

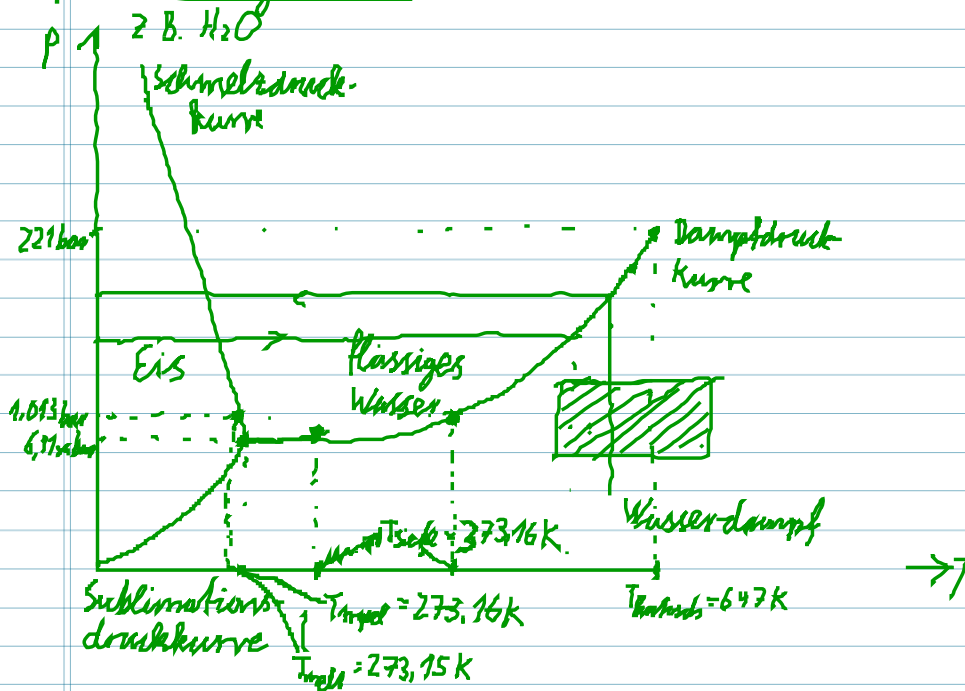
21.06.2017

## 11 Phasen - Gleichgewichte

### 11.1 Einkomponentensysteme

3 Aggregatzustände (fest, flüssig, gasförmig)  
abgesehen von Plasmazustand (sehr hohe Temperaturen)  
Supraflüssigkeit ( $^4\text{He}, T < 2,2\text{K}$ )

#### a) Phasendiagramm



#### Bemerkungen

- 1) Druck  $\uparrow$   $\rightarrow$  Schmelzpunkt  $\downarrow$
- 2) Druck  $\downarrow$   $\rightarrow$  Siedepunkt  $\downarrow$
- 3) Tripelpunkt  $\rightarrow$  alle 3 Phasen im Gleichgewicht
- 4) Kritischer Punkt terminiert Dampfdruck

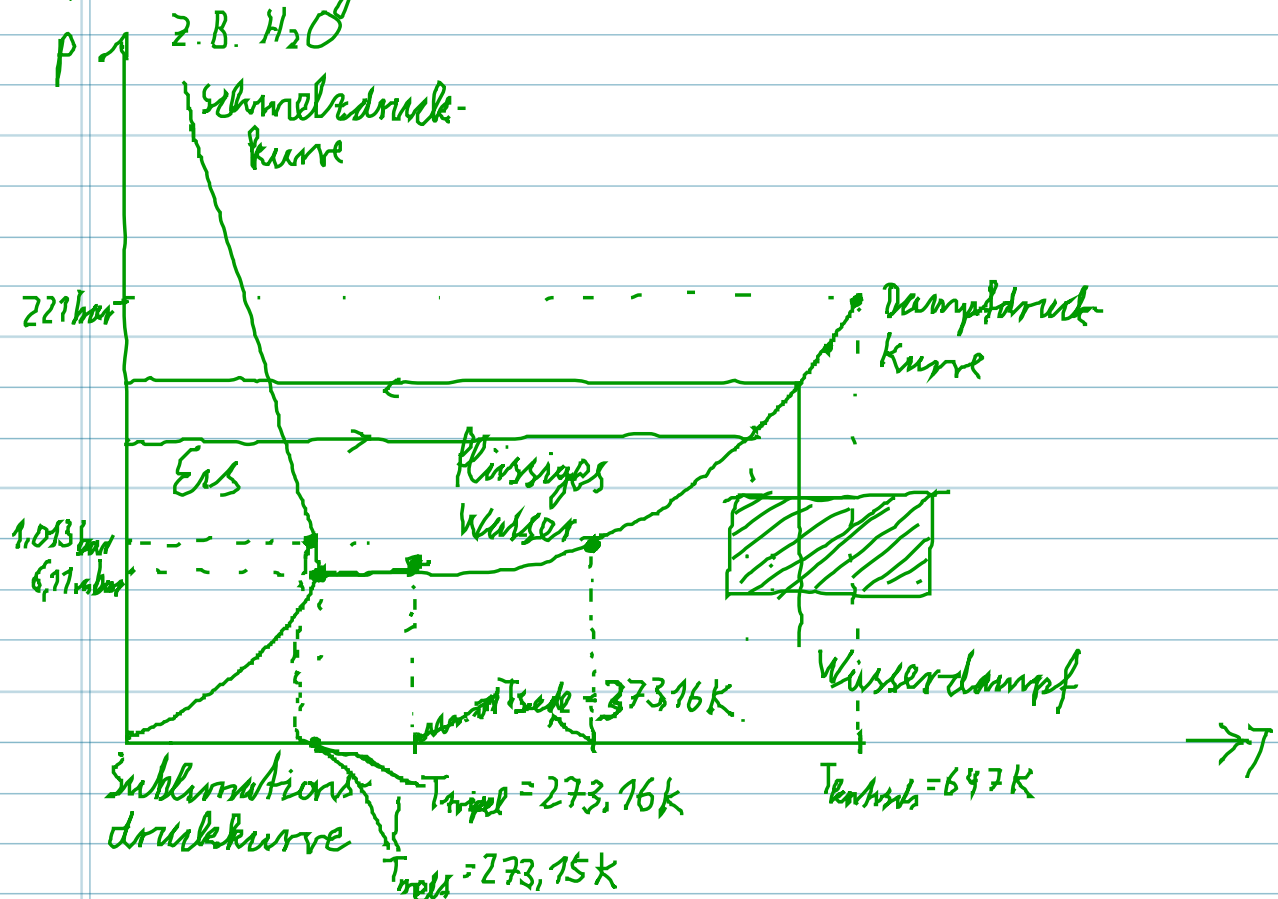
21.06.2017

## 11 Phasen - Gleichgewichte

### 11.1 Einkomponentensysteme

3 Aggregatzustände (fest, flüssig, gasförmig)  
abgesehen von Plasmazustand (sehr hohe Temperaturen)  
Supraflüssigkeit ( $^4\text{He}$ ,  $T < 2,2\text{K}$ )

#### a) Phasendiagramm



#### Bemerkungen

- 1) Druck  $\uparrow$   $\rightarrow$  Schmelzpunkt  $\downarrow$
- 2) Druck  $\downarrow$   $\rightarrow$  Siedepunkt  $\downarrow$
- 3) Tripelpunkt  $\rightarrow$  alle 3 Phasen im Gleichgewicht
- 4) kritischer Punkt terminiert Dampfdruck

5) fester Zustand  $\rightarrow$  verschiedene Eis-Strukturen

Eis I: gewöhnliches Eis

Eis VII:  $p > 25$  kbar

(Folie Phasendiagramm  $\text{H}_2\text{O} + (\text{O}_2)$ )

b) Gibbsche Phasenregel

$$F + P = k + 2$$

↑            ↑            ↑  
Freiheiten   Phasen   Komponenten

Phase Bereich, in dem sich die physikalischen Eigenschaften nicht sprunghaft ändern

Freiheiten: Anzahl unabhängiger Zustandsvariablen

Komponenten " " chemischer Bestandteile  
die das Gleichgewicht-System charakterisieren

Anwendung: Einstoffsystem  $\rightarrow k = 1 \rightarrow F + P = 3$

$P = 3 \rightarrow F = 0$  d. h.  $p, T$  fest

$P = 2 \rightarrow F = 1$   $p$  oder  $T$  fest

$P = 1 \rightarrow F = 2$

$p$  und  $T$  sind in bestimmten  
Bereichen variabel

Purgo

c) Thermodynamische Behandlung von Phasen-Gleichgewichte

Bedingung:  $(dG)_{p,T} = 0$   
Phase I und II

$$dG = -dn\mu_I + dn\mu_{II} = 0$$

$$= (\mu_{II} - \mu_I) dn = 0 \quad \left\{ \mu_I = \mu_{II} \right\}$$

Reinstoff:  $\mu = \tilde{G}$

$$d\mu = \underbrace{\left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T}_{\tilde{V}} dp + \underbrace{\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p}_{-\tilde{S}} dT$$

$$d\mu = \tilde{V} dp - \tilde{S} dT$$

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

(Folie Chemisches Potential: Temperaturabhängigkeit)

Phasen - Gleichgewichte

$$\boxed{d\mu_I = d\mu_{II}}$$

$$d\mu_I = \tilde{V}_I dp - \tilde{S}_I dT$$

$$d\mu_{II} = \tilde{V}_{II} dp - \tilde{S}_{II} dT$$

$$(\tilde{V}_I - \tilde{V}_{II}) dp = (\tilde{S}_I - \tilde{S}_{II}) dT$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\tilde{S}_I - \tilde{S}_{II}}{\tilde{V}_I - \tilde{V}_{II}} = \frac{\Delta_{\text{Phase}} S}{\Delta_{\text{Phase}} V} = \frac{\Delta_{\text{Phase}} H}{T \Delta_{\text{Phase}} V}$$

Ph-Phase

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{Phase}} H}{T \Delta_{\text{Phase}} V}} \quad \text{Clapeyron'sche Gleichung}$$

Gleichgewicht flüssig-gasförmig

$\Delta_{\text{Phase}} H = \Delta_v H =$  Verdampfungsenthalpie

$$\Delta_{\text{Phase}} V = \tilde{V}_{\text{gasförmig}} - \tilde{V}_{\text{flüssig}} \approx \tilde{V}_{\text{gasförmig}} \approx \frac{RT}{p}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_v H \cdot p}{RT^2} \quad \frac{dp}{p} = d \ln p$$

$$\boxed{\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_v H}{RT^2}} \quad \text{Clausius-Clapeyron'sche Gleichung}$$

$$d \ln p = \frac{\Delta_v H}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$d \ln p = -\frac{\Delta_v H}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\Delta_v H = \text{const.}) \rightarrow 10. \text{ Übung, 3. Aufgabe}$$

Gleichgewicht fest-gasförmig

$$\Delta_{\text{ph}} H = \Delta_s H = \text{Sublimations-enthalpie}$$

$$\Delta_{\text{ph}} V = \tilde{V}_{\text{gasf.}} - \tilde{V}_f \approx \tilde{V}_{\text{gasförmig}}$$

$$\boxed{\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_s H}{RT^2}}$$

Gleichgewicht fest-flüssig

$$\Delta_{\text{ph}} H = \Delta_m H = \text{Schmelzenthalpie}$$

$$\Delta_{\text{ph}} V = \tilde{V}_{\text{fl.}} - \tilde{V}_f$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_m H}{T(\tilde{V}_{\text{fl.}} - \tilde{V}_f)}$$

$$\tilde{V}_{\text{fl.}} - \tilde{V}_f < 0 \rightarrow \frac{dp}{dT} < 0 \quad \text{z.B. H}_2\text{O}$$

$$\tilde{V}_{\text{fl.}} - \tilde{V}_f > 0 \rightarrow \frac{dp}{dT} > 0 \quad \text{"normal"}$$

d) Phasenübergänge

<sup>Frierung</sup>  
 Klassifikation Ehrenfest  
 nach dem chemischen Potential

$$\left(\frac{\partial \mu_{\text{II}}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \mu_{\text{I}}}{\partial T}\right)_p = -\tilde{S}_{\text{II}} + \tilde{S}_{\text{I}} = \Delta_{\text{ph}} S$$

## 1. Ableitung des chemischen Potentials beim Phasenübergang

- 1) ändert sich sprunghaft  $\rightarrow$  1. Ordnung
- 2) " " stetig  $\rightarrow$  2. Ordnung

{ Folie Phasenübergänge Klassifikation }

$dq = C dT$  Wärmekapazität Phasenübergang 1. Ordnung

$$dT = \frac{dq}{C} \quad C_V = \infty$$