

## KAPITEL H

### Phasenübergänge

#### 1. Phänomenologische Beschreibung

##### a) Woran erkennt man einen Phasenübergang?

Phasenübergänge sind für uns zunächst die Änderungen des Aggregatzustandes eines Stoffes, also das Schmelzen und Verdampfen. Dabei ändert sich eine ganze Reihe von Stoffeigenschaften drastisch. Betrachten wir Wasser, das wir von  $T < 100^\circ \text{C}$  auf  $T > 100^\circ \text{C}$  bei Normaldruck erhitzen, so ändert sich die Dichte fast um einen Faktor 1000, gleichzeitig die Wärmekapazität, die elektrische und thermische Leitfähigkeit. Wir sehen diese sprunghafte Änderung als charakteristisch für einen Phasenübergang an.

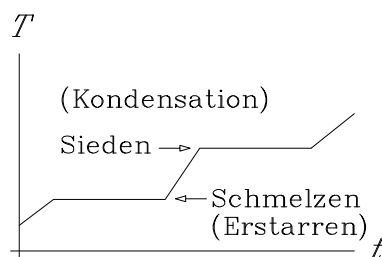


Abb. 270: Temperaturverlauf bei konstanter Wärmezufuhr

Bei einem Phasenübergang bewirkt im allgemeinen die zugeführte Wärme keine Temperaturerhöhung. Man spricht von latenter Wärme.

Bei Wasser beträgt die Schmelz- bzw. Erstarrungswärme  $Q_E = 333 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$  die Verdampfungs- bzw. Kondensationswärme  $Q_K = 22,6 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$ .

Der große Wert der Kondensationswärme ist ein wichtiger Faktor im Klimageschehen. Kondensations- und Erstarrungswärmen und -temperaturen werden in Tab. IV: "Kondensations- und Erstarrungswärme verschiedener Stoffe" angegeben.

Wenn die Temperatur konstant ist während eine Wärmemenge  $\Delta Q$  zugeführt wird, ergibt sich aus der Definition der Entropie

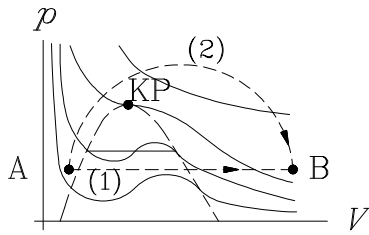
$$\Delta Q = T \Delta S,$$

seine Entropieerhöhung beim Phasenübergang, d.h. eine Verminderung der Ordnung in der Substanz. Die unstetige Änderung der Materialeigenschaften bei einem Phasenübergang hängt also mit einer Änderung der Ordnung zusammen.

Bei dem Übergang von einem Gas in ein Plasma wird kein Ordnungsparameter geändert, und es sind keine sprunghaften Änderungen von Materialeigenschaften zu beobachten. D.h., obgleich beide Substanzen sich bei genügender Temperaturdifferenz sehr unterschiedlich verhalten, kann man nicht von zwei Phasen eines Stoffes sprechen.

##### b) Phasen

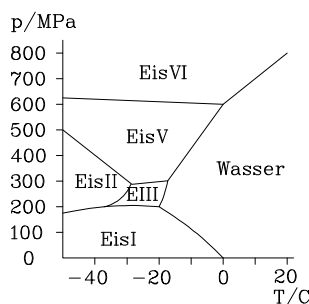
Obleich man zwei Phasen in der Nähe eines Phasenüberganges deutlich unterscheiden kann, braucht die Unterscheidung nicht eindeutig zu sein. Um dies zu zeigen, betrachten wir eine flüssige Substanz, deren Zustand im  $pV$  Diagramm durch den Punkt A gekennzeichnet ist. In der Nähe der Verflüssigung haben die Isothermen die Gestalt, die man durch die van der Waalschen Zustandsgleichung ermittelt (Abb. 271). Verflüssigung tritt nur innerhalb der



**Abb. 271:** Ein Aggregatzustand ist nicht eindeutig bestimmt

Grenzkurve auf, d.h. beim Übergang von A nach B entlang dem Weg (1) gibt es einen Phasenübergang und bei B ist die Substanz gasförmig. Beim Übergang entlang dem Weg (2), mit dem der kritische Punkt umgangen wird, findet kein Phasenübergang statt, und man würde die Substanz bei B als flüssig bezeichnen.

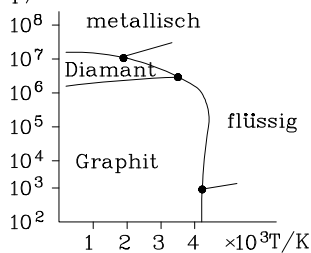
Außer den üblichen Aggregatzuständen haben viele Stoffe eine Reihe anderer Phasen. Z.B. kann sich bei Festkörpern unter bestimmten Bedingungen die Kristallstruktur ändern. Schwefel hat im Gleichgewicht für  $T < 95,5^\circ \text{C}$  eine monokline, für  $T > 95,5^\circ \text{C}$  eine rhombische



**Abb. 272:** Phasendiagramm von Wasser

Kristallstruktur.

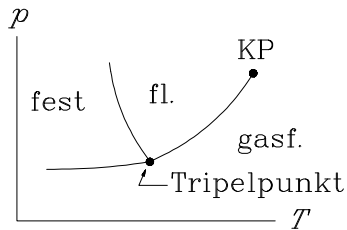
Kohlenstoff kann als Diamant oder Graphit vorliegen. Eis hat eine ganze Reihe von verschiedenen Phasen. Die Bereiche, in denen die verschiedenen Phasen auftreten, stellt man im Phasendiagramm dar.



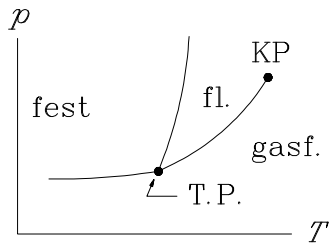
**Abb. 273:** Phasendiagramm des Kohlenstoffs

sendiagramm dar.

Die Grenzen zwischen den Phasen sind die Übergangskurven. Zwischen Flüssigkeit und Dampf ist die Grenzkurve z.B. die Dampfdruckkurve. Auf der Grenzkurve können zwei Phasen gleichzeitig existieren. An einem Knotenpunkt können drei Phasen gleichzeitig existieren. Ein solcher Punkt heißt Tripelpunkt. Das Vorzeichen der Steigung der Kurven hängt nach der Gleichung von Clausius Clapeyron vom Größenverhältnis der Volumina des Stoffes in beiden angrenzenden Phasen ab. Da Eis sich beim Schmelzen zusammenzieht, ist im Phasendiagramm des Wassers die Steigung der Grenzlinie zwischen festem und flüssigem Aggregatzustand negativ, bei den meisten Stoffen wie in Abb. 275 positiv.



**Abb. 274:** Phasendiagramm des Wassers in der Nähe des Tripelpunktes



**Abb. 275:** Phasendiagramm mit negativer Steigung der Grenzkurve zwischen festem und flüssigem Aggregatzustand

Abb. 272 und 273 zeigen die komplizierten Verhältnisse von Wasser und Kohlenstoff anhand ihrer Phasendiagramme. Auch in Flüssigkeiten können unterschiedliche Ordnungszustände herrschen. Ein Beispiel sind Flüssigkristalle, die für LCD Anzeigen im Computer benutzt werden. Typische quantenmechanische Effekte sind für den Übergang normalleitend - supraleitend (z.B. bei Hg mit der Übergangstemperatur  $T = 4,1$  K bei Normaldruck) oder normalviskos-superfluid (z.B. bei He) verantwortlich.

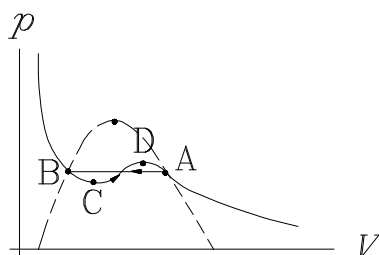
Gläser, Gemische oder sich zersetzende Stoffe haben keine scharfen Phasenübergänge.

### c) Überhitzung, Unterkühlung

Man kann eine Substanz über die Umwandlungstemperatur hinaus erhitzen, bzw. unter sie abkühlen, ohne daß eine Umwandlung stattfindet. Man erzeugt dadurch einen instabilen Zustand, der bestrebt sein wird, in den stabilen überzugehen. Wasser in einem Reagenzglas wird leicht über  $100^\circ$  C heiß. Man spricht von Siedeverzug. Das Wasser verdampft dann schlagartig. Verunreinigungen, kleine Glasperlen oder Schütteln verhindern im allgemeinen den Siedeverzug. In Extremfällen kann der überhitzte bzw. unterkühlte Zustand lange Zeit aufrecht erhalten bleiben. Diamant ist eine Phase des Kohlenstoffs, die bei extrem hohen Drucken im Gleichgewicht ist. Trotzdem kann man Diamant bei normalen Drucken lange aufbewahren. Natriumazetat schmilzt bei  $T_E = 58^\circ$  C, man kann aber flüssiges Natriumazetat bei sorgfältigem Vorgehen jahrelang bei  $20^\circ$  C aufheben, ohne daß es erstarrt. Verunreinigungen liefern Kristallisationskeime, an denen die Kristallisation beginnt.

## 2. Gleichgewicht Dampf-Flüssigkeit

### a) Dampfdruck



**Abb. 276:** Zur Konstruktion der Maxwell'schen Geraden

Die isotherme Zustandsänderung eines realen Gases in der Umgebung der Verflüssigung wird durch die in Abb. 276 dargestellte Funktion beschrieben, die wir uns durch die van-der-Waalschen Zustandsgleichung ausgerechnet vorstellen können. Bei Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur geht ein Gas bei genügender Kompression in den flüssigen Zustand über. Dies ist hier im Punkt A der Fall. Bei weiterer Kompression existieren Flüssigkeit und Dampf gleichzeitig. Es ist verständlich, daß die Zustandsgleichung für Gase das Zweiphasengemisch nicht korrekt wiedergibt. Es zeigt sich allerdings, daß für diese Situation des Nebeneinanderbestehens beider Phasen die Gleichung einer Isotherme besonders einfach ist: Der Druck ist konstant, unabhängig vom Volumen. In einem abgeschlossenen Volumen stellt sich ein Gleichgewicht ein zwischen Atomen, die die Oberfläche der Flüssigkeit verlassen und denen, die aus dem Gasraum wieder in die Flüssigkeit eintauchen. Bei Volumenverkleinerung tauchen mehr Moleküle in die Flüssigkeit ein als sie verlassen. Es stellt sich ein neues Gleichgewicht ein mit gleichem Druck. Der Druck hängt von der Temperatur ab.  $p(T)$  nennt man den Dampfdruck. Ist der gesamte Dampf verflüssigt (Punkt B), verläuft die weitere Zustandsänderung auf der durch die ursprüngliche Zustandsgleichung gegebenen Kurve.

Um zu ermitteln, wo wir die Gerade AB im Zustandsdiagramm anzusetzen haben, betrachten wir einen reversiblen Kreisprozeß auf dem Weg ABCDA, wobei wir das Stück AB mit (1), BCDA mit (2) bezeichnen. Da  $U$  eine Zustandsfunktion ist, muß bei der Integration  $\oint dU$  über den geschlossenen Weg Null herauskommen, d.h. nach dem 1. Hauptsatz

$$Q_1 - \int_1 pdV + Q_2 - \int_2 pdV = 0$$

Da der Prozeß reversibel sein soll, muß  $Q_1/T + Q_2/T = 0$  gelten und da er auf einer Isothermen

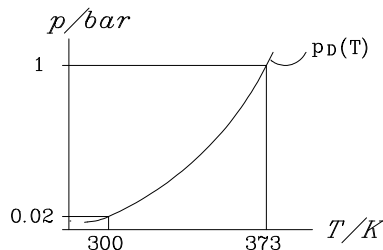


Abb. 277: Dampfdruckkurve

verläuft  $Q_1 + Q_2 = 0$  und damit

$$\int_1 pdV + \int_2 pdV = 0$$

Dies ist die Bedingung, daß die schraffierten Flächen in Abb. 276 gleich sind. Die Maxwell-Gerade wird also so konstruiert, daß die Flächen zwischen ihr und der Kurve gleich groß sind.

Die Form der Dampfdruckkurve wurde im vorigen Kapitel ausgerechnet. Sie verläuft im wesentlichen nach einer e-Funktion. Für Wasser beträgt der Dampfdruck bei  $T_K = 373$  K  $p_s = 1$  bar und bei  $T_K = 293$  K  $p_s = 20$  mbar.

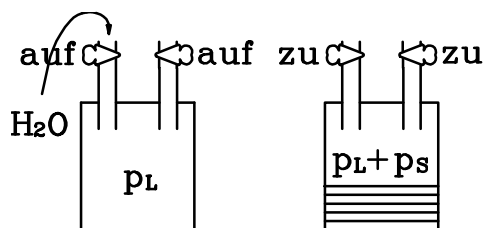


Abb. 278: Wie addiert sich der Dampfdruck zum Atmosphärendruck?

Bei Anwesenheit der Atmosphäre eines anderen Gases über der Flüssigkeit in einem abgeschlossenen Gefäß addiert sich der Dampfdruck zu dem Druck des anderen Gases. Füllen wir z.B. in ein Gefäß, in dem sich anfangs Luft mit dem Druck  $p_L$  befand, Wasser und schließen das Gefäß ab, so entwickelt sich in ihm der Druck

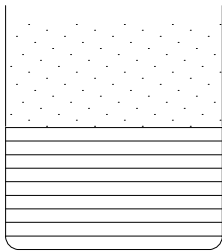
$$p = p_L + p_s,$$

wobei  $p_s$  der Dampfdruck des Wassers bei der betrachteten Temperatur ist.

$$p_L = n_L kT \text{ und } p_s = n_s kT$$

nennt man die Partialdrucke ( $n_L, n_s$ : Teilchendichten).

Sie sind ein Maß für die Teilchendichten



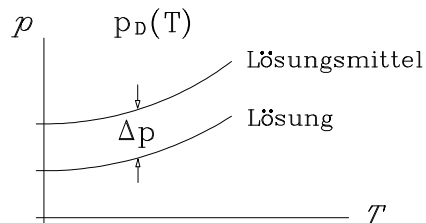
**Abb. 279:** Eine Flüssigkeit verdunstet auch unterhalb des Siedepunktes

$$\frac{p_s}{p_L} = \frac{n_s}{n_L}$$

Die Größe des Dampfdruckes ist also unabhängig von dem Vorhandensein der Luft.

## b) Verdunsten, Sieden

Man neigt dazu, den Siedepunkt als die Temperatur  $T_K$  zu definieren, oberhalb derer eine Flüssigkeit in den gasförmigen Zustand übergeht. Dies ist insofern nicht ganz korrekt, als jede Flüssigkeit durch Verdunsten an der Oberfläche auch bei  $T < T_K$  in einem offenen Gefäß vollständig verschwindet, dadurch, daß die aufgrund des Dampfdruckes aus der Oberfläche austretenden Teilchen das Gefäß verlassen können. Erreicht der Dampfdruck den äußeren Druck,

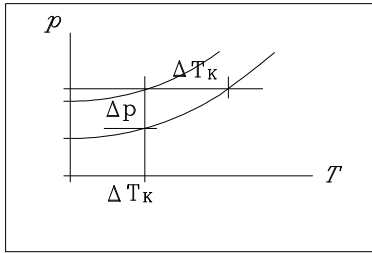


**Abb.280:** Ein gelöster Stoff führt zu einer Dampfdruck - erniedrigung

so kann auch eine innerhalb der Flüssigkeit entstehende Dampfblase mit dem umgebenden Druck im Gleichgewicht stehen. Es bilden sich Dampfblasen im Innern, wodurch die Oberfläche der Flüssigkeit vergrößert und die Verdampfungsrate beschleunigt wird. Diesen Vorgang nennt man Sieden.

## c) Dampfdruckerniedrigung

Eine Lösung, in der in einem reinen Lösungsmittel mit der Teilchendichte  $n_0$  eine kleine Menge eines Stoffes mit der Teilchendichte  $n_1$  gelöst ist, hat einen gegenüber dem reinen



**Abb. 281:** Eine Dampfdruckerniedrigung führt zu einer Erhöhung des Siedepunktes

Lösungsmittel reduzierten Dampfdruck. Der gesamte Druck über der Flüssigkeit setzt sich aus den Partialdrücken von Lösungsmittel und gelöstem Stoff zusammen. Hat der gelöste Stoff einen verschwindenden Dampfdruck, was häufig der Fall ist, erhält man eine Dampfdruckerniedrigung

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{n_1}{n_0 + n_1} \approx \frac{n_1}{n_0} \quad (\text{Gesetz von Raoult; Francois M. Raoult 1830 - 1901})$$

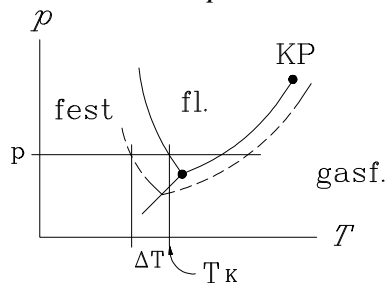
Aufgrund der Dampfdruckerniedrigung zeigen Lösungen eine Siedepunkterhöhung und eine Schmelzpunkterniedrigung.

Zur Berechnung der Siedepunkterhöhung benutzen wir die Clausius-Clapeyronsche Gleichung

$$\frac{\Delta p}{\Delta T_K} = -\frac{l}{T\Delta v}$$

$$\Delta T_K = \frac{\Delta v T}{l} \Delta p$$

und ersetzen  $\Delta p$  durch das Raoult'sche Gesetz,  $\Delta v$  durch das Gasvolumen und die ideale



**Abb. 282:** Gefrierpunkterniedrigung durch Dampfdruckerniedrigung

Gasgleichung

$$\Delta v \approx v = \frac{RT}{p_0}$$

$$\Delta T_K = \frac{n_1 RT^2}{n_2 l}$$

Über die Siedepunkterhöhung kann man z.B. die Teilchendichte eines gelösten Stoffes bestimmen, und wenn man die Masse kennt, das Molekulargewicht ermitteln.

Die Gefrierpunkterniedrigung ergibt sich durch eine ähnliche Betrachtung in der Nähe des Schmelzpunktes. Durch die Erniedrigung des Dampfdruckes verschiebt sich der Tripelpunkt zu kleineren Temperaturen. Die Grenzlinie fester Stoff-Gas bleibt, die Grenzlinie fester Stoff-

Flüssigkeit verschiebt sich zu kleineren Temperaturen. Schmelzpunktniedrigung wird zum Schmelzen von Eis mit Streusalz und für Kältemischungen verwendet.

#### d) Verschiebung der Übergangstemperaturen durch Druckänderung

Wie in Abb. 281 zu ersehen ist, erniedrigt sich die Siedetemperatur bei Erniedrigung des äußeren Druckes. Daher hat siedendes Wasser in den Bergen eine kleinere Temperatur als im Flachland und in einem Druckkochtopf eine höhere Temperatur als in einem gewöhnlichen offenen Topf. Eine ähnliche Erscheinung gibt es beim Schmelzpunkt. Ob eine Erniedrigung oder Erhöhung des Schmelzpunktes bei Erhöhung des Druckes eintritt, hängt von dem Vorzeichen der Steigung der Umwandlungskurve ab. Bei Wasser folgt aus der Tatsache, daß Eis sich beim Schmelzen zusammenzieht aus der Clausius Clapeyronschen Gleichung, daß durch Erhöhen des Druckes der Schmelzpunkt erniedrigt wird. Dies wird im Demonstrationsexperiment mit einem Draht gezeigt, der sich durch einen Eisblock hindurcharbeitet (Regelation des Eises). Das Gleiten beim Schlittschuhlaufen wird gefördert durch das unter dem Druck der Kufe entstehende Wasser.

### 3. Luftfeuchtigkeit

Die Erdatmosphäre grenzt an große Wasseroberflächen, enthält aber nicht die Feuchtigkeit, die dem Dampfdruck des Wassers entspricht. Wegen der häufigen Temperaturwechsel und der langen Diffusionszeiten des Wassers in der Luft ergibt sich meistens eine geringere Wassermenge. Man mißt sie als absolute oder relative Luftfeuchtigkeit. Die absolute Luftfeuchte ist das Verhältnis der Masse des Wasserdampfes zum Volumen der feuchten Luft

$$\varphi_a = \frac{m_W}{V_L}$$

Die relative Luftfeuchte wird auf die maximal von der Luft bei der gegebenen Temperatur aufnehmbare Masse bezogen

$$\varphi_r = \frac{m_W}{m_{\max}} = \frac{n_W}{n_s(T)} = \frac{p_W}{p_D(T)}$$

$n$  beschreibt die Teilchendichten,  $p$  die Partialdrucke.  $n_s$  ist also die bei Sättigung vorhandene Teilchendichte,  $p_D$  der Dampfdruck bei Sättigung. Kühlt man die Luft ab, so nimmt  $p_D(T)$  ab und damit  $\varphi_r$  zu. Der Punkt, bei dem die Sättigung erreicht wird, ist der Taupunkt mit der Temperatur  $T_\tau$ . Durch Messen der Taupunkttemperatur, die sich durch "Beschlagen" eines Spiegels bemerkbar macht, läßt sich die relative Luftfeuchte bestimmen

$$\varphi_r = \frac{p_W}{p_D(T)} = \frac{p_D(T_\tau)}{p_D(T)}$$

Das entsprechende Gerät heißt Taupunkt hygrometer. Eine schneller anwendbare Methode ist

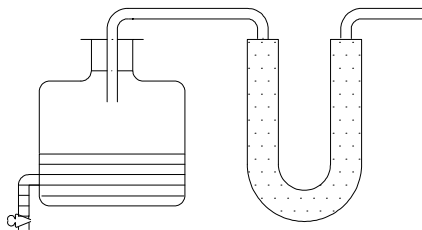


Abb. 283: Bestimmung der Luftfeuchte nach Reynault

das Pykrometer nach Aßmann. Hier wird ein Luftstrom an zwei Thermometern vorbeigesogen, wovon das eine einen mit Wasser befeuchteten Beutel um seine Kugel hat. Durch das Verdampfen nimmt die Temperatur dieses Thermometers so lange ab, bis die Luft in der

Umgebung des Beutels gesättigt ist. Aus dem Temperaturunterschied der beiden Thermometer läßt sich die Luftfeuchtigkeit ermitteln. Die absolute Luftfeuchtigkeit ermittelt man mit dem Apparat von Reynault (Abb. 283). Durch Ablassen einer definierten Menge Wasser saugt man dieses Volumen Luft durch eine Trockensubstanz, z.B.  $\text{CaCl}_2$ . Durch Wiegen vor und nach dem Versuch ergibt sich  $m_w$  und über das Volumen  $V_L$ .