



# Gibbs'sche Phasen-Regel

Julia Birner, WS 08/09; Luisa Mai, WS 16/17

## Gliederung

1	Grund-Regel der Thermodynamik - Gibbs'sche Phasen-Regel .....	2
1.1	Herleitung der Gibbs'schen Phasen-Regel.....	2
1.2	Beispiel 1: Anwendung der Gibbs'schen Phasen-Regel.....	4
1.3	Beispiel 1.2: Anwendung der Gibbs'schen Phasen-Regel.....	4
2	Darstellung der Zustände eines thermodynamischen Systems in einem Phasen-Diagramm.....	4
2.1	Beispiel 1: p-T-Phasen-Diagramm von Kohlenstoffdioxid.....	4
2.2	Beispiel 2: p-T-Phasen-Diagramm von Kohlenstoff.....	6
3	Modell-Versuche zur Veranschaulichung von Phasen-Diagrammen .....	7
3.1	Demonstration: Tripelpunkt von Kohlenstoffdioxid .....	7
3.2	Demonstration: Aggregat-Zustände von Iod.....	8

**Einstieg 1:** In den mittleren Breiten des Mars haben Raumsonden zahlreiche Oberflächen-Strukturen entdeckt die den Abfluss-Rinnen an Berghängen auf der Erd-Oberfläche gleichen. Mars-Forscher, die sich genauer mit Oberflächen-Strukturen dieser Art beschäftigt haben, sind davon überzeugt, dass die Rinnen durch den Einfluss von Kohlenstoffdioxid entstanden sind. Kohlenstoffdioxid ist ein Gas und auf der Erd-Oberfläche entstehen diese Strukturen durch Fließbewegungen von Wasser. Kann es etwa sein, dass Kohlenstoffdioxid auf dem Mars flüssig vorliegt?

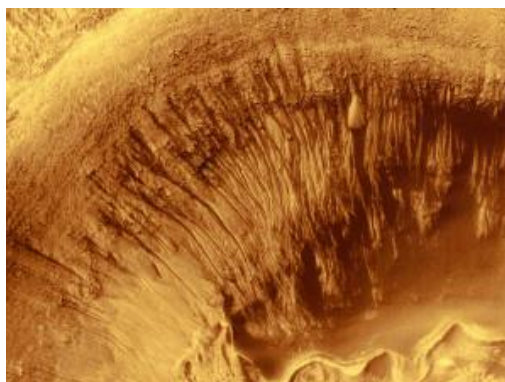


Abb. 1: Trockental-ähnliche Oberflächen-Strukturen auf dem Mars im Newtonkrater (Krater-Durchmesser 300 km, Süd-Halbkugel des Mars in mittleren Breiten)  
[Image Credit: NASA/JPL-Caltech/MSSS, 1]

**Einstieg 2:** Da man als Student ja meist eher knapp bei Kasse ist, überlegt man sich ja häufig, wie man denn zu etwas Geld kommen könnte. Diamanten wenn man hätte, das wär's. Doch wie kommt man zu Diamanten? Es gibt da einen Stern, einen sogenannten Weißen Zwerg, namens Lucy, dessen Kern komplett aus Diamant besteht. Wissenschaftler vermuten ja, dass auch unsere Sonne in 2 Milliarden Jahren ein solcher Weißer Zwerg wird, doch auch so lange kann man ja nicht warten und ob da überhaupt noch Leben auf der Erde existiert? Vielleicht könnte man ja als Chemiker Diamanten herstellen, dann hätte man ausgesorgt.

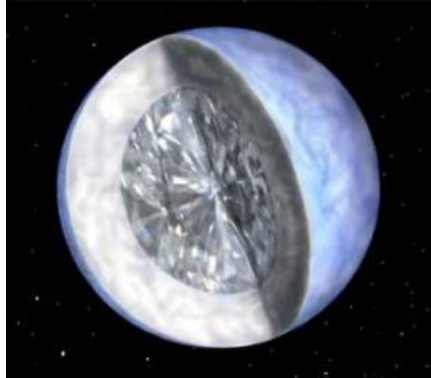


Abb. 2: Diamant-Stern Lucy [2]

## 1 Grund-Regel der Thermodynamik - Gibbs'sche Phasen-Regel

Die **Thermodynamik** als Teilgebiet der Physikalischen Chemie ist eine geschlossene Theorie zur Beschreibung von makroskopischen Eigenschaften von Materie (z. B. Aggregat-Zustände) sowie chemischen und physikalischen Gleichgewichten (z. B. zwischen Aggregat-Zuständen) [3, 4, 5]

### 1.1 Herleitung der Gibbs'schen Phasen-Regel

Die Phasen-Regel ist als eines der beeindruckendsten Ergebnisse der Thermodynamik anzusehen. Sie wurde vom Thermodynamiker J. W. Gibbs im 19. Jahrhundert aufgestellt und kann auf jedes im Gleichgewicht befindliche System angewendet werden.

Gibbs beschreibt durch die Phasen-Regel einen allgemeinen Zusammenhang zwischen

der Anzahl der Komponenten **K** (1, 2, 3, ... ),

der Anzahl der Phasen **P** ( $\alpha$ ,  $\beta$ , ... ) und

der Anzahl der Freiheitsgrade **F** (**T**, **p**, **x<sub>i</sub>**)

in einem thermodynamischen System.

Die **Anzahl der Komponenten** „**K**“ eines Systems ist die kleinstmögliche Anzahl von unabhängigen Spezies, die notwendig ist, um die Zusammensetzung aller im System vorhandenen Phasen zu beschreiben.

Zu den **Phasen** „**P**“ zählen alle vollständig homogenen Gebiete in einem System.

Die **Anzahl Freiheitsgrade** „**F**“ sind alle intensiven Variablen, die unabhängig voneinander geändert werden können, ohne die Anzahl der Phasen in einem System zu verändern.

Die Anzahl der Freiheitsgrade „**F**“, die in einem solchen System nicht festgelegt sind, ergibt sich auf drei Arten [3, 4, 5]

- Zum einen ergibt sich die Anzahl der Freiheitsgrade „F“ in einem System aus der **Zusammensetzung der Phasen**

In jeder Phase ist die Summe aller Stoffmengen-Anteile gleich eins

$$x_1^\alpha + x_2^\alpha + \dots + x_K^\alpha = 1$$

$$x_1^\beta + x_2^\beta + \dots + x_K^\beta = 1$$

Allgemein:

$$x_1^P + x_2^P + \dots + x_K^P = 1$$

In jeder einzelnen Phase sind somit „K - 1“ Stoffmengen-Brüche frei wählbar d. h.

$$\mathbf{P * (K - 1)}$$

Größen sind frei wählbar.

- Zum anderen wird die Zahl der Freiheitsgrade in einem System durch **thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen** eingeschränkt

Das chemische Potential „μ“ einer Komponente ist in allen koexistierenden Phasen gleich groß

$$\mu_1^\alpha + \mu_1^\beta + \dots = \mu_1^P$$

$$\mu_2^\alpha + \mu_2^\beta + \dots = \mu_2^P$$

Allgemein:

$$\mu_K^\alpha = \mu_K^\beta = \dots = \mu_K^P$$

Pro Komponente verringert sich die Anzahl der Freiheitsgrade um:

$$\mathbf{K * (P - 1)}$$

- Außerdem stellen Temperatur „T“ und Druck „P“ **zwei** weitere Größen dar, die für ein System frei wählbar sind.

Somit ergibt sich für die Anzahl der Freiheitsgrade „F“ eines abgeschlossenen Systems die nach Gibbs Benannte Phasen-Regel [3, 4, 5]

$$F = P * (K - 1) - K * (P - 1) + 2$$

$$\mathbf{F = K - P + 2}$$

**Gibbs'sche Phasen-Regel**

## 1.2 Beispiel 1: Anwendung der Gibbs'schen Phasen-Regel

Gemäß der Gibbs'schen Phasen-Regel sind um das Phasen-Verhalten von Kohlenstoffdioxid in reiner ( $K=1$ ) und flüssiger ( $P=1$ ) Form zu bestimmen zwei Freiheitsgrade ( $F=2$ ) nötig.

$$F = K - P + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$$

Im Allgemeinen reichen also zwei Zustandsgrößen aus, um ein Einkomponenten-System eindeutig zu beschreiben. Mit Hilfe der Gibbs'schen Phasen-Regel ist es möglich den Zustand von Kohlenstoffdioxid auf dem Mars zu bestimmen, wenn zwei Zustandsgrößen vorgegeben sind.

## 1.3 Beispiel 1.2: Anwendung der Gibbs'schen Phasen-Regel

Diamanten bestehen aus Kohlenstoff ( $K=1$ ) in fester Form ( $P=1$ ). Eingesetzt in die Gibbs'sche Phasen-Regel ergibt sich die Anzahl der Zustandsgrößen die für die Diamanten-Herstellung berücksichtigt werden müssen.

$$F = K - P + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$$

Es sind also ebenfalls zwei Zustandsgrößen passend auszuwählen, damit Diamanten aus Kohlenstoff hergestellt werden können.

## 2 Darstellung der Zustände eines thermodynamischen Systems in einem Phasen-Diagramm

In einem **Phasen-Diagramm** eines Reinstoffes werden alle möglichen/stabilen Phasen dieser Komponente in Abhängigkeit von zwei Zustandsgrößen dargestellt. Streng genommen können zwei beliebige Zustandsgrößen verwendet werden (z. B. Temperatur und Magnetfeld). Im Folgenden werden  $p$ - $T$ -Phasen-Diagramme näher betrachtet.

### 2.1 Beispiel 1: $p$ - $T$ -Phasen-Diagramm von Kohlenstoffdioxid

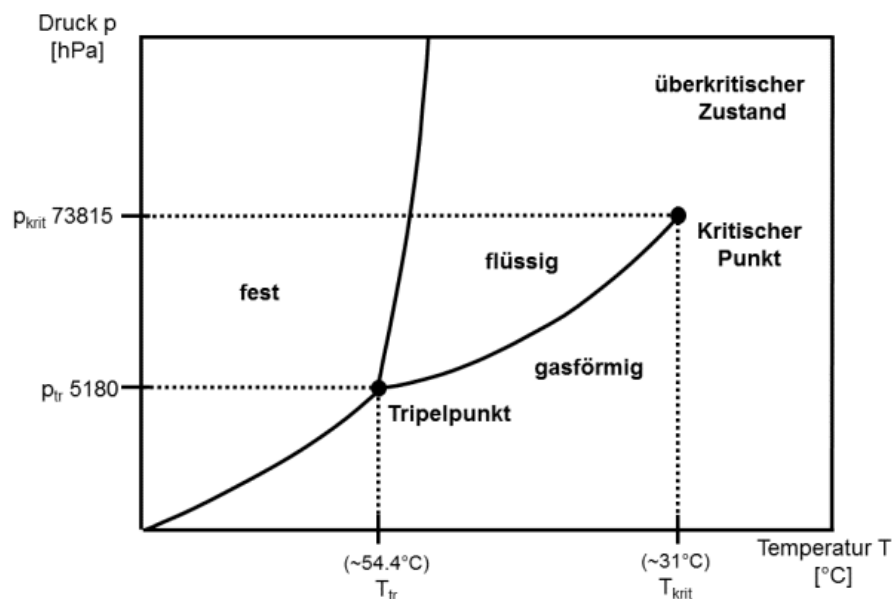


Abb. 3:  $p$ - $T$ -Phasen-Diagramm von Kohlenstoffdioxid (schematisch, qualitativ, nicht maßstabsgetreu) [nach 5]

Nach den Gesichtspunkten der Gibbs'schen Phasen-Regel lässt sich das  $p$ - $T$ -Phasen-Diagramm von Kohlenstoffdioxid in drei Phasen-Gleichgewichte unterteilen. [3, 4, 5]

- **Einphasen-Gebiete** (Flächen): In den drei dargestellten Flächen liegt Kohlenstoffdioxid ( $K=1$ ) entweder als feste, flüssige oder gasförmige Phase ( $P=1$ ) vor.

Gemäß Gibbs beträgt die Anzahl der Freiheitsgrade im jeweiligen Einphasen-Gebiet:

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

d. h. die zwei Zustandsgrößen Druck „ $p$ “ und Temperatur „ $T$ “ sind in diesem Bereich variierbar, ohne die Anzahl der Phasen zu verändern.

- **Zweiphasen-Linien** (Koexistenz-Linien): Auf einer der drei dargestellten Phasengrenzlinien, befindet sich das System im Gleichgewicht zwischen zwei angrenzenden Phasen ( $P=2$ ). Auf der Teilchen-Ebene wechseln gleich viele Teilchen zwischen den beiden angrenzenden Phasen.

Durch die Gibbs'sche Phasen-Regel ergibt sich für Kohlenstoffdioxid ( $K=1$ )

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

d. h. nur eine der beiden Zustandsgrößen entweder Druck „ $p$ “ oder Temperatur „ $T$ “ ist frei wählbar, ohne die Anzahl der Phasen zu verändern.

**Kritischer Punkt:** Die Koexistenz-Linie zwischen flüssiger und gasförmiger Phase endet im kritischen Punkt. Oberhalb dieses Punktes gleichen sich die Eigenschaften der flüssigen und der gasförmigen Phase an. Für Kohlenstoffdioxid liegt dieser bei einer kritischen Temperatur von  $T_{\text{krit}}=31,1^\circ\text{C}$  und einem Druck  $p_{\text{krit}}=73.815\text{ hPa}$ .

- **Tripelpunkt** (Schnittpunkt der Linien): Die drei Phasen (flüssig, gasförmig und fest) ( $P=3$ ) von Kohlenstoffdioxid ( $K=1$ ) sind am Schnittpunkt der Koexistenz-Linien im thermodynamischen Gleichgewicht.

Gemäß der Gibbs'sche Phasenregel gilt für diesen Punkt

$$F = 1 - 3 + 3 = 0$$

d. h. keine Variation der Zustandsgrößen Druck „ $p$ “ und Temperatur „ $T$ “ möglich. Der Tripelpunkt ist durch eindeutige Werte für Druck und Temperatur festgelegt.

<b>Druck</b>	5.180 hPa
<b>Temperatur</b>	54°C

Tab. 1: Tripelpunkt von Kohlenstoffdioxid [5]

## 2.2 Beispiel 2: p-T-Phasen-Diagramm von Kohlenstoff

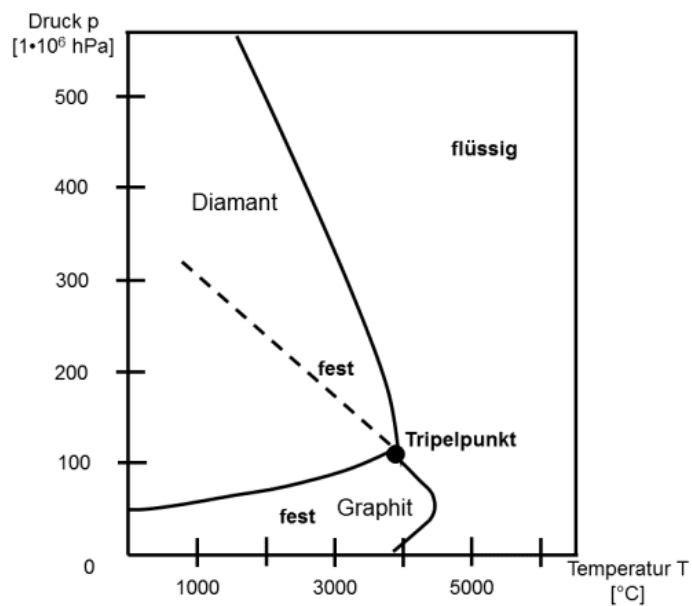


Abb. 4: p-T-Phasendiagramm von Kohlenstoff  
(qualitativ, schematisch, nicht maßstabsgetreu) [nach 6]

Im p-T-Phasen-Diagramm von Kohlenstoff ist zu erkennen, dass unter Normal-Bedingungen bei Standard-Druck (1.013 hPa) und Raum-Temperatur (293 K, 20 $^{\circ}\text{C}$ ) reiner Kohlenstoff in der festen Phase vorliegt, allerdings handelt es sich dabei nicht um die Diamant sondern um Graphit.



Abb. 5: Graphit [7]

Aus dem Phasen-Diagramm geht hervor, dass erst ab einem hohen Druck (6 GPa) und bei extrem hohen Temperaturen (ca. 1.500 $^{\circ}\text{C}$ ) aus Graphit Diamant gewonnen werden kann.

### 3 Modell-Versuche zur Veranschaulichung von Phasen-Diagrammen

Diese beiden Versuche dienen zur Veranschaulichung bisher theoretisch hergeleiteten p-T-Phasen-Diagramme. Einerseits wird im Phasen-Diagramm von Kohlenstoffdioxid ein bestimmter Punkt dargestellt, nämlich der Tripelpunkt. Andererseits wird der Sublimationsvorgang sowie der Schmelz-Vorgang als Phasen-Übergang am Beispiel von Iod dargestellt.

#### 3.1 Demonstration: flüssiges Kohlenstoffdioxid

**Experiment:** Veranschaulichung der flüssigen Phase von Kohlenstoffdioxid [8]

**Material:**

- Schutzhandschuhe (für den Umgang mit Trockeneis)
- Kunststoff-Spritze, 5 mL mit zu geschmolzener Öffnung

**Chemikalien:**

- **Trockeneis** (CO<sub>2</sub>) (s)  
T < -78°C  
CAS-Nr.: 124-38-9



Achtung  
H280, H281  
P403

**Durchführung:** Ein in der Kunststoff-Spritze eingeschlossenes CO<sub>2</sub>(s)-CO<sub>2</sub>(g)-Gemisches wird bei Raum-Temperatur komprimiert.

**Beobachtung:**

1. Unter Kompression kann das eingeschlossene CO<sub>2</sub>(s) verflüssigt werden  
[Video](#): flüssiges Kohlenstoffdioxid
2. Bei nachlassender Kompression entweicht der Stopfen der Spritze mit hoher Geschwindigkeit

**Interpretation:**

1. Durch Kompression des CO<sub>2</sub>(s)-CO<sub>2</sub>(g)-Gemisches bei Raum-Temperatur in einem abgeschlossenen System ist es möglich CO<sub>2</sub>(l) zu erzeugen. Damit Kohlenstoffdioxid flüssig vorliegt muss der ausgeübte Druck = 0,51 MPa (entspricht dem Tripelpunkt-Druck) übersteigen.
2. Unter Normal-Bedingen existiert kein CO<sub>2</sub>(l). Das abrupte Entweichen des Stopfens zeigt, dass flüssiges Kohlenstoffdioxid unter Normal-Bedingungen (Raum-Temperatur und Standard-Druck) thermodynamisch nicht stabil ist. Unter Normal-Bedingungen (d. h. Atmosphären-Druck und Raum-Temperatur) liegt Kohlenstoffdioxid als gasförmige Phase vor.

### 3.2 Demonstration: Aggregat-Zustände von Iod

Experiment: Veranschaulichung der Phasen-Übergänge von I<sub>2</sub> [8]

Material:

- Magnetrührer, heizbar
- Tiegelzange

Chemikalien:

- 5 g Iod in einer verschlossenen Glas-Ampulle



Abb. 6: verschlossene Gas-Ampulle mit Iod(s) [9]

Vorbereitung: Herstellung einer der verschlossenen Glas-Ampulle:

Die Glas-Ampulle wurde aus schwerschmelzbarem Glas geformt. Das Iod-Pulver wird beim Zuschmelzen der Ampulle in flüssigem Stickstoff gekühlt. Je nach Größe der Ampulle und Dauer des Schmelzvorgangs kann auch mit Eiswasser, Eiswasser mit Kochsalz oder Trockeneis gekühlt werden.

Durchführung: Das Iod(s) in der Glas-Ampulle wird mit Hilfe der Tiegelzange auf dem Magnetrührer erhitzt bis die Iod-Kristalle schmelzen.

Beobachtung:

1. In der Ampulle bildet sich zunächst violetter Nebel
2. Anschließend schmilzt das Iod, wie man beim Kippen der Ampulle gut sehen kann



Abb. 7: flüssiges Iod in gekippter Ampulle [9]

Interpretation: Die I<sub>2</sub>-Moleküle werden in festen Iod durch schwache Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten.

1. Durch das Erhitzen nimmt die Temperatur im abgeschlossenen System zu. Das Iod(s) sublimiert teilweise zu Iod(g), was am violetten Nebel erkennbar ist.





Abb. 8: Sublimation von Iod [10]

- Das Gemisch aus Iod(s) und Iod(g) wird über die Schmelz-Temperatur von 112,9°C erhitzt. Gleichzeitig steigt der Druck im abgeschlossenen System über den Dampf-Druck der Iod-Kristalle (435 Pa bei 298 K). Das Iod(s) schmilzt. Es liegt nun Iod(l) vor.

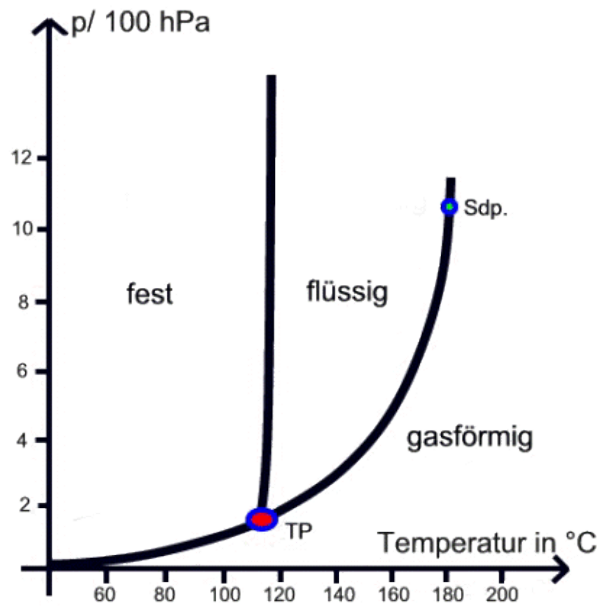


Abb. 9: Phasen-Diagramm von Iod (qualitativ, schematisch, nicht maßstabsgetreu) [11]

**Zusammenfassung:** Die Gibbs'sche Phasen-Regel gibt einen Zusammenhang wieder zwischen der Anzahl der Variablen die verändert werden können, ohne dass sich die Zahl oder die Art der Phasen im Gleichgewicht ändern. Sie gibt an, wie viele Zustandsgrößen eines Systems variiert werden können, ohne dass sich die Anzahl und die Art der im Gleichgewicht koexistierenden Phasen ändert. Die Regel beschreibt einen allgemeinen Zusammenhang zwischen der Anzahl der Freiheitsgrade „F“, der Anzahl der Komponenten „K“ und der Anzahl der Phasen „P“ für Systeme beliebiger Zusammensetzung.

Ein Stoff kann durch eine Reihe von physikalischen Parametern charakterisiert werden, die in seinem Phasen-Diagramm angegeben sind. Das Phasen-Diagramm eines Reinstoffs ist eine graphische Darstellung von thermodynamisch stabilen Phasen einer Komponente in Abhängigkeit von zwei Zustandsgrößen (z. B. Druck und Temperatur). Die dargestellten Flächen sind Einphasen-Gebiete. Getrennt werden die Flächen durch Phasen-Grenzlinien (Koexistenz-Linien), auf der sich die beiden angrenzenden Phasen im Gleichgewicht befinden. Der Tripelpunkt, ist der Punkt in dem sich die Koexistenz-Linien schneiden. Für jeden Reinstoff existiert ein einziges charakteristisches Wertepaar der beiden Zustandsgrößen.

**Abschluss 1:** Betrachtet man abschließend das Phasen-Diagramm von Kohlenstoff, so stellt man fest, dass zur Diamant-Herstellung enorm hoher Druck und extrem hohe Temperaturen benötigt werden, damit aus Graphit Diamant gewonnen werden kann. Die hierzu nötigen Geräte sind immens teuer. Außerdem dauert eine Umwandlung mehrere Wochen und die Ausbeute an hochreinen Diamanten wäre zu gering um die Ausgaben für Geräte und benötigten Strom, sowie notwendige Impfkristalle zu decken.

**Abschluss 2:** Flüssiges Kohlenstoffdioxid kann für die Entstehung der trockenal-ähnlichen Strukturen auf dem Mars ausgeschlossen werden. Die auf der Mars-Oberfläche beobachteten trockenal-ähnlichen Formationen sind auf aufgrund der dort vorherrschenden Bedingungen (s. Abb. 10, grün) auf die die Sublimation von festem  $\text{CO}_2(\text{s})$  zu gasförmigem  $\text{CO}_2(\text{g})$  im Bereich des Newtonkraters während der Frühjahrsmonate zurückzuführen. Von Mars-Forschern angeführte Simulationsrechnungen stützen diese These.

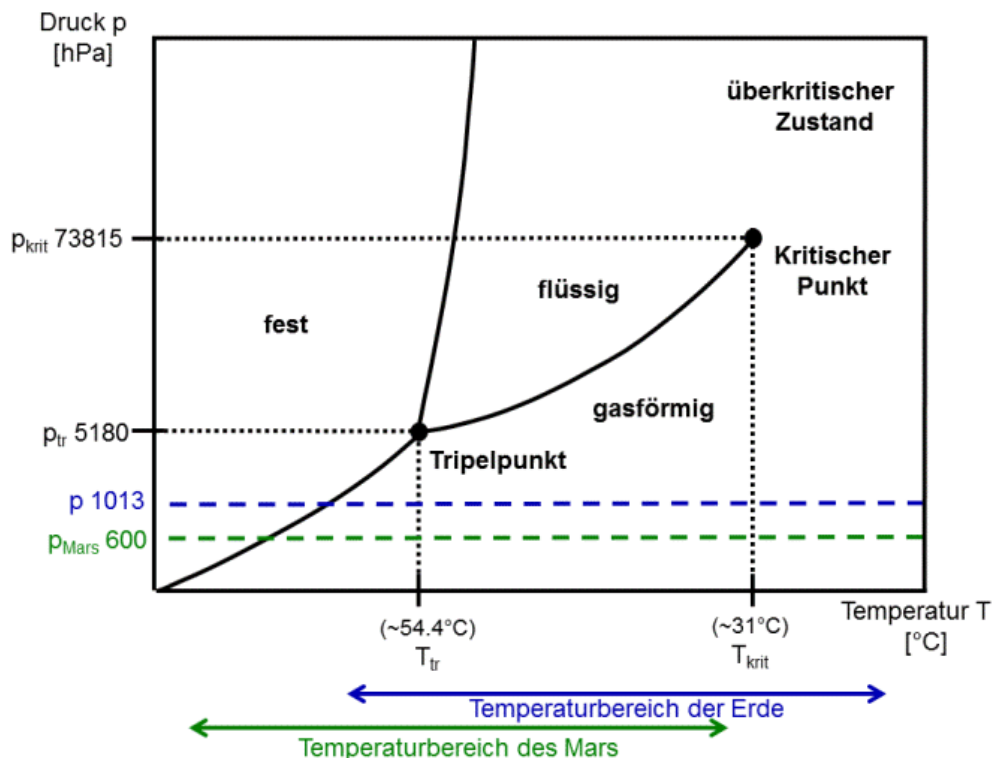


Abb. 10:  $p$ - $T$ -Phasendiagramm von Kohlenstoffdioxid mit eingezeichneten Durchschnittsbedingungen der Erde (blau) und des Mars (grün) (qualitativ, schematisch, nicht maßstabsgetreu) [1, 12]

## Quellen:

1. Pilorget, C., Forget, F.: Formation of gullies on Mars by debris flows triggered by CO<sub>2</sub> sublimation. In: Nature Geoscience (2016), 9, 65-69. ([https://mars.nasa.gov/images/10\\_Gullies\\_on\\_Mars-br2.jpg](https://mars.nasa.gov/images/10_Gullies_on_Mars-br2.jpg), Zugriff: 01.06.2018)
2. <https://futurism.com/lucy-in-the-sky-with-diamonds/>; (Zugriff: 02.06.18)
3. Atkins, P. W., de Paula, J. Physikalische Chemie. 5. Auflage. Wiley-VHC. Weinheim. 2013.
4. Czeslik, C., Seemann, H., Winter, R., Basiswissen Physikalische Chemie. 4. Auflage. Vielweg und Teuber, Wiesbaden, 2010.
5. Häfner, W., Skriptum zum Modul PC II. Universität Bayreuth. 2014.
6. [http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Gif\\_bilder/Nichtmetalle/c\\_pt\\_dia-gramm\\_b.png](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Gif_bilder/Nichtmetalle/c_pt_dia-gramm_b.png); (Zugriff: 01.06.2018)
7. <http://www.mineralienwissen.de/mineralien/graphit.jpg>; (Zugriff: 01.06.2018)
8. Quelle verschollen, 4.12.20
9. [Konzeption von Experimenten und ihr Einsatz](#); Experiment 3.8; 09.10.2020
10. <http://www.seilnacht.com/Lexikon/53lod.htm>; (Zugriff: 02.06.18)
11. Quelle unbekannt.
12. [http://www.esa.int/ger/ESA\\_in\\_your\\_country/Germany/Klimawandel\\_auch\\_beim\\_Mars/\(print\)](http://www.esa.int/ger/ESA_in_your_country/Germany/Klimawandel_auch_beim_Mars/(print)); (Zugriff: 02.06.18)