

# Phasengleichgewichte

*Definitionen:*

**Phase:** Homogener Raumbereich, innerhalb dessen sich keine physikalische Größe (z.B. Dichte, Zusammensetzung, Temperatur...) sprunghaft ändert. Das Berührungsgebiet zweier Phasen wird als Phasengrenzfläche bezeichnet, beim Übergang zwischen zwei Phasen erfolgt in der Regel eine sprunghafte Änderung bestimmter physikalischer Größen.

Möglichkeiten für verschiedene Phasen:

**Gas:** Da sich alle Gase vollständig miteinander mischen lassen, kann es in jedem System nur maximal eine Gasphase geben.

**Flüssigkeiten:** Miteinander vollständig mischbare Flüssigkeiten geben eine Phase (z.B. Essigsäure und Wasser), nicht vollständig mischbare Flüssigkeiten mehrerer Phasen (z.B. Wasser und Chloroform)

**Feststoffe:** Jeder Feststoff mit einer eigenen Gitterstruktur bildet eine Phase (z.B. sind  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuSO}_4$  wasserfrei zwei unterschiedliche feste Phasen).

**Komponente:** Unabhängig veränderbarer stofflicher Bestandteil einer Phase, d.h. bei Phasen, in denen die Einzelstoffe nicht miteinander reagieren, sind die Einzelstoffe die Komponenten; wenn Reaktionen (Gleichgewichte) vorliegen, muss die Zahl der Einzelstoffe (Teilchenarten) um die Zahl der unabhängigen im System vorliegenden Gleichgewichtsreaktionen vermindert werden.

**Freiheitsgrade:** Zahl der für ein System unabhängig voneinander veränderbaren Variablen. Unabhängig heißt hierbei, dass die Variable verändert werden kann, ohne dass dies die Veränderung einer weiteren Variablen unter Änderung der Zahl der Phasen oder der Zusammensetzung bewirkt.

Für die Abhängigkeit der Freiheitsgrade von der Zahl der Komponenten und der Phasen eines Systems existiert die

**Gibbs'sche Phasenregel:**

$$F = K - P + 2$$

Herleitung:

Als Variablen des Systems werden Temperatur, Druck und die Molenbrüche der einzelnen Komponenten betrachtet. Damit ergeben sich:

- zwei Variablen für Temperatur und Druck
- $n - 1$  Variablen für die Molenbrüche der Komponenten, da die  $n$ -te Variable durch die

Bedingung  $\sum_{i=1}^n x_i = 1$  festgelegt ist

Für jede Phase müssen die obigen Variablen deklariert werden. Damit ergeben sich zunächst  $P(K - 1 + 2) = P(K + 1)$  Gleichungen. Jedoch sind im Phasengleichgewicht die Variablen über die folgenden Bedingungen miteinander verknüpft:

Für alle Vergleiche zwischen zwei Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  gilt

$$T^\alpha = T^\beta$$

$$p^\alpha = p^\beta$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

Das ergibt für  $P$  Phasen für jede der obigen Bedingungen  $P - 1$  Gleichungen, also mit  $K$  Komponenten, für die die Bedingung über die Gleichheit der chemischen Potentiale

formuliert wird, insgesamt  $(K + 2)(P - 1)$  Gleichungen. Diese Gleichungen beschränken die Zahl der Freiheitsgrade wieder. Es gilt also für die Gesamtzahl  $F$  der Freiheitsgrade:  
 $F = P(K + 1) - (K + 2)(P - 1) = K - P + 2$

Anschaulich ergibt sich die Zahl der Freiheitsgrade z.B. in einem Phasendiagramm, das in seiner einfachsten, zweidimensionalen Form für einen reinen Stoff eine Darstellung der Dampf- und Schmelzdruckkurven  $P(T)$  des Stoffes ist. Es gilt nach der Gibbs'schen Phasenregel mit  $K = 1$  zunächst  $F = 3 - P$ . Somit können innerhalb eines Einphasengebietes (fest, flüssig oder gasförmig) sowohl Druck als auch Temperatur innerhalb bestimmter Grenzen frei festgelegt werden, ohne dass es zu einer Änderung der Zahl der Phasen kommt, es ist  $F = 3 - 1 = 2$  (*divariantes System*). Für ein Zweiphasengebiet, das durch die entsprechenden Druckkurven bestimmt wird, ist mit der Wahl einer der beiden Variablen  $T$  und  $P$  bereits auch der Wert der anderen festgelegt,  $F = 3 - 2 = 1$  (*univariantes System*), und für ein Dreiphasengebiet (den Tripelpunkt) ist gar keine der Variablen mehr frei wählbar,  $F = 0$  (*invariantes System*).

### Clausius-Clapeyron-Gleichung

Der Anstieg der Dampf- und Schmelzdruckkurven (Koexistenzlinien) lässt sich wie nachfolgend hergeleitet ausdrücken:

Zunächst gilt im Phasengleichgewicht zwischen den Phasen  $\alpha$  und  $\beta$

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

Für ein zeitlich währendes Gleichgewicht muss weiter gelten, dass sich eintretende Änderungen des chemischen Potentials in beiden Phasen kompensieren:

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

Da das chemische Potential nichts anderes als die molare freie Enthalpie (in Mischphasen die partielle molare freie Enthalpie) ist, kann sein Differential durch das totale Differential für die freie Enthalpie als Funktion von Druck und Temperatur ersetzt werden:

$$\left(\frac{\partial\mu^\alpha}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial\mu^\alpha}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial\mu^\beta}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial\mu^\beta}{\partial P}\right)_T dP$$

Mit der gibbs'schen Fundamentalgleichung

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP = -SdT + VdP$$

folgt:

$$-S^\alpha dT + V^\alpha dP = -S^\beta dT + V^\beta dP$$

und damit

$$\frac{S^\beta - S^\alpha}{V^\beta - V^\alpha} = \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{koex.}}$$

$$\frac{\Delta_{\text{Phasenübergang}} S}{\Delta_{\text{Phasenübergang}} V} = \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{koex.}}$$

Diese Gleichung wird als **Clausius-Clapeyron-Gleichung** bezeichnet. Sie gilt für zwei koexistierende Phasen gleicher Temperatur und gleichen Drucks. Da die im Gleichgewicht

ablaufenden Prozesse reversibel sind, gilt für die Entropieänderung  $\Delta S = \frac{Q_{\text{rev.}}}{T}$ , und mit  $dP =$

0 kann man  $Q_{\text{rev.}} = \Delta H$  setzen. Damit ergibt sich

$$\frac{\Delta H}{T\Delta V} = \left( \frac{dP}{dT} \right)_{\text{koex.}}$$

Der Anstieg der Koexistenzlinien im Phasendiagramm hängt also von der Phasenübergangs-Enthalpie, von der Änderung des molaren Volumens beim Phasenübergang und von der dabei herrschenden Temperatur ab.

Dies macht zunächst einige qualitative Aussagen zum Verlauf der Koexistenzlinien in Phasendiagrammen möglich:

- Phasenübergang fest – flüssig:

Es tritt eine relativ geringe Volumenänderung bei demgegenüber hoher Schmelzenthalpie auf. Die Kurve verläuft deshalb recht steil. Bei einigen Stoffen wie Wasser oder Bismut ist der Anstieg der Kurve negativ, da beim Schmelzen hier eine Volumenverringering eintritt.

- Tripelpunkt

Am Tripelpunkt liegen alle drei Phasen im Gleichgewicht vor. Es kann deshalb nicht eindeutig unterschieden werden, ob ein Sublimationsvorgang direkt oder über die Zwischenstufe der flüssigen Phase abläuft. Deshalb gilt:

$$\Delta_{\text{Subl.}} H = \Delta_{\text{Schm.}} H + \Delta_{\text{Verd.}} H$$

Die Sublimationsenthalpie ist also im Tripelpunkt immer größer als die Verdampfungsenthalpie. Demgegenüber gilt für die Volumenänderung in beiden Fällen, dass das Volumen der kondensierten Phasen klein gegenüber dem Volumen der Gasphase ist, sodass in guter Näherung  $\Delta V \approx V_{\text{Gas}}$  gesetzt werden kann. Damit ist in beiden Fällen der Nenner des Ausdrucks für den Anstieg gleich, der Zähler für den Sublimationsvorgang aber größer, sodass der Anstieg der Koexistenzlinie nahe dem Tripelpunkt für die Sublimation immer größer als für die Verdampfung sein wird.

- Phasenübergänge fest – gasförmig und flüssig – gasförmig

Wie oben angeführt, kann die Volumenänderung beim Übergang in die Gasphase näherungsweise dem Gasvolumen gleichgesetzt werden. Wird das Gas dazu noch als ideal betrachtet, kann das Volumen nach der allgemeinen Gasgleichung durch Druck und Temperatur ersetzt werden:

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_{\text{koex.}} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} = \frac{\Delta H}{TV_{\text{Gas}}} = \frac{\Delta H \cdot P}{T \cdot RT}$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

$$\int_{P_0}^{P_1} \frac{dP}{P} = \int_{T_0}^{T_1} \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

$$\ln \frac{P_1}{P_0} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$P_1 = P_0 \cdot e^{\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

Dabei wurde während der Integration vorausgesetzt, dass die Enthalpieänderung temperaturunabhängig ist.

## Kolligative Eigenschaften

Bisher wurden nur die Phasengleichgewichte reiner Stoffe betrachtet. Die Phasengleichgewichte zwischen einer Mischphase und einer reinen Phase weisen demgegenüber einige neue Effekte auf, die von der Zusammensetzung der Mischphase

abhängen. Hängen diese Effekte nur von der Anzahl der in der Mischphase befindlichen Teilchen ab, und nicht von ihrer Art, so spricht man von kolligativen Eigenschaften. Im folgenden werden die drei wichtigsten kolligative Eigenschaften diskutiert:

### Osmotischer Druck

Ermöglicht man zwischen zwei verschiedenen, miteinander vollständig mischbaren Mischphasen mit unterschiedlicher Zusammensetzung (z.B. NaCl-Lösung und Zuckerlösung) den Stoffaustausch, so wird sich das aus beiden Mischphasen bestehende Gesamtsystem mit der Zeit homogenisieren, d.h. die Zusammensetzung wird letzten Endes in beiden vorher getrennten Bereichen dieselbe sein. Dies entspricht der Gleichgewichtsbedingung für Mischphasen, dass die chemischen Potentiale der Komponenten überall gleich sein müssen. Nimmt man nun ein System, das z.B. aus einer Phase reinen Wassers und einer Kochsalzlösung besteht, die durch eine nur für Wassermoleküle, nicht aber für Ionen durchlässige (semipermeable) Membran voneinander getrennt sind, so kann ein Konzentrationsausgleich nur durch den Übergang von Wasser in die Kochsalzlösung einsetzen. Da aber keine Ionen in der anderen Richtung durch die Membran dringen, ist ein vollständiger Konzentrationsausgleich unmöglich, sodass theoretisch das reine Wasser bis zur unendlichen Verdünnung in die Salzlösung eindiffundieren müsste. Dies geschieht nicht, stattdessen erfolgt der Übergang des Wassers nur bis zu einem bestimmten Überdruck, den die Salzlösung gegenüber dem reinen Wasser aufbaut. Dieser Überdruck wird als osmotischer Druck bezeichnet, der Durchgang von Teilchen durch eine semipermeable Membran heißt Osmose. Eine gute Möglichkeit zur Veranschaulichung des osmotischen Drucks ist die sog. Pfeffersche Zelle.

Um quantitative Aussagen zum osmotischen Druck in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischphase zu erhalten geht man von der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung aus. Sie lautet:

$$\mu_1^*(P,1) = \mu_1^m(P + \Pi, a_1)$$

Dabei bezeichnet der Index 1 das Lösungsmittel, der Index 2 im folgenden den gelösten Stoff. Der \* steht für die reine Phase, das m für die Mischphase. Die chemischen Potentiale sind von Druck und Aktivität der Stoffe abhängig, in der reinen Phase herrscht der Druck P, die Aktivität ist definitionsgemäß 1, in der Mischphase ist der Druck um den osmotischen Druck  $\Pi$  erhöht, die Aktivität  $a_1$  ist verschieden von 1.

Da sich das chemische Potenzial eines Stoffes in einer Mischphase aus dem chemischen Potenzial des Reinstoffes und dem Molenbruch in der Mischung berechnen lässt, gilt:

$$\mu_1^*(P) = \mu_1^*(P + \Pi) + RT \ln a_1(P + \Pi)$$

Man beachte, dass die Druckangaben in Klammern keine Faktoren sind, sondern eine funktionale Abhängigkeit darstellen!

Mathematisch kann man diese Abhängigkeit darstellen, indem man die rechte Seite nach P differenziert und danach in den Grenzen von 0 bis P und von P bis P +  $\Pi$  wieder nach P integriert. Die Integration von 0 bis P ergibt die entsprechenden Werte für den Druck P, die Integration von P bis P +  $\Pi$  die Änderung für die Druckerhöhung auf P +  $\Pi$ .

$$\mu_1^*(P) = \mu_1^*(P) + \int_P^{P+\Pi} \left( \frac{\partial \mu_1^*}{\partial P} \right)_T dP + RT \ln a_1(P) + RT \int_P^{P+\Pi} \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial P} \right)_T dP$$

$$RT \ln a_1(P) = - \int_P^{P+\Pi} \left( \frac{\partial \mu_1^*}{\partial P} \right)_T dP - RT \int_P^{P+\Pi} \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial P} \right)_T dP$$

Um das rechte Integral umzuformen, geht man nun von der Definition des chemischen Potentials bei der Aktivität  $a_1$  aus:

$$\mu_1(P) = \mu_1^*(P) + RT \ln a_1(P)$$

$$RT \ln a_1(P) = \mu_1(P) - \mu_1^*(P)$$

und differenziert nach P:

$$RT \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_T - \left( \frac{\partial \mu_1^*}{\partial P} \right)_T$$

Der Ausdruck im Integral kann somit durch die obenstehende Beziehung ersetzt werden:

$$RT \ln a_1(P) = - \int_P^{P+\Pi} \left( \frac{\partial \mu_1^*}{\partial P} \right)_T dP - \int_P^{P+\Pi} \left( \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_T - \left( \frac{\partial \mu_1^*}{\partial P} \right)_T \right) dP$$

$$RT \ln a_1(P) = - \int_P^{P+\Pi} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_T dP$$

Die Ableitung des chemischen Potentials (also der partiellen molaren freien Enthalpie) nach dem Druck bei konstanter Temperatur ist entsprechend der gibbs'schen Fundamentalgleichung für G gleich dem partiellen molaren Volumen des Lösungsmittels in der Lösung:

$$RT \ln a_1(P) = - \int_P^{P+\Pi} V_1 dP$$

Das partielle molare Volumen kondensierter Phasen kann näherungsweise als druckunabhängig angesehen werden, sodass sich nach Durchführung der Integration die folgende Formel für den osmotischen Druck ergibt:

$$RT \ln a_1(P) = -V_1(P + \Pi - P)$$

$$\Pi = - \frac{RT \ln a_1(P)}{V_1}$$

Für ideal verdünnte Lösungen, d.h. für einen kleinen Molenbruch  $x_2$  des gelösten Stoffes, können noch einige Vereinfachungen vorgenommen werden:

- die Aktivität  $a_1$  kann durch die Molenbrüche  $x_1$  bzw.  $1 - x_2$  ersetzt werden
- $\ln(1 - x_2)$  kann in eine Potenzreihe entwickelt werden, bei Abbruch der Reihe nach dem ersten Glied ergibt sich als Näherung  $-x_2$
- das molare Volumen des Lösungsmittels ist annähernd gleich dem molaren Volumen des reinen Lösungsmittels, also  $V_1 = V_1^*$
- der Molenbruch  $x_2 = n_2 / (n_1 + n_2)$  ist näherungsweise gleich  $n_2 / n_1$
- $v = n_1 V_1$  ist annähernd das Gesamtvolumen der Lösung (d.h. der Beitrag des gelösten Stoffes zum Gesamtvolumen ist vernachlässigbar klein)

Für die ideal verdünnte Lösung gilt also:

$$\Pi_{id} = \frac{RT}{V_1} x_2 = \frac{RT}{V_1} \cdot \frac{n_2}{n_1} = \frac{RT \cdot n_2}{v} = c_2 RT$$

Diese Beziehung wurde bereits im 19. Jahrhundert von van't Hoff gefunden. Sie zeigt nochmals, dass der osmotische Druck eine kolligative Eigenschaft ist, denn er hängt nur von der Konzentration des gelösten Stoffes, nicht von seiner chemischen Natur, ab.