

Thermodynamische Beschreibung von Phasenübergängen

Einfache Substanzen können in drei verschiedenen Phasen existieren: fest, flüssig, gasförmig. Im P-T Diagramm sieht man die Sublimationslinie, Verdampfungs/Kondensationslinie, Schmelz/Erstarrungslinie, Tripelpunkt/kritischen Punkt.

Auf den Linien koexistieren zwei Zustände → **Koexistenzlinien**, d.h. für bestimmten Werte (P,T) gibt es zwei Lösungen der Zustandsgleichung mit unterschiedenen Volumen pro Teilchen $V/N = v$. Das heißt dass im P-V Diagramm für festes T die Isotherme am Koexistenzpunkt horizontal verlaufen.

Für festes P gibt es also verschiedene V. Da es aber nur zwei koexistierende Zustände gibt (flüssig/fest, flüssig/Gas), teilt sich das System in zwei Bereiche → **Phasenseparation** oder auch **Phasengleichgewicht**.

Für festes T ist bei der flüssig/gasförmig Koexistenz automatisch der Druck bestimmt, der **Dampfdruck** heißt. Ist der Dampfdruck gleich dem äußeren Druck siedet eine Flüssigkeit (Beispiel: Wasser für $P=1$ bar ist $T_b=100^\circ\text{C}$).

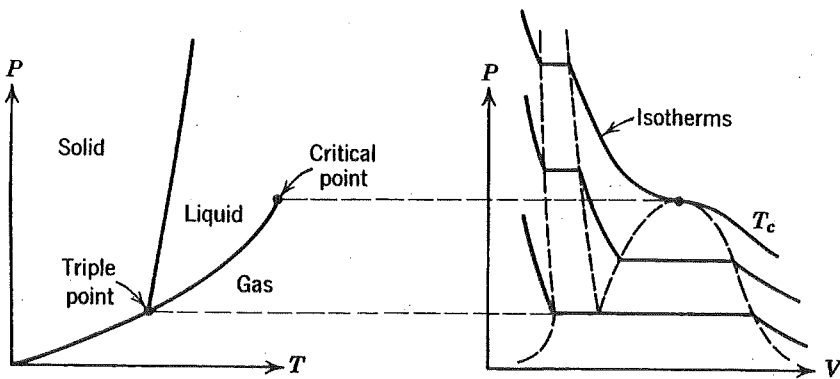
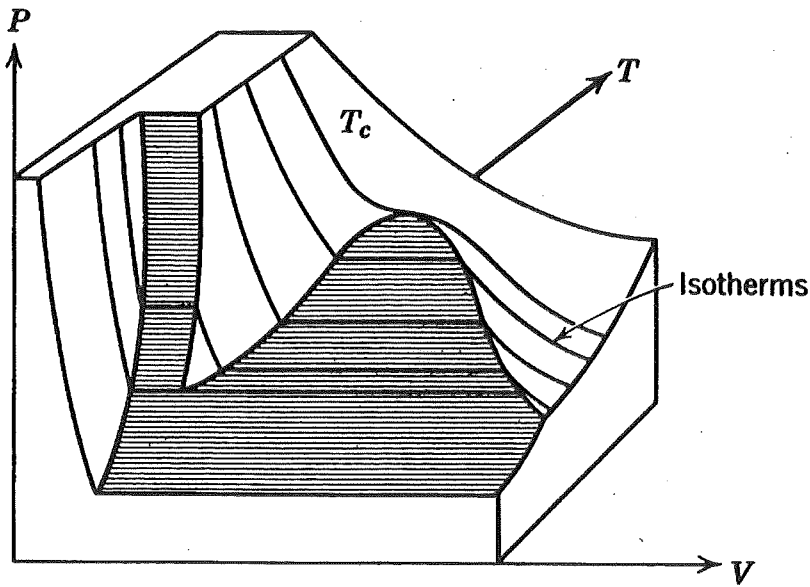
Kompression eines gesättigten Dampfes bei konstanter Temperatur führt zu Kondensation, der Druck aber bleibt konstant (siehe Grafik). Also, entspricht der gesättigte Dampf einen Gas auf der Koexistenzlinie. Nur ein ungesättigter Dampf (weg von der Koexistenzlinie) verhält sich wie ein Gas (Kompression → Drückerhöhung).

Am **Tripelpunkt** koexistieren alle drei Phasen.

Am **kritischen Punkt** verschwindet der Unterschied zwischen zwei Phasen (z.B. flüssig/gasförmig).

Im Allgemeinen kann man ein System vollständig im P-V-T Raum durch eine Zustandsgleichung beschreiben.

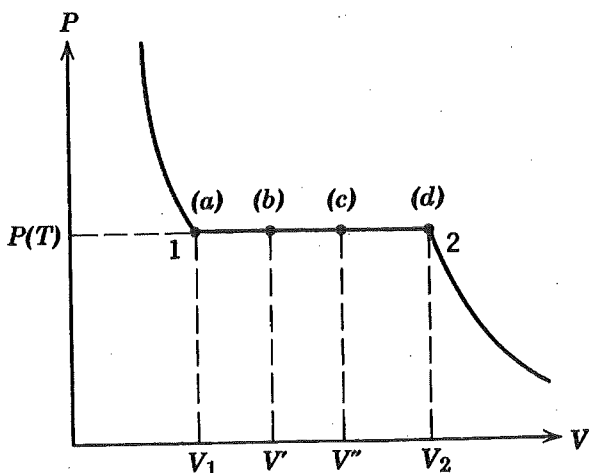
Zustandsgleichung für eine typische Substanz



korrespondierende
P-V und
P-T Diagramme

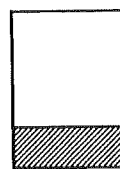
Isotherme mit
Phasenkoexistenz

Diskontinuierlicher
Phasenübergang
bei P und T konstant



nur
flüssig

nur
Gas



(a)

(b')

(c)

(d)