

14 Phasengleichgewichte

14.1 Einführung

Es gibt mehrphasige Systeme, die im Wesentlichen aus einer Komponente bestehen (z. B. Eisstücke in Wasser) und Systeme, die mehrere Komponenten enthalten. Bei letzteren unterscheiden wir Systeme, bei denen eine der Komponenten nur in einer Phase vorkommt (wie die Natrium- und Chloridionen einer wässrigen Kochsalzlösung im Gleichgewicht mit Wasserdampf) und Systeme, bei denen mindestens zwei der Komponenten in mehr als einer Phase vorkommen (z. B. eine Wasser–Ethanol Mischung mit Wasser- und Ethanol Dampf).

Formal wird die Phasenumwandlung wie eine chemische Reaktion der Art $A \rightleftharpoons B$ behandelt. Da es aber zu keiner Stoffumwandlung kommt, sollte dieser Prozess zwischen den beiden Phasen I und II auch nur mit einem einzigen Symbol unter Verwendung hochgestellter Indizes als $A^I \rightleftharpoons A^{II}$ formuliert werden. Besser als die Angabe $\text{Eis} \rightleftharpoons \text{Wasser}$ ist daher die Formulierung $W^{\text{Eis}} \rightleftharpoons W^{\text{Wasser}}$ bzw. $W^{(s)} \rightleftharpoons W^{(l)}$ mit dem Index (s) für die feste Phase und dem Index (l) für die flüssige Phase.

Wie beim chemischen Gleichgewicht wird auch das Phasengleichgewicht durch die chemischen Potentiale bestimmt. Der Freien Reaktionsenthalpie entspricht die Freie Phasenumwandlungsenthalpie. Diese Analogie gilt sinngemäß auch für das Volumen, die Enthalpie und die Entropie.

14.2 Einstellung und Veränderung des Phasengleichgewichtes

14.2.1 Modellprozess

Der in Gleichung (14.1) formulierte Modellprozess gilt für fast alle Phasenübergänge. Betrachtet wird dabei auch in Mischungen nur eine Substanz i , allerdings in unterschiedlicher Modifikation in den mit dem Index I und II bezeichneten Phasen. Eine beim Phasenübergang gegebenenfalls erfolgende Dissoziation bzw. Assoziation dieser Substanz wird mit den Stöchiometrikoeffizienten erfasst.



Entsprechend der Beziehung (1.11) (S. 15) gilt somit für eine differentielle Änderung der Stoffmenge der Komponente i der Zusammenhang:

$$(1/v_i^{II}) dn_i^{II} = (1/v_i^I) dn_i^I = d\xi \quad (14.2)$$

Bei den meisten Phasenumwandlungen haben die Stöchiometrikoeffizienten den Wert 1 und wirken sich somit nur über das unterschiedliche Vorzeichen entsprechend der Formulierung der Prozessrichtung aus. Dann genügt die einfache Beziehung:

$$dn_i^{II} = -dn_i^I = d\xi \quad (\text{Mit } v_i^{II} = -v_i^I = 1) \quad (14.3)$$

In Analogie zu den Beziehungen für die molaren Reaktionsgrößen chemischer Reaktionen lassen sich für die Phasenumwandlung von Reinstoffen die molaren Phasenumwandlungsgrößen formulieren, wobei der Index u auf die Phasenumwandlung hinweist.

$$(\partial V / \partial \xi)_{p,T} = v_i^{\text{II}} - v_i^{\text{I}} = \Delta_u V \quad (\text{Phasenumwandlungsvolumen}) \quad (14.4)$$

$$(\partial H / \partial \xi)_{p,T} = h_i^{\text{II}} - h_i^{\text{I}} = \Delta_u H \quad (\text{Phasenumwandlungsenthalpie}) \quad (14.5)$$

$$(\partial S / \partial \xi)_{p,T} = s_i^{\text{II}} - s_i^{\text{I}} = \Delta_u S \quad (\text{Phasenumwandlungsentropie}) \quad (14.6)$$

$$(\partial G / \partial \xi)_{p,T} = \mu_i^{\text{II}} - \mu_i^{\text{I}} = \Delta_u G \quad (\text{Freie Phasenumwandlungsenthalpie}) \quad (14.7)$$

Wenn bei einer isobar-isothermen Phasenumwandlung nur reine Phasen beteiligt sind, bleibt der Wert von $\Delta_u S$ und damit auch von $\Delta_u G$ konstant. Es handelt sich also um molare, nicht um partielle molare Größen. Allerdings ist es schwierig, eine Phasenumwandlung mit einem endlichen Wert von $\Delta_u G$ isotherm durchzuführen. In aller Regel verändert sich die Temperatur in mindestens einer der beiden Phasen. Der Wert von $\Delta_u G$ ist dann unbestimmt, strebt aber dem Wert Null zu. Beim Erreichen des Phasengleichgewichtes nimmt die Temperatur einen stabilen Wert an.

Mit $\Delta_u G = 0$ ergibt sich die Phasengleichgewichtsbedingung:

$$\mu_i^{\text{II}} = \mu_i^{\text{I}} \quad (\text{Phasengleichgewichtsbedingung}) \quad (14.8)$$

14.2.2 Die gegenläufigen Tendenzen bei Phasenübergängen

Bei einem Phasenübergang nimmt die potentielle Energie der Teilchen ab, wenn sie in der neuen Phase stärker aneinander gebunden werden. Dies ist der Fall beim Kondensieren und beim Erstarren. Umgekehrt nimmt die Entropie zu, wenn es für ein System beim Übergang in eine andere Phase mehr Anordnungsmöglichkeiten für seine Teilchen in energetischer und räumlicher Hinsicht gibt. Dies geschieht beim Schmelzen, Verdampfen und beim Sublimieren.

So wie gemäß der Bilanzgleichung (12.54) (S. 220) bei chemischen Reaktionen beide Beiträge zur Triebkraft mit ΔG erfasst werden, sind auch bei isobar-isothermen Phasenumwandlungen die gegensätzlichen Tendenzen der Triebkraft in der molaren Freien Umwandlungsenthalpie $\Delta_u G$ vereint:

$$\Delta_u G = \Delta_u H - T \Delta_u S \quad (p, T = \text{konstant}) \quad (14.9)$$

Eine Phasenumwandlung läuft freiwillig immer in die Richtung, für die die Freie Umwandlungsenthalpie $\Delta_u G$ negativ ist.

Der Wert der Umwandlungsenthalpie $\Delta_u H$, der für den endothermen Prozess des Schmelzens, Verdampfens und Sublimierens positiv eingesetzt wird, verändert sich nur geringfügig mit der Temperatur. Demzufolge bestimmt bei Variation der Temperatur der für diese Prozessrichtung ebenfalls positive Term $T \Delta_u S$ über den Wert der Temperatur das Vorzeichen von $\Delta_u G$. Bei hoher Temperatur ist der zweite Term in Gleichung (14.9) betragsmäßig größer als der erste Term. Aufgrund des dadurch negativen Wertes der Freien Umwandlungsenthalpie setzt der Phasenübergang ein, z. B. das Schmelzen einer festen Substanz.

Bei einer bestimmten Temperatur, der Umwandlungstemperatur T_u , sind $\Delta_u H$ und $T \Delta_u S$ betragsmäßig gleich. Damit ist $\Delta_u G$ gleich Null und es liegt Phasengleichgewicht vor.

Sinkt die Temperatur unter die Umwandlungstemperatur ergibt sich ein positiver Wert für $\Delta_u G$. Dieser Wert wird aber negativ, wenn der Prozess in umgekehrter Richtung angeschrieben wird, also als Kondensieren oder Gefrieren. Die Größen $\Delta_u H$ und $\Delta_u S$ sind nun negativ, da das System Wärme abgibt und auch die Entropie abnimmt. Der Betrag von $T \Delta_u S$ ist dann aufgrund der niedrigen Temperatur geringer als der Betrag von $\Delta_u H$. Die Substanz wird kondensieren bzw. erstarren, wobei allerdings ein kleiner Teil in der Gasphase verbleibt, sofern es diese gibt.

In einem System mit adiabatischen Wänden führt der Schmelzprozess zu einer Verringerung der Temperatur, da die zum Schmelzen erforderliche Energie dem System entnommen wird. Umgekehrt bewirkt der Gefrierprozess eine Temperaturerhöhung, da die freigesetzte Erstarrungswärme im System verbleibt. Als Folge davon erreicht das System den Gleichgewichtszustand, sofern beide Phasen nach dem Erreichen der Gleichgewichtstemperatur noch vorhanden sind. Gleichung (14.9) darf bei unterschiedlicher Temperatur im System und in der Umgebung allerdings nicht angewendet werden.

Beispiel 14.1:

a) In das Wasser oder den Tee in einer Thermoskanne werden Eisstückchen mit einer Temperatur $\ll 0\text{ °C}$ gebracht und die Kanne dann verschlossen. Zum Schmelzen wird Energie benötigt, die der kinetischen Energie der Wassermoleküle entnommen wird. Dadurch kühlt sich das System ab. Gleichgewicht ist bei 0 °C erreicht, sofern noch nicht alles Eis geschmolzen ist. Die Innere Energie des Systems Wasser/Eis ändert sich bei diesem Prozess nicht, da es sich um ein quasi-abgeschlossenes System handelt.

b) Würde im Beispiel a) bei der Zugabe von Eis die Luft völlig verdrängt, bildet sich beim Schmelzen von Eis ein kleiner Gasraum, da das molare Volumen von Wasser geringer ist als das von Eis. In diesem Raum ist natürlich keine Luft, es ist aber auch kein Vakuum, vielmehr hat sich neben der Umwandlung von Eis in Wasser auch etwas Wasserdampf gebildet. Nach einiger Zeit stellt sich Phasengleichgewicht zwischen drei Phasen ein. An diesem Tripelpunkt herrscht ein Druck von 6 mbar und eine Temperatur von $0,01\text{ °C}$.

Ein völlig abgeschlossenes System lässt sich nicht realisieren. Warten wir mehrere Stunden, dann wird bei Außentemperaturen $> 0,01\text{ °C}$ der Prozess des Schmelzens weitergehen bis nur noch Wasser und Wasserdampf vorhanden sind, während bei Außentemperaturen, die niedriger liegen, nach einiger Zeit nur noch Eis und gegebenenfalls Wasserdampf vorliegen.

c) Die Temperatur in einem Glas Erfrischungsgetränk mit Eisstückchen bleibt bei 0 °C , bis aufgrund der Zufuhr von Wärme aus der Umgebung das gesamte Eis geschmolzen ist.

14.2.3 Die Randbedingungen für das Phasengleichgewicht

Phasengleichgewicht liegt vor, wenn entsprechend der Beziehung (14.8) die chemischen Potentiale einer Substanz, die in verschiedenen Phasen vorkommt, identisch sind.

Nun sind die Absolutwerte der chemischen Potentiale aber nicht bekannt. Wir können jedoch angeben, unter welchen Bedingungen ein bestehendes Phasengleichgewicht aufrechterhalten werden kann, wenn Zustandsgrößen wie der Druck, die Temperatur und der Molenbruch verändert werden. Für jede der an der Gleichgewichtseinstellung beteiligten Komponenten muss dann gelten, dass die differentielle Änderung ihrer chemischen Potentiale in benachbarten Phasen den gleichen Wert hat. Nur so ist die Forderung gleichen chemischen Potentials in den beiden Phasen auch bei einer Veränderung des absoluten Wertes des chemischen Potentials gewährleistet. Für die Aufrechterhaltung eines Phasengleichgewichts gilt daher die Bedingung:

$$d\mu_i^{\text{II}} = d\mu_i^{\text{I}} \quad (\text{Aufrechterhaltung des Phasengleichgewichts}) \quad (14.10)$$

Merktafel 114	Phasengleichgewichtsbedingung
Für jede Komponente, die in beiden Phasen einer Mischung vorkommt muss im Phasengleichgewicht gelten:	
$\mu_i^{\text{Phase I}} = \mu_i^{\text{Phase II}}$	
Ein Phasengleichgewicht wird nur aufrecht gehalten, wenn bei einem Prozess gilt:	
$d\mu_i^{\text{Phase I}} = d\mu_i^{\text{Phase II}}$	
<i>Jede Komponente besitzt ihren eigenen Wert des chemischen Potentials.</i>	

Hinsichtlich der Wahl der Komponente der Mischung, anhand derer wir die Bedingung für das Phasengleichgewicht festlegen bzw. ermitteln, sind wir im Prinzip frei. Falls eine der Komponenten in reiner Form in einer der Phasen vorliegt, diese Phase also allein bildet, können wir selbstverständlich nur diese Komponente wählen.

Substanzen, die nur in einer Phase vorkommen, können sich zwar nicht unmittelbar an der Einstellung des Phasengleichgewichtes beteiligen, wirken aber über ihren Einfluss auf das chemische Potential der anderen Komponenten oft entscheidend mit.

Grundlegende Beziehung für die Erörterung der Prozesse im Phasengleichgewicht ist die Zustandsgleichung des chemischen Potentials der Komponente i als $\mu_i = \mu_i(T, p, x_i)$. In den Gleichungen (14.11a) und (14.11b) sind der Temperatur- und der Druckkoeffizient entsprechend den Beziehungen (9.123) und (9.122) (S. 167) bereits ausgedrückt durch die partielle molare Entropie und das partielle molare Volumen der Substanz.

$$d\mu_i = -s_i dT + v_i dp + RT d\ln x_i \quad (\text{Ideale Bedingungen}) \quad (14.11a)$$

$$d\mu_i = -s_i dT + v_i dp + RT d\ln a_i \quad (\text{Reale Bedingungen}) \quad (14.11b)$$

Gemäß diesen Beziehungen wird bei steigendem Druck das chemische Potential einer Substanz in allen Phasen, in denen sie vorkommt, zunehmen. Je größer das aktuelle partielle molare Volumen der Substanz in einer Phase ist, desto stärker ist der Effekt. Umgekehrt nimmt mit steigender Temperatur das chemische Potential einer Substanz in allen Phasen ab. Je größer die partielle molare Entropie der Substanz in einer Phase ist, desto stärker fällt die Abnahme des chemischen Potentials aus.

Fragen zum Kapitel 14.2

- F- 14.2.a Welchen Wert und welches Vorzeichen haben normalerweise die Stöchiometrikoeffizienten bei Phasenumwandlungen?
- F- 14.2.b Unterscheiden sich die chemischen Potentiale bei der Festlegung der molaren Freien Reaktionsenthalpie und der molaren Freien Phasenumwandlungsenthalpie?
- F- 14.2.c Welche gegensätzlichen Tendenzen bestimmen einen Phasenübergang?
- F- 14.2.d Was ist die Bedingung für die Aufrechterhaltung eines Phasengleichgewichtes bei einer Veränderung von Druck und Temperatur und/oder der Stoffmengenverteilung?
- F- 14.2.e Können Substanzen, die nur in einer Phase vorkommen, das Phasengleichgewicht beeinflussen?
- F- 14.2.f Formulieren Sie für eine Komponente A, die in den Phasen (s) und (l) vorkommt, das Phasengleichgewicht unter a) isothermen und realen Bedingungen sowie b) isobaren und idealen Bedingungen.
- F- 14.2.g Wird eine Substanz, die im Gleichgewicht ihrer flüssigen und ihrer festen Phase vorliegt, bei Erhöhung des Drucks schmelzen oder erstarren?

14.3 Mehrphasige Einkomponentensysteme

14.3.1 Einführung

In Kapitel 2 hatten wir bereits den Übergang von der Gasphase zur flüssigen Phase beschrieben. Dabei ergab sich ein Zweiphasengebiet, also ein Bereich, in dem die flüssige neben der gasförmigen Phase im Phasengleichgewicht vorliegt.

Die in Abb. 2.11 (S. 56) dargestellten Isothermen sind Schnitte durch die im dreidimensionalen p, V, T -Diagramm aufgespannte Zustandsfläche des realen Gases Kohlendioxid. Im linken Teil der Abb. 14.1 ist dieses Diagramm, nun mit dem molaren Volumen,

nochmals angegeben. Die Temperatur soll nun aber in Blickrichtung, also nach hinten hin, zunehmen. Wird das Diagramm nach links gedreht, ergibt sich in der Projektion das im rechten Teil der Abb. 14.1 gezeigte Diagramm (allerdings nur oberhalb der Temperatur $T = -30\text{ °C}$). Das molare Volumen steigt entgegen der Blickrichtung an.

Im Modell einer Landschaft, stellt die Kurve die Abbruchkante zwischen einer Hochfläche (rechts) und einer tief gelegenen Fläche (links) dar. Nach rechts oben hin steigt die tiefe gelegene Fläche etwas an, während die Hochfläche stark abfällt. Am kritischen Punkt treffen sie sich auf gleichem Niveau und bilden oberhalb davon eine gemeinsame Fläche.

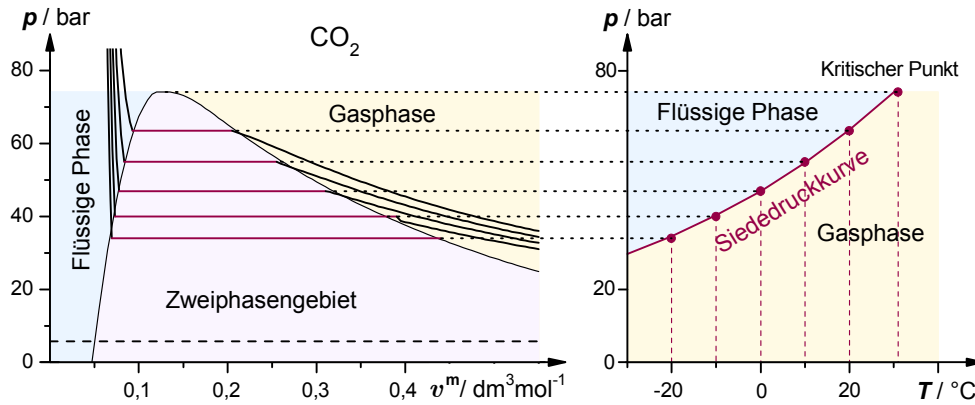


Abb. 14.1 Ermittlung der Siededruckkurve im p,T -Diagramm anhand der Isothermen des Zweiphasengebiets eines realen Gases im p,v^m -Diagramm. Das Zweiphasengebiet wird in der p,v^m -Darstellung als Strecke gezeichnet, in der p,T -Darstellung dagegen als Punkt.

Jeder Punkt auf der Kurve in der p,T -Auftragung kann in dieser Projektion alle Zustände entlang der bei gleichem Druck verlaufenden Isotherme im Zweiphasengebiets der p,v^m -Darstellung erfassen. Unterhalb dieser *Siededruckkurve* bildet das Gas die stabile Phase der Komponente, oberhalb die flüssige Phase. An der Siededruckkurve erfolgt der Übergang von einer Phase zur anderen unter Veränderung des Volumens.

14.3.2 Beeinflussung der Lage des Phasengleichgewichtes von Reinstoffen

14.3.2.1 Allgemeines

In einem Einkomponentensystem ändern sich bei einem Phasenübergang zwar die Stoffmengen in den unterschiedlichen Phasen, die Molenbrüche bleiben in jeder Phase aber gleich 1, denn die Substanz liegt jeweils als Reinstoff vor. Damit entfällt in den Gleichungen (14.11a) und (14.11b) der letzte Term. Die verbleibende Beziehung schreiben wir nun für den Reinstoff in zwei benachbarten Phasen an:

$$(d\mu_i^I)_{x_i=1} = -s_i^I dT + v_i^I dp \quad (\text{Reinstoff in der Phase I}) \quad (14.12a)$$

$$(d\mu_i^II)_{x_i=1} = -s_i^{II} dT + v_i^{II} dp \quad (\text{Reinstoff in der Phase II}) \quad (14.12b)$$

Entsprechend der Beziehung (14.10) gilt im Phasengleichgewicht:

$$v_i^{II} dp - s_i^{II} dT = v_i^I dp - s_i^I dT \quad (\text{Phasengleichgewicht}) \quad (14.13)$$

Falls der Druck und/oder die Temperatur in den beiden Phasen unterschiedlich sind, wird zunächst ein Druck- bzw. Temperatenausgleich angestrebt. Bevorzugt interessieren uns jedoch Prozesse, bei denen der Druck und die Temperatur in beiden Phasen identisch sind. Bereits die geringfügige und anhaltende Veränderung einer der Zustandsvariablen Druck oder Temperatur löst dann das vollständige Verschwinden einer der beiden Phasen aus. Ein neuer Gleichgewichtszustand kann nur erreicht werden, wenn sich die andere Zustandsvariable in genau passender Weise ebenfalls verändert.

14.3.2.2 Einfluss der Temperatur

Unter isobaren Bedingungen ergeben sich aus den Gleichungen (14.12a) und (14.12b) die Beziehungen:

$$(d\mu_i^I)_{x_i=1,p} = -s_i^I dT \quad (\text{Reinstoff in der Phase I}) \quad (14.14a)$$

$$(d\mu_i^{II})_{x_i=1,p} = -s_i^{II} dT \quad (\text{Reinstoff in der Phase II}) \quad (14.14b)$$

Die Auftragung des chemischen Potentials als Funktion der Temperatur liefert Graphen, die denen im G, T -Diagramm der Abb. 10.9 (S. 182) entsprechen, also mit negativer Steigung und konvexer Form. Falls nur ein geringer Temperaturbereich betrachtet wird, ist die Abhängigkeit nahezu linear.

In Abb. 14.2 sind die Graphen für Wasser in seiner flüssigen und gasförmigen Modifikation unter einem Druck von 1,013 bar dargestellt, wobei wir die flüssige und die gasförmige Phase mit den hochgestellten Indizes (l) bzw. (g) kennzeichnen.

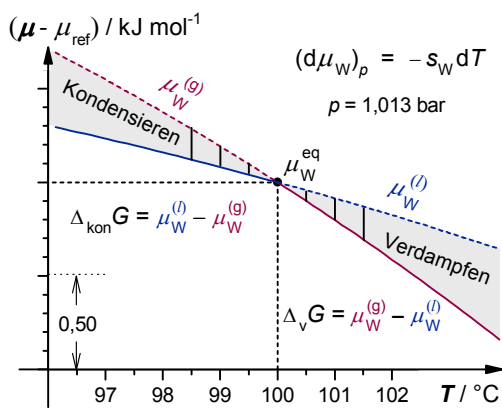


Abb. 14.2 Einfluss der Temperatur auf das Phasengleichgewicht Wasser/Wasserdampf.

Die Steigung der Graphen ist jeweils durch die molare Entropie gegeben. Aufgrund der höheren Entropie des gasförmigen Wassers bei 100 °C ($196,2 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) gegenüber der des Wassers ($83,4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) ändert sich bei einer Veränderung der Temperatur das chemische Potential des Wasserdampfs stärker als das chemische Potential des Wassers.

Das Phasengleichgewicht ist für $\mu_W^{(l)} = \mu_W^{(g)} = \mu_W^{\text{eq}}$ durch den Schnittpunkt der beiden Graphen festgelegt. Unter einem Druck von 1,013 bar kreuzen sich die Graphen bei 100 °C. Hier hat $\Delta G = \Delta_v G = \Delta_{\text{kon}} G$ den Wert Null.

Beispiel 14.2: Die Aufspreizung der Kurven in Abb. 14.2, d. h. die Länge der senkrechten Verbindungslinien wird durch die Werte der molaren Entropie des Wassers in der flüssigen und der gasförmigen Phase bestimmt. So ergibt sich für die molare Freie Verdampfungsenthalpie $\Delta_v G$ bei 101 °C:

$$\Delta_v G = \mu^{(g)} - \mu^{\text{eq}} - (\mu^{(l)} - \mu^{\text{eq}}) = (-s^{(g)} + s^{(l)}) \cdot (T - T^{\text{eq}}) \cong (-)112,8 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 1 \text{ K} = -0,113 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Der Schnittpunkt bei 100 °C ist natürlich kein Zufall, sondern ergibt sich aus der Festlegung von Celsius, als oberen Fixpunkt seiner Temperaturskala den Siedepunkt des Wassers zu definieren. Oberhalb von 100 °C ist bei Normalluftdruck das Wasser eine instabile Phase, unterhalb dieser Temperatur gilt dies für Wasserdampf. Dies wird durch die Punktierung der Graphen angedeutet.

Wie in Abb. 14.2 gezeigt, ist bei $T > 100\text{ °C}$ der Term $\Delta_v G$ negativ, während bei $T < 100\text{ °C}$ die molare Freie Kondensationsenthalpie $\Delta_{\text{kon}} G$ einen negativen Wert hat.

Die schattierten Bereiche stellen kein Zweiphasengebiet dar, sondern geben für jede Temperatur die Differenz der chemischen Potentiale und damit den Betrag von ΔG an. Einige Werte sind als senkrechte Striche eingetragen. Mit zunehmender Entfernung von der Phasengleichgewichtstemperatur wird der Betrag von ΔG , und damit die Triebkraft für das Verdampfen oder die Kondensation, immer größer.

Bei unterschiedlicher Temperatur in den beiden Phasen können im schattierten Bereich keine vertikalen Verbindungslinien eingetragen werden. Dann bewirkt der Unterschied der chemischen Potentiale für die Phasenumwandlung zwar immer noch eine Triebkraft, diese entspricht aber nicht der Freien Verdampfungsenthalpie bzw. der Freien Kondensationsenthalpie. Die Beträge der Triebkraft und von ΔG sind nur für den Fall identischer Temperatur im gesamten System und seiner Umgebung identisch.

Ähnliche Diagramme gelten auch für andere Drücke. Der Schnittpunkt liegt dann allerdings bei $< 100\text{ °C}$ (bei Unterdruck) bzw. bei $> 100\text{ °C}$ (für Überdruck).

In analoger Weise wird in Abb. 14.3 das Schmelzen von Eis (gekennzeichnet durch den hochgestellten Index (s)) bzw. das Gefrieren von Wasser erläutert. Allerdings ist die Aufspreizung der chemischen Potentiale geringer, wie sich in der Skalierung der Ordinate zeigt. Ursache dafür ist die gegenüber der molaren Verdampfungsentropie geringere molare Schmelzentropie, die etwa der Differenz der molaren Entropie von Wasser bei 0 °C ($59,94\text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) und der von Eis ($37,95\text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) entspricht.

Unter Normalluftdruck liegt Eis bei 0 °C im Gleichgewicht neben Wasser vor. Beim Abkühlen nimmt das chemische Potential des Wassers stärker zu als das von Eis. Damit wird ΔG für den Gefrierprozess negativ. Gleiche Temperatur im Wasser und Eis ist durchaus möglich, da Wasser stark unterkühlt werden kann. Bei einer Erhöhung der Temperatur kehren sich die Verhältnisse um und es tritt das Schmelzen von Eis ein. Allerdings ist eine identische Temperatur im Eis und im Wasser kaum zu erwarten. Die Triebkraft für den Schmelzprozess entspricht dann nicht $\Delta_m G$.

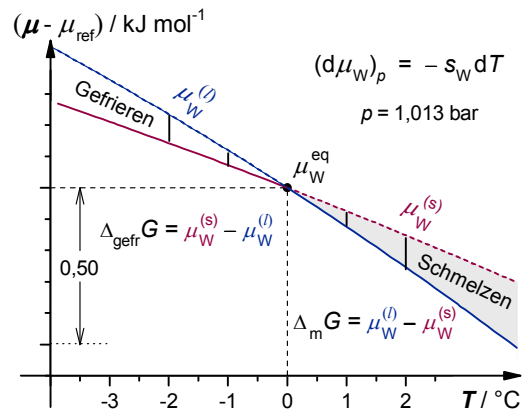


Abb. 14.3 Einfluss der Temperatur auf das Phasengleichgewicht Eis/Wasser.

Beispiel 14.3: Die Aufspreizung der Kurven wird hier durch die Werte der molaren Entropie des Wassers in der flüssigen und der festen Phase bestimmt, z. B. für den Prozess des Gefrierens bei -1 °C :

$$\Delta_{\text{gefr}} G = \mu^{(s)} - \mu^{\text{eq}} - (\mu^{(l)} - \mu^{\text{eq}}) = (-s^{(s)} + s^{(l)}) \cdot (T - T^{\text{eq}}) = 21,99\text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot (-1\text{ K}) = -0,022\text{ kJmol}^{-1}.$$

In Abb. 14.4 ist die Erwärmung von Eis über die Schmelztemperatur hinweg dargestellt, und zwar sowohl in einem Säulendiagramm, wie auch in einer graphischen Auftragung. Während die Enthalpie nur als Differenz (hier bezogen auf ihren Wert bei 0 K) angegeben werden kann, ist der zugehörige Absolutwert der Entropie und damit auch der Betrag des Terms TS bekannt. Entsprechend der Definition der Freien Enthalpie als $G \equiv H - TS$ kann diese daher ebenfalls als Differenz auf den Wert der Enthalpie bei 0 K bezogen aufgetragen werden.

An den Phasenumwandlungspunkten wird Wärme isobar-isotherm übertragen. Dies wirkt sich auf die Enthalpie aus, nicht aber auf die Freie Enthalpie. Solange die Phasenumwandlung andauert, bleibt daher die Freie Enthalpie unverändert.

Bei der weiteren Erwärmung des nun flüssigen Reinstoffs, hier also von Wasser, nimmt der Term TS stärker zu als im Eis, da nun im Integral des Terms SdT ein sprunghaft höherer Betrag der Entropie auftritt. Dies äußert sich in einem Knick des Graphen bezüglich der Freien Enthalpie. Aufgrund der noch wesentlich stärkeren Vergrößerung der Entropie beim Übergang von der flüssigen in die gasförmige Phase ist dieser Knick beim Siedepunkt noch deutlicher ausgeprägt.

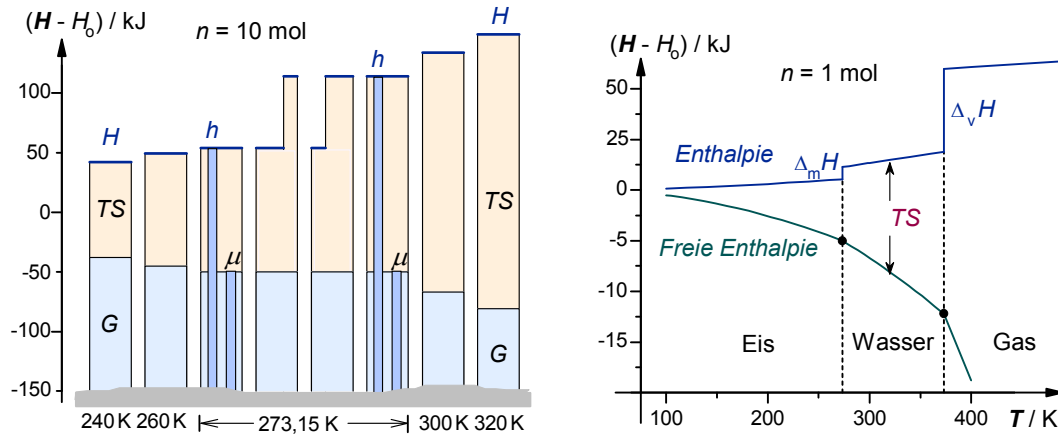


Abb. 14.4 Verhalten der Enthalpie, des Terms TS sowie der Freien Enthalpie beim Erwärmen von Eis bzw. von Wasser. Links: Dargestellt ist die Erwärmung von 180 g Eis in einem Säulendiagramm. Eingezeichnet sind beim Schmelzpunkt auch die molare Enthalpie und die molare Freie Enthalpie (hier identisch mit dem chemischen Potential). Rechts: Graphisch dargestellt ist die Erwärmung von 18 g Eis und dann von Wasser bis über den Siedepunkt hinaus. Hier ist zu beachten, dass sich im Hinblick auf eine anschauliche Darstellung die Skalierung der Ordinate für die Enthalpie und die Freie Enthalpie um den Faktor 5 unterscheiden.

14.3.2.3 Einfluss des Drucks

Unter isothermen Bedingungen vereinfachen sich die Gleichungen (14.12a und b):

$$(d\mu_i^I)_{x_i=1,T} = v_i^I dp \quad (\text{Reinstoff in der Phase I}) \quad (14.15a)$$

$$(d\mu_i^{II})_{x_i=1,T} = v_i^{II} dp \quad (\text{Reinstoff in der Phase II}) \quad (14.15b)$$

Bei einer Auftragung des chemischen Potentials gegen den Druck resultieren Graphen, die denen im G, p -Diagramm der Abb. 10.10 (S. 183) entsprechen, also mit positiver Steigung und konvexer Form. Über einen kleinen Druckbereich hinweg können die Kurven als näherungsweise linear angesehen werden.

In Abb. 14.5 sind diese Graphen für die flüssige und gasförmige Form von Wasser dargestellt. Das Phasengleichgewicht mit dem chemischen Potential μ_w^{eq} ist wiederum durch den Schnittpunkt der beiden Graphen festgelegt. Dieser liegt für eine Temperatur von 100 °C bei 1,013 bar. Durch teilweise Punktierung der Graphen wird berücksichtigt, dass bei der gewählten Temperatur unterhalb des Normalluftdrucks die flüssige Phase instabil