

10. Phasenumwandlungen

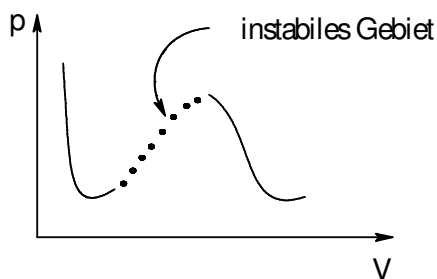
Stoffe existieren, abhängig von den äußeren Bedingungen in verschiedenen Phasen: fest, flüssig, gasförmig. Die Zustände innerhalb der Existenzbedingungen einzelner Phasen sind stabil. Phasenübergang findet statt, wenn man sich dem Rand des Stabilitätsbereiches nähert und überschreitet.

An der Stabilitätsgrenze können die Zustände noch stabil oder schon instabil sein:

stabil – Phasenübergang 1. Art, 2 Phasen können nebeneinander existieren.

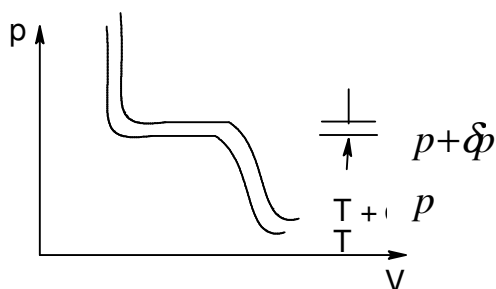
instabil – Phasenübergang 2. Art

Bei der Betrachtung des **Van-der-Waals-Gases** hatten wir gesehen



Es liegt in einem bestimmten Gebiet ein 2-Phasensystem vor.

Isotherme muß ersetzt werden durch



(hier dargestellt: zwei nah benachbarte Isothermen)

Im Phasenumwandlungsgebiet ist p nur abhängig von T , aber nicht von V . $p = p(T)$,



n_1 : Anzahl der Mole in der flüssigen Phase, n_2 : in der gasförmigen Phase.

Vorgabe von p : $T = T(p)$: Umwandlungstemperatur; $p = p(T)$: Dampfdruck.

Im folgenden werden die Bedingungen formuliert, unter denen zwei Phasen eines Stoffes im Gleichgewicht nebeneinander existieren. können

Voraussetzung: thermisches und mechanisches GG zwischen beiden Phasen, d.h. p, T fest.

⇒ als **Gleichgewichtsbedingung** $(\delta G)_{p,T} = 0$ weil Freie Enthalpie minimal.

Bei der Variation von G können nur die Molzahlen n_1 und n_2 der Phasen (1) und (2) geändert werden und zwar unter der Nebendingung $n_1 + n_2 = n = konst.$

G als extensive Größe (Additivität): $G = n_1 g_1(p, T) + n_2 g_2(p, T)$

Variation: $(\delta G)_{T,p} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,p} \delta n_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T,p} \delta n_2 = 0$

Mit: $\frac{\partial G}{\partial n_1} = g_1(p, T)$; $\frac{\partial G}{\partial n_2} = g_2(p, T)$ und $\delta n_1 = -\delta n_2$

erhält man als Gleichgewichtsbedingung: $g_1(p, T) = g_2(p, T)$.

Diese Beziehung definiert (implizit) eine Gleichung $p = p(T)$. Allerdings sind die molaren freien Enthalpien oft nicht bekannt. Um die Gleichgewichtsbedingung mit leicht meßbaren Größen zu verbinden wird für die Beziehung von $p = p(T)$ im folgenden eine Differenzialgleichung abgeleitet:

Differentielle Form: $dg_1 = dg_2 \Rightarrow \left(\frac{\partial g_1}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial g_1}{\partial T} \right)_p dT \stackrel{!}{=} \left(\frac{\partial g_2}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial g_2}{\partial T} \right)_p dT$

wegen: $\left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p = -s$; $\left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T = v$ (Potentialeigenschaften von g)

erhält man: $v_1 dp - s_1 dT = v_2 dp - s_2 dT$

$$dp(v_1 - v_2) = dT(s_1 - s_2)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} \quad (\text{Claperonsche Gleichung}), s_1, s_2 \text{ und } v_1, v_2 \text{ molare Entropien und Volumina}$$

beider Phasen.

Aus der Beziehung $\delta q = T ds$ ergibt sich der Ansatz: $s_2 - s_1 = \frac{q_{12}}{T}$ mit q_{12} als

Umwandlungswärme (Wärme, die erforderlich ist, um 1 Mol Flüssigkeit in 1 Mol Gas umzuwandeln). Wegen $s_2 > s_1$ gilt $q_{12} > 0$.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)}$$

Diese Formel gilt allgemein für Phasenumwandlungen, bei denen Umwandlungswärmen und Volumenveränderungen auftreten, z.B. fest - flüssig, fest - dampfförmig.

Wenn Phase 1) flüssig und Phase 2) gasförmig, gilt $v_2 \gg v_1$ (Volumen des Gases sehr viel größer als das Volumen der Flüssigkeit)

näherungsweise gilt deshalb: $\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T \cdot v_2}$, andererseits: $v_2 = \frac{RT}{p}$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12} p}{RT^2} > 0 : \quad \text{Dampfdruckformel von Clausius-Clapeyron}$$

Interpretation: Bei Erhöhung des Druckes nimmt Umwandlungstemperatur zu (vgl. Änderung der Siedetemperatur des Wassers in Abhängigkeit von Höhe über dem Meeresspiegel).

Unter der Voraussetzung, daß q_{12} konstant läßt sich diese Differentialgleichung integrieren und man erhält:

$$\frac{dp}{p} = \frac{q_{12}}{R} \frac{dT}{T^2}, \quad \ln p = -\frac{q_{12}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \ln p_0$$

$p = p_0 e^{-\frac{q_{12}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}$, beschreibt, wie Dampfdruck steigt mit zunehmender Temperatur.

Aus $\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)}$ läßt sich weiterhin der folgende interessante Sachverhalt ableiten:

Es gilt nicht nur $\frac{dp}{dT} = \frac{q_{flü./gasf.}}{T(v_{gasf.} - v_{flü.})}$ sondern auch: $\frac{dp}{dT} = \frac{q_{fest./flü.}}{T(v_{flü.} - v_{fest.})}$

In der Regel gilt $v_{fest} < v_{flüssig} \Rightarrow \frac{dp}{dT} > 0$

Bei Erhöhung des Drucks nimmt Umwandlungstemperatur zu \Rightarrow feste Phase wird bevorzugt.

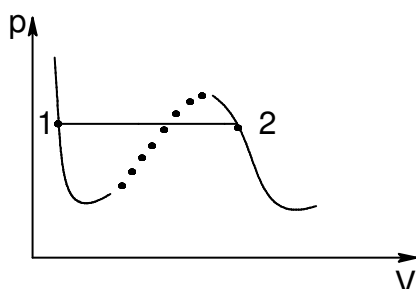
Anomalie des Wassers: $v_{fest} > v_{flüssig}$ (vgl. Eis schwimmt oben) bedeutet: $\frac{dp}{dT} < 0$

Bei Erhöhung des Drucks nimmt Umwandlungstemperatur ab. Bei gegebener Temperatur wird flüssige Phase bevorzugt. vgl. Schlittschuhlaufen

(niedriger Druck: Umwandlungstemperatur bei 0°C, Hoher Druck: Umwandlungstemperatur < 0°C. D.h. bei 0°C und hohem Druck besteht die Möglichkeit, dass Eis sich schon Wasser umgewandelt hat)

Maxwell-Konstruktion:

Bei der Behandlung des **Van-der-Waals-Gases** war die Frage offen geblieben, wo die Gerade $p = p(T)$ gelegt werden muß.



Gleichgewichtsbedingung

$$g_1(p, T) = g_2(p, T)$$

überall auf der Geraden.

$$n_1 + n_2 = n \quad , \quad 1: \text{flüssig}, \quad 2: \text{gasförmig}$$

Im Zustand 1: $n_1 = n$, im Zustand 2: $n_2 = n$

$$G_1 = n \cdot g_1(p, T) \quad , \quad G_2 = n g_2(p, T)$$

Also $G_1 = G_2$ für die Zustände 1 und 2.

$$U_1 + p_1V_1 - T_1S_1 = U_2 + p_2V_2 - T_2S_2$$

$$T_1 = T_2 = T \quad (\text{wegen Isotherme}), \quad \text{außerdem: } p_1 = p_2 = p; \quad \text{Gerade } p = p(T)$$

$$U_1 + pV_1 - TS_1 = U_2 + pV_2 - TS_2$$

$$U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) - T(S_2 - S_1) = 0$$

$$\Delta U + p\Delta V - T\Delta S = 0 \quad , \quad \text{oder:} \quad \Delta S = \frac{\Delta U + p\Delta V}{T}$$

S ist eine Zustandsgröße, wenn Integration von 1 nach 2 vorgenommen wird, ist S_2 unabhängig vom Integrationsweg.

Gibbs'sche Fundamentalgleichung

$$TdS = dU + pdV \quad , \quad dS = \frac{dU + pdV}{T}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dU + pdV}{T} \quad ,$$

Integration entlang einer Van-der-Waals'schen Isotherme: $p = p(V) = \frac{RT}{V-B} - \frac{A^2}{V^2}$

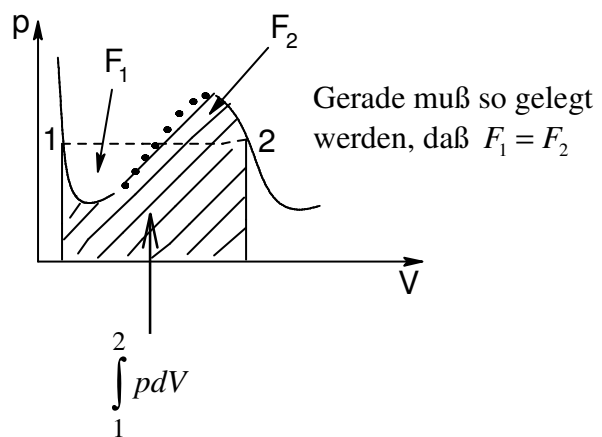
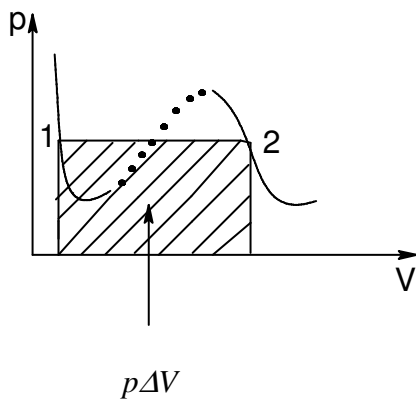
$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{1}{T} \int_1^2 dU + \frac{1}{T} \int_1^2 pdV$$

$$U \text{ ebenfalls Zustandsgröße:} \quad S_2 - S_1 = \frac{\Delta U}{T} + \frac{1}{T} \int_1^2 pdV$$

Vergleich:

$$\frac{\Delta U}{T} + \frac{p\Delta V}{T} = \frac{\Delta U}{T} + \frac{1}{T} \int_1^2 p dV$$

$$p\Delta V = \int_1^2 p dV$$



Maxwellsche Regel: Wenn p der Sättigungsdampfdruck ist, der die Zustandsgleichung erfüllt, besitzen die Flächen F_1 und F_2 den gleichen Flächeninhalt (und umgekehrt). Die entsprechende Isobare bezeichnet man auch als **Maxwellgerade**.