergangs dennoch sehr lange existieren. Solche Phasen nennt man **metastabil**.

Chemisches Potential:

- Die wichtigste Größe für die Behandlung der Thermodynamik von Phasengleichgewichten ist das chemische Potential (verknüpft mit der freien Enthalpie G , engl.: GIBBS energy).
- Chemisches Potential der Komponente i in Phase α

Einkomponentensystem (reine Phasen)

$$\mu_i^\alpha \equiv \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i^\alpha} \right)_{T,p}$$

molare freie Enthalpie

Mehrkomponentensystem (Mischphasen)

$$\mu_i^\alpha \equiv \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i^\alpha} \right)_{T,p,n_{j \neq i}^\alpha}$$

partielle molare freie Enthalpie

α – Laufindex für die Phase

i – Laufindex für die Komponente

- Bei einem Einkomponentensystem kann der Laufindex i auch entfallen.
- Bedingung für Phasengleichgewicht: Das chemische Potential einer Spezies i hat denselben Wert in jeder Phase, in der diese Spezies auftritt.
- Als Potential bezeichnet man in der Thermodynamik Funktionen, mit denen der Zustand eines thermodynamischen Systems vollständig beschrieben werden kann.

Bedingungen für ein Phasengleichgewicht:

- Ein chemisches Gleichgewicht liegt vor, wenn die Entropie des Gesamtsystems maximal ist. Dann muss die Änderung der Entropie gleich Null sein:

$$dS = 0$$

- Die Entropie ist eine Funktion von Temperatur und Druck: $S = S(T, p)$. Folglich dürfen sich auch diese beiden Größen nicht ändern. Sie müssen in allen Phasen gleich sein:

$$T_1 = T_2 = \dots = T_k \quad \textbf{thermisches Gleichgewicht}$$

$$p_1 = p_2 = \dots = p_k \quad \textbf{mechanisches Gleichgewicht}$$

- Bei konstantem Druck und Temperatur gilt die Gleichgewichtsbedingung:

$$(dG)_{T,p} = 0$$

- Anstelle der freien Enthalpie nutzt man das **chemische Potential** und schreibt:

$$\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_k \quad \textbf{chemisches Gleichgewicht}$$

- Diese Gleichung ist der Ausgangspunkt für die thermodynamische Betrachtung aller Phasengleichgewichte!
- Die Indizes können hier sowohl für verschiedene Phasen als auch für verschiedene Komponenten stehen.

Bedingungen für ein Phasengleichgewicht:

- **Währendes Gleichgewicht:**

Für ein Phasengleichgewicht (vgl. Phasendiagramme) muss das chemische Gleichgewicht auch dann noch erhalten bleiben, wenn sich Druck, Temperatur und/oder Zusammensetzung der Phasen ändern.

➡ Das heißt, nicht nur die chemischen Potentiale müssen gleich sein, sondern auch deren Änderung:

$$d\mu^\alpha = d\mu^\beta$$

4.2 Die GIBBS'sche Phasenregel

- Allgemein besteht ein Mehrkomponentensystem aus insgesamt K Komponenten und P Phasen. Prinzipiell kann jede Komponente in jeder Phase vorkommen, sie muss es jedoch nicht.
- Frage: Wie viele Zustandsvariablen (T, p, x_i) können frei gewählt werden, bis der thermodynamische Zustand des Systems eindeutig bestimmt ist?
- ➡ Die Antwort darauf liefert die **GIBBS'sche Phasenregel**, auch GIBBS'sches Phasengesetz genannt. Sie bestimmt die Zahl der **Freiheitsgrade F** , also der Zustandsvariablen, die frei gewählt werden können, ohne dass sich Art und Anzahl der im Gleichgewicht koexistierenden Phasen ändern. Sie lautet:

$$F = K - P + 2$$

F – Anzahl der Freiheitsgrade

K – Anzahl der Komponenten

P – Anzahl der Phasen

- Das bedeutet, dass im Gleichgewicht nicht mehr alle Zustandsvariablen frei wählbar sind. So ändern sich Stoffmengen bei Phasenübergängen nicht unabhängig voneinander. Wenn z.B. 1 mol Eis schmilzt, bildet sich daraus genau 1 mol Wasser. Die Phasenregel hilft beim Verständnis und der Beschreibung von Phasendiagrammen.

Welche Überlegungen führen zu dieser Gleichung?

- Zunächst sollen zwei Voraussetzungen gelten:
 1. Nicht jede Komponente muss zwingend in jeder Phase auftreten.
 2. Es treten keine chemischen Reaktionen auf.
- Ein Mehrkomponentensystem mit K Komponenten soll in P Phasen vorliegen. Zur Ermittlung der Zahl der unabhängigen Variablen, also der Freiheitsgrade, benötigt man zunächst die Gesamtzahl aller Variablen des Systems. Dabei handelt es sich um Temperatur, Druck und die stoffliche Zusammensetzung. Bei K Komponenten in P Phasen sind das $K \cdot P$ Molenbrüche. Es resultiert:

$$F_{ges} = K \cdot P + 2$$

- In jeder Phase ist die Summe der Molenbrüche aller Komponenten gleich 1. Der Molenbruch der jeweils letzten Komponente ergibt sich aus den anderen, hängt also von diesen ab:

$$x_1^\alpha + x_2^\alpha + x_3^\alpha + \dots + x_k^\alpha = 1$$

Bei P Phasen sind das insgesamt P abhängige Molenbrüche. Die Gesamtzahl der Variablen verringert sich damit um P :

$$F = K \cdot P + 2 - P$$

4.2 Die GIBBS'sche Phasenregel

Welche Überlegungen führen zu dieser Gleichung?

- Ähnliches gilt für die Zahl der zu betrachtenden Gleichgewichtsbedingungen. Für jede Komponente gibt es bei P Phasen genau $P - 1$ Gleichgewichte. So gibt es z.B. bei **zwei** Phasen (fest/flüssig) **ein** Gleichgewicht zwischen beiden. Diese lassen sich für jede der K Komponenten formulieren:

$$\begin{aligned}\mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(P)} \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(P)} \\ &\vdots \\ \mu_K^{(1)} &= \mu_K^{(2)} = \dots = \mu_K^{(P)}\end{aligned}$$

- Die obige Matrix bedeutet, dass sich die Zahl der Variablen nochmals um $K \cdot (P - 1)$ verringert:

$$F = K \cdot P + 2 - P - K(P - 1)$$

$$F = K \cdot P + 2 - P - K \cdot P + K$$

- Im Ergebnis erhält man die GIBBS'sche Phasenregel:

$$F = K - P + 2$$

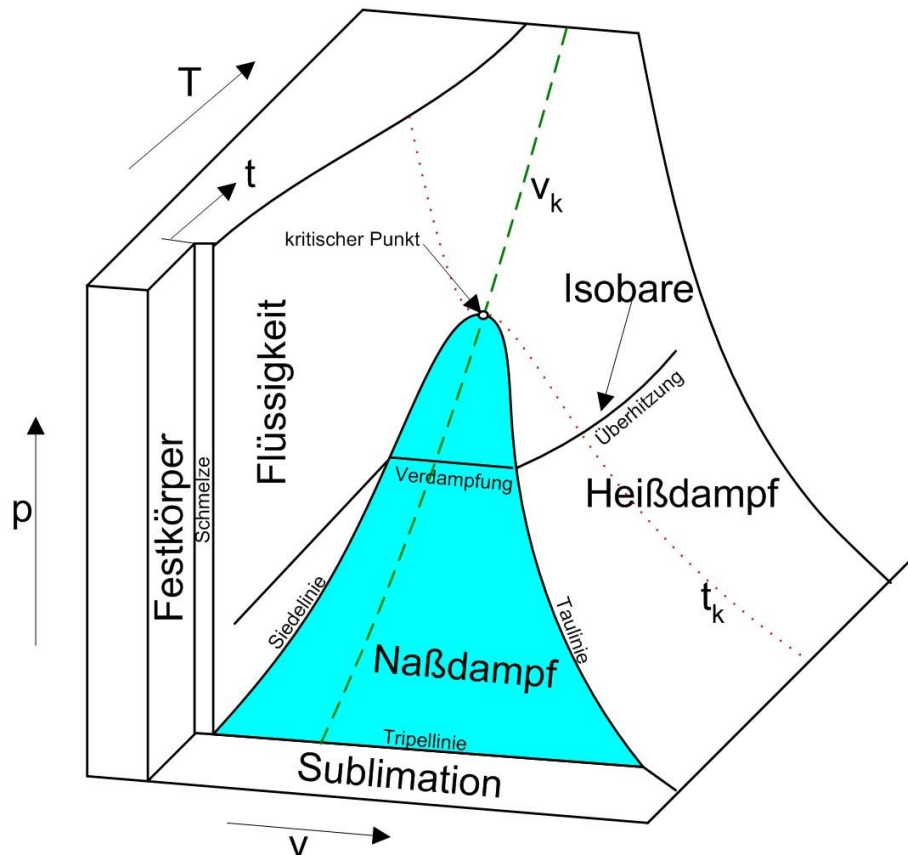
- Im Falle des Auftretens chemischer Reaktionen müssen R unabhängige chemische Reaktionen, an denen N Reaktionspartner beteiligt sind, berücksichtigt werden. Die GIBBS'sche Phasenregel wird dann zu:

$$F = (N - R) - P + 2$$

4. Phasengleichgewichte und Phasenübergänge

4.3 Phasendiagramm eines reinen Stoffes

Man kann, ähnlich wie beim idealen Gas, ein **(p, V, T) -Diagramm** zeichnen, das nun aufgrund des Vorliegens verschiedener Phasen mehrere Zustandsflächen enthält:

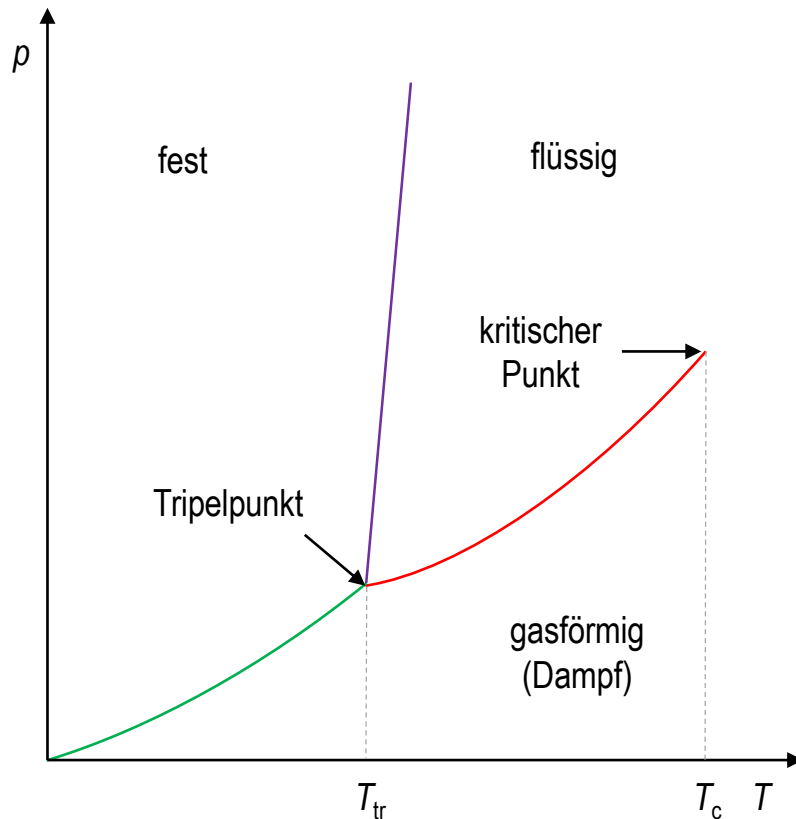


- Das Phasendiagramm charakterisiert grafisch die Bereiche, in denen einzelne Phasen thermodynamisch stabil sind. Gleichgewichte zwischen Phasen sind als Koexistenzlinien dargestellt.
- Diese Darstellung ist recht unübersichtlich, daher bevorzugt man die Projektion in die (p, T) -Ebene und zeichnet ein **(p, T) -Diagramm**.

Abb. 4.1: Typisches Phasendiagramm als (p, V, T) -Diagramm.

4. Phasengleichgewichte und Phasenübergänge

4.3 Phasendiagramm eines reinen Stoffes



- Einzelne Phasen sind als Flächen im Diagramm dargestellt.
feste Phase (s): hohe Drücke, niedrige Temperaturen
flüssige Phase (l): hohe Drücke, hohe Temperaturen
Gas- oder Dampfphase (g): niedrige Drücke
- Flächen sind durch **Phasengrenzlinien** (Koexistenzkurven) voneinander getrennt. Entlang dieser Linien sind jeweils **zwei Phasen im Gleichgewicht**.
 - Dampfdruckkurve
 - Sublimationsdruckkurve
 - Schmelzdruckkurve
- Am **Tripelpunkt** (Schnittpunkt der Koexistenzkurven) sind alle drei Phasen miteinander im Gleichgewicht.

Abb. 4.2: Schematisches Phasendiagramm als (p,T)-Diagramm.

4. Phasengleichgewichte und Phasenübergänge

4.3 Phasendiagramm eines reinen Stoffes

Auf das Phasendiagramm lässt sich die GIBBS'sche Phasenregel sehr einfach anwenden:

- Liegt nur **eine Phase** vor, dann gilt nach der GIBBS'schen Phasenregel:

$$F = K - P + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$$

Zwei Variablen können frei gewählt werden (p und T). Das Volumen ist dann festgelegt. Im Phasendiagramm entspricht dies einer **Fläche**.

- Stehen **zwei Phasen** miteinander im Gleichgewicht, dann ist $F = 1$. Eine Variable (T) kann frei gewählt werden, der zugehörige Druck p ist dann festgelegt. Im Phasendiagramm entspricht dies einer **Linie**.
- Am **Tripelpunkt** koexistieren **drei Phasen**: $F = 0$. Es kann kein Parameter frei gewählt werden. Für jeden Stoff existiert genau ein solcher charakteristischer Punkt, der durch ein Wertepaar (T_{tr}, p_{tr}) gekennzeichnet ist.
- $F < 0$ ist unmöglich, d.h. in einem Einkomponentensystem können nie mehr als drei Phasen koexistieren.

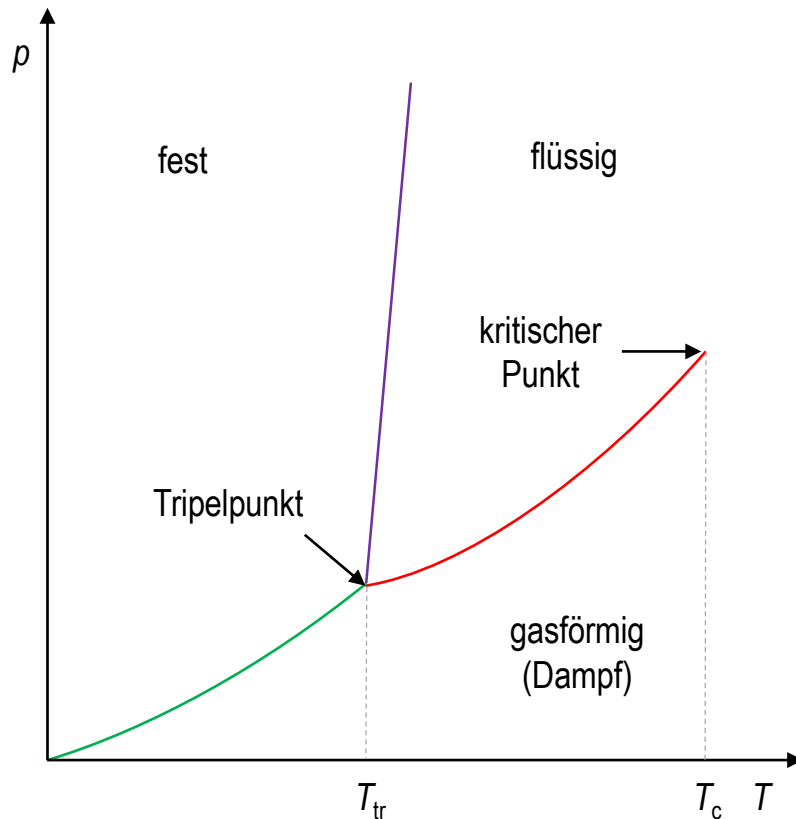


Abb. 4.2: Schematisches Phasendiagramm als (p,T) -Diagramm.

4. Phasengleichgewichte und Phasenübergänge

4.3 Phasendiagramm eines reinen Stoffes

- Dampfdruckkurve
- Sublimationsdruckkurve
- Schmelzdruckkurve

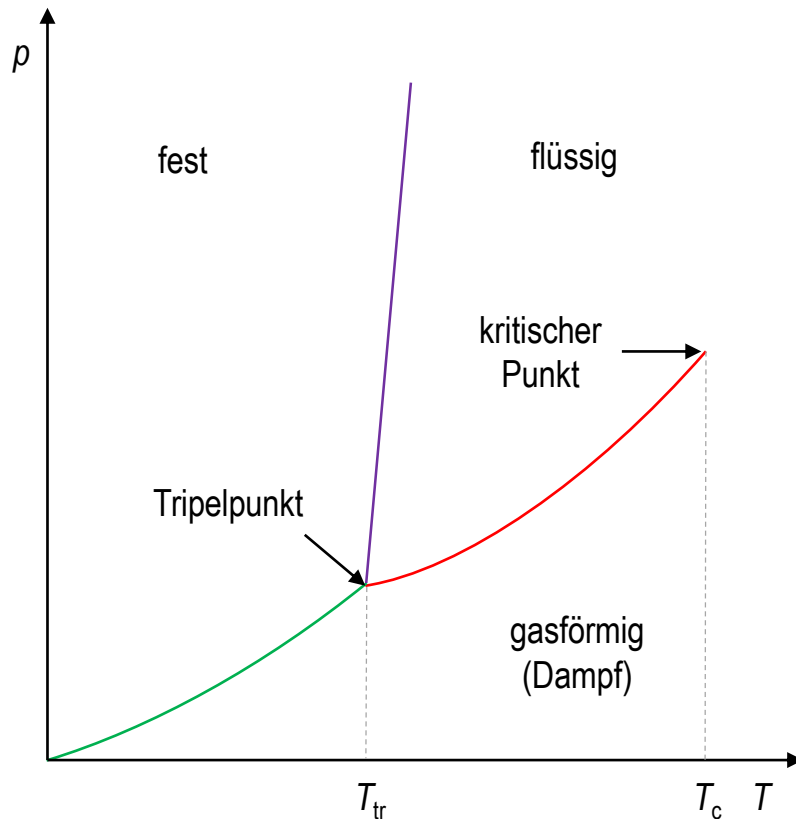


Abb. 4.2: Schematisches Phasendiagramm als (p, T) -Diagramm.

- **Dampfdruckkurve:** liefert den Dampfdruck als Funktion der Temperatur $p = f(T)$. Die umgekehrte Darstellung $T = f(p)$ wäre die Siedepunktskurve.
- **Siedepunkt:** Diejenige Temperatur T_s , bei welcher der Dampfdruck der Substanz gleich dem äußeren Druck ist. In der Literatur findet man für reine Substanzen meist die Siedetemperatur bei Normaldruck ($p = 1 \text{ atm} = 101,325 \text{ kPa}$) als Angabe.
- **Sublimationsdruckkurve:** repräsentiert das Gleichgewicht zwischen Festkörper und Dampf. Erwärmt man einen festen Stoff bei einem Druck $p < p_{tr}$, dann schmilzt er nicht, sondern sublimiert zu Dampf. Am absoluten Nullpunkt folgt aus Überlegungen der statistischen Thermodynamik:

$$\lim_{T \rightarrow 0} p = 0$$

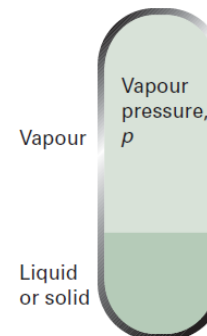
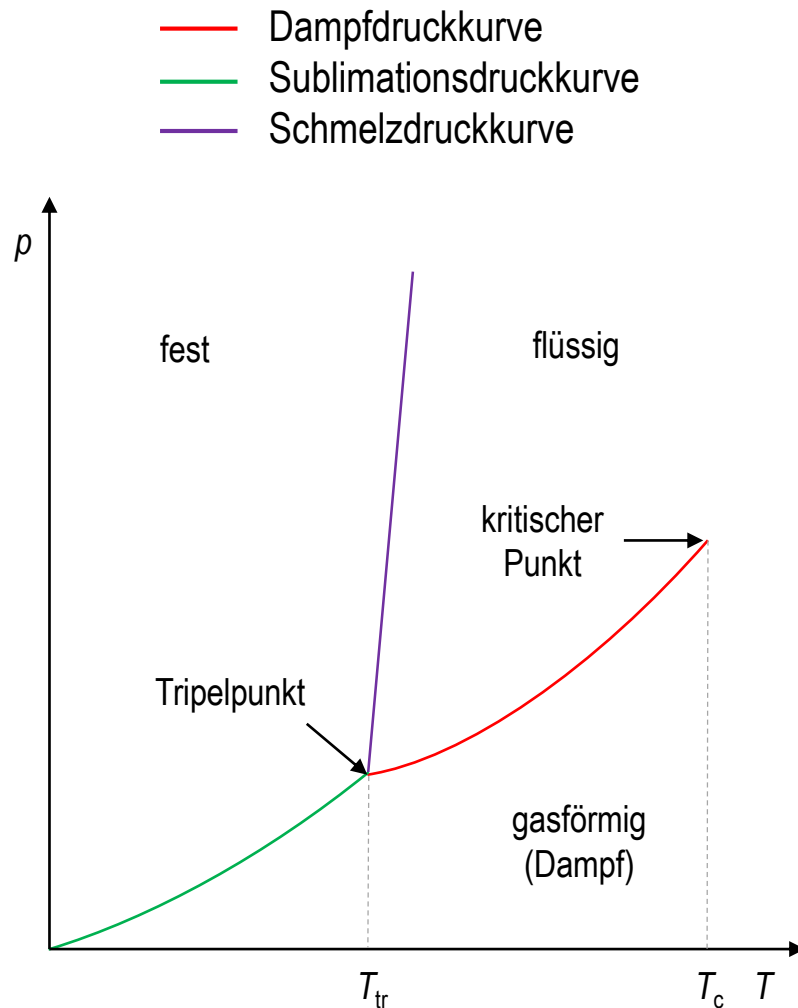


Abb. 4.3: Veranschaulichung von Dampf- bzw. Sublimationsdruck.

4. Phasengleichgewichte und Phasenübergänge

4.3 Phasendiagramm eines reinen Stoffes



- **Schmelzdruckkurve:** Hier sind Feststoff und Flüssigkeit im Gleichgewicht miteinander. Der **Schmelzpunkt** ist die Temperatur T_m , bei der feste und flüssige Phase bei einem bestimmten Druck p ein Gleichgewicht bilden.
- Der Schmelzpunkt des Festkörpers entspricht dem Gefrierpunkt der Flüssigkeit.
- Der Normalschmelzpunkt ist analog zum Siedepunkt die Schmelztemperatur des reinen Feststoffes bei $p = 1 \text{ atm}$.
- Die Schmelzdruckkurve hat einen viel steileren Anstieg als die Dampfdruckkurve, d.h. die Schmelztemperatur ist weit weniger abhängig vom äußeren Druck als die Siedetemperatur.

➡ Bei der experimentellen Untersuchung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten sollte unbedingt der äußere Luftdruck protokolliert werden.

Bei Fest-flüssig-Gleichgewichten (z.B. Versuch Schmelzdiagramm) können die Schmelztemperaturen als nahezu druckunabhängig angesehen werden.

Abb. 4.2: Schematisches Phasendiagramm als (p,T) -Diagramm.

4. Phasengleichgewichte und Phasenübergänge

4.3 Phasendiagramm eines reinen Stoffes

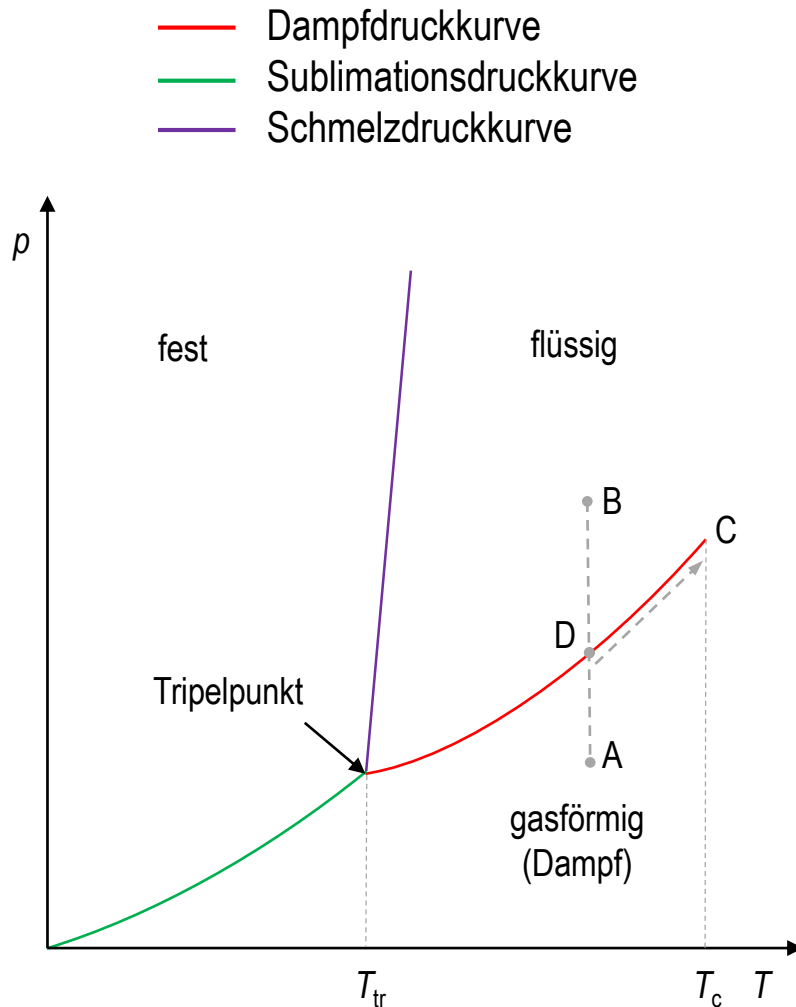


Abb. 4.2: Schematisches Phasendiagramm als (p,T) -Diagramm.

Versuch „Phasenübergang von SF_6 “:

- Die Aufnahme der p - V -Isothermen entspricht dem Weg von Punkt A zu Punkt B. Am Punkt D erreicht man den Sättigungsdampfdruck, SF_6 beginnt sich zu verflüssigen. Der Druck im System bleibt konstant, bis alles SF_6 verflüssigt ist und steigt dann wegen der Inkompressibilität der Flüssigkeit stark an.
- Die Bestimmung des **kritischen Punktes** erfolgt entlang des Weges von D nach C (isochore Erwärmung). Dabei nähern sich die Dichten von Flüssigkeit und Dampf immer weiter an, bis sie am kritischen Punkt schließlich gleich sind (Abb. 4.4).

➡ Aus einem Zweiphasensystem wird am kritischen Punkt ein Einphasensystem.

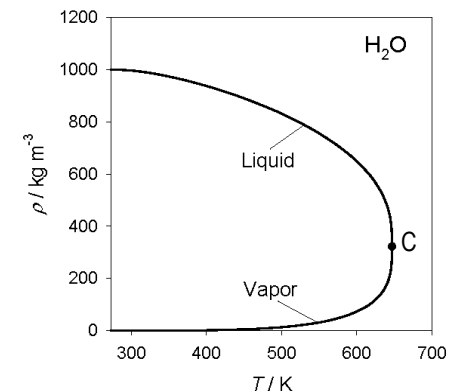


Abb. 4.4: Dichten von Flüssigkeit und Dampf im Phasengleichgewicht.

4. Phasengleichgewichte und Phasenübergänge

4.3 Phasendiagramm eines reinen Stoffes

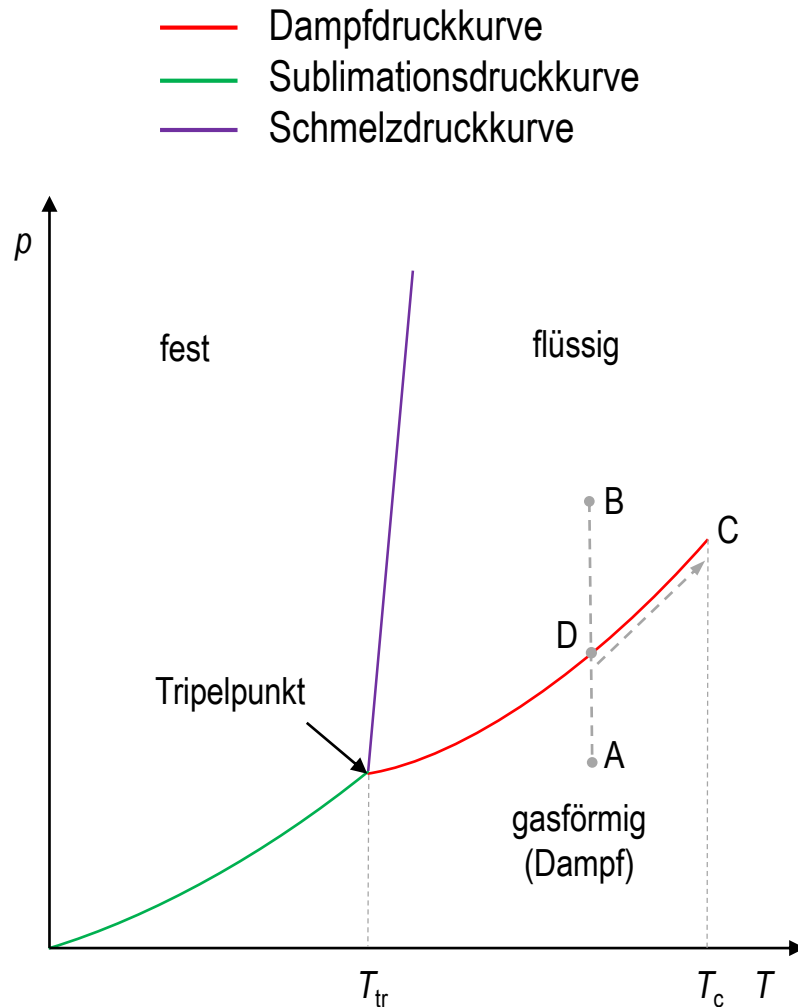


Abb. 4.2: Schematisches Phasendiagramm als (p, T) -Diagramm.

Versuch „Phasenübergang von SF_6 “:

- Die Angleichung der Dichten von flüssiger und Dampfphase geht einher mit dem Verschwinden der Phasengrenze (Abb. 4.5).
- Jenseits vom **kritischen Druck** p_c und der **kritischen Temperatur** T_c sind flüssige und Gasphase nicht mehr zu unterscheiden. Man spricht dann von einem **überkritischen Fluid**.
- Die Schmelzdruckkurve endet übrigens **nicht** in einem kritischen Punkt. Bisher ist kein System bekannt, das einen solchen Punkt aufweist.

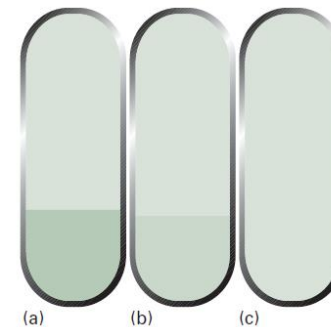


Abb. 4.5: Verschwinden der Phasengrenze am kritischen Punkt.

4. Phasengleichgewichte und Phasenübergänge

4.3 Phasendiagramm eines reinen Stoffes

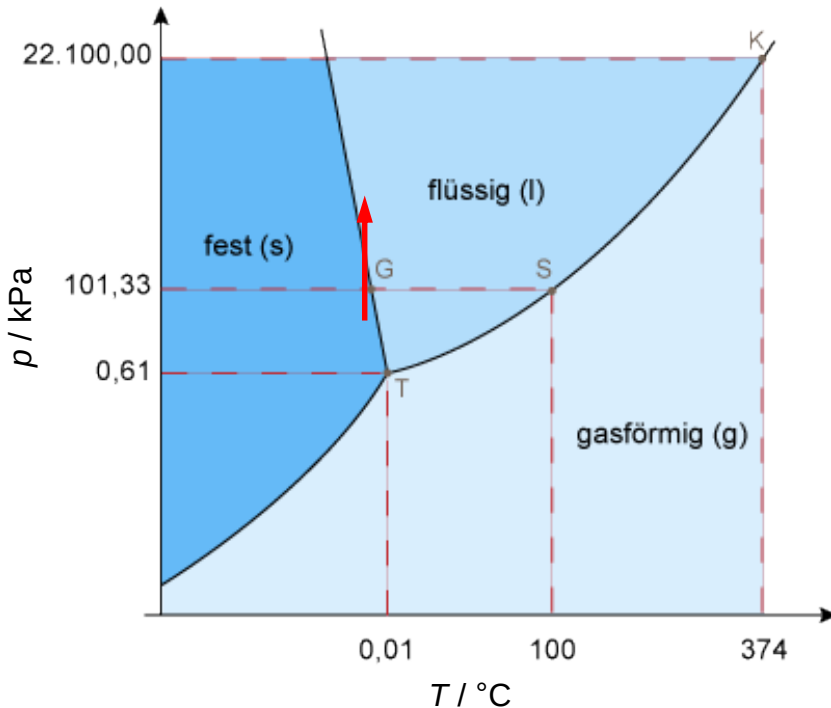


Abb. 4.6: Phasendiagramm von Wasser (Ausschnitt).

- Im Phasendiagramm vieler Verbindungen erkennt man Abweichungen vom schematischen Verhalten in Abb. 4.2. Ein Beispiel ist das **Phasendiagramm von Wasser**.
- Wasser zeigt eine Vielzahl sog. **Anomalien**. Das heißt, es verhält sich in physikalisch-chemischer Hinsicht anders, als man es von normalen Flüssigkeiten gewohnt ist. Die bekannteste ist die Dichteanomalie (Dichtemaximum bei 4 °C).
- In Abb. 4.7 zeigt die **Schmelzdruckkurve** einen **negativen Anstieg**. Anders als bei den meisten Substanzen nimmt das Molvolumen des Wassers beim Schmelzen ab. Übt man auf Eis Druck aus (↑), verflüssigt es sich. Deswegen gleitet man beim Schlittschuhlaufen auf einem Flüssigkeitsfilm.
- Man beachte: Druck- und Temperaturachse links sind nicht maßstäblich gezeichnet!

Tripelpunkt von H₂O:

$$p_{Tr} = 0,6117 \text{ kPa}$$
$$T_{Tr} = 273,16 \text{ K}$$

Siedetemperatur bei Normaldruck:

$$p = 101,325 \text{ kPa}$$
$$T_b = 373,13 \text{ K}$$

Kritischer Punkt von H₂O:

$$p_c = 22.100 \text{ kPa}$$
$$T_c = 647,15 \text{ K}$$

4. Phasengleichgewichte und Phasenübergänge

4.3 Phasendiagramm eines reinen Stoffes

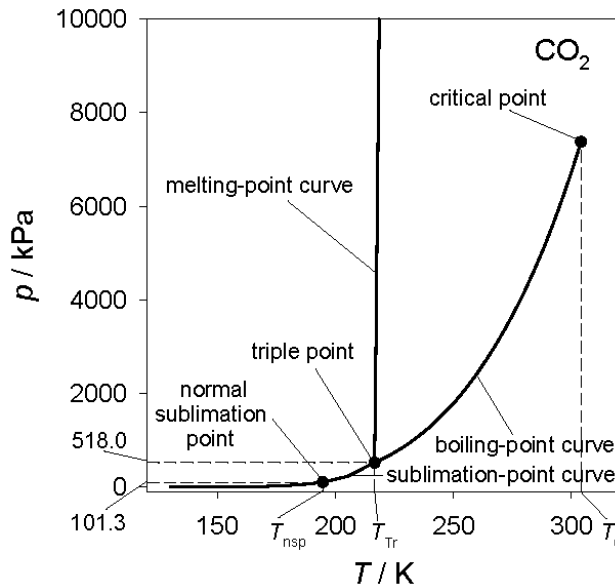


Abb. 4.7: Phasendiagramm von CO₂.

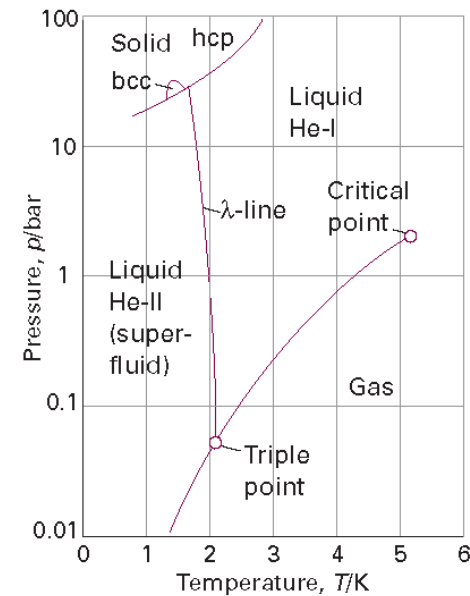


Abb. 4.8: Phasendiagramm von ⁴He (hcp = hexagonal dichteste Packung, bcc = kubisch raumzentriert).

- Besonderheit im Phasendiagramm von CO₂: Der Druck am Tripelpunkt liegt bei 518 kPa. Das heißt, bei Atmosphärendruck (101,325 kPa) sublimiert festes CO₂ bei Erwärmung auf -78 °C zu Gas, ohne zu schmelzen.
➔ Daher stammt die Bezeichnung „Trockeneis“.
- Beim Phasenverhalten von Helium muss man zwischen den Isotopen ³He und ⁴He unterscheiden.
- ⁴He zeigt nirgends, auch nicht bei sehr tiefen Temperaturen, ein Gleichgewicht zwischen fester und Gasphase.
- Es existieren jedoch zwei flüssige Phasen: He-I, eine gewöhnliche Flüssigkeit und He-II, ein Suprafluid. Letzteres hat eine Viskosität von Null. Die Phasengrenze zwischen beiden ist die λ -Linie.

4.4 CLAPEYRON- und CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung

- Mit Hilfe der CLAPEYRON- und CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichungen lassen sich die Koexistenzkurven eines Phasendiagramms mathematisch beschreiben.
- Alle diese Kurven beschreiben ein Gleichgewicht zwischen jeweils zwei Phasen. Sowohl die chemischen Potentiale der Komponente als auch deren Änderung (währendes Gleichgewicht) müssen in beiden Phasen gleich sein:

$$\begin{aligned}\mu^{(\alpha)} &= \mu^{(\beta)} \\ d\mu^{(\alpha)} &= d\mu^{(\beta)}\end{aligned}$$

- Für die Änderung des chemischen Potentials kann man nun wieder das totale Differential schreiben:

$$\left(\frac{\partial\mu^{(\alpha)}}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial\mu^{(\alpha)}}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial\mu^{(\beta)}}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial\mu^{(\beta)}}{\partial p}\right)_T dp$$

- Nun setzt man die aus der GIBBS'schen Fundamentalgleichung bekannten Ausdrücke ein:

$$\begin{aligned}-S_m^{(\alpha)} dT + V_m^{(\alpha)} dp &= -S_m^{(\beta)} dT + V_m^{(\beta)} dp \\ \left(S_m^{(\beta)} - S_m^{(\alpha)}\right) dT &= \left(V_m^{(\beta)} - V_m^{(\alpha)}\right) dp\end{aligned}$$

- Der Quotient dp/dT ist nichts anderes als der Anstieg der Koexistenzkurven im Phasendiagramm:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^{(\beta)} - S_m^{(\alpha)}}{V_m^{(\beta)} - V_m^{(\alpha)}} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

4.4 CLAPEYRON- und CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung

- ΔS_m und ΔV_m sind die Änderungen der molaren Entropie bzw. des Molvolumens beim Phasenübergang von Phase α zu Phase β . Für **reversible Phasenübergänge** gilt:

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

- Damit kann man nun schreiben (Index „trans“ = transition = Übergang):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \cdot \Delta V_m} = \frac{\Delta_{\text{trans}} H_m}{T_{\text{trans}} \cdot \Delta_{\text{trans}} V_m}$$

CLAPEYRON-Gleichung

- Der Index „trans“ kann verschiedene Phasenübergänge kennzeichnen. Beim Phasenübergang von fest zu flüssig (Schmelzen) erhält man zum Beispiel:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_M H_m}{T_M \cdot \Delta_M V_m} \quad \Delta_M H_m - \text{molare Schmelzenthalpie}$$

- Anmerkung 1:
(Häufig verwendete Indizes):
Sieden: $_v$ – verdampfen, $_b$ – boil, $_{\text{vap}}$ – vaporization
Schmelzen: $_M$ – melt
Sublimieren: $_s$ – Sublimation
- Anmerkung 2: Die CLAPEYRON-Gleichung ist eine **exakte Gleichung**. Sie enthält keine Näherungen.
- Anmerkung 3: In manchen Lehrbüchern wird diese Gleichung auch als CLAUSIUS-Gleichung bezeichnet.

4.4 CLAPEYRON- und CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung

- Für die Phasenübergänge des **Siedens** und **Sublimierens** kann man Näherungsannahmen machen und kommt mit diesen zur CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung. Für den in der Praxis wichtigeren Fall des Phasenübergangs flüssig/gasförmig (l/g) kann man gemäß der CLAUSIUS-Gleichung zunächst schreiben:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^{(g)} - S_m^{(l)}}{V_m^{(g)} - V_m^{(l)}}$$

- Erste Näherungsannahme:** Das Molvolumen der Flüssigkeit ist klein gegenüber dem des Gases und kann daher vernachlässigt werden:

$$\begin{aligned} V_m^{(g)} - V_m^{(l)} &\approx V_m^{(g)} \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{S_m^{(g)} - S_m^{(l)}}{V_m^{(g)}} \end{aligned}$$

- Zweite Näherungsannahme:** Die Gasphase verhalte sich wie ein ideales Gas:

$$\begin{aligned} V_m^{(g)} &= \frac{RT}{p} \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{(S_m^{(g)} - S_m^{(l)}) \cdot p}{RT} \end{aligned}$$

- Da auch diese Phasenübergänge reversibel sind, lässt sich schreiben:

$$\begin{aligned} S_m^{(g)} - S_m^{(l)} &= \Delta_V S_m = \frac{\Delta_V H_m}{T} \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{\Delta_V H_m \cdot p}{RT^2} \end{aligned}$$

- Bringt man den Druck p auf die linke Gleichungsseite und bedenkt, dass $\frac{dp}{p} = d \ln p$ ist, ergibt sich:

$$\boxed{\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_V H_m}{RT^2}}$$

CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung

- Ist die Verdampfungsenthalpie eines Stoffes bekannt, lässt sich sein Siedepunkt druckabhängig berechnen oder man kann die Verdampfungsenthalpie aus der Messung des Dampfdrucks in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmen wie im Versuch Nr. 6.

4.4 CLAPEYRON- und CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung

- Die Anwendung der CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung im Praktikum erfordert eine **dritte Näherungsannahme**: Im Temperaturintervall des durchgeführten Experiments soll die molare Verdampfungsenthalpie unabhängig von der Temperatur sein.
- Im Versuch Nr. 6 liegt die Arbeitstemperatur zwischen 18 °C und 60 °C. In diesen recht kleinen Intervallen ist die o.g. Annahme gerechtfertigt.
- Mit der dann konstanten **mittleren molaren Verdampfungsenthalpie** $\overline{\Delta_V H}$ lässt sich die CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung einfach integrieren:

$$\begin{aligned}\frac{d \ln p}{dT} &= \frac{\Delta_V H_m}{RT^2} \\ \frac{dp}{p} &= \frac{\overline{\Delta_V H_m}}{RT^2} dT \\ \ln p \Big|_{p_0}^p &= - \frac{\overline{\Delta_V H_m}}{R} \cdot \frac{1}{T} \Big|_{T_0}^T \\ \ln p - \ln p_0 &= - \frac{\overline{\Delta_V H_m}}{R} \cdot \frac{1}{T} - \left(- \frac{\overline{\Delta_V H_m}}{R} \cdot \frac{1}{T_0} \right)\end{aligned}$$

- Umsortieren der Terme führt zu:

$$\ln p = \ln p_0 + \underbrace{\frac{\overline{\Delta_V H_m}}{R} \cdot \frac{1}{T_0}}_{a_0} - \frac{\overline{\Delta_V H_m}}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

- Zusammenfassen: $\ln p = a_0 - a_1 \cdot \frac{1}{T}$
- Dieser Ausdruck ist nichts anderes als die **Dampfdruckgleichung nach AUGUST**. Misst man den Dampfdruck einer Substanz in Abhängigkeit von der Temperatur und trägt die Messdaten in der Form $\ln p$ gegen $1/T$ auf, so erhält man aus dem Anstieg a_1 der Geraden die gesuchte mittlere molare Verdampfungsenthalpie.
- Die Messung erfolgte im Praktikumsversuch Nr. 6 für Cyclohexan nach einem statischen Verfahren unter Nutzung eines Isoteniskops. Der o.g. Achsenabschnitt a_0 entspricht der Konstanten C in Gleichung (6.4) im Praktikumsmanuskript.

4.4 CLAPEYRON- und CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung

- Auch im Versuch Nr. 5 (Phasenübergang von SF_6) wurde die molare Verdampfungsenthalpie, diesmal von Schwefelhexafluorid, bestimmt. Aufgrund der erzeugten Messdaten wird hier anders vorgegangen.
- ➔ Auf Basis der gemessenen Isothermen von SF_6 ist es hier möglich, die molare Verdampfungsenthalpie temperaturabhängig zu bestimmen. Man muss nicht annehmen, $\Delta_V H_m$ sei im untersuchten Temperaturintervall konstant (mittlere molare Verdampfungsenthalpie).
- Ausgangspunkt ist hier die (exakte) CLAPEYRON-Gleichung für den Phasenübergang flüssig/gasförmig:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_V H_m}{T \cdot \Delta_V V_m}$$

- $\Delta_V V_m$ ist die Differenz der Molvolumina von Gasphase und flüssiger Phase:

$$\begin{aligned}\Delta_V V_m &= V_m^{(g)} - V_m^{(l)} \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{\Delta_V H_m}{T \left(V_m^{(g)} - V_m^{(l)} \right)}\end{aligned}$$

- Man erhält für die molare Verdampfungsenthalpie folgenden Ausdruck (Gleichung 5.2, S. 19):

$$\Delta_V H_m = T \cdot \frac{dp}{dT} \cdot \frac{V^{(g)} - V^{(l)}}{n}$$

4.4 CLAPEYRON- und CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung

- Es handelt sich um ein geschlossenes Messsystem (Kapillare). Die Stoffmenge n von SF_6 ist also konstant und kann mit Hilfe der Virialgleichung berechnet werden. Die Volumina $V^{(g)}$ und $V^{(l)}$ kann man aus den Daten der Isothermen ablesen. Es handelt sich um die Endpunkte der Horizontalen im Zweiphasengebiet (vgl. Kapitel 3.5).
- Um die molare Verdampfungsenthalpie zu bestimmen, benötigen wir nun noch Werte für den Differentialquotienten dp/dT .
- ➡ Hier kann die Dampfdruckgleichung nach AUGUST helfen. Der Sättigungsdampfdruck von SF_6 liegt beim Punkt des ersten Auftretens von Flüssigkeit (rechter Endpunkt der Horizontalen im Zweiphasengebiet) und bleibt während der Verflüssigung konstant. Er wird geeignet aufgetragen:

$$\ln p = a_0 - a_1 \cdot \frac{1}{T}$$

- Man bestimmt nun den Anstieg a_1 der Geraden:

$$\frac{d \ln p}{d(1/T)} = -a_1$$

- Umformen der Gleichung führt zu einem Ausdruck für dp/dT :

$$\text{Mit } d \ln p = \frac{dp}{p} \text{ und } d\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{dT}{T^2} \text{ ergibt sich } \frac{dp}{dT} \cdot \frac{T^2}{p} = a_1 \text{ bzw. } \frac{dp}{dT} = p \cdot \frac{a_1}{T^2}$$

4.4 CLAPEYRON- und CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung

- Bei bekanntem Dampfdruck p und bekannter Temperatur T kann somit der Quotient dp/dT berechnet werden und es lässt sich dann für jede gemessene Temperatur T_V mit Hilfe der CLAPEYRON-Gleichung die molare Verdampfungsenthalpie von SF_6 angeben:

$$\Delta_V H_m = T \cdot \frac{dp}{dT} \cdot \frac{V^{(g)} - V^{(l)}}{n}$$

- Die Bestimmung von Verdampfungsenthalpien ist natürlich **nur für unterkritische Isothermen sinnvoll**, da jenseits des kritischen Punkts kein Phasenübergang mehr erkennbar ist, sondern ein überkritisches Fluid vorliegt.

4.5 Mehrkomponenten-Phasengleichgewicht: Schmelzdiagramme

- Bei Systemen mit mehreren Komponenten (Stoffe, chemische Spezies) werden im Phasendiagramm die Phasengleichgewichtskurven in Abhängigkeit von der Zusammensetzung dargestellt.
- Das Fest-Flüssig-Phasenverhalten von Mischungen zweier fester Substanzen wird in einem Schmelzdiagramm als **(T,x)-Diagramm** dargestellt. Da die Schmelztemperatur nur geringfügig vom Druck abhängt (vgl. Abb. 4.1, Phasendiagramm), werden auch Schmelzdiagramme meist druckunabhängig dargestellt.
- Die Kenntnis des Phasenverhaltens fester Stoffe ist von großer Bedeutung für viele industrielle Anwendungen, z.B.:
 - Herstellung und Verwendung metallischer Legierungen (Lötzinn)
 - Baustoffindustrie (Stahlsorten/Betonsorten)
 - Halbleiterindustrie (Zonenschmelzverfahren)
 - Flüssigkristalle

4.5 Mehrkomponenten-Phasengleichgewicht: Schmelzdiagramme

- Abhängig vom Verhalten der Komponenten in der festen Phase können Schmelzdiagramme sehr unterschiedlich aussehen. Man kann u.a. folgende Fälle unterscheiden:
 1. Beide Substanzen sind über den gesamten Molenbruch **vollständig mischbar**, d.h. sie bilden Mischkristalle.
➡ Schmelzdiagramm mit lückenloser Mischkristallbildung
 2. Beide Substanzen sind über den gesamten Molenbruch **vollständig unmischbar**, d.h. sie bilden keine Mischkristalle. (Praktikumsversuch Nr. 10)
➡ Schmelzdiagramm mit einfachem Eutektikum
 3. Beide Substanzen sind **partiell mischbar**, d.h. bei bestimmten Molenbrüchen bilden sich Mischkristalle.
➡ Schmelzdiagramm mit Eutektikum und Randlöslichkeit
 4. Beide Substanzen können **miteinander reagieren** und eine Verbindung bilden.
➡ Schmelzdiagramm mit Verbindungsbildung
 5. Eine der beiden Substanzen **zerfällt**, bevor sie als reine Verbindung schmilzt.
➡ Schmelzdiagramm mit inkongruent schmelzenden Verbindungen

Fall 2 (Schmelzdiagramm mit einfachem Eutektikum):

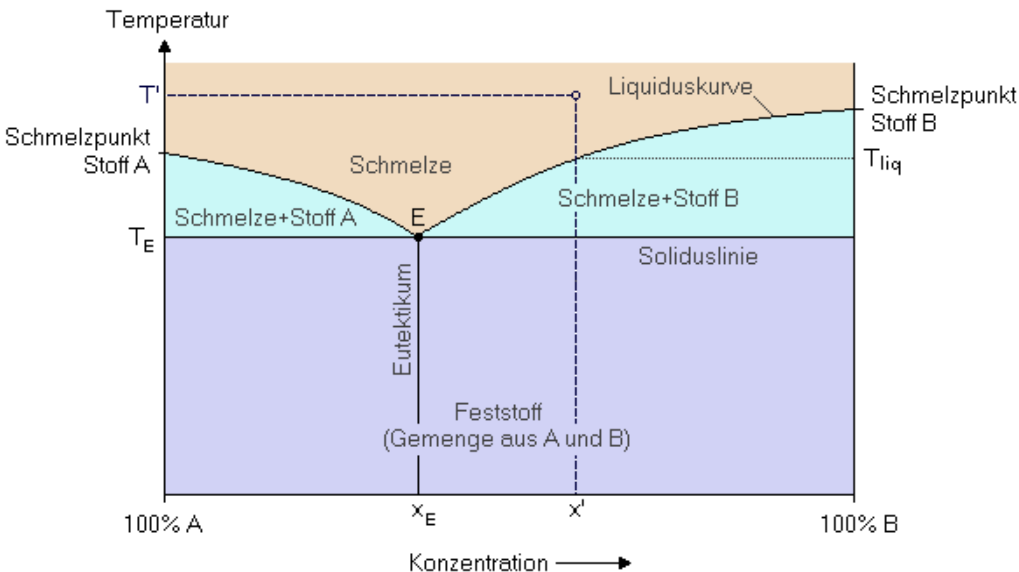


Abb. 4.10: Schmelzdiagramm mit einfachem Eutektikum.

- Bei Zugabe von etwas A zu reinem Stoff B oder von etwas B zu reinem Stoff A kommt es zur Schmelzpunktniedrigung (Effekt von Streusalz im Winter)
- Bei einer bestimmten Zusammensetzung x_E , der **eutektischen Mischung** erreicht diese ein Minimum, die eutektische Temperatur T_E .
- Griechisch: „eutektisch“ = „leicht schmelzbar“
- Am eutektischen Punkt stehen drei Phasen miteinander im Gleichgewicht (Schmelze, festes A und festes B). Für jede binäre Mischung ist dieser Punkt gemäß der GIBBS'schen Phasenregel ein festgelegter Punkt (kein Freiheitsgrad).

GIBBS'sche Phasenregel: $F = K - P + 2$

Wegen Druckunabhängigkeit des Schmelzdiagramms gilt hier: $F = K - P + 1$

Eutektischer Punkt: $F = 2 - 3 + 1 = 0$

Fall 3 (Schmelzdiagramm mit Eutektikum und Randlöslichkeit):

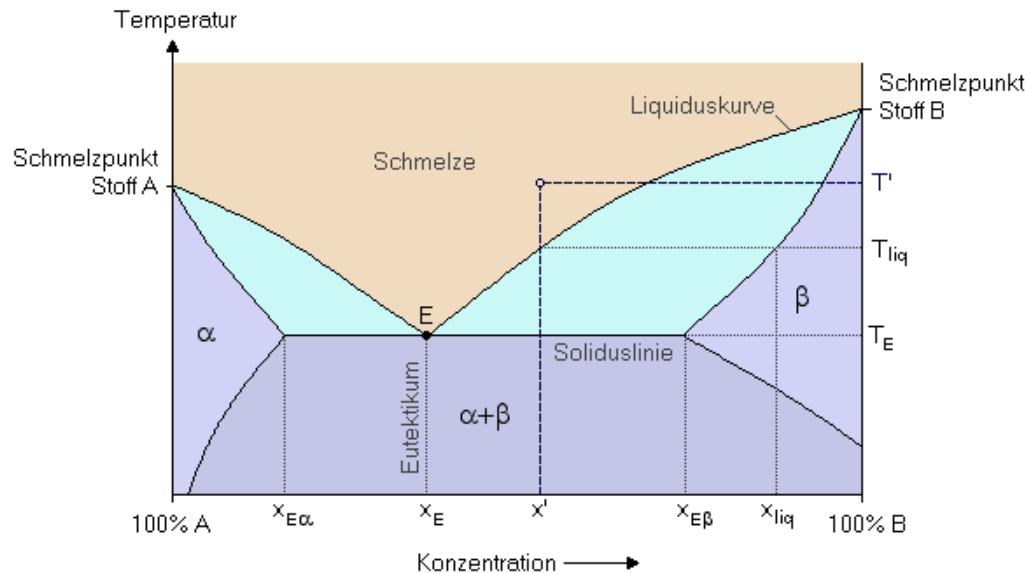


Abb. 4.11: Schmelzdiagramm mit Eutektikum und Randlöslichkeit.

- Gegenüber Fall 2 erhält man zwei zusätzliche Gebiete (α und β).
- Hier ist die Kristallstruktur beider Stoffe gegenüber geringen Verunreinigungen tolerant, d.h. bis zu einem bestimmten Molenbruch löst sich etwas B in A und umgekehrt.
- Man erhält drei Bereiche für den festen Zustand:
 - α : Stoff B ist im Kristallgitter von A eingebaut.
 - β : Stoff A ist im Kristallgitter von B eingebaut.
 - $\alpha + \beta$: Zwei gesättigte feste Lösungen (A in B und B in A) existieren nebeneinander.
- Beispiele: Cu/Ag oder Cu/Au

Fall 4 (Schmelzdiagramm mit Verbindungsbildung):

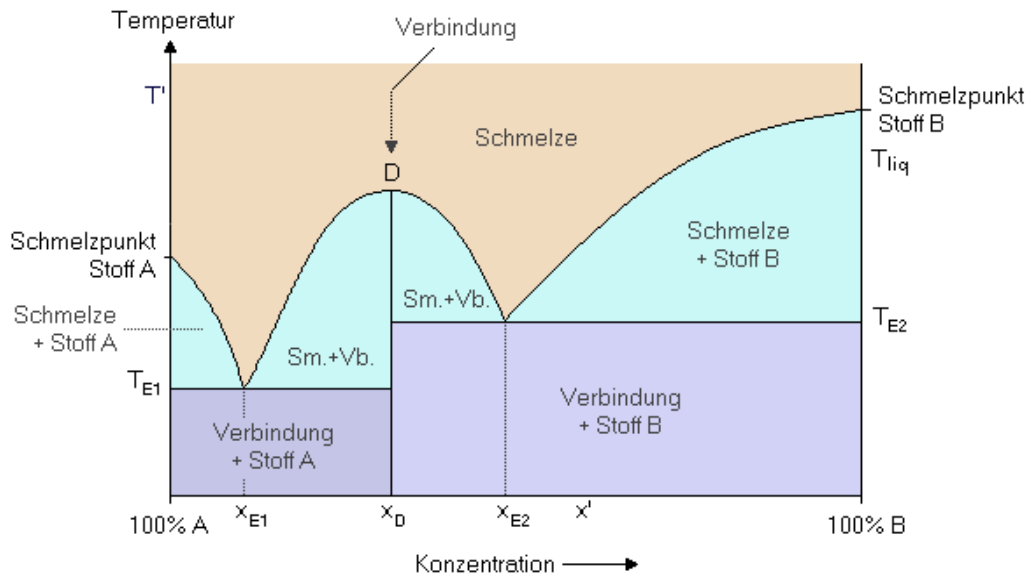


Abb. 4.12: Schmelzdiagramm mit Verbindungsbildung.

- Auch das Dystektikum ist ein invarianter Punkt. Hier liegt eine Komponente (die Verbindung A_xB_y) in zwei Phasen (fest + flüssig) vor:

$$F = K - P + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$$

- Zwei Stoffe, die nicht mischbar sind, bilden eine chemische Verbindung, deren Stöchiometrie dem Molenbruch x_D entspricht.
- $x_D = 0,33$: Verhältnis A:B = 2:1, Verbindung A_2B
- Das Schmelzdiagramm setzt sich aus zwei Diagrammen mit einfachem Eutektikum zusammen, die jeweils die eutektische Temperatur T_{E1} und T_{E2} aufweisen.
- Die Liquiduskurve zeigt bei x_D ein lokales Maximum, das sog. **Dystektikum**.
- Beispiele: Mg/Zn oder Ameisensäure/Formamid
- Auch Schmelzdiagramme mit mehreren Verbindungen und demzufolge mehreren Dystektika sind möglich.

Fall 5 (Schmelzdiagramm mit inkongruent schmelzenden Verbindungen):

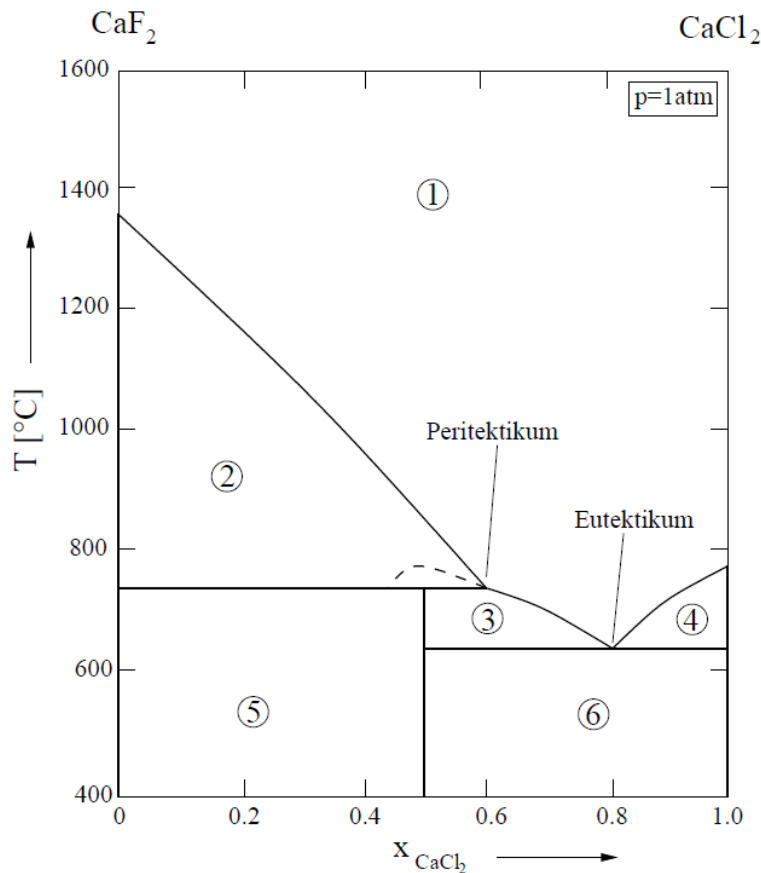


Abb. 4.13: Schmelzdiagramm mit inkongruent schmelzenden Verbindungen.

- Hier bilden zwei nicht mischbare Stoffe eine Verbindung, die zerfällt, bevor sie als Reinstoff schmilzt. Sie ist in der Schmelze nicht stabil.
- Beispiele: CaF₂/CaCl₂ oder Na/K
- Es tritt ein zusätzlicher invarianter Punkt, das sog. **Peritektikum** auf. Hier koexistieren ähnlich wie beim Eutektikum drei Phasen (Schmelze, reines kristallines CaF₂ und die 1:1-Verbindung aus CaF₂ und CaCl₂).
- ①: Schmelze
 ②: Schmelze + reines festes CaF₂
 ③: Schmelze + 1:1-Verbindung
 ④: Schmelze + reines festes CaCl₂
 ⑤: reines festes CaF₂ + 1:1-Verbindung
 ⑥: reines festes CaCl₂ + 1:1-Verbindung

5.2 Phasengleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Feststoff

- Thermodynamische Effekte beim Abkühlen einer Schmelze lassen sich mit Hilfe von **Abkühlkurven**, also einem **Temperatur-Zeit-Diagramm**, verstehen. Durch experimentelle Bestimmung solcher Kurven, die thermische Analyse, kann das Phasenverhalten von binären Mischungen ebenfalls charakterisiert werden. Zwischen Schmelzdiagramm und Abkühlkurven besteht ein direkter Zusammenhang.

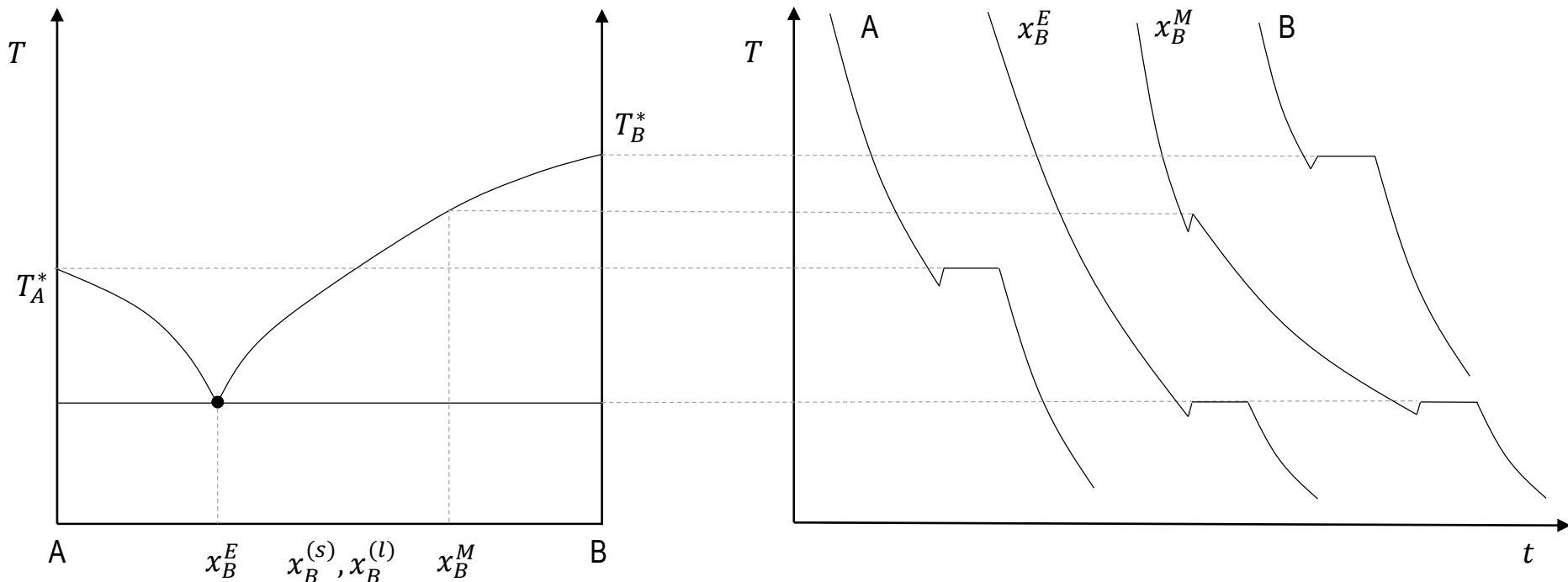


Abb. 4.14: Zusammenhang zwischen einem Schmelzdiagramm mit einfachem Eutektikum und den Abkühlkurven für beide Reinstoffe A und B, die eutektische Mischung und eine beliebige nicht-eutektische Mischung.

5.2 Phasengleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Feststoff

- In allen vier Kurven in Abbildung 5.31 kühlt die Schmelze zunächst ab. Die Temperatur-Zeit-Kurve folgt dabei einem exponentiellen Verlauf der durch das sog. **NEWTON'sche Abkühlungsgesetz** gegeben ist.

$$-\frac{dT}{dt} = k \cdot (T - T_U)$$

k – Abkühlungskonstante
 T_U – Umgebungstemperatur

- Reinstoffe A und B:** Sobald die Erstarrungstemperatur des jeweiligen Reinstoffes erreicht wird, beginnt dieser auszukristallisieren. Es bildet sich ein Kristallgitter aus, dabei wird Kristallisationswärme frei. Dieser exotherme Prozess wirkt der Abkühlung entgegen, so dass während des Vorgangs der Kristallisation die Temperatur konstant bleibt. Sobald die Probe vollständig erstarrt ist, kühlt der Festkörper gemäß dem obigen Gesetz weiter ab.
- Für die **eutektische Mischung** x_B^E beobachtet man das gleiche Verhalten, allerdings liegt der Haltepunkt in diesem Fall bei der eutektischen Temperatur, dem sog. **eutektischen Halt**.
- Bei einer **nicht-eutektischen Mischung** x_B^M kristallisiert bei Erreichen der Liquiduskurve zunächst die höherschmelzende der beiden Komponenten. Hierbei wird Kristallisationswärme frei, die den Abkühlvorgang verlangsamt. Man beobachtet einen Knickpunkt und die Abkühlrate verlangsamt sich. Bei Erreichen der eutektischen Temperatur kristallisiert auch der Rest der Schmelze vollständig aus und man beobachtet wieder den eutektischen Halt.
Schließlich kühlt auch hier der Festkörper wieder gemäß dem NEWTON'schen Gesetz ab.