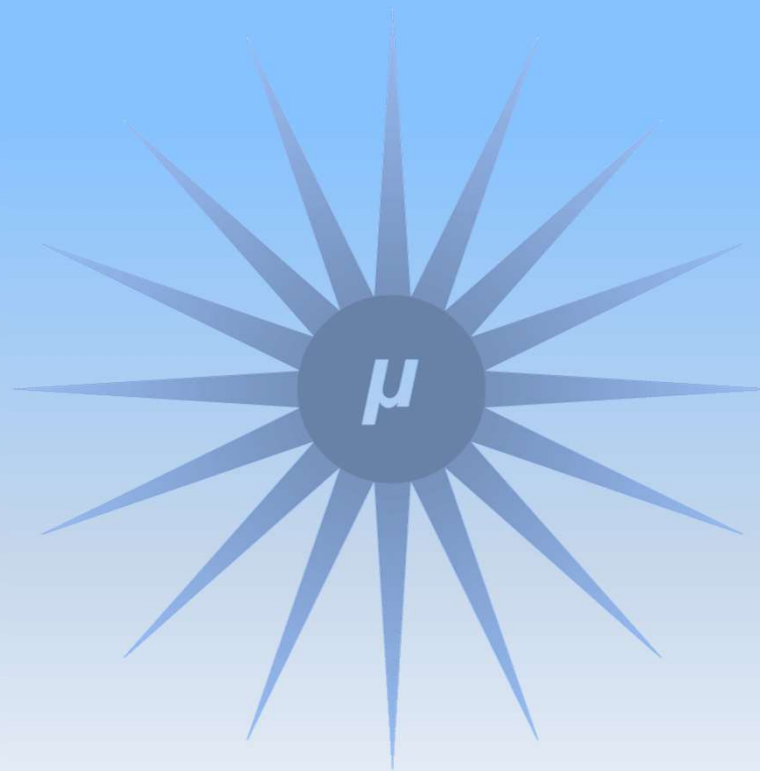


11. Übergang zu dichteren Stoffen



Einleitung

allgemeines Gasgesetz nur Näherung; umso genauere Ergebnisse, je dünner das Gas; Gas stärker verdichtet $\Rightarrow$ Abweichungen vom allgemeinen Gasgesetz merklich

Beispiel: Sauerstoff kommt in Stahlflaschen, bis zu einem Druck von 20 MPa (= 200 bar) verdichtet, in den Handel

$\Rightarrow$ Bewegungsspielraum der Teilchen weitgehend verschwunden, Packungsdichte ähnlich hoch wie in einer Flüssigkeit

$\Rightarrow$ Eigenschaften derart dichter Gase unterscheiden sich begreiflicherweise von denen im dünnen Zustand



VAN DER WAALS

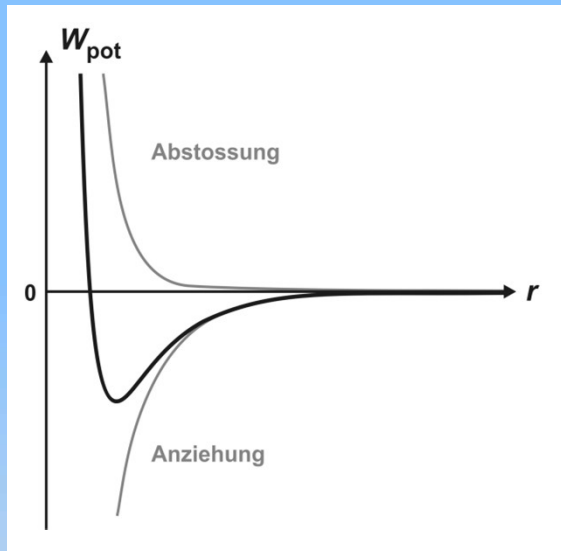
Niederländer Johannes Diderik VAN DER WAALS ging von zwei sehr simplen Annahmen aus, um das Verhalten der Gase bei höheren Dichten zu verstehen:

- 1) Jedes Teilchen besitzt eine gewisse räumliche Ausdehnung und besetzt damit ein gewisses Volumen, aus dem es alle übrigen Teilchen ausschließt.
- 2) Die Teilchen ziehen sich gegenseitig an. Die Anziehungskräfte sind zwar nur schwach, nehmen aber mit der Annäherung der Teilchen rasch zu.



erwähnte Anziehungskräfte zwischen ungeladenen Teilchen mit abgeschlossenen Elektronenschalen in Gasen oder auch Flüssigkeiten fasst man unter der Bezeichnung *VAN DER WAALS-Kräfte* zusammen, sie beruhen auf Wechselwirkungen zwischen permanenten und/oder temporären Dipolmomenten

VAN DER WAALS-Kräfte



charakteristisch ist, dass alle anziehenden Wechselwirkungsenergien mit 6. Potenz des Molekülabstandes abnehmen: $W_{\text{pot}} \sim -1/r^6$

zu VAN DER WAALS-Kräften gehören aber auch steil ansteigende Abstoßungskräfte, wenn die Teilchen einander „berühren“, denn kommen sich die Teilchen so nahe, dass sich ihre Elektronenhüllen überlappen,

beginnen sie sich als Folge des PAULischen Ausschlussprinzips wieder abzustößen, für abstoßende Wechselwirkungsenergie wird aus praktischen Gründen oft der Ansatz $W_{\text{pot}} \sim 1/r^{12}$ gewählt

anziehende und abstoßende Beiträge zur Wechselwirkungsenergie werden zum **LENNARD-JONES-(12,6)-Potenzial** zusammengefasst:

$$W_{\text{pot}} = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}$$

VAN DER WAALS-Gleichung

Effekt der abstoßenden Wechselwirkung mit ihrer sehr kurzen Reichweite von VAN DER WAALS durch erste der beiden Annahmen berücksichtigt, Folgerung: für Bewegung der Gasteilchen nicht ganzes Gefäßvolumen verfügbar, es muss um bestimmten Volumenbetrag, sog. *Kovolumen* V_{K0} , verkleinert werden, aus dem die Teilchen sich gegenseitig ausschließen

unter Punkt 2 angenommene Anziehung der Teilchen führt dazu, dass die Gasteilchen enger zusammenrücken, so, als ob ein zusätzlicher Druck sie zusammendrängen würde; diesen zusätzlichen „Druck“ oder besser gesagt „Zug“ (oder „Zugspannung“) nennt man den *Kohäsions-* oder *Binnendruck* p_B eines Gases

abgesehen von diesen beiden Änderungen sollte aber, so nahm VAN DER WAALS an, das allgemeine Gasgesetz weiterhin gelten:

$$(p + p_B) \cdot (V - V_{K0}) = nRT$$

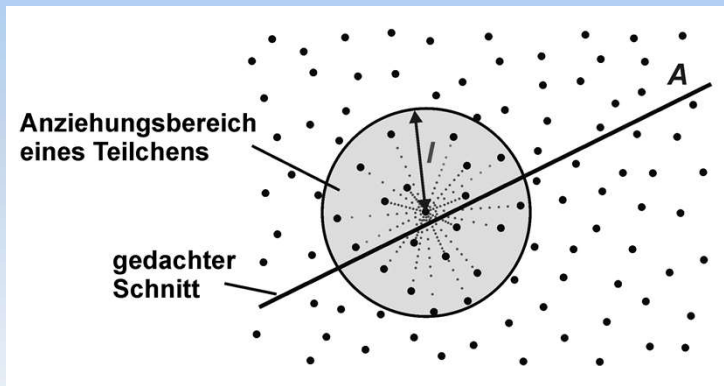
VAN DER WAALS-Gleichung

Kovolumen V_{K0} , aus dem sich die Teilchen gegenseitig ausschließen, wächst mit Anzahl der Teilchen, d.h. mit der Gasmenge n :

$$V_{K0} \sim n$$

Binnendruck p_B wächst hingegen mit Quadrat der Gaskonzentration $c = n/V$,

$$p_B \sim c^2 \sim \left(\frac{n}{V} \right)^2$$



Annahme: jedes Teilchen zieht jedes andere an, das sich in „Reichweite“ / der zwischenmolekularen Kräfte befindet



$$\begin{aligned} p_B &= F/A \sim N_1 \cdot N_2 / A \sim (V_1 \cdot c)(V_2 \cdot c) / A \\ &\sim A \cdot l \cdot l^3 \cdot c^2 / A \sim n^2 / V^2 \end{aligned}$$

VAN DER WAALS-Gleichung

Abhängigkeiten für Binnendruck und Kovolumen in Gasgesetz eingefügt, Gleichung in dieser Form als **VAN DER WAALS-Gleichung** bekannt

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) \cdot (V - bn) = nRT$$

stoffspezifische Proportionalitätskonstanten a und b werden **VAN DER WAALS-Konstanten** genannt, für Wasser ist beispielsweise:

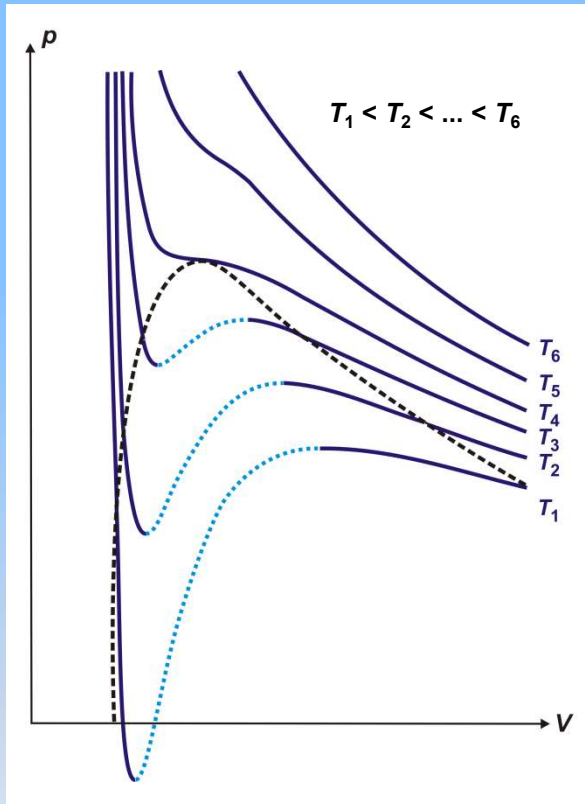
$$a(\text{H}_2\text{O}) = 0,55 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2},$$

$$b(\text{H}_2\text{O}) = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \approx V_m(\text{H}_2\text{O}|\text{I})$$

Konstanten a : für verschiedene Gase recht unterschiedlich (z. B. $a(\text{He}) = 0,0035 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$), da Wechselwirkungskräfte stark variieren können;

Konstanten b : Unterschiede vergleichsweise nur geringfügig (z. B. $b(\text{He}) = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$), was bedeutet, dass der Platzbedarf der verschiedenen Teilchen doch recht ähnlich ist

$p(V)$ -Isothermen



stellt man die VAN DER WAALS-Gleichung um, so lassen sich $p(V)$ -Isothermen berechnen:

$$p = \frac{nRT}{V - bn} - \frac{an^2}{V^2}$$

aus VAN DER WAALS-Gleichung erhaltene Isothermen ähneln bei höheren Temperaturen Hyperbeln des BOYLE-MARIOTTESchen Gesetzes (nRT groß: zweiter Term vernachlässigbar, bei großem Volumen ist $V \gg bn \Rightarrow$ VAN DER WAALS-Gleichung geht in allgemeines Gasgesetz, $p = nRT/V$, über)

unterhalb T_4 ergeben sich (physikalisch nicht reale) Minima und Maxima $\Rightarrow$ Phänomen der **Kondensation**

Phänomen der Kondensation

infolge der quadratischen Konzentrationsabhängigkeit nimmt der Binnendruck beim Ausdehnen eines Gases rasch ab und ist bald nicht mehr spürbar, daher kann man ihn bei dünnen Gasen vernachlässigen umgekehrt steigt der Binnendruck beim Verdichten eines Gases stark an, und zwar so stark, dass das Gas bei sehr hoher Konzentration instabil wird und in sich zusammenfällt, das Gas *kondensiert*

Gasverflüssigung durch Druck

11.1

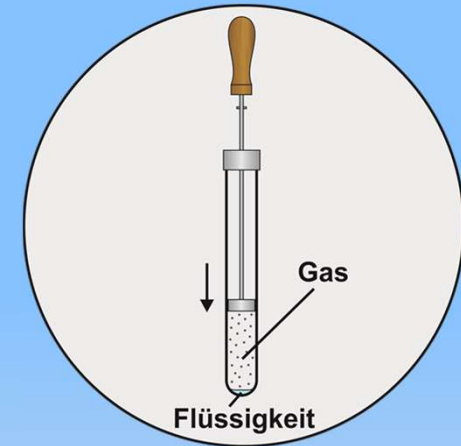


Versuchsdurchführung:

Butandampf (Flüssiggas) wird in den Druckzylinder gefüllt und der Kolben nach unten gedrückt.

Beobachtung:

Beim Verdichten entsteht Flüssigkeit, beim Entspannen verdampft sie wieder.



Erklärung:

Der geringe Teilchenabstand führt dazu, dass die anziehenden Kräfte sehr stark werden und die Teilchen eng zusammenhalten. Dieser Umstand bewirkt die Stabilität des kondensierten Zustandes. Die Geschwindigkeit der Teilchen ist dabei dieselbe wie in einem Gas gleicher Temperatur (bei Zimmertemperatur etwa einige hundert m/s). Diesen „rasenden Teilchenschwarm“ vermag nur ein enormer Binnendruck zusammenzuhalten. Er beträgt einige Tausend bar.

Gasverflüssigung durch Druck

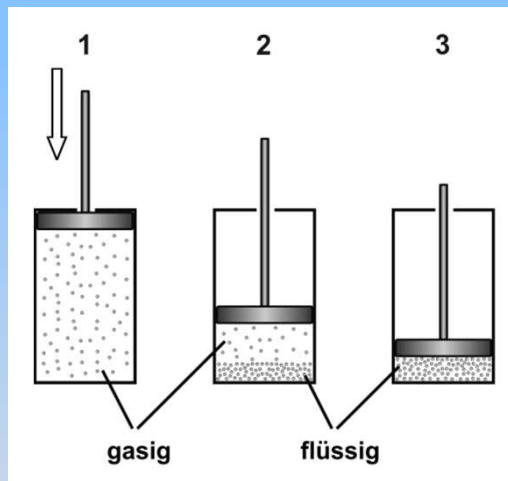
Alternative: Verflüssigung von Schwefelhexafluoriddampf
durch Kompression



<https://paw.n.physik.uni-wuerzburg.de/video/thermodynamik/r/r01.html>

Kondensationsvorgang

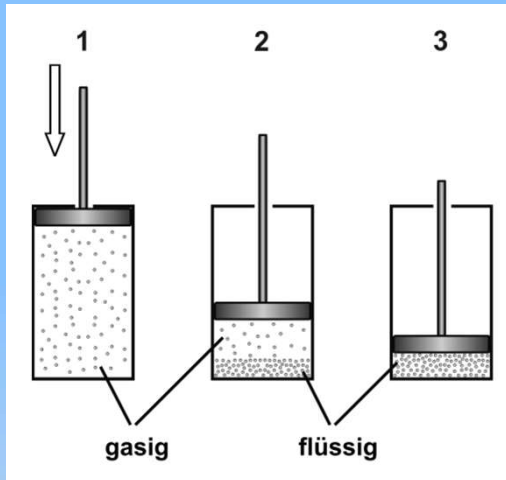
System: Zylinder, in dem mit Hilfe eines beweglichen Kolbens gewisse Gasmenge eingeschlossen ist; Temperatur soll während der ganzen Zeit auf festen Wert eingestellt bleiben



1) allmähliche Volumenabnahme $\Rightarrow$ langsame Zunahme des „thermischen“, durch molekulare Stöße verursachten Druckes, der die Teilchen auseinander treibt zugleich wächst aber auch der Binnendruck, der die Teilchen auf engem Raum zusammenzudrängen sucht

2) Binnendruck wächst schneller an als thermischer Druck $\Rightarrow$ Gas beginnt am sog. *Taupunkt* „zusammenzufallen“, zu kondensieren gesamte Gasmenge kondensiert nicht auf einmal, sondern zunächst nur kleiner Bruchteil; *Druck* bleibt, solange man die Temperatur unverändert lässt, während des ganzen Kondensationsvorganges *konstant*

Kondensationsvorgang

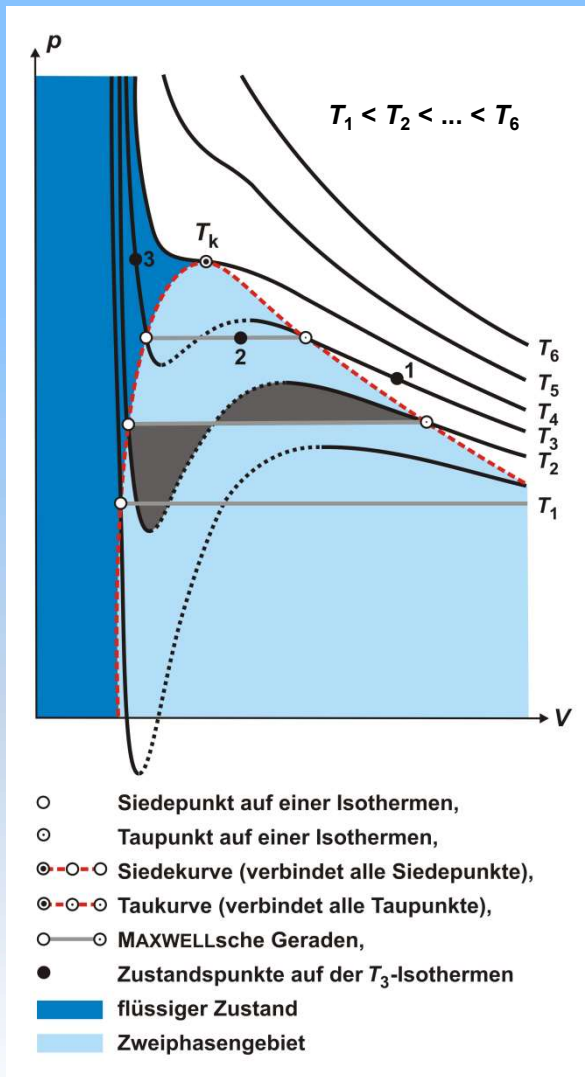


2) (Fortsetzung): über Flüssigkeit stehendes Gas gewöhnlich als **Dampf** der Flüssigkeit bezeichnet

im Gasraum herrschenden Druck nennt man **Dampfdruck** der Flüssigkeit; Dampfdruck unabhängig von der Menge der vorhandenen Flüssigkeit, ganz gleich, ob nur ein Tropfen vorhanden ist oder ob das Gefäßvolumen fast ganz mit Flüssigkeit gefüllt ist

3) weitere Kompression bedingt starke Drucksteigerung, da sich gebildete Flüssigkeit weitaus schlechter verdichten lässt als Gas

VAN DER WAALSSche Isothermen

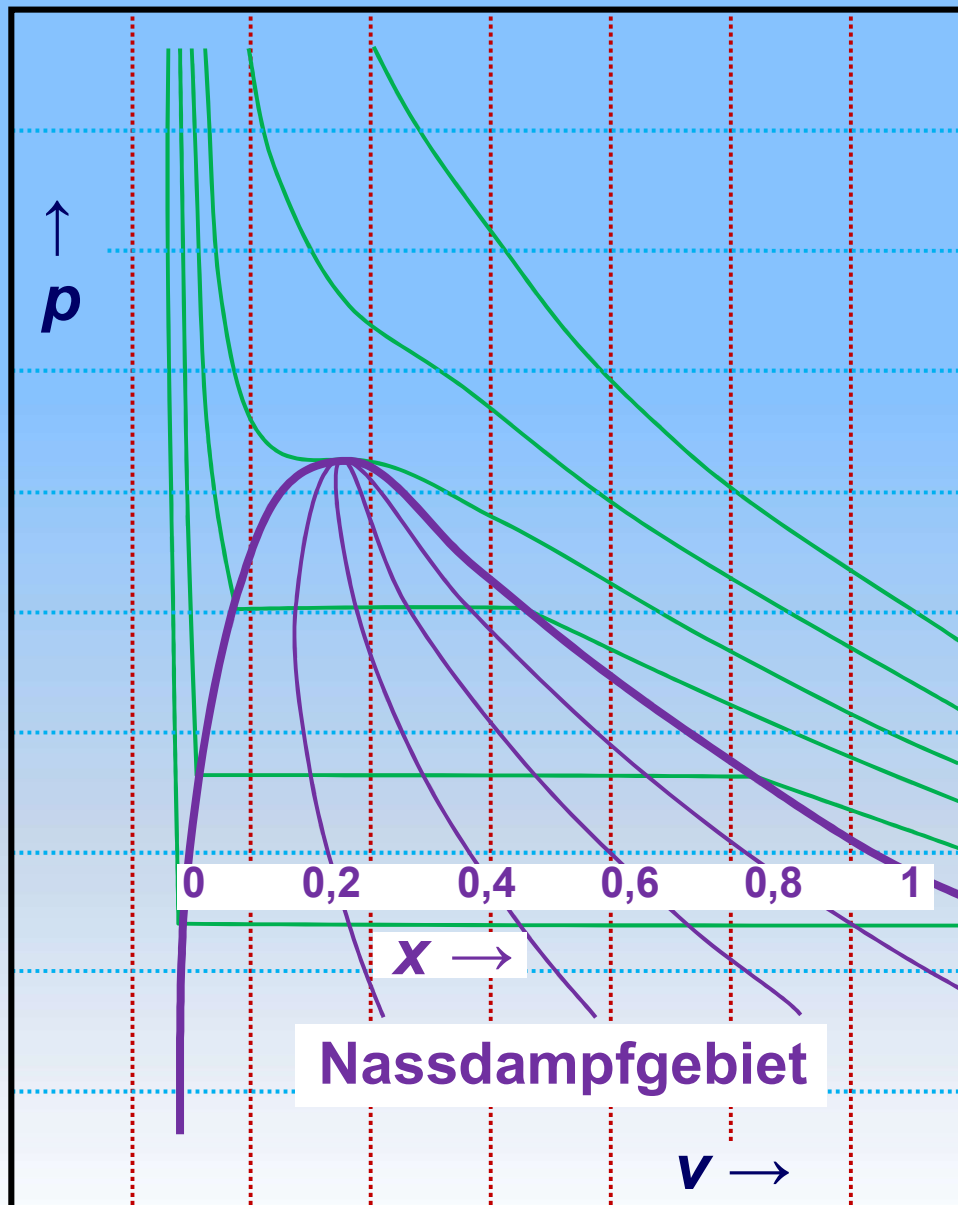


Kompression realer Gase durch VAN DER WAALSSche Kurven bis zum Taupunkt in guter Näherung beschreibbar

verringert man Volumen darüber hinaus, erhöht sich Druck nicht weiter – es setzt Kondensation ein $\Rightarrow$ waagerechte Gerade

Konstruktion der sog. **MAXWELLSchen Geraden**: von VAN DER WAALSScher Kurve oberhalb und unterhalb der Geraden umschlossene Flächen gerade gleich groß; entlang dieser Geraden existieren Gas und Flüssigkeit gleichzeitig

steiler Druckanstieg bei weiterer Volumenabnahme charakteristisch für geringe Kompressibilität einer Flüssigkeit



Nassdampfgebiet

Dampfmassengehalt x : Anteil der Masse an der Gesamtmasse, der als „Dampf“ (= Gasphase) vorliegt

$$x = \frac{m_g}{m_{\text{ges}}} = \frac{m_g}{m_g + m_l}$$

x -Isoplethen: Linien gleichen x -Anteils

Kritische Temperatur

mit zunehmend höherer Temperatur ist der Kondensationsvorgang immer „schwerer“ herbeizuführen – das Gas muss viel stärker verdichtet werden, ehe es zu kondensieren beginnt, und das Zweiphasengebiet verengt sich immer mehr

höhere Temperaturen sind mit schnelleren Teilchen verbunden, bei schnellerer Bewegung ist ein höherer Binnendruck, das heißt eine höhere Verdichtung, nötig, um den Kollaps der Teilchen zu erzwingen
wird die Temperatur immer weiter gesteigert, erreicht man irgendwann den kritischen Wert, oberhalb dessen keine Kondensation mehr möglich ist $\Rightarrow$ *kritische Temperatur* T_k , zugehörige Werte des *kritischen Druckes* p_k und *kritischen Volumens* V_k legen zusammen mit T_k den **kritischen Punkt** des betrachteten Stoffes fest

am kritischen Punkt zeigt zugehörige VAN DER WAALSSche Isotherme einen *Sattelpunkt*, d.h. einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente; gleichzeitig legt er auch das Maximum des Zweiphasengebietes fest

Kritischer Punkt

Kritische Temperatur und kritischer Druck einiger Stoffe

Stoff	kritische Temp. T_k / K	kritischer Druck p_k / MPa
H ₂	33,0	1,29
He	5,2	0,23
N ₂	126,2	3,39
O ₂	154,6	5,04
Cl ₂	416,9	7,99
Ar	150,9	4,90
CO ₂	304,1	7,38
CH ₄	190,6	4,60
C ₂ H ₂	308,3	6,14
NH ₃	405,6	11,36
H ₂ O	647,1	22,06

kritische Temperaturen liegen bei Gasen mit schwachen Anziehungskräften (He, H₂, N₂ usw.) weit unter Zimmertemperatur $\Rightarrow$ Stoffe auch unter hohem Druck gasig

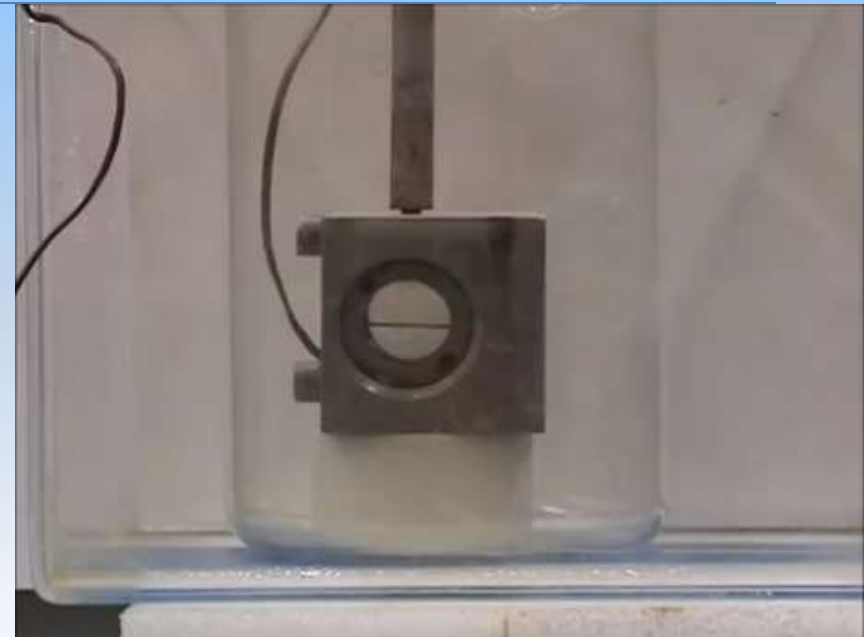
Gase wie Ammoniak und Wasserdampf lassen sich wegen der höheren kritischen Temperatur bei Zimmertemperatur unter erhöhtem Druck verflüssigen

Kritischer Punkt

**Gas bei Temperatur oberhalb der kritischen Temperatur komprimiert
 ⇒ dichtes fluides Medium, dessen Eigenschaften sich weder eindeutig Flüssigkeit noch Gas zuordnen lassen; Dichte vergleichbar mit Flüssigkeit, aber keine diskrete Grenze mehr zwischen Flüssigkeit und Gas**

Versuch: Überschreiten des kritischen Punktes im Falle von Freon (80 °C; 30,8 bar) durch Temperaturerhöhung bei hohem Druck

<https://www.youtube.com/watch?v=EfiAUIK788Y>



Kritischer Punkt

Medium *überkritisches Fluid* genannt: vereint niedrige Viskosität von Gasen mit gutem Lösevermögen einer Flüssigkeit, außerdem durch Entspannung vollständig aus Produkt entfernbar

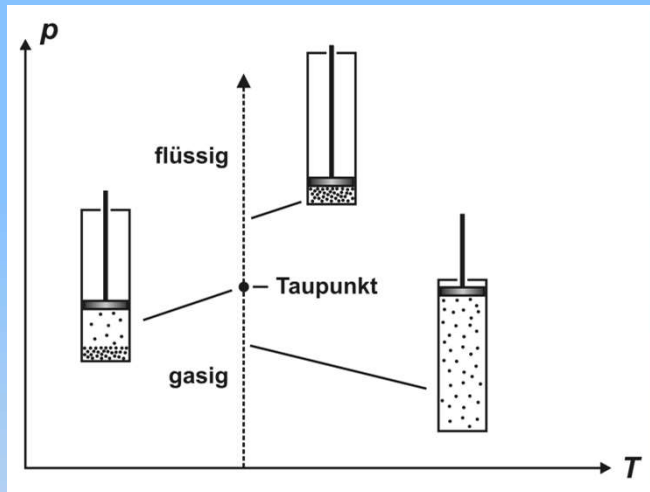
⇒ attraktiv als Lösemittel für Trennprozesse wie Hochdruckextraktion, Polymerfraktionierung und Monomerreinigung

Beispiel: Extraktion des Coffeins aus Kaffee und Tee mittels überkritischem Kohlendioxid



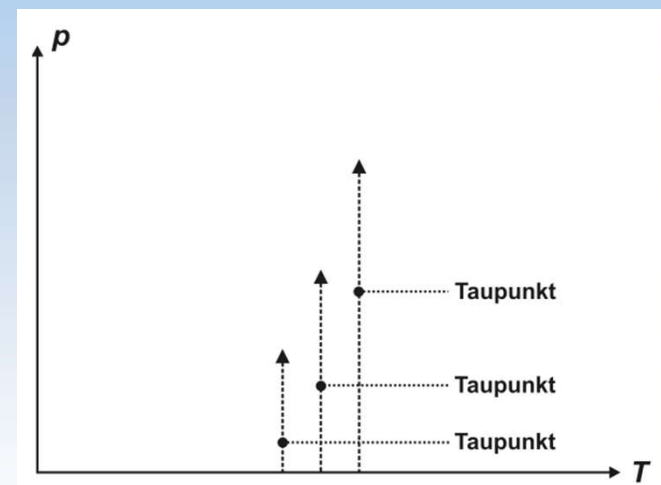
Siededruckkurve

Darstellung des Kondensationsvorgangs in einem $p(T)$ -Diagramm

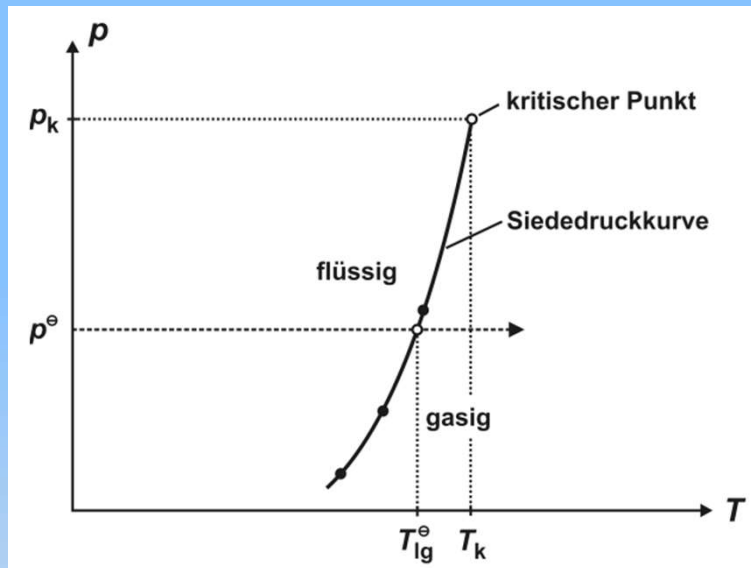


1) Gas allmählich verdichtet, Temperatur konstant gehalten; bei bestimmtem Druck, dem **Taupunkt**, beginnt Gas zu kondensieren, während des Kondensationsvorganges bleibt der Druck konstant, erst wenn das Gas vollständig kondensiert ist, lässt sich der Druck weiter steigern

2) Wiederholung des Experiments bei höherer Temperatur: gleicher Ablauf, jedoch Taupunkt zu höherem Druck hin verschoben



Siededruckkurve



3) alle gemessenen Taupunkte verbunden $\Rightarrow$ nach rechts steil ansteigende Kurve, sog. **Siededruckkurve** oder **Dampfdruckkurve**: gibt diejenigen Werte von Druck und Temperatur an, bei denen Gas und Flüssigkeit miteinander im Gleichgewicht stehen, unterhalb dieser Kurve existiert nur Gas, oberhalb nur Flüssigkeit

4) flüssiges Kondensat unter konstantem Druck (z. B. p^o) erwärmt: Stoff geht beim Überschreiten der Siededruckkurve in gasigen Zustand über, er *siedet* bei der zum betrachteten Druck gehörigen **Siedetemperatur** (z. B. **Normsiedetemperatur** T_{lg}^o)

5) oberhalb der kritischen Temperatur T_k gibt es keine Taupunkte mehr; Siededruckkurve endet daher bei der kritischen Temperatur

Quantitative Erfassung

unter irgendwie gewählten Bedingungen ist jeweils die Zustandsform mit dem niedrigsten chemischen Potenzial am stabilsten



Stabilitätsbereich des flüssigen Zustandes: chemisches Potenzial $\mu_l(p, T)$ am niedrigsten,

Stabilitätsbereich des gasigen Zustandes: $\mu_g(p, T)$ minimal

Auffassung des Siedevorgangs als Reaktion:



Gleichgewicht zwischen beiden Phasen (in einem geschlossenen, zuvor evakuierten Gefäß) :

$$\mu_l = \mu_g$$

für die gasige Phase ist die Massenwirkungsgleichung 2 anzuwenden:

$$\mu_{l,0} = \mu_{g,0} + RT \ln \frac{p_{lg}}{p_0}$$

Quantitative Erfassung

Auflösen nach (Sättigungs-) Dampfdruck p_{lg} :

$$p_{lg} = p_0 \exp \frac{\mathcal{A}_{lg,0}}{RT}$$

Index $_{lg}$ (oder ausführlicher $_{l \rightarrow g}$) bezeichnet Art des Vorgangs

p_0 frei wählbarer Anfangsdruck, $\mathcal{A}_{lg,0} = \mu_{l,0} - \mu_{g,0}$ im gewählten Ausgangszustand (T_0, p_0) auftretender Antrieb

um Gleichgewichtsdrücke für verschiedene Temperaturen T zu berechnen, müssen wir den für die entsprechende Temperatur geltenden Antrieb einsetzen (linearer Ansatz):

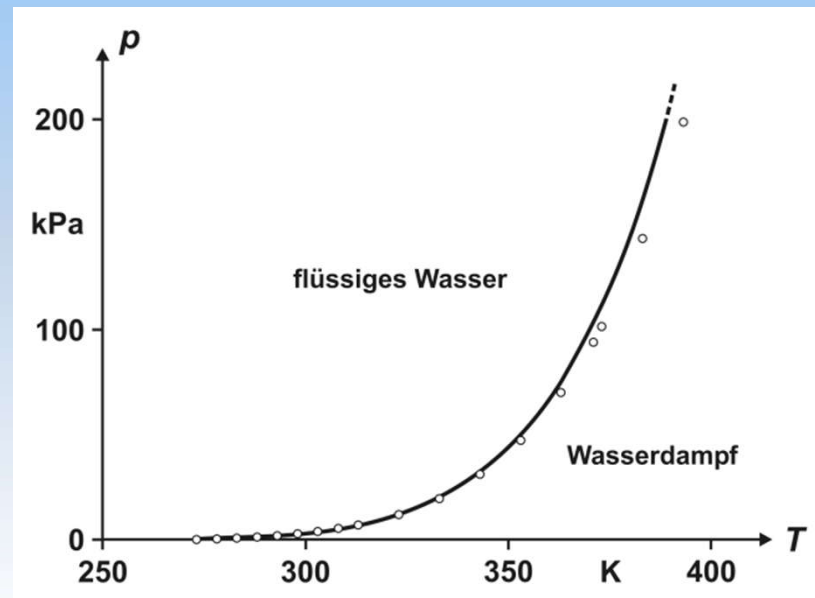
$$p_{lg} = p_0 \exp \frac{\mathcal{A}_{lg,0} + \alpha_{lg}(T - T_0)}{RT}$$

Anwendungsbeispiel Wasser

	<u>H₂O l → H₂O g</u>		
$\mu^\ominus/\text{kG}$	-237,1	-228,6	$\Rightarrow \mathcal{A}^\ominus = -8,5 \text{ kG}$
$\alpha/\text{G K}^{-1}$	-70	-189	$\Rightarrow \alpha = +119 \text{ G K}^{-1}$



$$p_{lg} = 100 \text{ kPa} \cdot \exp\left(\frac{-8,5 \cdot 10^3 + 119 \cdot (T/\text{K} - 298)}{8,314 \cdot T/\text{K}}\right)$$



Quantitative Erfassung

Temperaturkoeffizient α des Antriebs entspricht molarer Reaktionsentropie (hier Entropieänderung $\Delta_{lg}S = S_{m,g} - S_{m,l}$ aufgrund Verdampfungsprozess) im Ausgangspunkt bei T_0 und p_0 , abgekürzt $\Delta_{lg}S_0$:

$$p_{lg} = p_0 \exp \frac{\mathcal{A}_{lg,0} + \Delta_{lg}S_0 \cdot (T - T_0)}{RT}$$

geht man statt von beliebigem Anfangszustand (T_0, p_0) vom Sonderfall eines Gleichgewichtszustandes ($\mathcal{A} = 0$) aus, d. h. einem bekanntem Siedepunkt, z. B. Normsiedepunkt $T_{lg}^\ominus$, so erhält man

$$p_{lg} = p^\ominus \exp \frac{\Delta_{lg}S_{Gl}^\ominus \cdot (T - T_{lg}^\ominus)}{RT}$$

$\Delta_{lg}S_{Gl}^\ominus$: molare Verdampfungsentropie am Normsiedepunkt

Quantitative Erfassung

Umformung ergibt Gleichung einer Geraden:

$$\underbrace{\ln \frac{p_{lg}}{p^\ominus}}_y = - \underbrace{\frac{\Delta_{lg} S_{Gl}^\ominus \cdot T_{lg}^\ominus}{R}}_m \cdot \underbrace{\frac{1}{T}}_x + \underbrace{\frac{\Delta_{lg} S_{Gl}^\ominus}{R}}_b$$

trägt man für verschiedene Substanzen $\ln(p_{lg}/p^\ominus)$ gegen $1/T$ auf, so fällt auf, dass die Schnittpunkte b der (extrapolierten) Geraden mit der Ordinate, d.h. die molaren Verdampfungsentropien, für viele unpolare Verbindungen recht nahe beieinander bei ca. 88 Ct $K^{-1} \text{ mol}^{-1}$ liegen (*PICTET-TROUTONSche Regel*)

Grund: vergleichbar großer Zuwachs an „Unordnung“ beim Übergang von relativ dichter kondensierten Phase zu „lockerem“ Gas
große Abweichungen durch starke Wechselwirkungen zwischen Molekülen und damit höhere Ordnung in der Phase zu erklären wie erhöhte Verdampfungsentropie des flüssigen Wassers (109,1 Ct $K^{-1} \text{ mol}^{-1}$) durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen

Vollständiges Zustandsdiagramm

auch die übrigen Phasenübergänge eines reinen Stoffes können wir in einem $p(T)$ -Diagramm in Form von **Phasengrenzlinien** darstellen



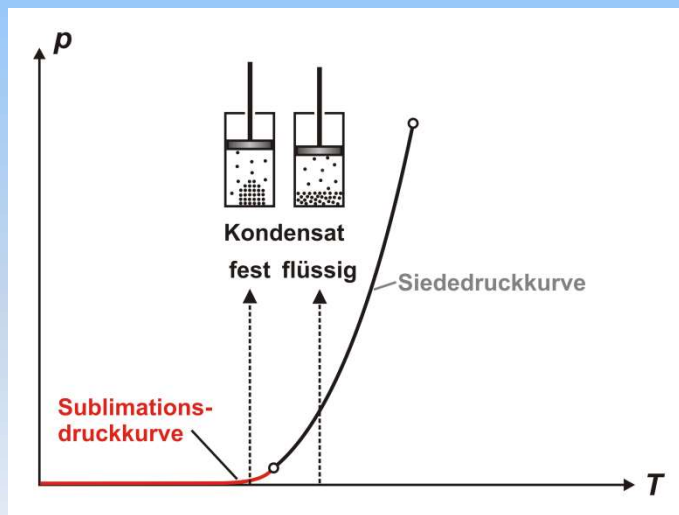
vollständiges **Zustandsdiagramm**
(auch **Phasendiagramm** genannt)

Zustandsdiagramm gibt an, unter welchen Bedingungen von Temperatur und Druck eine bestimmte Phase des betreffenden Stoffes die stabilste ist, veranschaulicht also die Existenzbereiche der stabilen Phasen

Sublimationsdruckkurve

unterhalb gewisser Temperatur entsteht Kondensat nicht als Flüssigkeit, sondern als Feststoff

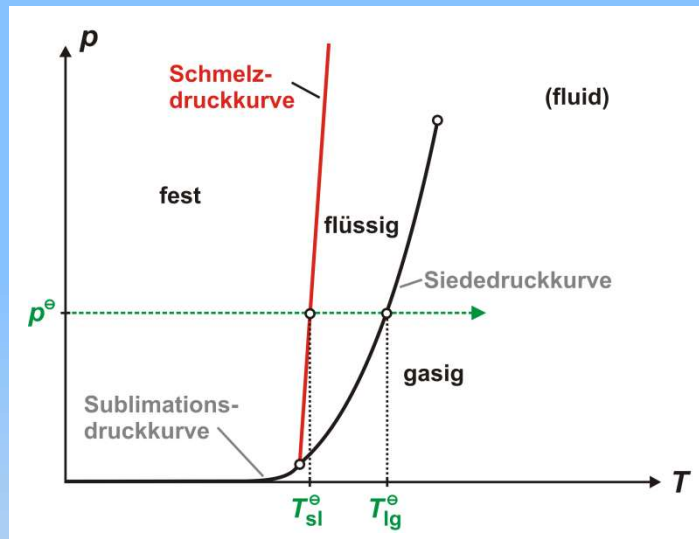
unmittelbarer Übergang vom gasigen zum festen Zustand (oder umgekehrt) **Sublimation** genannt $\Rightarrow$ Dampfdruckkurve eines Feststoffs heißt **Sublimationsdruckkurve**



entlang dieser Phasengrenzlinie stehen Gas und Feststoff miteinander im Gleichgewicht

solange der Druck während des Verdichtens des Gases bei konstanter Temperatur unterhalb dieser Kurve bleibt, befindet sich im Zylinder nur Gas
liegt der Druck oberhalb, ist nur festes Kondensat vorhanden

Vollständiges Zustandsdiagramm



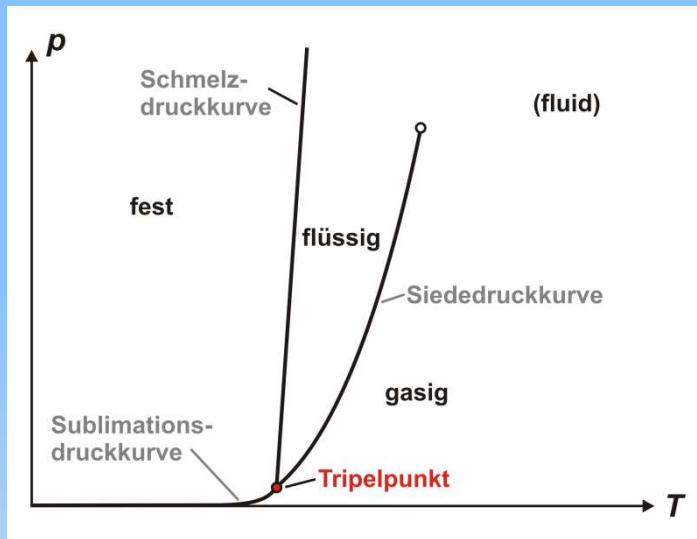
Bereiche mit festem oder flüssigem Kondensat durch fast senkrecht ansteigende Kurve getrennt, die man **Schmelzdruckkurve** nennt

festes Kondensat unter konstantem Druck (z. B. $p^{\ominus} = 100 \text{ kPa}$) erwärmt (grüne gestrichelte Linie)

⇒ Stoff geht beim Überschreiten der Schmelzdruckkurve in flüssigen Zustand über, er **schmilzt**, zugehörige Temperatur ist die **Schmelztemperatur** (z. B. $T_{sl}^{\ominus}$); erhitzt man weiter, beginnt Stoff beim Erreichen der Siededruckkurve schließlich zu sieden

Schmelztemperatur wie Siedetemperatur keine Konstante, sondern ebenfalls, allerdings weitaus geringfügiger, abhängig vom Druck; **Normschmelztemperatur** $T_{sl}^{\ominus}$ bezieht sich auf Druck von 100 kPa

Vollständiges Zustandsdiagramm



Punkt, in dem Sublimations-, Siede- und Schmelzdruckkurve zusammenlaufen: **Tripelpunkt**
unter den durch diesen Punkt gekennzeichneten Druck- und Temperaturbedingungen liegt der Stoff gleichzeitig im festen, flüssigen *und* gasigen Zustand vor

Temperatur und Druck am Tripelpunkt charakteristische Eigenschaften eines reinen Stoffes

Tripelpunkt z.B. von Wasser bei 273,16 K und 611 Pa; nur bei exakt diesen Werten stehen Eis, flüssiges Wasser und Wasserdampf im Gleichgewicht; Tripelpunkt zur Definition der Einheit Kelvin benutzt

Druck am Tripelpunkt deutlich oberhalb 100 kPa $\Rightarrow$ nur Sublimation, Beispiel Kohlendioxid (217 K, 511 kPa)

Berechnung der Sublimationsdruckkurve

Sublimationsdruckkurve ganz analog zur Siededruckkurve beschreibbar, nur dass nun für Sublimationsprozess (bei Temperatur T_0 und Druck p_0) verantwortlicher Antrieb $\mathcal{A}_{sg,0} = \mu_{s,0} - \mu_{g,0}$ und zugehörige Entropieänderung, die molare Sublimationsentropie $\Delta_{sg}S_0$, auftreten:

$$p_{sg} = p_0 \exp \frac{\mathcal{A}_{sg,0} + \Delta_{sg}S_0 \cdot (T - T_0)}{RT}$$

Sublimationsdruck nimmt demnach wie Siededruck mit steigender Temperatur stets zu, und zwar reziprok exponentiell ($\sim e^{-a/T}$)

Berechnung der Schmelzdruckkurve

zur Berechnung der Schmelzdruckkurve linearer Ansatz sowohl für T - als auch p -Abhängigkeit des chemischen Potentials ausreichend, für

$$B|s \rightarrow B|l$$

erhalten wir im Falle des Gleichgewichts ($\mu_s = \mu_l$) die Bedingung:

$$\mu_{s,0} + \alpha_s \cdot \Delta T + \beta_s \cdot \Delta p = \mu_{l,0} + \alpha_l \cdot \Delta T + \beta_l \cdot \Delta p$$

Umformen ergibt mit $\mathcal{A}_{sl,0} = \mu_{s,0} - \mu_{l,0}$ sowie $\alpha_{sl} = \alpha_s - \alpha_l$ und $\beta_{sl} = \beta_s - \beta_l$:

$$\mathcal{A}_{sl,0} + \alpha_{sl} \cdot \Delta T = -\beta_{sl} \cdot \Delta p$$

weiterhin mit $\Delta p = p_{sl} - p_0$ und $\Delta T = T - T_0$, wenn man nach p_{sl} auflöst:

$$p_{sl} = p_0 - \frac{\mathcal{A}_{sl,0} + \alpha_{sl} \cdot (T - T_0)}{\beta_{sl}}$$

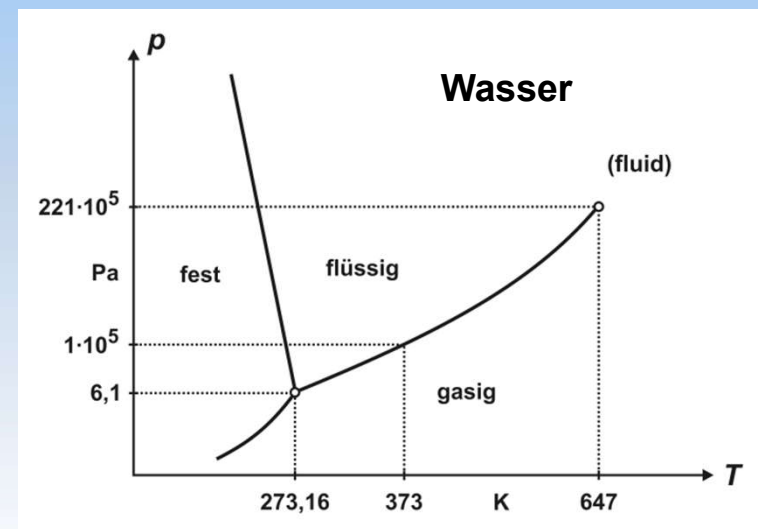
$\mathcal{A}_{sl,0}$ bezeichnet Antrieb des Schmelzvorgangs im Ausgangszustand (hier bei Temperatur T_0 und Druck p_0)

Berechnung der Schmelzdruckkurve

Temperaturkoeffizient α_{sl} des Antriebs entspricht molarer Reaktionsentropie $\Delta_{sl}S_0$ des Schmelzvorganges, Druckkoeffizient β_{sl} negativem molaren Reaktionsvolumen $-\Delta_{sl}V_0$ [beide ebenfalls im Ausgangszustand (T_0, p_0)], daraus folgt:

$$p_{sl} = p_0 + \frac{\mathcal{A}_{sl,0} + \Delta_{sl}S_0 \cdot (T - T_0)}{\Delta_{sl}V_0}$$

linearer Anstieg der Schmelzdruckkurve (Steigung $\Delta_{sl}S_0/\Delta_{sl}V_0$) ist für die meisten Stoffe positiv, weil $\Delta_{sl}S_0$ immer positiv ist und $\Delta_{sl}V_0$ fast immer; nur wenige Stoffe – bekanntestes Beispiel ist Wasser – ziehen sich beim Schmelzen zusammen, sodass $\Delta_{sl}V_0$ negativ wird



Berechnung der Schmelzdruckkurve

geht man wieder vom Sonderfall eines Gleichgewichtes als Anfangszustand aus, d.h. einem bekannten Schmelzpunkt, z.B. dem Normschmelzpunkt $T_{sl}^{\ominus}$, so vereinfacht sich die Beziehung wegen $\mathcal{A}_{sl}^{\ominus} = 0$ zu

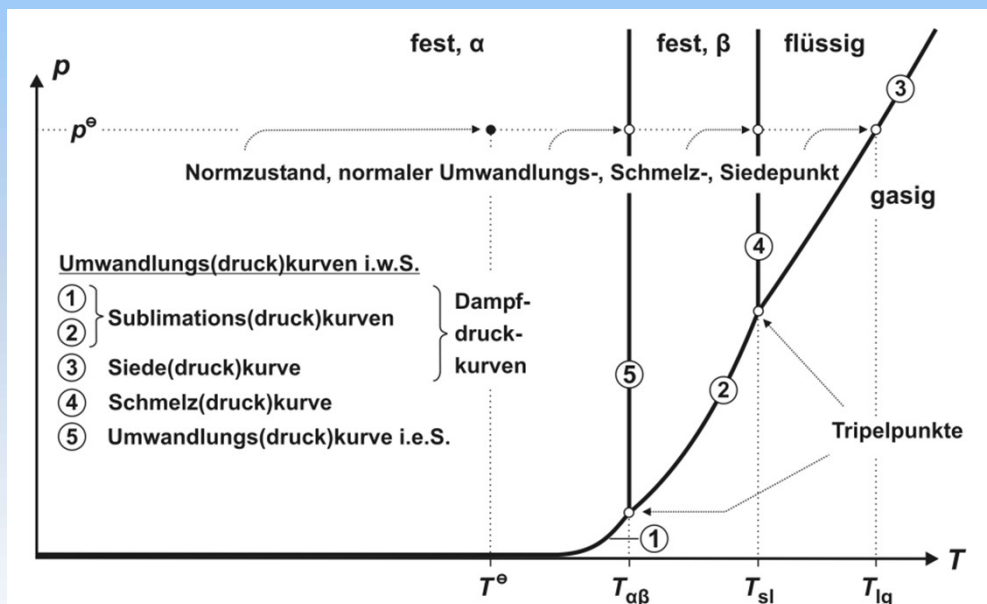
$$p_{sl} = p^{\ominus} + \frac{\Delta_{sl} S_{Gl}^{\ominus}}{\Delta_{sl} V_{Gl}^{\ominus}} \cdot (T - T_{sl}^{\ominus})$$

mit $\Delta_{sl} S_{Gl}^{\ominus}$ als molarer Schmelzentropie und $\Delta_{sl} V_{Gl}^{\ominus}$ als molarem Schmelzvolumen am Normschmelzpunkt

Vollständiges Zustandsdiagramm

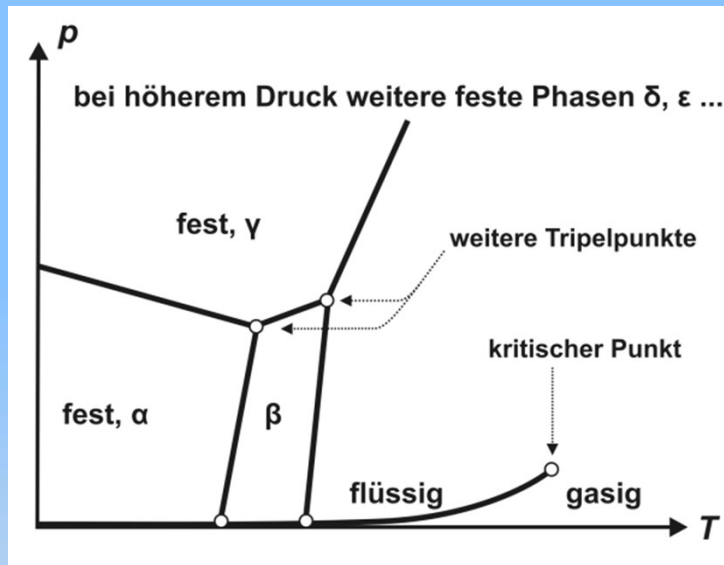
während alle Stoffe im gasigen und in der Regel alle Stoffe im flüssigen Zustand nur eine Phase bilden, existieren feste Stoffe meist in mehreren Phasen oder **Modifikationen**

⇒ Zustandsdiagramm enthält zusätzliche **Umwandlungsdruckkurven** (im engeren Sinne): grenzen Existenzgebiete von zwei verschiedenen Modifikationen (z.B. α und β) ab und führen zu neuen Tripelpunkten



Einstoff-Zustandsdiagramm für Druckwerte im Niederdruckbereich

Vollständiges Zustandsdiagramm



Beispiel: Wasser: neben gewöhnlichem Eis(I) bei höheren Drücken weitere feste Phasen, die sich in der Anordnung der H_2O -Moleküle unterscheiden

bei anderen Drücken, insbesondere im Hochdruckbereich, können weitere feste Phasen γ , δ , ϵ , ... auftreten, deren Existenzbereiche sich nach demselben Muster näherungsweise berechnen lassen

