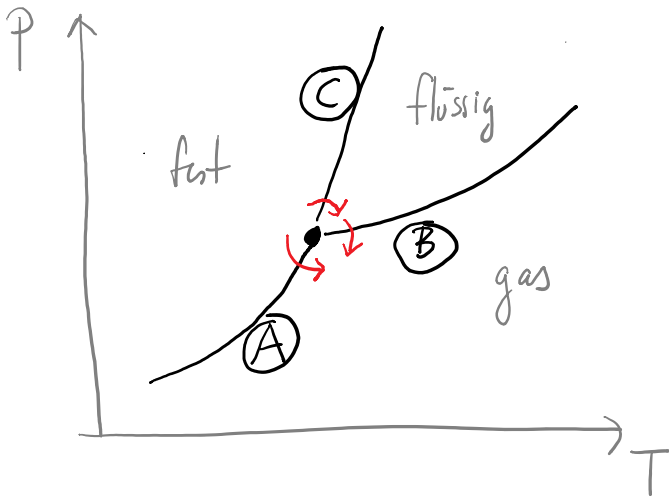


Tripelpunkt



$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V^m}$$

- (A) $\Delta V^m \approx V_g^m$
- (B) $\Delta V^m \approx V_g^m$
- (C) $\Delta V^m \ll V_g^m$

Hess'scher Satz:

$$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{schmelz}} + \Delta H_{\text{verdampf}}$$

(A)
(C)
(B)

> $\Delta H_{\text{verdampfen}}$

da $\frac{dp}{dT} = \text{Steigung} \sim \Delta H$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{für (A)}} > \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{für (B)}}$$

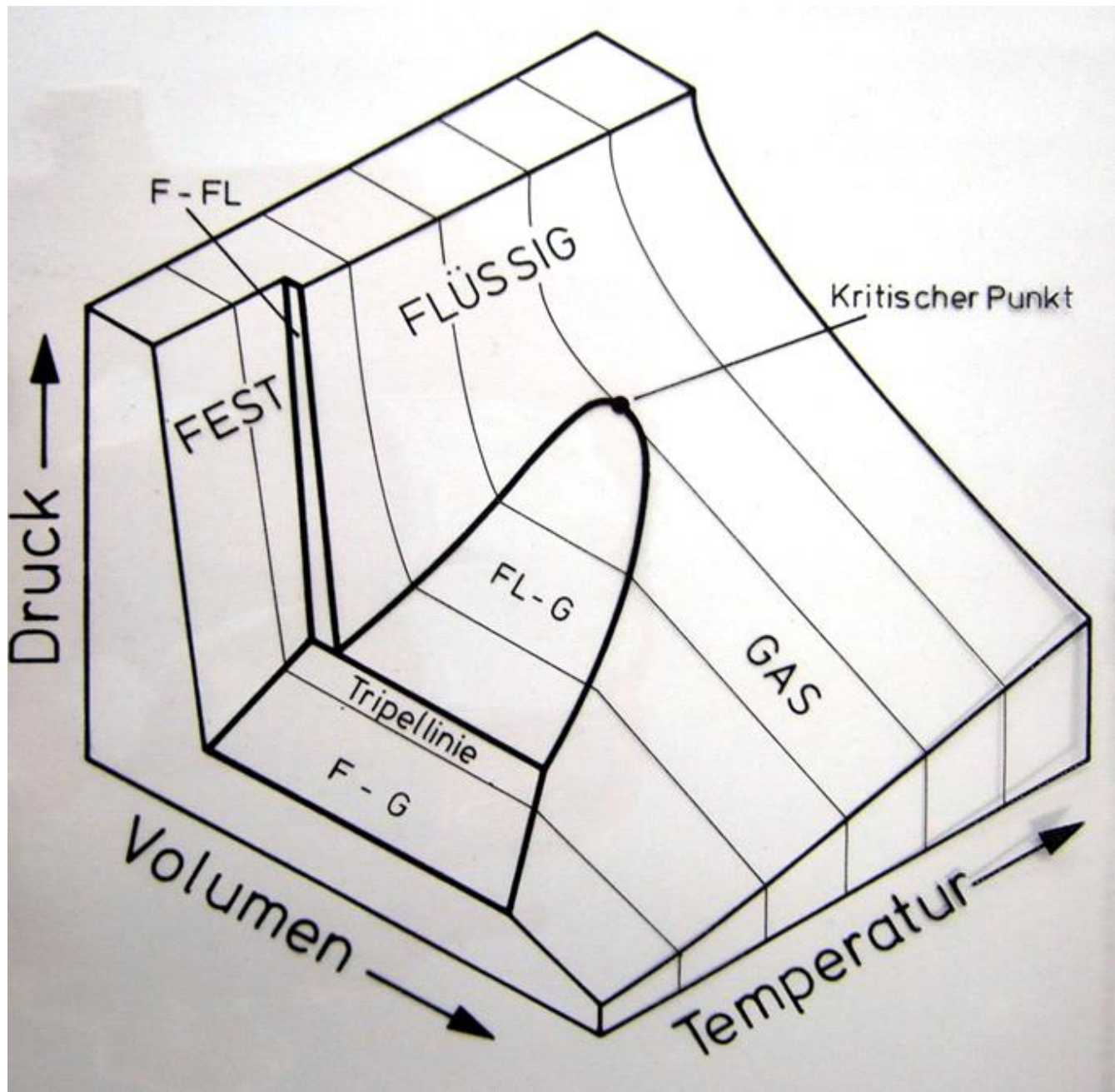
$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{für C}} = \frac{\Delta_{\text{schmelz}} H}{T \Delta V_{\text{schmelz}}^m} \gg \frac{\Delta_{\text{sub}} H}{T \Delta_{\text{sub}} V^m}$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{für C schmelz.}} \gg \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{für A subl.}} > \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{für B verd.}}$$

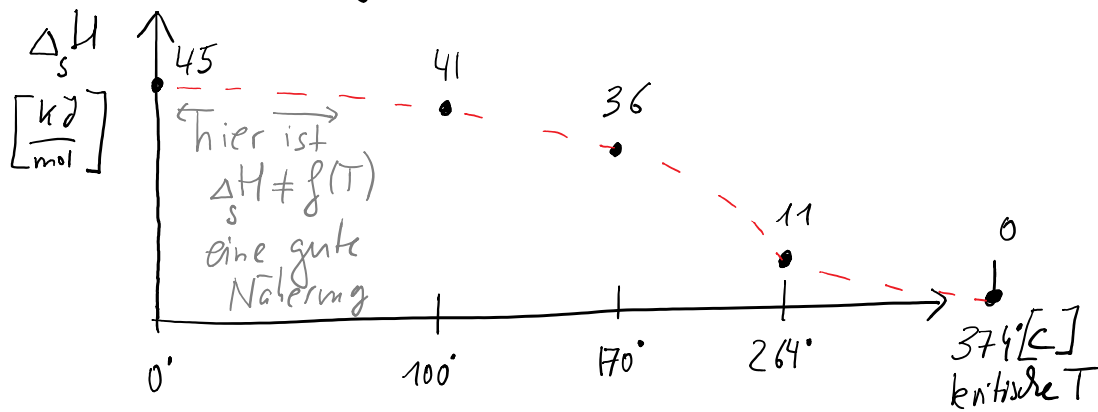
am Tripelpunkt gilt somit:

Steigung (Schmelzkurve) \gg Steigung (Subl.kurve) $>$ Steigung (Dampfcurve)

3D Diagramm



T-Abhängigkeit von $\Delta_{\text{Siede}}H$ von H_2O



Ein Teil der Verdampfungswärme wird in Ausdehnungsarbeit umgesetzt

$\Delta W = p \cdot \Delta V$

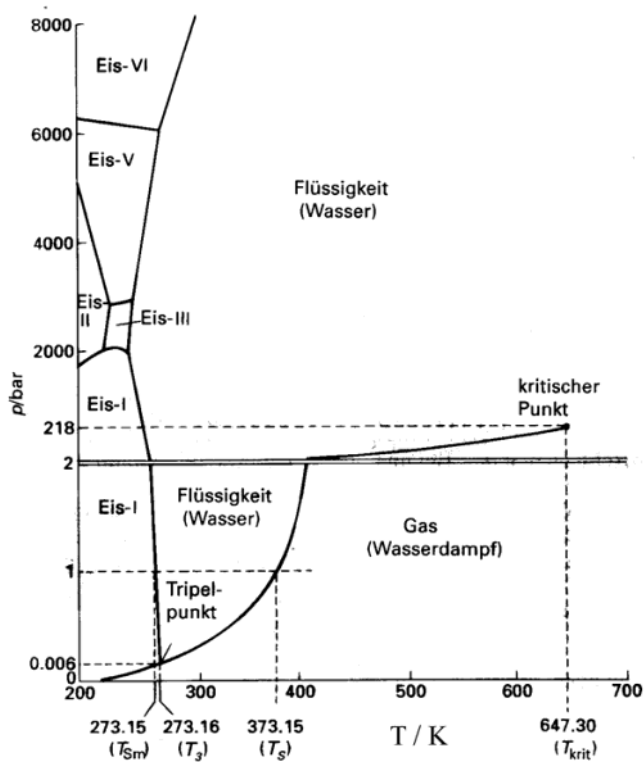
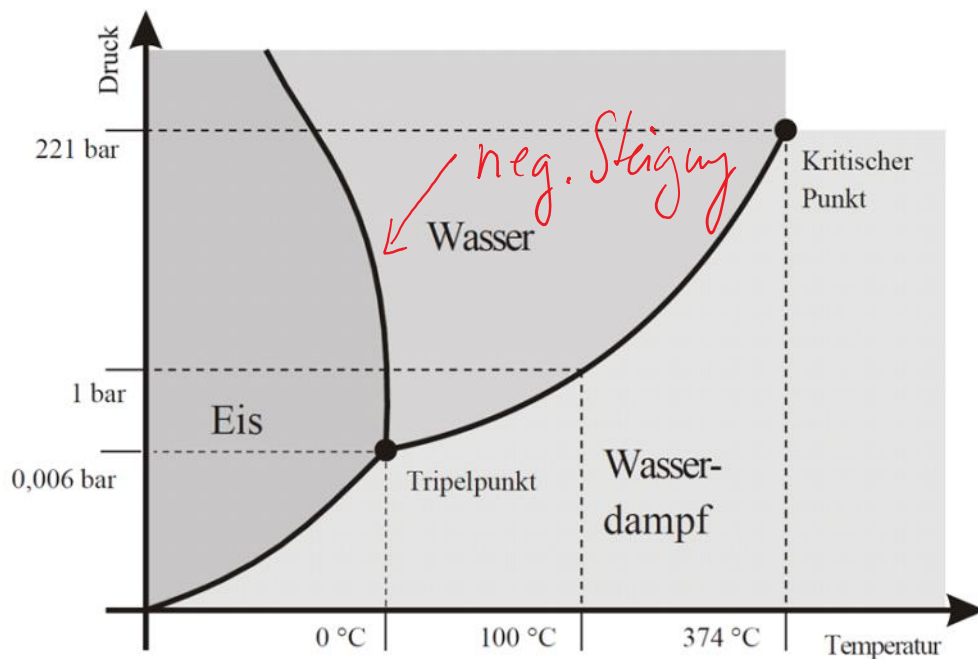
(bei 100°C) 1g flüssiges $H_2O \approx 1 \text{ cm}^3$
 (bei 1atm) 1g gasförmiges $H_2O \approx 1700 \text{ cm}^3$

$\hookrightarrow \Delta W \approx \underline{\underline{3 \text{ kJ/mol}}}$

Der größte Anteil wird für die Überwindung der intermol. Kräfte verbraucht

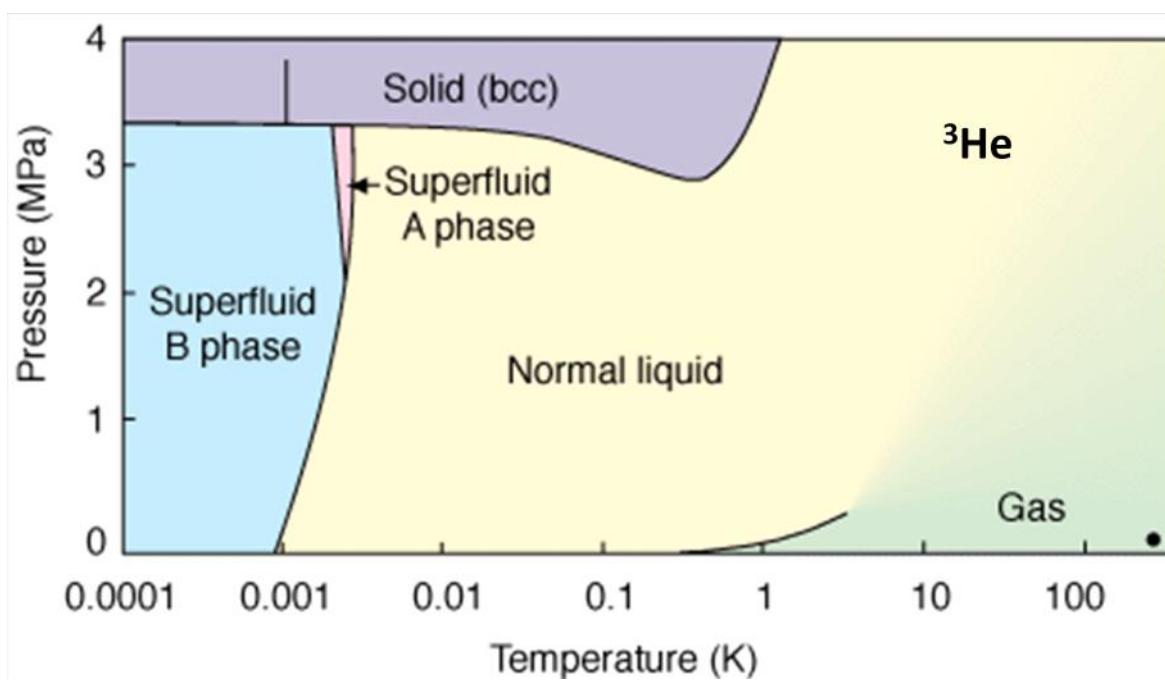
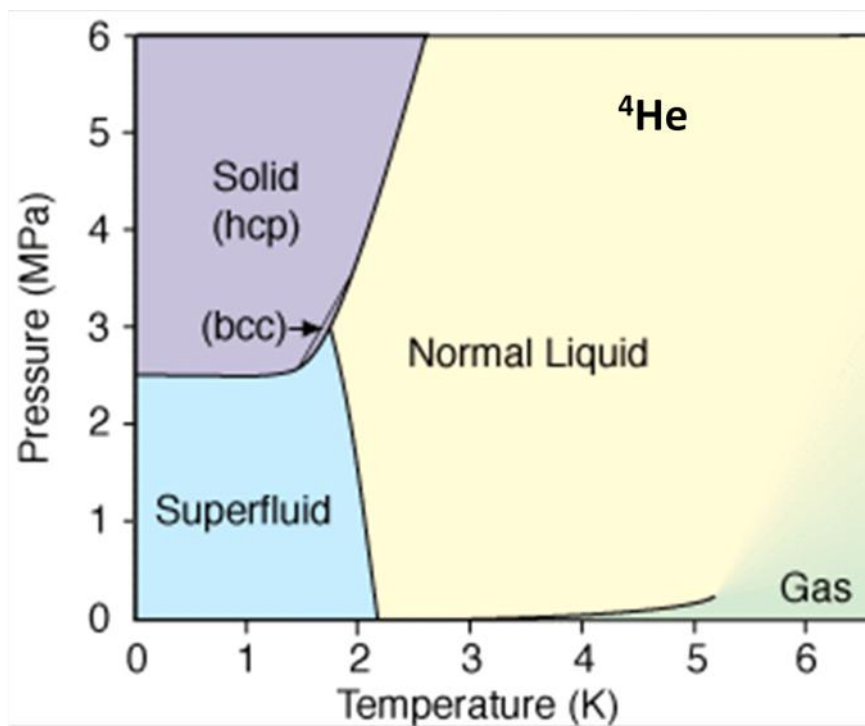
$\underline{\underline{37.7 \text{ kJ/mol}}}$

Stoff mit Anomalie (z.B. Wasser)



*mehrere Festphasen
bei hohen Drücken*

Phasendiagramm He



Gibbs

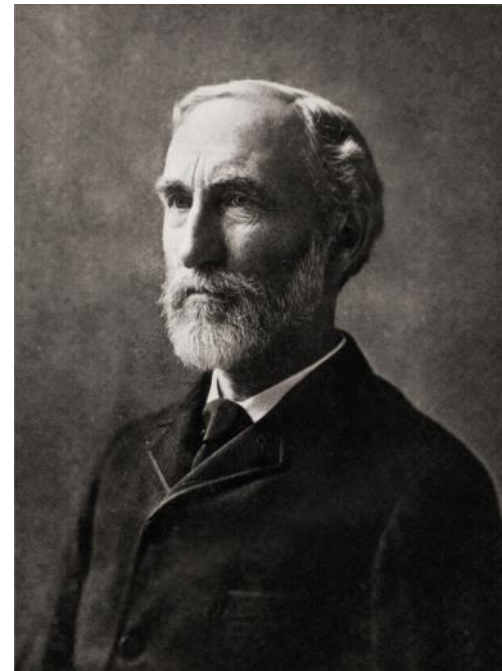
7te Generation einer Akademikerfamilie
(vom 17. Jahrhundert an)
Erster bedeutender Theoretiker Amerikas
Promovierte als Ingenieur (1. in USA)
Über die Bemessung von Zahnradantrieben

"On the Equilibrium of Heterogeneous Substances"
The Transaction of the Connecticut Philosophical Society

'It is universally recognised that his publications was an event of the first importance in the history of chemistry.... Nevertheless it was a number of years before its value was generally known; this delay was due largely to the fact that its mathematical form and rigorous deductive processes make it difficult reading for anyone - and especially so for students of experimental chemistry whom it most concerns.....'

Encyclopedia Britannica

'In den Gibb'schen Arbeiten ist bisher noch kein Fehler gefunden worden und alle von Gibbs geäußerten Gedanken sind auch noch für die heutige Wissenschaft maßgebend und richtig.'
Große Soviet Enzyklopädie



Josiah Willard Gibbs (1839-1903)
Professor an der Yale University

Zwangsbedingungen

ohne chem. Reaktionen (zuerst)

K chem. Substanzen vorliegend

P Anzahl der im Gleichgewicht vorliegenden Phasen

Variabel P, T, X_k (X_1, \dots, X_k) Molbruchteile
der Substanzen K
 $2 + K$ Variablen

$\sum_{i=1}^k X_i = 1$ } 1 Molbruchteil vorbestimmt $\rightarrow (k+1)$ freie Variablen
pro Phase

Für jede Phase müssen diese Variablen bekannt sein.

P Sätze $\left\{ \begin{array}{l} P_\alpha, T_\alpha, \underbrace{X_{i\alpha}}_{k-1} \\ P_\beta, T_\beta, \dots \end{array} \right.$

Bei P Phasen und K Stoffen:

Parameteranzahl = $P \cdot (k+1)$

Zusätzliche Bedingungen wenn TD Gleichgewicht
zw. Phase α und β herrscht:

$$T_\alpha = T_\beta$$

$P-1$ Gleichungen bei P Phasen

$$P_\alpha = P_\beta$$

$P-1$ Gleichungen

$$M_{1\alpha} = M_{1\beta}$$

$$M_{2\alpha} = M_{2\beta}$$

$$M_{k\alpha} = M_{k\beta}$$

} $(P-1) \cdot k$ Gleichungen

$(P-1)(k+2)$ zusätzliche Bedingungen

Gibbs'sche Phasenregel

$P(k+1)$ freie Parameter

$(P-1)(k+2)$ einschränkende Gleichungen

↳ Anzahl der Freiheitsgrade:

$$F = P(k+1) - (P-1)(k+2)$$

$$= \cancel{Pk} + P - \cancel{Pk} + k - 2 \cdot P + 2$$

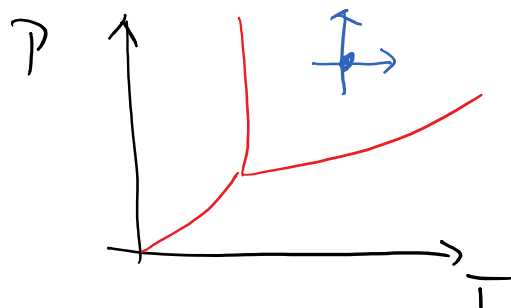
$$F = k - P + 2$$

Gibbs'sche Phasenregel

Ein-Komponenten-System $k = 1$

a) $P = 1$ (eine Phase) reine Phase

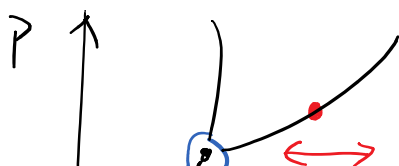
$$F = 1 - 1 + 2 = 2$$



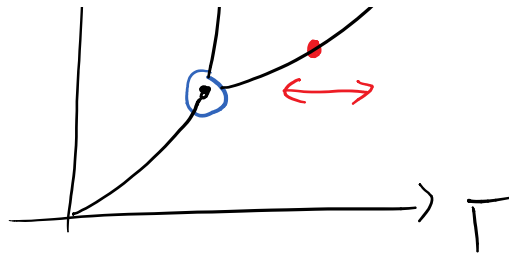
divariantes System

b) 2 Phasen (Phasenübergang $s \rightarrow f$
 $s \rightarrow g$
 $f \rightarrow g$)
 $P = 2$

$$F = 1 - 2 + 2 = 1$$



univariantes System



c) 3 Phasen im TD - Gleichgewicht

$$\bar{F} = 1 - 3 + 2 = 0$$

invariantes System

Mit Reaktionen

Gibb'sche Phasenregel mit mehreren Stoffen
zwischen denen chem. Reaktionen möglich sind

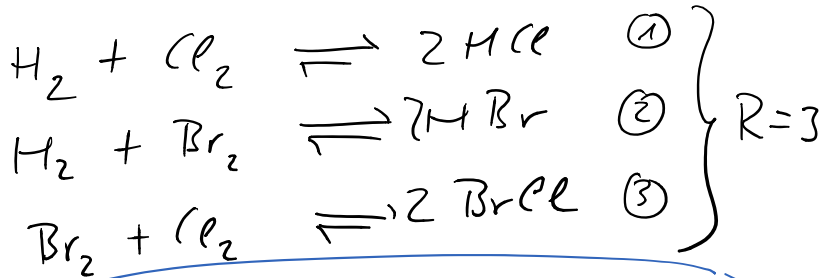
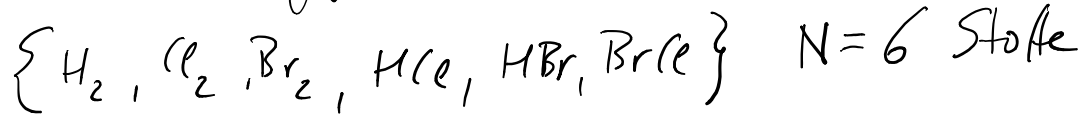
$$F = \underbrace{K'} - P + 2$$
$$N - R$$

N : Anzahl der chem. Stoffe

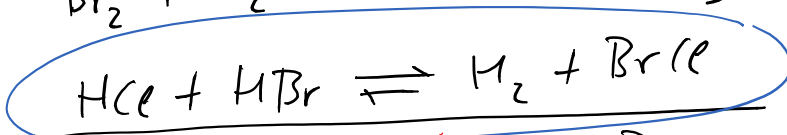
R : Anzahl der unabhängigen Reaktionen,
die zwischen den Stoffen möglich sind.

Unabhängige Reaktionsgleichungen

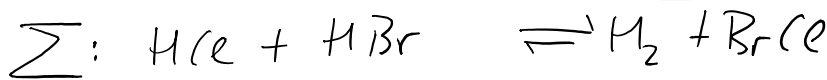
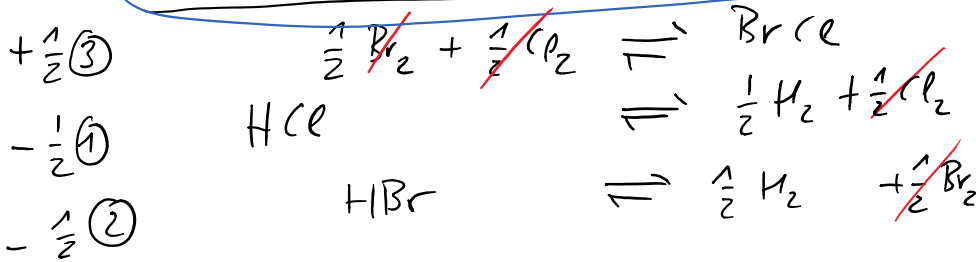
Was bedeutet unabhängige Reaktionen?



3 fundamentale Reaktionsgleichungen



alle weiteren mögl. Reaktionsgleichungen lassen sich durch ①, ②, ③ ausdrücken



Generelles Verfahren um R zu bestimmen:

$$N = 6 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{HCl}, \text{HBr}, \text{BrCl} \\ n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6 \end{array} \right\}$$

$$\text{Atome } E=3 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{H}, \text{Cl}, \text{Br} \\ n_{\text{H}}, n_{\text{Cl}}, n_{\text{Br}} \end{array} \right\}$$

$$2 \cdot n_1 + 0 \cdot n_2 + 0 \cdot n_3 + 1 \cdot n_4 + 1 \cdot n_5 + 0 \cdot n_6 = n_{\text{H}}$$

$$0 \cdot n_1 + 2 \cdot n_2 + 0 \cdot n_3 + 1 \cdot n_4 + 0 \cdot n_5 + 1 \cdot n_6 = n_{\text{Cl}}$$

$$0 \cdot n_1 + 0 \cdot n_2 + 2 \cdot n_3 + 0 \cdot n_4 + 1 \cdot n_5 + 1 \cdot n_6 = n_{\text{Br}}$$

Atome-Mengen ändern
sich bei chem. Reaktionen
nicht!

$$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \\ n_4 \\ n_5 \\ n_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_{\text{H}} \\ n_{\text{Cl}} \\ n_{\text{Br}} \end{pmatrix}$$

$\tilde{M} = E \times N$ dimensionale Matrix

$$\tilde{M} \cdot \vec{\Delta n} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \left. \vphantom{\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}} \right\} \begin{array}{l} \text{Atommengen bleiben} \\ \text{erhalten} \end{array}$$

Änderung der Stoffmengen der chem.
Substanzen bei Reaktion

Wie viele der Δn_i sind frei wählbar?

3 Gleichungen, 6 Δn_i → nicht alle bestimmbar

$\text{Rang}(\tilde{M})$ gibt die Anzahl der
linear unabh. zusätzl. Gleichungen an!

$$R = N - \text{Rang}(\tilde{M})$$

Beispiel 1

$$\left(\begin{array}{ccc|ccc} 2 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 1 & 1 \end{array} \right)$$

Gauß'sches Eliminationsverfahren zur Diagonalisierung:

- Erlaubt ist :
- Multiplikation von Zeile mit a
 - Subtraktion von 2 Zeilen
 - Vertauschen von 2 Zeilen

$$\left(\begin{array}{ccc|ccc} 1 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{array} \right) \sim \tilde{A}$$

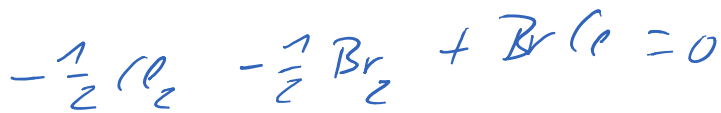
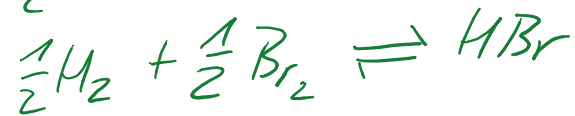
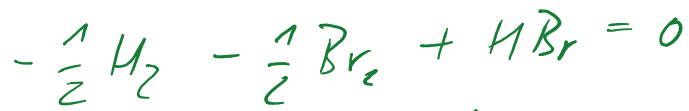
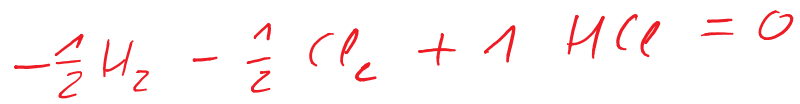
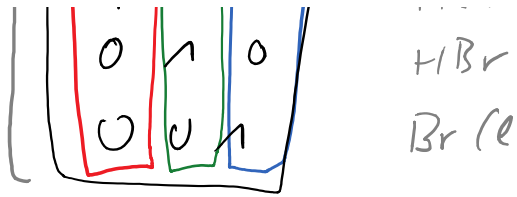
$\text{Rang } \tilde{M} = 3 \rightarrow R = N - \text{Rang } \tilde{M} = 3$

Wie sehen die 3 Fundamental-Gleichungen aus?

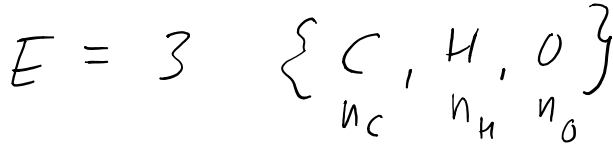
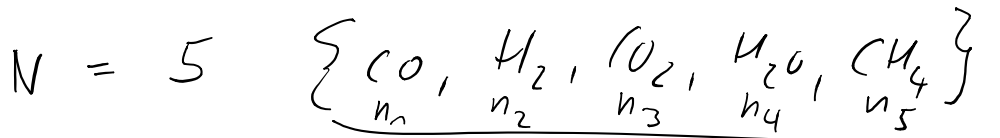
$$\begin{array}{|c} \tilde{A} \\ \hline E \end{array}$$

} Einheitsmatrix um auf $N \times R$ zu erweitern

	R			
N	-1/2	-1/2	0	1/2
	-1/2	0	-1/2	1/2
	0	-1/2	-1/2	1/2
	1	0	0	1/2
	0	1	0	1/2



Beispiel 2



Stoffe für
1. Schritt der
Fischer-Tropsch
Reaktion

$$\tilde{M} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 & 2 & 4 \\ 1 & 0 & 2 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Rang \tilde{M} ?

$1 \cdot 2$

$$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 2 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 0 & 2 & 4 \\ 1 & 0 & 2 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$1 - 3$
 $2 \cdot 1/2$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 & 2 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 2 \\ 1 & 0 & 2 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$3 - 1$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 & 2 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 2 & +2 & -2 \end{pmatrix} \sim \tilde{A}$$

$3 \cdot 1/2$

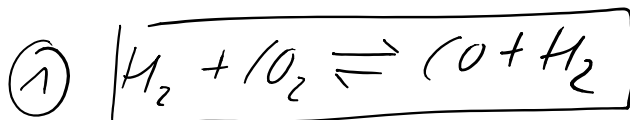
$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 & 2 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & -1 \end{pmatrix} \quad \boxed{\text{Rang} = 3}$$

$R = 5 - 3 = 2$

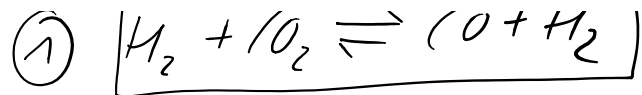
CO	+1	-2
H ₂	-1	-2
CO ₂	-1	+1
..	+1	0

2 Fundamentalgleichungen

$1 \cdot CO - 1H_2 - 1O_2 + H_2O = 0$



CO_2	1	0
H_2O	0	1
CH_4		



$-2 \text{CO} - 2\text{H}_2 + 1 \cdot \text{CO}_2 + 1 \text{CH}_4 = 0$

