

## §11 Clausius-Clapeyron-Gleichung

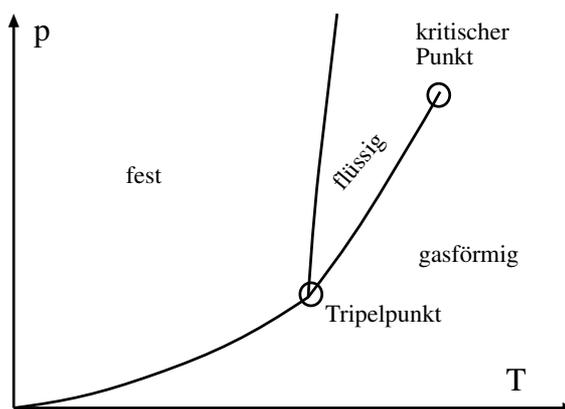
Das ideale Gas hat in den vorigen Kapiteln eine große Rolle gespielt. Selbst Substanzen wie Argon, das normalerweise als Edelgas an keiner chemischen Reaktionen beteiligt ist, kommt in drei verschiedenen Aggregatzuständen, nämlich fest, flüssig und gasförmig vor. Man spricht von verschiedenen Phasen und von Phasenumwandlungen zwischen ihnen. Der Phasenübergang zwischen Flüssigkeit und Gas ist sicher das bekannteste Beispiel.

Für diesen Fall gibt es auch eine Zustandsgleichung, die von der Waalsgleichung. Allerdings muß man sie durch die sogenannte *Maxwell*-Konstruktion verbessern. Auch damit kann sie sicherlich keine realistische Beschreibung dieser beiden Phasen geben. Nicht zuletzt deshalb, weil sie die Zustandsgleichung eines eindimensionalen Gases harter "Intervalle" der Länge  $b$ , deren Wechselwirkungsenergie  $V(x) = -(a/x) \exp(-x/\xi)$  extrem langreichweitig, dh.  $\xi \rightarrow \infty$  sein muß, damit dieses eindimensionale Gas überhaupt einen Phasenübergang hat. Dieser Zusammenhang wurde von E. Lieb mit Methoden der statistischen Thermodynamik bewiesen. Die eindimensionale van der Waals-Gleichung hätte statt der üblichen Notation folgende Form

$$p = \frac{kNT}{V - Nb} - a \frac{N^2}{V^2} \quad ,$$

wobei die Abhängigkeit von der Teilchenzahl  $N$  berücksichtigt worden ist, damit die "mikroskopischen" Parameter  $b$  und  $a$  in den Gleichungen sichtbar sind. Anstelle von  $V$  tritt die Länge  $L$  des eindimensionalen Systems ...

Diese Bemerkung nur zur Illustration, daß es im allgemeinen schwierig sein wird, irgendwelche Zustandsgleichungen in analytischer Form zu finden! Es ist auch nicht wirklich wichtig, denn das experimentelle Material kann man in Form von Tafeln oder Grafiken ordnen. Zwischen diesen Daten müssen dann thermodynamische Relationen gültig sein. Im folgenden soll eine dieser Relationen, nämlich die *Clausius-Clapeyron*-Gleichung diskutiert werden, die entlang einer Koexistenzkurve  $p(T)$  zwischen zwei verschiedenen Phasen, wie sie z.B. in der folgenden Skizze eingezeichnet sind, gültig ist.



Schematisches  $(p, T)$ -Diagramm für die Phasen: fest, flüssig, gasförmig

Ausgangspunkt der Analyse ist das chemische Potential  $\mu$ , für das im letzten Abschnitt die Gültigkeit der Beziehung

$$d\mu = -s dT + v dp \quad (\#)$$

gezeigt worden ist. Die Koexistenz zweier Phasen bei Temperatur  $T$  und Druck  $p$  bedeutet, dass beide Phasen in irgendeinem Mengenverhältnis sein können. Ist z.B. wenig Volumen vorhanden, so wird man

viel Flüssigkeit und wenig Dampf oder Gas haben. Das bedeutet, daß man dieses Verhältnis beliebig verschieben kann, so daß sich das Gibbssche Potential nicht verändert. Anders ausgedrückt, folgender Ansatz für  $G$  im Koexistenzbereich muß richtig sein

$$G = N_f \mu_f + N_g \mu_g \quad \rightarrow \quad \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = N_f v_f + N_g v_g = V \quad ,$$

damit diese Erfahrungstatsache des variablen Volumens bei konstantem Druck und konstanter Temperatur von den Formeln wiedergegeben wird. Die Indices  $g$  steht für Gas und  $f$  für Flüssigkeit.  $N_f + N_g = N$  ist die Gesamtzahl der Partikel, so daß innerhalb gewisser Grenzen bei festgehaltenen  $N$  das Volumen  $V$  variable sein kann, während  $G$  konstant bleibt.

Druck und Temperatur sind damit durch die Bedingung

$$\mu_g(T, p) = \mu_f(T, p) \quad \rightarrow \quad p = p(T)$$

festgelegt. Aus der Bedingung der Gleichheit der chemischen Potentiale erhält man also eine Koexistenzkurve, oder präziser, eine Dampfdruckkurve im  $(p, T)$ -Diagramm. Differenziert man diese Beziehung, dann bekommt man mit (#)

$$(s_g - s_f) dT = (v_g - v_f) dp \quad \rightarrow \quad \boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_g - v_f)}} \quad .$$

Dies ist die gesuchte *Clausius-Clapeyron*-Gleichung, die die latente Wärme  $L = (S_g - S_f) T$  mit dem Anstieg der Dampfdruckkurve im  $(p, T)$ -Diagramm verknüpft. Die latente Wärme ist die Umwandlungswärme, die man der Flüssigkeit zuführen muß, damit sie verdampft. Sie ist in den Formeln durch den Entropiesprung  $S_g - S_f$  gegeben, der stets positiv sein muß. Die Differenz der Volumina ist weiter weg vom kritischen Punkt groß und in guter Approximation gleich dem Volumen eines idealen Gases. Macht man weiter die Annahme, daß die latente Wärme nicht von der Temperatur abhängt, dann kann man die Clausius-Clapeyron-Differentialgleichung integrieren

$$\frac{dp}{p} = \frac{L}{R} \frac{dT}{T^2} \quad \rightarrow \quad \log p = -\frac{L}{RT} + \text{const} \quad \rightarrow \quad p = p_0 \exp\left(\frac{L}{R} \frac{T - T_0}{T T_0}\right) \quad .$$

Dampfdruckkurven sind in der Tat sehr steil, z.B. für Wasser.

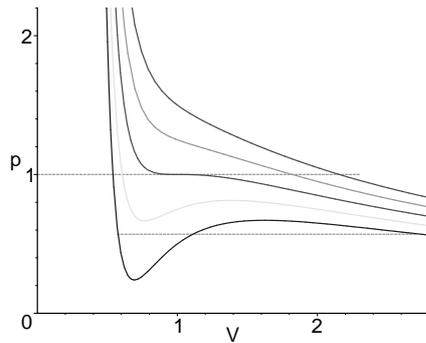
Die Clausius-Clapeyron-Gleichung ist natürlich auch für die Umwandlung "fest-flüssig" richtig. Bei Wasser ist die Volumendifferenz zwischen Wasser und Eis negativ, so daß auch  $dp/dT$  negativ ist. Unter Druck schmilzt Eis bei tieferer Temperatur.

Phasenübergänge bei denen eine latente Wärme gemessen wird, nennt man Phasenübergänge *erster* Ordnung. Diese Nomenklatur, die von *Ehrenfest* eingeführt worden ist, gibt an, wie oft man ein thermodynamisches Potential differenzieren muß, ehe es unstetig wird. Beim Phasenübergang erster Ordnung differenziert man also einmal, wie wir gerade gesehen haben, um eine Unstetigkeit in der Entropie und im Volumen zu finden.

Schaut man auf das schematische  $(p, T)$ -Diagramm auf der Seite vorher, so sieht man die Dampfdruckkurve in einem Punkt enden, den man den kritischen Punkt nennt. Wie in der Skizze angedeutet, kann man auf dem Umweg um diesen Punkt auch von der Gasphase zur Flüssigkeit kommen, ohne einer Diskontinuität der Art wie sie Ehrenfest klassifiziert hat zu begegnen. Dies hängt damit zusammen, daß sich Flüssigkeit und Gas nicht "grundsätzlich" unterscheiden. Bei hohen Drucken und Temperaturen kann man sie ineinander überführen, ohne daß man eine Instabilität merkt. Da Kristalle eine regelmäßige Gitterstruktur haben, kann man sie nicht in eine auf größere Abstände ungeordnete Flüssigkeit überführen, ohne daß die geordnete Struktur des Kristall instabil wird und schmilzt. Es

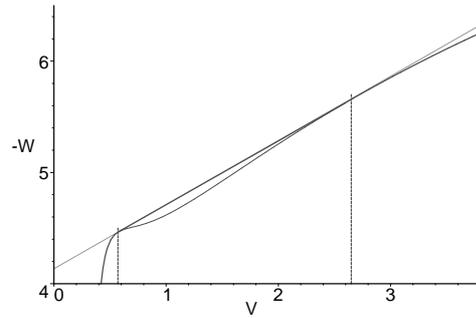
gibt also keinen Punkt, bei dem die Koexistenzkurve zwischen der Flüssigkeit und der kristallinen Phase enden kann.

Die eingangs diskutierte van der Waals Beschreibung eines realen Gases soll hier noch kurz im Zusammenhang mit dem Phasenübergang flüssig gasförmig untersucht werden. Zuerst schaut man sich die Isothermen im  $(p, V)$ -Diagramm und sucht den kritischen Punkt zu lokalisieren.



$(p, V)$ -Diagramm für van der Waals Isotherme

Konvexe Reparatur von  $\int p dV$  für die untere Isotherme



In dem Diagramm gleichen die Isothermen für große Temperaturen den Isothermen des idealen Gases. Für tiefe Temperaturen "beulen" sie sich jedoch ein und damit kann  $(dp/dV)_T > 0$  sein, was bedeutet, daß der Druck bei kleiner werdende Volumen abnehmen würde. Solch ein System kann nicht stabil sein, denn es kann keinen äußeren Druck standhalten. Die letzte physikalisch sinnvolle Isotherme; die "kritische" Isotherme, in dem Diagramm ist die mit einem Wendepunkt, so daß die ersten und zweiten Ableitungen dort verschwinden:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{kN T_{kr}}{(V_{kr} - Nb)^2} + 2a \frac{N^2}{V_{kr}^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 2 \frac{kN T_{kr}}{(V_{kr} - Nb)^3} - 6a \frac{N^2}{V_{kr}^4} = 0$$

Man kann die unbekannt Parameter  $a$  und  $b$  leicht durch die "kritischen" Werte ausdrücken. Das kritische Volumen  $V_{kr}$  erhält man, indem die zweite Gleichung durch die erste dividiert wird. Setzt man  $V_{kr}$  in die erste Gleichung ein, dann erhält man die kritische Temperatur  $T_{kr}$ . Mit der van der Waals Gleichung findet man schließlich den kritischen Druck  $p_{kr}$ . Die Ergebnisse sind

$$V_{kr} = 3Nb \quad , \quad T_{kr} = \frac{8}{27} \frac{a}{k b} \quad , \quad p_{kr} = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \quad .$$

Mit Hilfe der Maxwellkonstruktion kann man die Isothermen für  $T < T_{kr}$  korrigieren, und zwar ersetzt man sie wie in der Figur angedeutet durch Geraden, so daß die Fläche  $p(T)(V_g - V_f)$  gleich dem Integral des fiktiven Teils der Isothermen sind, nämlich

$$\int_{V_f}^{V_g} p_{v.d.W}(T, V) dV = p(T) \int_{V_f}^{V_g} dV = p(T)(V_g - V_f) \quad .$$

Die Bedingung der Flächengleichheit legt die Flüssigkeits- und Gasvolumen  $V_f$  und  $V_g$  fest. Begründung dafür ist, daß die Änderung der freien Energie, die bei konstanter Temperatur die Arbeit  $W = -\int p dV$  ist, für das wirkliche und das fiktive System gleich sein muß. Nicht zuletzt wegen der

Forderung daß, ein thermodynamisches Potential wie die freie Energie als Funktion von  $V$  konvex sein muß. Man überbrückt den "schlechten Teil" durch ein Geradenstück, wie oben in der Skizze angedeutet. Die beiden Integrale wie in der letzten Formel müssen also gleich sein.

### §12 *Gibbssche Phasenregel*

Für den Phasenübergang von der Flüssigkeit zum Gas erhielt man aus der Bedingung

$$\mu_{gas}(T, p) = \mu_{flü}(T, p)$$

die Dampfdruckkurve  $p = p(T)$ . Hat man drei Phasen, fest, flüssig und gasförmig in "Koexistenz", dann ist das nur für einen Punkt im  $(p, T)$ -Diagramm möglich, den *Tripelpunkt*. Tripelpunkte werden deshalb als Fixpunkte für die Temperaturskala benutzt. Die Einschränkung auf einen Punkt ergibt sich, weil die zwei Variablen  $T, p$  durch genau zwei Gleichungen

$$\mu_{gas}(T, p) = \mu_{flü}(T, p) = \mu_{fest}(T, p)$$

festgelegt sind, so daß sich nur eine Lösung ergibt.

Diese Abzählerei kann man nach Gibbs gründlicher machen. Man betrachtet  $r$  Phasen und läßt  $n$  Stoffe zu. Statt reinem Wasser betrachtet man z.B. noch einen gelösten Stoff im Wasser. Man hätte  $r = 3$  Phasen wie vorher aber  $n = 2$  Stoffe zu betrachten. Für den allgemeinen Fall muß man folgende Gleichungen erfüllen

$$\begin{array}{ccccccc} \mu_1^I & = & \mu_1^{II} & = & \dots & = & \mu_1^r \\ \mu_2^I & = & \mu_2^{II} & = & \dots & = & \mu_2^r \\ \vdots & & \vdots & & \ddots & & \vdots \\ \mu_n^I & = & \mu_n^{II} & = & \dots & = & \mu_n^r \end{array} ,$$

deren Anzahl  $n(r-1)$  ist. Die Anzahl der Variablen sind die  $(n-1)$  Konzentration der  $n$  verschiedenen Stoffe in den  $r$  Phasen, also ist die Anzahl der Variablen  $2 + r(n-1)$ . Die 2 steht für die Variablen Druck und Volumen. Macht man die plausible Annahme, daß die Zahl der Gleichungen die Zahl der Variablen nicht überschreiten sollte, dann erhält man folgende Ungleichung

$$n(r-1) \leq 2 + r(n-1) \quad \rightarrow \quad \boxed{r \leq 2 + n} \quad .$$

Für Systeme, die nur aus einem Stoff bestehen ist  $n=1$ . In diesem Falle können nur höchstens  $r = 3$  Phasen koexistieren. Feste Substanzen haben verschiedene kristalline Strukturen, so daß es an Phasen kein Mangel gibt. Die Aussage ist, daß nur drei zusammen existieren können. Gibt es nur zwei im Gleichgewicht, dann kann man eine Variable ändern, wie z.B. bei der Dampfdruckkurve. Man kann die Gibbssche Phasenregel auch als Gleichung für die Anzahl dieser Freiheitsgrade  $f$  schreiben

$$\boxed{f = n + 2 - r} \quad .$$

Wendet man diese Formel auf die Dampfdruckkurve an, dann errechnet man mit  $r = 2$  und  $n = 1$  für die Zahl der Freiheitsgrade  $f = 1$ . Schüttet man Salz oder Zucker in das Wasser, dann ist mit  $n = 2$  auch  $f = 2$ . Das zugehörige Phänomen ist die Dampfdruckerniedrigung, die in der Tat von der Konzentration des gelösten Stoffes abhängt. Die Konzentration ist also der zweite Freiheitsgrad.