

Chemische Thermodynamik

Kapitel 13: Phasengleichgewichte bei Reinstoffen

27. November 2019

Gliederung

- 1 Qualitative Trends: $\mu(T)$
- 2 Qualitative Trends: $\mu(p)$
- 3 Quantitativ: Clausius-Clapeyron-Gleichung
- 4 Gibbs'sche Phasenregel

Marcus Elstner
Institut für Physikalische Chemie
Karlsruher Institut für Technologie
Wintersemester 2018/2019

Vorlesung Physikalische Chemie I(A)

Phasengleichgewichte sind thermodynamische Gleichgewichtszustände, bei denen zwei Phasen eines Stoffes gleichzeitig vorliegen. Dies geschieht für spezifische Werte von p und T . Prominent ist natürlich das Beispiel Wasser mit dem Gleichgewicht fest-flüssig bei 0°C und dem Gleichgewicht flüssig-gasförmig bei 100°C , jeweils bei $p = 1$ bar.

Um diese Gleichgewichte zu bestimmen, wird das Prinzip minimaler freier Enthalpie auf Phasenübergänge angewendet. n_α und n_β sind jetzt die Molzahlen verschiedener Phasen eines Stoffes (fest, flüssig, gasförmig), die wir mit α , β , ... bezeichnen wollen.

Minimierung von G (bei $T = \text{konst.}$, $p = \text{konst.}$) führt auf:

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i = 0.$$

Im Gleichgewicht zweier Phasen α und β gilt dann

$$\mu_\alpha = \mu_\beta.$$

Die chemischen Potenziale $\mu(p, T)$ sind von p und T abhängig, d. h., bei Änderung der äußeren Bedingungen werden sich die Phasengleichgewichte verschieben.

Im Fall $\mu_\alpha > \mu_\beta$ verschwindet die α -Phase, im Fall $\mu_\alpha < \mu_\beta$ die β -Phase. Wie ändert sich $\mu(p, T)$ nun mit der Temperatur T und dem Druck p ?

Der Siedepunkt ist der Punkt im Zustandsraum, für den der **Dampfdruck** dem Außendruck entspricht.

- Für die **Standardsiedetemperatur** T_s beträgt der Dampfdruck 1 bar. Betrachten Sie dazu Abb. 1. Das Gewicht bedingt einen bestimmten Druck in dem Behälter, oberhalb des Kolbens sei Vakuum.
- Für eine bestimmte Temperatur T_1 ist die Substanz völlig in der flüssigen Phase, bei höherer Temperatur T_2 liegt ein Phasengleichgewicht vor, der Druck, hervorgerufen durch die Masse m , bleibt gleich.
- T_2 ist dann die Siedetemperatur, der vorliegende Druck der entsprechende Dampfdruck.

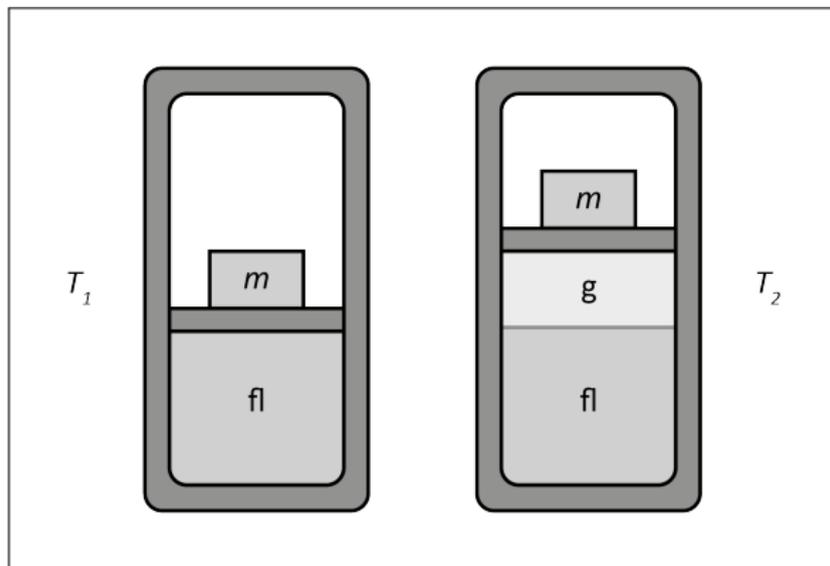


Abbildung: Dampfdruck: Bei einer Temperatur T_2 und einem Druck p koexistiert die flüssige (fl) und gasförmige (g) Phase. Der entsprechende Druck ist der Dampfdruck, in der Abbildung gegeben durch die Masse m und Fläche des Kolbens A , $p = m/A$.

Aus $dG = -SdT + Vdp$ (Kap. 9) erhält man für $dp = 0$:

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_p = -S_m < 0,$$

das gilt für jede Phase, d. h. mit der Temperatur sinkt das chemische Potenzial.

Um einen Festkörper zu schmelzen und eine Flüssigkeit zu verdampfen, muss Wärme zugeführt werden, wobei die Temperatur während des Übergangs konstant bleibt.

- Während der Phasenumwandlung wird die Wärme $\Delta Q = \Delta H_{fl-g}$ (Isobare) zugeführt, dabei ändert sich die Temperatur nicht, bis alle Flüssigkeit verdampft ist.
- Analog wird beim Schmelzen die Wärme $\Delta Q = \Delta H_{fe-fl}$ zugeführt, bei der Sublimation die Wärme ΔH_{fe-g} . T_g ist die Schmelztemperatur (Gefrierpunkt).

Bei konstantem Druck finden wir für die Phasenübergänge:

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

Damit unterscheidet sich die Entropie der Phasen, die Entropie des Festkörpers ist am kleinsten, und steigt für die flüssige und gasförmige Phase an (fe: fest, fl: flüssig, g: gasförmig):

$$S_m(\text{fe}) < S_m(\text{fl}) < S_m(\text{g}).$$

Somit ist die Steigung von $\mu(T)$, gegeben durch $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m$, für die gasförmige Phase am größten, für die feste Phase am kleinsten,

und wir erhalten qualitativ ein Bild wie in Abb. 2) schematisch wiedergegeben:

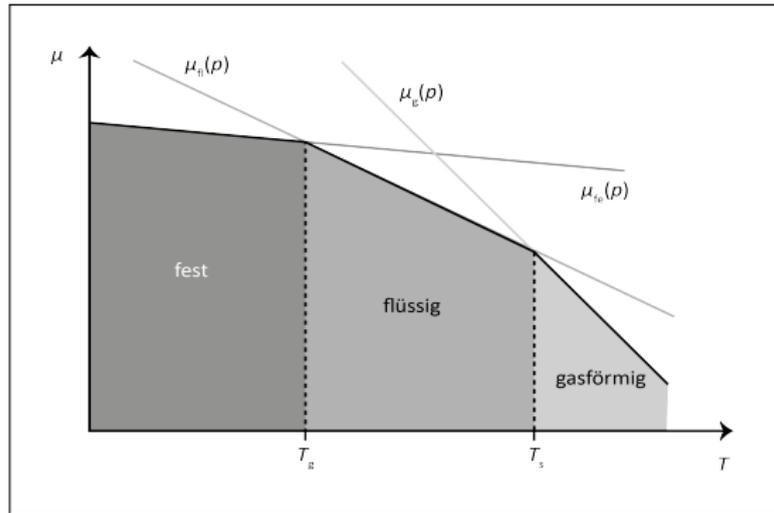


Abbildung: Qualitatives Verhalten von $\mu(T)$ für die drei Phasen.

Die feste Phase ist die stabilste Phase, und wird damit für $T < T_g$ vorliegen.

- Die Steigung von μ für die flüssige Phase ist jedoch größer als die der festen, daher wird bei steigender Temperatur irgendwann der Punkt erreicht sein, bei dem das chemische Potenzial von fester und flüssiger Phase gleich ist.
- Hier findet der Phasenübergang statt.
- Das gleiche wiederholt sich für den Phasenübergang flüssig-gasförmig bei höheren Temperaturen.

Wie ändert sich das chemische Potenzial mit p ? Aus $dG = -SdT + Vdp$ (Kap. 11) erhält man für $dT = 0$:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial G_m}{\partial p}\right)_T = V_m > 0,$$

d. h. μ steigt für jede Phase mit dem Druck.

Da das Molvolumen V_m für die Phasen unterschiedlich ist, und für die meisten Stoffe

$$V_m(\text{g}) \gg V_m(\text{fl}) > V_m(\text{fe})$$

gilt,

verschieben sich die chemischen Potentiale der Phasen unterschiedlich stark, wie in Abb. 3 gezeigt. Ein Erhöhen des Drucks führt damit zu einer Erhöhung des Gefrier- und Siedepunkts.

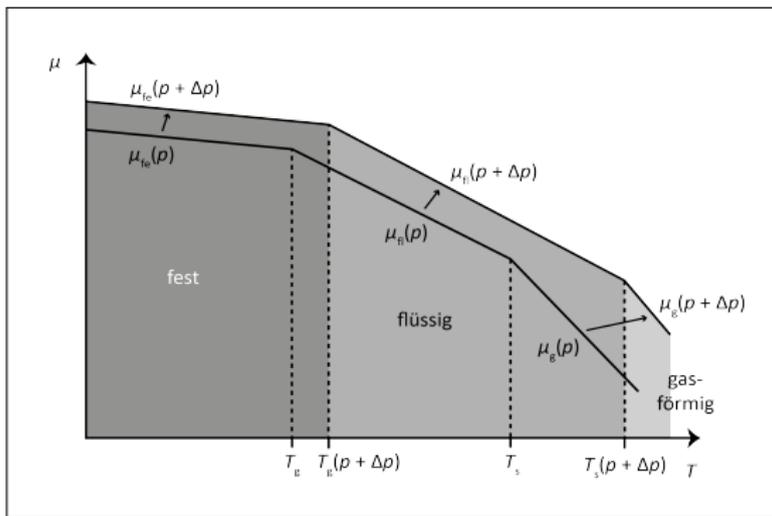


Abbildung: Qualitatives Verhalten von $\mu(p)$ für die drei Phasen.

Wasser stellt eine Ausnahme dar, es gilt,

$$V_m(\text{fe}) < V_m(\text{fl}),$$

und führt zu dem ungewöhnlichen Verhalten von Wasser. Unter Druck schmilzt es, u. A. die Grundlage des Schlittschuhlaufens.¹

¹Der Druck der Kufen bringt das Eis zum Schmelzen, es bildet sich eine dünne Wasserschicht, die das Gleiten der Kufen über das Eis ermöglicht.

Insbesondere interessant sind die Phänomene des Tripelpunkts und der Sublimation:

Tripelpunkt: Bei sinkendem Druck sinkt das chemische Potenzial der Gasphase am stärksten, sodass bei einem bestimmten Wert von p und T die chemischen Potenziale der drei Phasen gleich sind. Damit liegen alle drei Phasen gleichzeitig vor (Wasser: $0,01^\circ\text{C}$, $6,1$ mbar).

Sublimation: Die chemischen Potenziale der festen und flüssigen Phase sind nur schwach vom Druck abhängig, das der Gasphase dagegen variiert sehr stark mit dem Druck. Unterhalb eines bestimmten Drucks ist das chemische Potenzial der gasförmigen Phase für alle T kleiner als das der flüssigen Phase. Die flüssige Phase ist dann instabil und die feste geht direkt in die gasförmige Phase über.

Zusammengefasst kann man das Verhalten in einem p - V - T -Diagramm darstellen (Abb. 4).

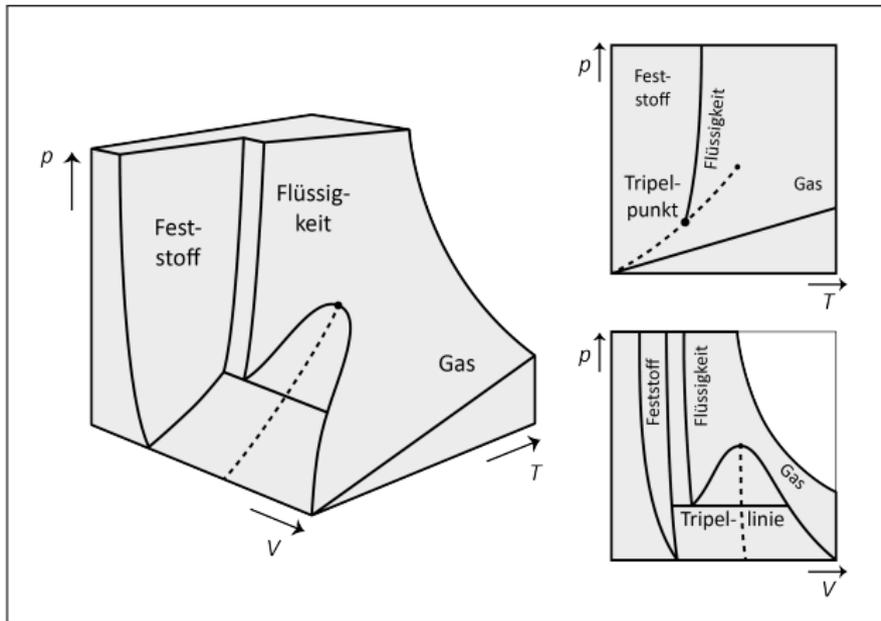


Abbildung: p - V - T -Diagramm eines realen Stoffes (schematisch), dazugehörige p - T und p - V Diagramme.

Abb. 5 stellt die Phasen in einem p - T -Diagramm dar. Die Phasengrenzen geben die Werte von p und T wieder für die eine Koexistenz der Phasen vorliegt, sie werden **Koexistenzkurven** genannt.

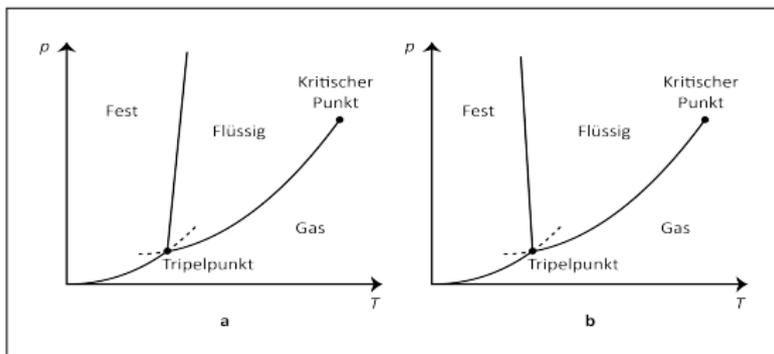


Abbildung: (a) Schematisches p - T -Diagramm eines Phasenübergangs, gezeigt sind die Koexistenzkurven. (b) Phasendiagramm für Wasser. Beachten Sie die Anomalie des Wassers. Bei Druckerhöhung geht die feste in die flüssige Phase über.

Nun betrachten wir eine kleine Verschiebung auf der Koexistenzkurve um dp und dT . Wegen

$$\mu_{\alpha}(p, T) = \mu_{\beta}(p, T)$$

gilt auf der Koexistenzlinie auch

$$\mu_{\alpha}(p + dp, T + dT) = \mu_{\beta}(p + dp, T + dT)$$

d. h.

$$d\mu_{\alpha}(p, T) = d\mu_{\beta}(p, T) \quad (1)$$

und mit

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp$$

finden wir:

$$-S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dp = -S_m^\beta dT + V_m^\beta dp. \quad (2)$$

Nach Auflösen erhält man die Steigung der Phasengrenzlinie:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^\alpha - S_m^\beta}{V_m^\alpha - V_m^\beta}. \quad (3)$$

Mit der molaren Enthalpieänderung beim Phasenübergang.

$$\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m = T_{\alpha \rightarrow \beta} (S_m^\alpha - S_m^\beta)$$

erhält man die **Clausius-Clapeyron-Gleichung**

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m}{T_{\alpha \rightarrow \beta} (V_M^\alpha - V_m^\beta)}. \quad (4)$$

Speziell:

- **Schmelzen:** $V_m^\alpha - V_m^\beta > 0$ ist sehr klein, $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m > 0$, d. h. die Steigung

$$\frac{dp}{dT} > 0$$

ist sehr groß.

- **Verdampfen:** $V_m^\alpha - V_m^\beta > 0$ ist sehr groß, $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m > 0$, d. h. die Steigung

$$\frac{dp}{dT} > 0$$

ist sehr klein.

- **Sublimieren:** $V_m^\alpha - V_m^\beta > 0$ ist sehr groß, $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m > 0$, d. h. die Steigung

$$\frac{dp}{dT} > 0$$

ist sehr klein, aber größer als beim Verdampfen denn die Sublimierungswärme ist größer als die Verdampfungswärme.

Die Messung von Phasenübergangswärmen ist aufwändig, p und T lassen sich jedoch leicht messen. Daher ist es möglich, durch Bestimmung eines Phasendiagramms über die Steigung von $p(T)$ mit Hilfe der Clausius-Clapeyron-Gleichung die Phasenübergangswärmen zu bestimmen.

Wir wollen diese Phasenregel später allgemeiner diskutieren, aber an dieser Stelle für ein System mit einer Komponente die Bedeutung erläutern. Die Phasenregel gibt an, wie viele thermodynamische Parameter variiert werden können, ohne dass das Phasengleichgewicht verlassen wird. Die Anzahl dieser variierbaren Parameter wird Freiheitsgrade F genannt.

- Wenn wir ein System in nur einer Phase (s, l, g) vorliegen haben, so kann man innerhalb gewisser Grenzen p und T variieren, ohne dass dieses Gleichgewicht verlassen wird. Man hat also $F = 2$.
- Auf einer Phasengrenzlinie hängt p von T ab. Wenn man dieses Phasengleichgewicht nicht verlassen möchte, kann man nur einen Freiheitsgrad verändern. Wenn man z. B. p variiert, ist durch die Phasengrenzbedingung die Veränderung von T schon festgelegt, d. h., man hat $F = 1$.
- Für den Tripelpunkt kann man weder p noch T verändern, ohne das Gleichgewicht zwischen den drei Phasen zu verlassen, man hat also $F = 0$.

Man kann damit für ein System mit einer Komponente zusammenfassend schreiben: Die Anzahl der Freiheitsgrade wird durch

$$F = 3 - P$$

angegeben, wenn P die Anzahl der im Gleichgewicht befindlichen Phasen ist.