Lernzettel

Mehrkomponenten- und Mehrphasen-Gleichgewichte: Gibbs-Phasenregel und Phasenkarten

Universität:	Technische Universität Berlin
Kurs/Modul:	Thermodynamik II
Erstellungsdatum:	September 6, 2025

Zielorientierte Lerninhalte, kostenlos!
Entdecke zugeschnittene Materialien für deine Kurse:

https://study.AllWeCanLearn.com

Thermodynamik II

Lernzettel: Mehrkomponenten- und Mehrphasen-Gleichgewichte: Gibbs-Phasenregel und Phasenkarten

(1) Grundbegriffe und Setup.

- *Komponenten* (C): die minimalen Spezies, deren Stoffmengen unabhängig variiert werden können, ohne das Primälsystem in anderen Komponenten zu verändern.
- *Phasen* (P): makroskopisch stabile, im Gleichgewicht vorkommende Zustände eines Systems (z. B. flüssig, gasförmig, feste Phasen).
- *Reaktionen* (R): unabhängige chemische Reaktionen, die den Stoffwechsel eines Systems verändern können.

Gibbs-Phasenregel (allgemein)
Für ein abgeschlossenes System im Gleichgewicht bei gegebenem Druck P und Temperatur T mit C Komponenten, P Phasen und R unabhängigen Reaktionen gilt die Dimensionenregel

$$F = C - P + 2 - R.$$

Auswirkungen der Formel.

- Ohne Reaktionen ($R = 0$): $F = C - P + 2$.
- Die maximale Anzahl koexistierender Phasen ist bei gegebenen C und R durch $P \leq C-R+2$ begrenzt.

Beispiele zur Intuition.

- Einfaches Wirtsystem: zwei Komponenten, keine Reaktionen ($C = 2, R = 0$). Bei zwei Phasen ($P = 2$) gilt $F = 2 - 2 + 2 = 2$. Es gibt zwei frei wählbare intensive Größen (typischerweise T und P).
- Drei Phasen ($P = 3$) in einem Binärsystem ($C = 2$) ohne Reaktionen ($R = 0$) hätten $F = 2-3+2 = 1$; eine einzige unabhängige Größe könnte variiert werden (z. B. T oder P).

(2) Gleichgewichtsbedingungen zwischen Phasen. Für jede Komponente i in allen koexistierenden Phasen $\alpha, \beta, \ldots$ gilt der Gleichgewichtsbedingung

$$\mu_i^{(\alpha)}(T, P, \{x_j^{(\alpha)}\}) \;=\; \mu_i^{(\beta)}(T, P, \{x_j^{(\beta)}\}),$$

für alle Paare koexistierender Phasen.

Zusätzliche Massenbilanzen. Für jede Komponente i gilt die Mischungszusammenrechnung

$$x_i \;=\; \sum_{\alpha} f_\alpha \, x_i^{(\alpha)}, \qquad i = 1, \ldots, C,$$

mit $\sum_\alpha f_\alpha = 1$ und f_α dem Phasenanteil ($0 \leq f_\alpha \leq 1$) von Phase α.

(3) Phasenkarten (Phasendiagramme). Phasenkarten veranschaulichen Gleichgewichte in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Zusammensetzung.

- *Binäre Systeme* ($C = 2$). Typische Diagrammtypen:
  - T–x Diagramm bei festem Druck: zeigt Phasenbereiche (einphasig) und Zweiphasenbereiche (Tie-Line).
  - P–x Diagramm bei festem T: ähnliche Struktur mit Tie-Linien.
- *Zwei Phasen* (P koexistierende Phasen) werden durch eine Tie-Linie verbunden, deren Endpunkte die Phasencompositionen $x^{(\alpha)}$ und $x^{(\beta)}$ angeben.
- *Leverregel*: Der Anteil der Phase α an der Gesamtphase in dem Zweiphasenbereich ergibt sich aus

$$f_\alpha = \frac{x_i^{(\beta)} - x_i}{x_i^{(\beta)} - x_i^{(\alpha)}}, \quad \text{für jedes } i,$$

  und ist unabhängig von i (in einem konsistenten Diagramm).

Beispiel für eine binäre Phasenkarten-Analyse. Gegeben eine binäre Lösung A–B bei gegebenem Druck und Temperatur mit zwei koexistierenden flüssigen Phasen L_1 und L_2.

- Die Phasen haben Massenanteile f_{L_1} und $f_{L_2} = 1 - f_{L_1}$.
- Die Zusammensetzungen in den Phasen seien $x_A^{L_1}$ und $x_A^{L_2}$.
- Die Gesamtzusammensetzung sei x_A^0, dann gilt

$$x_A^0 = f_{L_1}\, x_A^{L_1} + f_{L_2}\, x_A^{L_2}.$$

- Unter Verwendung des Lever-Formel lässt sich f_{L_1} berechnen:

$$f_{L_1} = \frac{x_A^{L_2} - x_A^0}{x_A^{L_2} - x_A^{L_1}}.$$

(4) Rechenweg zur Gleichgewichtsbestimmung (Kurzablauf).

- Schritt 1: Bestimme C, P und R (falls Reaktionen vorhanden).
- Schritt 2: Schreibe die Gleichgewichtsbedingungen $\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)}$ für alle koexistierenden Phasen.
- Schritt 3: Setze Massenbilanzen und Gesamtzusammensetzungen auf.
- Schritt 4: Nutze idealitäre oder echte Gas-/Lösungsentenmodelle (z. B. idealer Lösung/RAA) zur Ausdrückung von $\mu_i^{(\alpha)}$ in Abhängigkeit von $x_i^{(\alpha)}$.
- Schritt 5: Löse das Gleichungssystem numerisch oder analytisch, um Phaseninhalte, -zusammensetzungen und Phasenanteile zu erhalten.

(5) Kurze Formeln zu Phasengleichgewichten (Beispiele).

$$\mu_i^{(\alpha)}(T, P, \{x_j^{(\alpha)}\}) = \mu_i^{(\beta)}(T, P, \{x_j^{(\beta)}\}) \quad (i = 1, \ldots, C)$$

$$x_i \;=\; \sum_{\alpha} f_\alpha \, x_i^{(\alpha)}, \quad \sum_{\alpha} f_\alpha = 1$$

$$\mu_i^{(\alpha)} \;=\; \mu_i^{0(\alpha)} + RT \ln x_i^{(\alpha)} \quad \text{für ideale Lösungen (Beispiel)}$$

Hinweise und Praxis.

- Die Gibbs-Phasenregel gilt im Wesentlichen für Kristallisations- und Mischungsprozesse in kondensierten Phasen; bei gasförmigen Phasen kann eine Abweichung auftreten, wenn P groß wird.
- In Mehrkomponenten- und Mehrphasen-Systemen kann die Anzahl der unabhängigen Größen sehr hoch werden; numerische Verfahren (Gleichgewichtsnachweise) sind oft nötig.