

## Mehrstoffsysteme: Einleitung

Mehrstoffsysteme stellen den Hauptanteil aller technologischen Materialien dar. Sie sind die Grundlage aller metallischen Legierungen, sowie Misch- und Kompositmaterialien aus organischen, metallischen und keramischen Komponenten.

Selbst Materialien, welche sich durch höchste Reinheit und Kristallinität auszeichnen, wie z. B. Halbleiter, können erst dann technologisch eingesetzt werden, wenn sie bestimmte wohldefinierte Beimengungen, sogenannte Dotierungen beinhalten.

## Zusammensetzung von Mehrstoffsystemen I

Eine wesentliche Kenngröße eines Mehrstoffsystems ist seine **Zusammensetzung**. Diese kann allerdings (leider) auf viele verschiedene Arten definiert sein:

**Zweistoffsystem aus Komponenten A und B:**

**Gewichts %**     $x_A = \frac{m_A}{m}$      $x_B = \frac{m_B}{m}$     **m...Massen [kg]**

**Volums %**     $x_A = \frac{V_A}{V}$      $x_B = \frac{V_B}{V}$     **V...Volumina [m<sup>3</sup>]**

**Atom %**     $x_A = \frac{n_A}{n}$      $x_B = \frac{n_B}{n}$     **n...Teilchenzahlen  
oder Molzahlen**

## Zusammensetzung von Mehrstoffsystemen II

Im Folgenden sollen die Zusammensetzungen immer in **Atom%** bzw. den sogenannten "**Molenbrüchen**" gegeben werden:

$$\text{Atom \%} \quad x_i = \frac{n_i}{n}$$

$n_i$  ... Teilchnzahl der Komponente  $i$   
 $n$  ... Gesamtzahl aller Teilchen

Für ein System aus **E Komponenten** gilt:

$$\sum_{i=1}^E x_i \equiv \sum_{i=1}^E c_i = 1$$

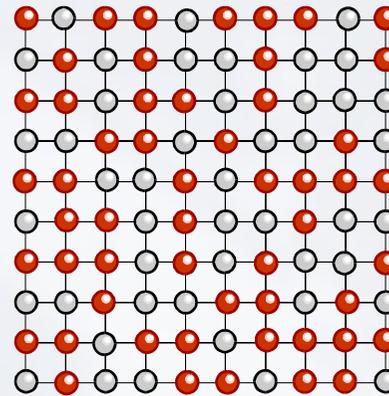
Die Molenbrüche  $x_i$  werden auch oft als "**Konzentrationen**"  $c_i$  bezeichnet.

# Zusammenstzung von Mehrstoffsystemen III

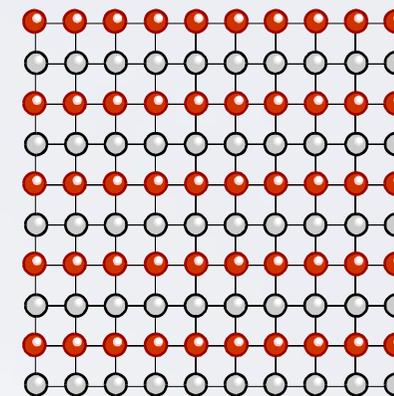
Der Aufbau eines Mehrstoffsystems wird nicht allein durch Konzentration und „Natur“ der Komponenten A, B bestimmt:

Zweistoffsystem A/B,  
 $x_A = x_B = 0.5$ :

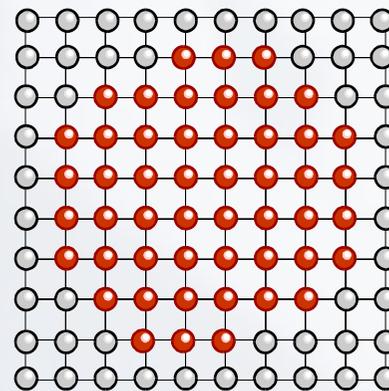
Die Anordnung der Atome in einem Mehrstoffsystem wird durch Thermodynamik und Kinetik bestimmt.



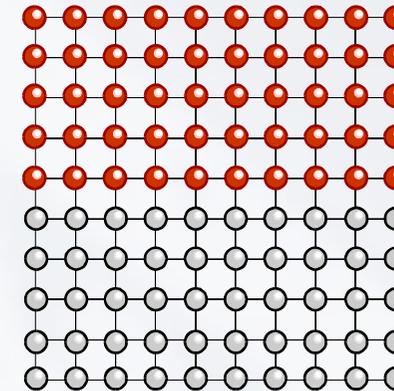
Mischung



Ordnung



Ausscheidung



Entmischung

# Grundlagen der Thermodynamik

## Grundbegriffe und Teilgebiete:

- **Klassische Thermodynamik**
- **Thermodynamik unter Nichtgleichgewichtsbedingungen**
- **Thermodynamik irreversibler Prozesse**
- **Statistische Thermodynamik**

## Klassische Thermodynamik

Die klassische Thermodynamik ist eine **phänomenologische Theorie** zur Beschreibung von Gleichgewichtszuständen.

- **Details des Aufbaues und der Struktur eines Materials bleiben unberücksichtigt.**
- **Die Zeit ist keine Variable.**
- **Im Mittelpunkt stehen die Begriffe "Wärme" und "Temperatur".**
- **Auch Druck, Konzentration oder äußere Felder können Einflussgrößen sein.**

## Thermodynamik unter Nichtgleichgewicht

Die Nichtgleichgewichtsthermodynamik dient zur Beschreibung von Vorgängen nahe dem Gleichgewicht mit den Methoden der klassischen Thermodynamik.

- Einbeziehung metastabiler Phasen.
- Die zeitliche Entwicklung geht nur qualitativ ein, da Umwandlungsgeschwindigkeiten etc. oft nicht genau bekannt sind.
- Oft nur numerische Berechenbarkeit.
- Berechnung von Phasenbeziehungen und Phasendiagrammen.

## Thermodynamik irreversibler Prozesse

Die **Thermodynamik irreversibler Prozesse** beschreibt von **Vorgängen fernab vom Gleichgewicht** mit Hilfe komplexer **Zeitentwicklungsfunktionen**.

- **Die Zeit wird eine explizite Variable.**
- **Die zeitliche Entwicklung wird quantitativ erfasst.**
- **Über die Entropie erhält die Zeit eine Richtung.**
- **Die Thermodynamik irreversibler Prozesse ist geeignet zur Beschreibung biologischer Abläufe.**

## Statistische Thermodynamik

Die statistische Thermodynamik stellt die Verbindung zwischen der atomaren Struktur der Materie (Molekül, Atom und Strukturdaten, Bindungspotentiale) und ihren makroskopischen Eigenschaften (Temperatur, Druck, Wärmekapazität) her.

- Beziehung zur Statistik, Stochastik und Quantenmechanik.
- Vorgänge auf atomarer Ebene werden gemittelt.
- Beispiele: Wärmekapazität.  
Gase bei hohen Temperaturen  
(Brown'sche Molekularbewegung)  
Verteilung von Fehlstellen (Leerstellen, Zwischengitteratome) im Kristallgitter  
Statistische Beschreibung der Entropie

## Zustandsgrößen

- **Zustandsgrößen** sind die Gesamtheit aller (äußeren und inneren) Parameter, die man benötigt, um das **physikalische Verhalten eines Systems**, d.h. seinen **Zustand**, zu beschreiben.
- **Zustandsgrößen** können sich durch äußere Einflüsse ändern. Sie werden daher auch als **Zustandsvariable (thermodynamische Variable)** bezeichnet.
- Eine **Zustandsänderung** tritt ein, wenn eine oder mehrere **Zustandsgrößen geändert** werden.
- **Zustandsgrößen** sind voneinander abhängig.

## Arten von Zustandsgrößen

**Intensive Zustandsgrößen:** Unabhängig von der Stoffmenge. Ist ein abgeschlossenes System im Gleichgewicht (GG) und wird in Teilsysteme zerlegt, so ändert sich eine intensive Zustandsgröße nicht.

**Extensive Zustandsgrößen:** Abhängig von der Stoffmenge. Ist ein abgeschlossenes System im Gleichgewicht (GG) und wird in Teilsysteme zerlegt, so ändert sich eine extensive Zustandsgröße.

## Intensive und extensive Zustandsgrößen

	Intensiv	Extensiv
mechanische Zustandsgrößen	Druck $P$	Volumen $V$
thermische Zustandsgrößen	Temperatur $T$	Entropie $S$
elektrische Zustandsgrößen	Potential $\varphi$	Ladung $q$
magnetische Zustandsgrößen	Feldstärke $\vec{E}$	Dipolmoment $\vec{W}_{el}$

Das Produkt einer intensiven und einer extensiven Zustandsgröße hat immer die Dimension einer **Energie**.

## Stoffmenge

Die Stoffmenge ist eine Quantitätsgröße.

Sie wird oft angegeben als Vielfaches der Avogadro-Zahl  $N_A \approx 6.02 \cdot 10^{23}$ , die die Zahl der Teilchen in einem Mol angibt.

$$N = n \cdot N_A$$

**N ... Stoffmenge**

**n ... Anzahl von "Molen"**

## Zustandsfunktionen

Als **Zustandsfunktionen** bezeichnet man Größen, die **vollständig durch den Zustand** (d.h. durch die **Gesamtheit der unabhängigen Zustandsvariablen**) **bestimmt werden**.

**Zustandsfunktion  $\varphi$ :**

$$\varphi = \varphi(T, Z_1, Z_2, Z_3, Z_4 \dots)$$

**T ... Temperatur**

**$Z_i$  ... alle anderen Zustandsgrößen**

## Zustandsgleichung

Die **Änderung** einer **Zustandsgröße** bewirkt in der Regel auch die **Änderung aller anderen Zustandsgrößen**. Es gilt die **Zustandsgleichung**:

**Zustandsgleichung:**

$$\varphi(T, Z_1, Z_2, Z_3, Z_4 \dots) = 0$$

Die **Zustandsgleichung** beschreibt das System in GG **vollständig!**

## Zustandsgleichung: Beispiel

### Ideales Gas:

#### Zustandsfunktion $\varphi$ :

$$\varphi = \varphi(T, p, V, n)$$

**T ... Temperatur**

**p ... Druck**

**V ... Volumen**

**n ... Molzahl**

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

#### Zustandsgleichung:

$$p \cdot V - n \cdot R \cdot T = 0$$

oder

$$p \cdot V - N \cdot k_B \cdot T = 0$$

**n ... Molzahl**

**N ... Teilchenzahl**

**R ... allgemeine Gaskonstante**

**$k_B$  ... Boltzmann-Konstante**

## Zustandsfunktion: mathematische Behandlung

- Die **Thermodynamik** berücksichtigt keinerlei Zeitabhängigkeiten von Vorgängen.
- Nur die Kenntnis der **Anfangs-** und des **Endzustandes** ist maßgeblich.
- Die **Zustandsfunktion  $\varphi$**  ist **unabhängig vom Weg der Änderung**.

$$\varphi_E - \varphi_A = \varphi(x_E, y_E) - \varphi(x_A, y_A)$$

A ... Anfang  
E ... Ende

- **Änderung der Zustandsfunktion: totales Differential**

$$d\varphi = \left( \frac{\partial \varphi(x, y)}{\partial x} \right)_y \cdot dx + \left( \frac{\partial \varphi(x, y)}{\partial y} \right)_x \cdot dy$$

## Hauptsätze der Thermodynamik

Beim Kontakt thermodynamischer Systeme laufen Prozesse bis zur Erreichen des GG ab. Die thermodynamischen Hauptsätze liefern die genauest mögliche Beschreibung des Prozessablaufes.

- Nullter Hauptsatz: Temperaturmessung
- Erster Hauptsatz: Energieerhaltung
- Zweiter Hauptsatz: Entropiemaximierung
- Dritter Hauptsatz: Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes

# Nullter Hauptsatz der Thermodynamik

Alle Systeme, die mit einem vorgegebenen System im GG stehen, sind auch untereinander im GG.

- Systeme, die sich untereinander im **thermischen GG** befinden müssen in einer **Eigenschaft** übereinstimmen.
- Diese Eigenschaft ist die **Temperatur** (Einheit: **Kelvin, K**) (intensive Zustandsgröße, d.h. unabhängig von der Stoffmenge) unabhängig von der Art ("vom Weg") wie sie erreicht wurde.

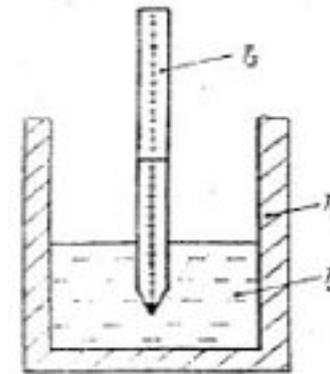


Bild 1. Schematische Darstellung des thermischen Gleichgewichts  
 $T_1 = T_2 = T_3$   
 $T_1$  Tiegeltemperatur;  $T_2$  Flüssigkeittemperatur;  $T_3$  Thermometertemperatur

**Thermometer:** egal ob zuerst Flüssigkeit oder Thermometer im Behälter

## Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Jedes System besitzt eine innere Energie  $U$  (extensive Zustandsgröße). Diese kann sich nur durch den Transport von Energie in Form von mechanischer Arbeit  $W$  und Wärme  $Q$  über die Grenze des Systems ändern.

Es gilt:

$$dU = dQ - dW$$

$dQ$ : Wärmemenge

$dW$ : nach außen geleistete Arbeit

Der Erste Hauptsatz ist der Energieerhaltungssatz

## Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Es gibt eine extensive Zustandsgröße, die Entropie  $S$ , welche in einem abgeschlossenen System niemals abnimmt.

$$dS \geq 0$$

und

$$dS = dQ/dT \quad (\text{für reversible Prozesse})$$

### Entropie ist

extensive Zustandsgröße, korrespondierend mit intensiver Zustandsgröße  $T$

Maß für die **Energie, die für Arbeit nicht verfügbar** ist.

Maß für die **Unordnung** eines Systems

Maß für die **Multiplizität** eines Systems

## Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

Kein System lässt sich auf den absoluten Nullpunkt abkühlen (Nernst'sches Theorem, 1906)

Es gilt:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, p, V, \dots) = S(T = 0) = S_0$$

Der dritte Hauptsatz besagt, dass jedes thermodynamische System auch am absoluten Nullpunkt mindestens eine Realisierungsmöglichkeit hat.

# Thermodynamik: Zusammenfassung Grundlagen

- **Wesentliche Aufgabe der klassischen Thermodynamik ist die Beschreibung von Gleichgewichtszuständen.**
- **Ein thermodynamisches System kann vollständig durch Zustandsgrößen und die Zustandfunktion beschrieben werden.**
- **Prozessabläufe werden durch die Hauptsätze der Thermodynamik bestimmt.**

## Innere Energie und Temperatur

**Die Temperatur T ist ein Mass für die Aufteilung der inneren Energie U eines Systems auf seine N Einzelbestandteile (Atome, Moleküle etc.). Wichtig ist dabei die Anzahl der Freiheitsgrade, f.**

**Es gilt:**

$$U = \frac{1}{2} \cdot f \cdot N \cdot k_B \cdot T$$

f ... Anzahl der Freiheitsgrade

N ... Teilchenzahl

$k_B$  ... Boltzmann-Konstante,  $1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K

T ... absolute Temperatur, [K]

**U wird gleichmäßig auf alle N Bestandteile verteilt (Gleichverteilungssatz der statist. Mechanik). Zumeist werden nicht alle Freiheitsgrade realisiert.**

## Die Innere Energie

Allgemein gilt der 1. HS der Thermodynamik:

$$dU = dQ - dW$$

**dQ:** Wärmemenge

**dW:** nach außen geleistete Arbeit

Konstanter Druck:

$$dU = dQ - pdV$$

**dV < 0:** Kompression, dem System wird Arbeit zugeführt

**dV > 0:** Expansion, dem System wird Arbeit entzogen

## Die Enthalpie

Im Falle von Festkörpern ist der **Druck meist konstant**  
→ **Definition einer Größe, welche  $p \cdot dV$  beinhaltet:**

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + pdV + Vdp = \left| dp = 0 \right| = dU + pdV$$
$$dU = dQ - pdV$$

$$dH = dQ$$

**Die Enthalpie wird nur durch die zugeführte Wärmemenge und nicht durch die mechanische Arbeit beeinflusst.**

**Festkörper:  $dV \cong 0 \Rightarrow dH \cong dU$**

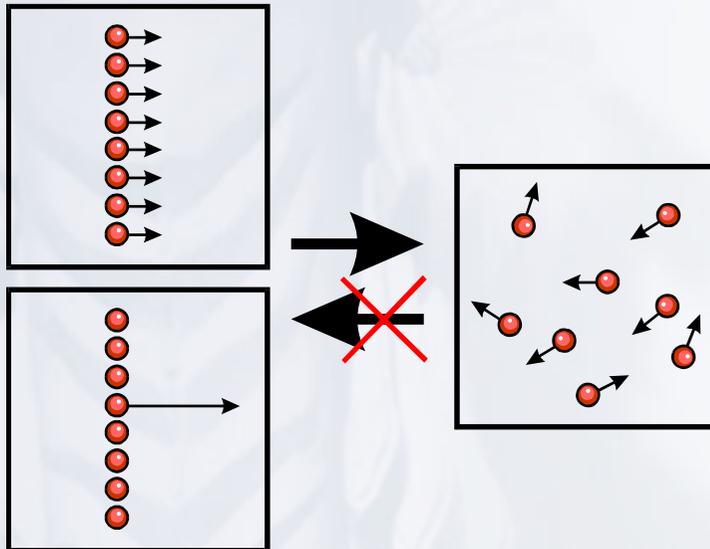
## Thermodynamische Potentiale

- **Generell strebt ein thermodynamisches System eine Verringerung seiner inneren Energie  $U$  an. Dies kann jedoch nicht beliebig realisiert werden, da dies dem 2. HS der Thermodynamik widerspricht.**
- **Thermodynamische Potentiale sind Funktionen, deren Minimierung den Gleichgewichtszustand eines Systems liefert.**
- **Gesucht ist ein Zusatzterm, welcher Minima bei endlichen Temperaturen  $T$  liefert.**

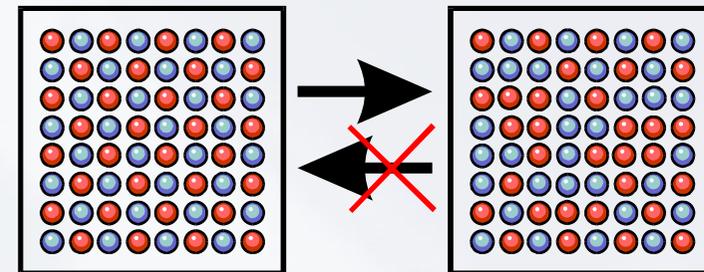
→ **ENTROPIE**

# Entropie I

**Der 1. HS liefert keine eindeutige Aussage über die Realisierung eines Zustandes, da die Energieerhaltung auf vielerlei Weise realisiert werden kann.**



**Ideales Gas: Alle Zustände mit gleicher Energie; Linke Zustände unwahrscheinlich**

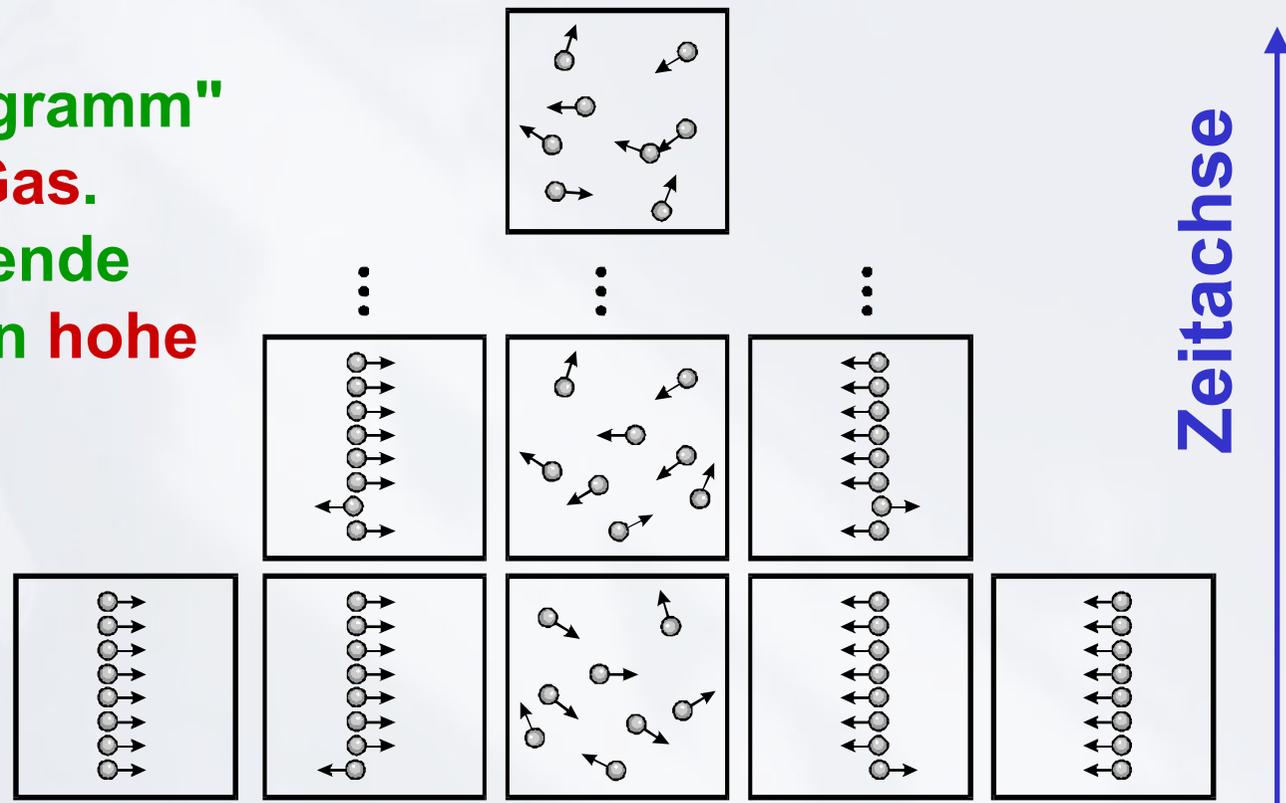


**Perfekter Kristall (links); bei zwei Atomsorten relativ unwahrscheinlich**

## Entropie II

Als Maß für das tatsächliche Auftreten eines Makrozustandes dient die Entropie.

"Zustandshistogramm"  
für ein **Ideales Gas**.  
In der Mitte liegende  
Zustände weisen **hohe**  
**Entropie** auf.



## Entropie III

**Der realisierte Zustand ist jener mit der größten Entropie.**

- Je "ungeordneter" ein Zustand, desto **größer** seine **Entropie**.
- Im **thermodynamischen Gleichgewicht** besitzt **System** **möglichst große Entropie**.
- Entropie eines abgeschlossenen Systems wird **nicht von alleine kleiner**.
- Ein Prozess bei dem die Entropie zunimmt läuft von **alleine** ab; der **Rückwärtsprozess** dagegen **nicht**.
- Der 2. Hauptsatz definiert eine **Zeitachse** in Richtung **höherer Entropie**

## Freie Energie und freie Enthalpie

Freie Energie: **F**

Freie Enthalpie: **G**

$$F = U - TS$$

$$G = H - TS$$

Ein thermodynamisches Potential ist eine skalare Funktion die gebraucht wird um den thermodynamischen Zustand eines Systems zu beschreiben.

**F und G sind thermodynamische Potentiale. Ihre Minima repräsentieren Gleichgewichtszustände. Sie sind so konstruiert, dass wachsende Entropie bzw. Temperatur zur Minimierung beitragen. Spontane Reaktionen laufen ab, wenn gilt:**

$$dF \leq 0$$

$$dG \leq 0$$

## Das chemisches Potential $\mu$

Das chemische Potential der i-ten Teilchensorte,  $\mu_i$ , ist definiert als:

$$\mu_i \Big|_{V=\text{const}} = \frac{\partial F}{\partial n_i}$$
$$\mu_i \Big|_{p=\text{const}} = \frac{\partial G}{\partial n_i}$$

Chem. Potential ist

Möglichkeit eines Stoffes mit anderen zu reagieren (**chem. Reaktion**)

In andere Zustandsformen überzugehen (**Phasenübergang**)

sich im Raum zu verteilen (**Diffusion**)

Bei **Änderung der Teilchenzahl** ändern sich **F** oder **G** auch bei konstantem **T**, **V** bzw. **p**, da andere **Mikrozustände** realisiert werden können. Damit ändert sich die **Entropie**.

**2 Phasen I und II sind im GG, wenn gilt:**

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \text{ bzw. } \frac{\partial G_I}{\partial n_i^I} = \frac{\partial G_{II}}{\partial n_i^{II}}$$

## Interpretation von $\mu$

### Totales Differential von G:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2} \cdot dp + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2} \cdot dT + \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} \cdot dn_1 + \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1} \cdot dn_2$$

### Konstante Zusammensetzung, infinitesimale Änderung von T, p:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2} \cdot dp + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2} \cdot dT = V \cdot dp - S \cdot dT \quad , \text{ da gilt:}$$

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2} \cdot dp, \quad -S = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2}$$

Die beiden anderen Differentialkoeffizienten sind die jeweiligen **chemischen Potentiale**:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} = \mu_1, \quad \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1} = \mu_2$$

## Beliebige Komponentenzahl

Für eine beliebige Anzahl von Komponenten wird die **Änderung der freien Enthalpie:**

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT + \mu_1 \cdot n_1 + \mu_2 \cdot n_2 + \dots = V \cdot dp - S \cdot dT + \sum \mu_j \cdot dn_j$$

Für konstanten Druck und konstante Temperatur vereinfacht sich daher die **Änderung der freien Enthalpie** zu:

$$dG = \sum \mu_j \cdot dn_j$$

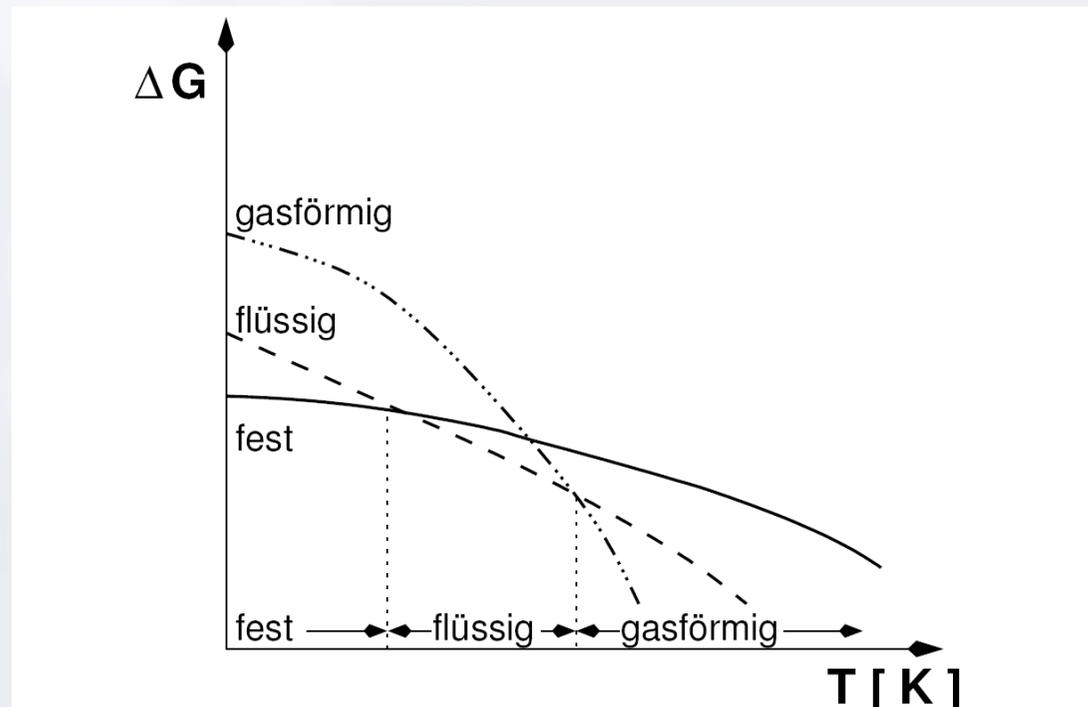
## Zusammenfassung Thermodynam. Potentiale

- **Thermodynamische Potentiale dienen zur Ermittlung von Gleichgewichtszuständen durch Minimierung.**
- **Thermodynamische Potentiale sind so konstruiert, dass bei konstanter Temperatur die Innere Energie (Enthalpie) minimiert und die Entropie maximiert wird.**
- **Prozesse laufen so lange von alleine ab, als die Änderung eines thermodynamischen Potentials negativ ist.**

## Aggregatzustände und Phasen

**Materie kann in 3 Aggregatzuständen (Phasen) vorliegen: fest, flüssig und gasförmig.**

**Generell existiert immer jene Phase im thermodynamischen Gleichgewicht, deren freie Enthalpie die geringste ist.**



## Existenzbereiche

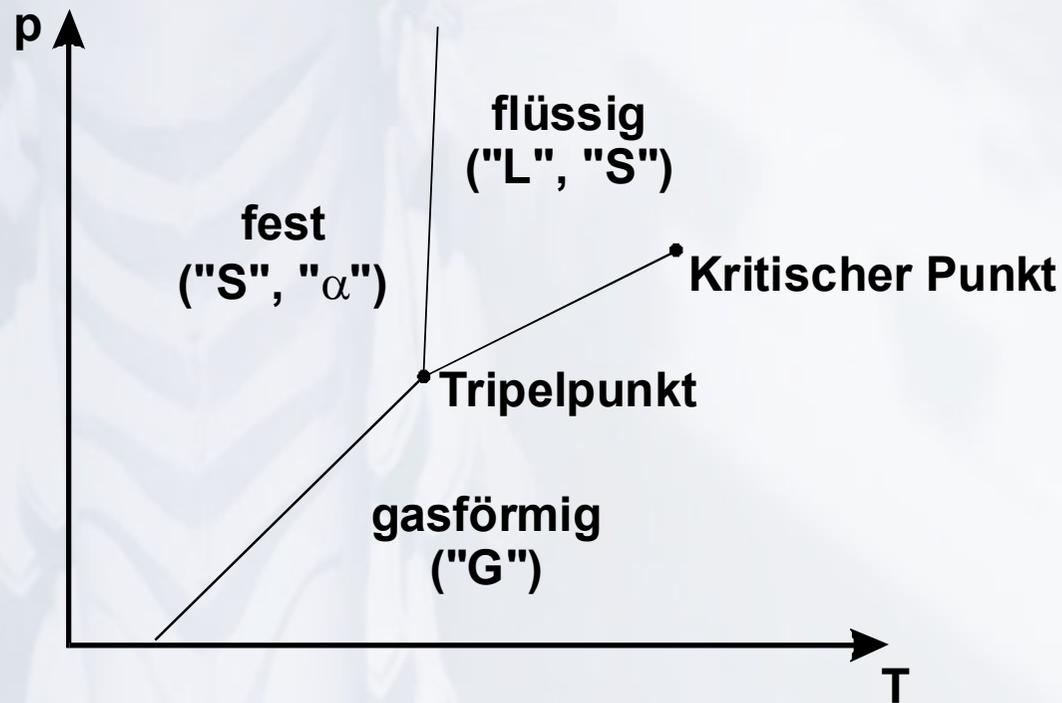
Festlegung der Existenzbereiche der 3 Phasen durch „charakteristische Temperaturen“:

- fest  $\leftrightarrow$  flüssig: Schmelztemperatur
- flüssig  $\leftrightarrow$  gasförmig: Siedetemperatur
- fest  $\leftrightarrow$  gasförmig: Sublimationstemperatur

Diese Temperaturen sind druckabhängig. Die Existenz einer Phase wird im Druck-Temperatur-Phasendiagramm nicht durch einen Punkt, sondern durch einen Bereich beschrieben.

## p-T - Phasendiagramm

Schematische Darstellung des p-T Phasendiagramms einer Reinsubstanz (nicht notwendigerweise ein Element, Basiseinheit kann auch Molekül, z. B.  $\text{H}_2\text{O}$  sein).



**Kritischer Punkt:**  
keine Unterscheidung  
zwischen gasförmig und  
flüssig möglich.

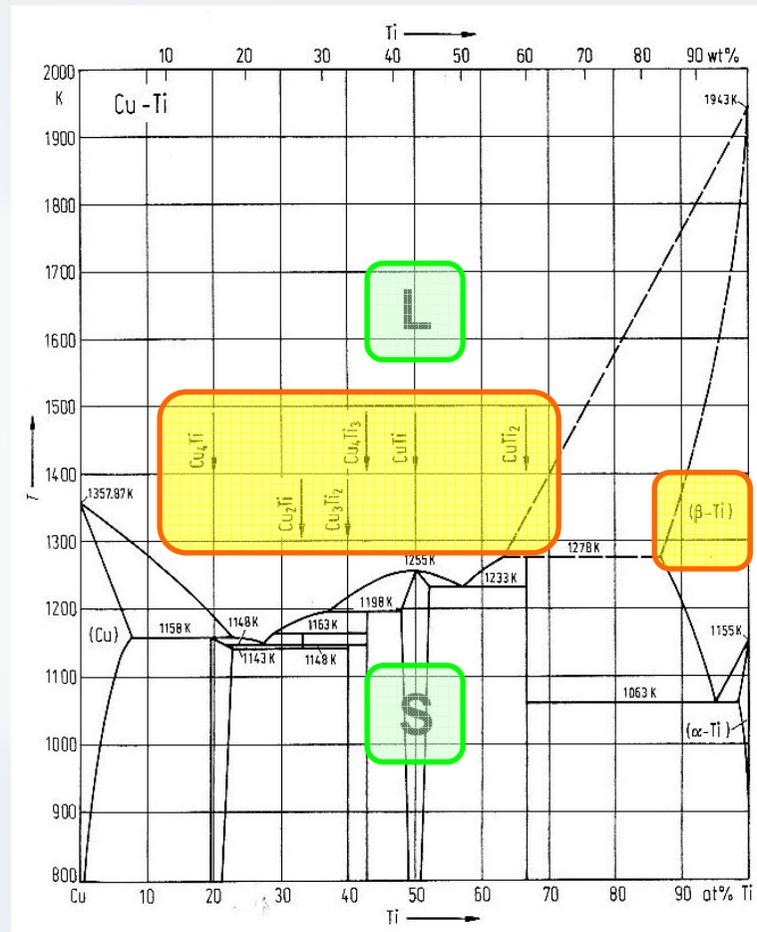
**Tripelpunkt:**  
alle drei Aggregat-  
zustände existieren  
gleichzeitig

# Phasendiagramme von Mehrstoffsystemen

Bei Mehrstoffsystemen sind die Konzentrationen (Molenbrüche)  $x_i$  der Einzelkomponenten weitere Zustandsvariable.

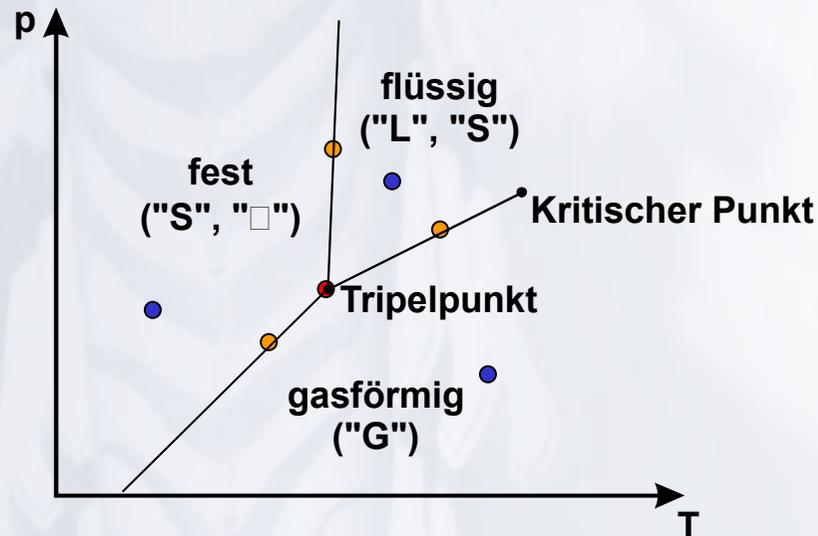
Die Termini "Phase" und "Aggregatzustand" sind nicht mehr ident.

Durch  $p$ ,  $T$  und  $x_i$  ist der Zustand einer einzelnen Phase eindeutig bestimmt.



# Gibbs'sche Phasenregel I

Ein System bestehe aus  $k$  Komponenten, welche sich auf bei einer konstanten Zusammensetzung auf  $p$  Phasen aufteilen:



Beispiel:

System: Cu-Ti

$k = 2$

●  $p = 1$  ●  $p = 2$  ●  $p = 3$

Für die Molenbrüche  $x_i$  gilt:

$$\sum_{i=1}^k X_i = 1$$

Zusammensetzungen aller  $p$  Phasen können mit  $k-1$  Molenbrüchen angegeben werden.

## Gibbs'sche Phasenregel II

1.) Anzahl der **intensiven Variablen** (nicht von Systemgröße abhängig):

- \* Druck  $p$
- \* Temperatur  $T$

2.) Zusammensetzung vollständig bestimmt wenn Molenbruch der  $(k-1)$  Komponenten bekannt ist;  
für  $p$  Phasen gibt es  $p(k-1)$  Zusammensetzungsvariablen.

$$\sum_{i=1}^k x_i = 1$$

**Gesamtzahl intensiver Variablen  $p(k-1)+2$  (= frei variierbar).**

## Gibbs'sche Phasenregel III

3.) Im chemischen Gleichgewicht hat chemisches Potential eines Stoffes in jeder Phase denselben Wert!

$$\mu_A(I) = \mu_A(II) = \dots = \mu_A(p) \quad \text{für } p \text{ Phasen}$$

$$\mu_B(I) = \mu_B(II) = \dots = \mu_B(p)$$

⋮

$$\mu_J(I) = \mu_J(II) = \dots = \mu_J(p)$$

Jede Komponente **J** muss **(p-1)** Gleichungen erfüllen.

Für **k** Komponenten: **k(p-1)** Gleichungen.

**Jede Gleichung reduziert** unabhängige intensive Variable in **p(k-1)+2** um **1**.

## Gibbs'sche Phasenregel IV

Mit den  $p \cdot (k-1)$  Konzentrationstermen aus den Molenbrüchen und den  $k \cdot (p-1)$  Konzentrationstermen aus den Gleichgewichtsbedingungen ergibt sich die Anzahl der Freiheitsgrade  $f$ , um  $p$  Phasen bei  $k$  Komponenten zu realisieren zu:

$$f = [p \cdot (k - 1) + 2 - k \cdot (p - 1)] = k - p + 2$$

### Gibbs'sche Phasenregel

Gibt an, wieviele unabhängige Variable geändert werden dürfen, sodass System noch im Gleichw. bleibt für gegebene Zahl von Phasen  $p$  und Komponenten  $k$

## Gibbs'sche Phasenregel V

Bei Systemen mit mehr als einer Komponente ist die Anzahl der **unabhängigen Komponenten** oft schwer zu ermitteln.  $k$  kann **verringert** werden durch:

- **r**: Anzahl der linear unabhängigen chemischen Reaktionen zwischen Komponenten:  
 $A+2B \rightarrow AB_2$  oder  $2A+B \rightarrow A_2B$ , nicht  $2A+4B \rightarrow 2AB_2$
- **b**: Weitere einschränkende Bedingungen wie Massenerhaltung oder Elektronenneutralität.

Allgemeinste Form der Gibbs'sche Phasenregel

$$f = (k - r - b) - p + 2$$

# Gibbs'sche Phasenregel: Beispiele I

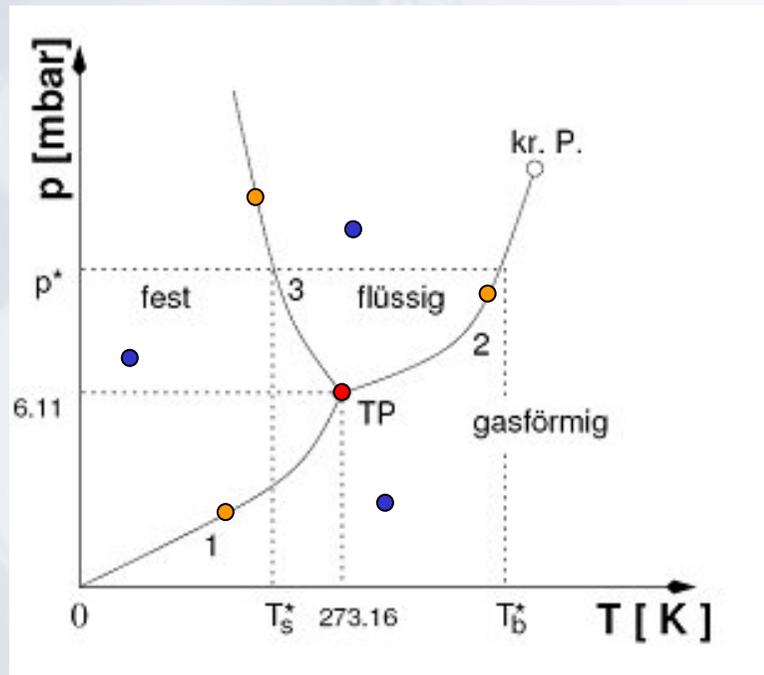
$$f = k - p + 2$$

f ... Thermodynamische Freiheitsgrade

k ... Anzahl der Komponenten

p ... Anzahl der Phasen

## Einkomponentensystem Wasser: $k = 1$



●  $p = 1 \Rightarrow f = 1 - 1 + 2 = 2$

**Divariant, Zustandsfeld:**  
p, T frei wählbar

●  $p = 2 \Rightarrow f = 1 - 2 + 2 = 1$

**Monovariant, Zustandslinie:**  
p oder T frei wählbar

●  $p = 3 \Rightarrow f = 1 - 3 + 2 = 0$

**Invariant, Tripelpunkt:**  
Nur ein Wertepaar p, T

# Gibbs'sche Phasenregel: Beispiele II

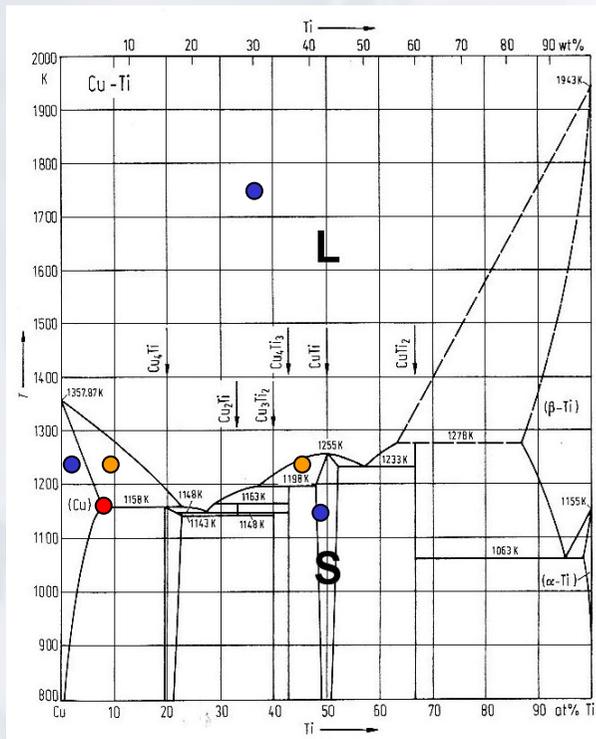
$$f = k - p + 2$$

f ... Thermodynamische Freiheitsgrade

k ... Anzahl der Komponenten

p ... Anzahl der Phasen

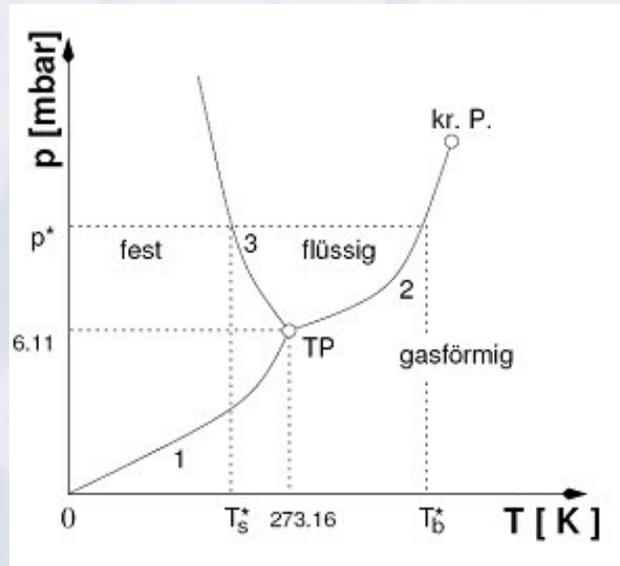
## Zweikomponentensystem Cu-Ti: k = 2



- $p = 1 \Rightarrow f = 2 - 1 + 2 = 3$   
**Trivariant, Zustandsraum:**  
 p, T, x frei wählbar
- $p = 2 \Rightarrow f = 2 - 2 + 2 = 2$   
**Divariant, Zustandsfeld:**  
 T und x oder p und x frei wählbar
- $p = 3 \Rightarrow f = 2 - 3 + 2 = 1$   
**Monovariant, Zustandslinie:**  
 $x = x(p, T)$

# Phasendiagramme Einkomponentensysteme I

## Wasser

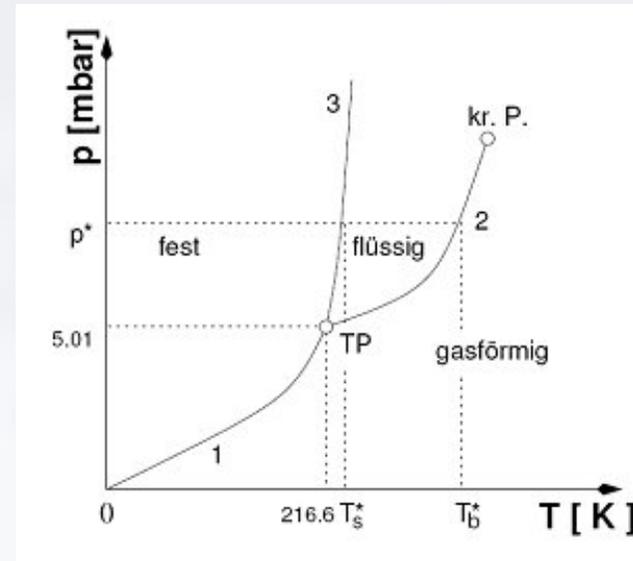


**Tripelpunkt bei**  
**0.611 bar und 273.1575 K**

**Kritischer Punkt bei**  
**221.2 bar und 647.27 K**

**Kritischer Punkt: Kein Unterschied zwischen flüssig und gasförmig.**

## CO<sub>2</sub>



**Tripelpunkt bei**  
**5.18 bar und 216.5 K**

**Kritischer Punkt bei**  
**73.8 bar und 304.15 K**

## Phasendiagramme Einkomponentensysteme II

Für Einkomponentensysteme gelten folgende generelle Aussagen:

- **Homogenes Gleichgewicht:** das System liegt nur in einer Phase vor
- **Heterogenes Gleichgewicht:** mehrere Phasen stehen im Gleichgewicht miteinander ("koexistieren")
- **Die Koexistenzlinie zwischen fester und flüssiger Phase setzt sich ins Unendliche fort, da diese Phasen qualitativ verschieden sind.**
  - feste Phase: Fernordnung**
  - flüssige Phase: nur Nahordnung (analog zum Gas);**  
aufgrund dieser Tatsache: Existenz des **kritischen Punktes.**

## Zusammenfassung Phasenregel

- Die **Gibbs'sche Phasenregel** legt die **Maximalzahl frei wählbarer Zustandsvariable** zur Realisierung eines bestimmten thermodynamischen Zustandes fest.
- In Systemen mit **einer Komponente** können **divariante, monovariante und invariante Zustände** Realisiert werden.
- In Systemen mit **mehreren Komponenten** kommt es durch **einschränkende Bedingungen** (z. B. chemische Reaktionen) möglicherweise zu einer **Reduktion der unabhängigen Komponenten**.