

Bayerisches Zentrum für  
Angewandte Energieforschung e.V.

# Enthalpie, Entropie und Temperatur des Phasenübergangs flüssig-gasförmig

—

## eine Analyse von Elementen und chemischen Verbindungen

Harald Mehling  
Berater für PCM-Technologie und Thermische Analyse

MIT SONNE UND VERSTAND.

© ZAE Bayern



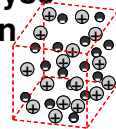
### Rückblick: Enthalpie, Entropie und Temperatur des Phasenübergangs **fest-flüssig** – eine Analyse von Elementen und chemischen Verbindungen

#### Grundlegende Frage im Bereich der Wärmespeicherung:

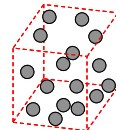
Was sind die wesentlichen Effekte  
auf atomarer / molekularer Ebene  
welche  $h_m$  und  $T_m$  beeinflussen?

Teilchen kugelförmig (?)  
mit radialsymmetrischen (?)  
Potenzialen

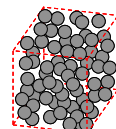
Phasenwechsel  
fest-flüssig



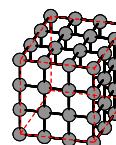
Plasma



Gas



Flüssigkeit



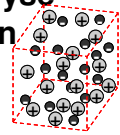
Festkörper

© ZAE Bayern

# Rückblick: Enthalpie, Entropie und Temperatur des Phasenübergangs **fest-flüssig** – eine Analyse von Elementen und chemischen Verbindungen

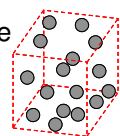


$h_m = T_m \cdot s_m \rightarrow h_m = x \cdot R \cdot T_m$  mit  $x = s_m/R$   
empirische Regeln zu  $x = s_m/R$



Plasma

Richards **Regel**:  $x=1$  bis  $1,5$  für Metalle



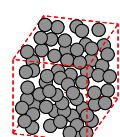
Gas

## Grundlegende Frage im Bereich der Wärmespeicherung:

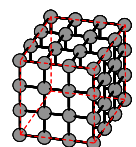
Was sind die wesentlichen Effekte auf atomarer / molekularer Ebene welche  $h_m$  und  $T_m$  beeinflussen?

**Ansatz:**  $h_m - s_m$  bzw.  $h_m - s_m/R$

beides extensive Größen, direkt beeinflusst von Position und Bindung der Teilchen



Flüssigkeit

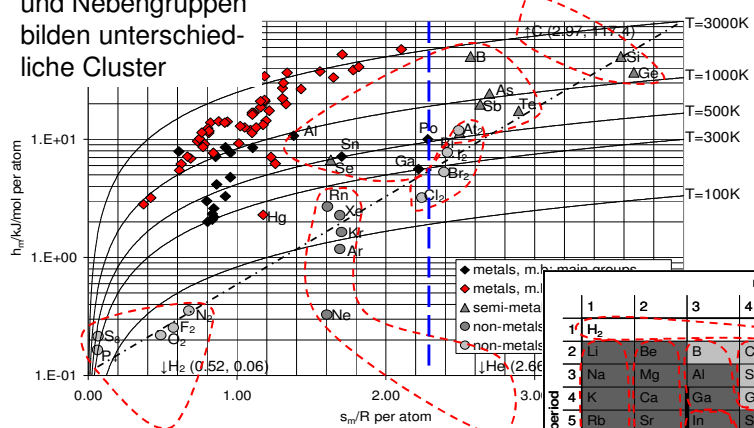


Festkörper

**Metalle** der Haupt- und Nebengruppen bilden unterschiedliche Cluster

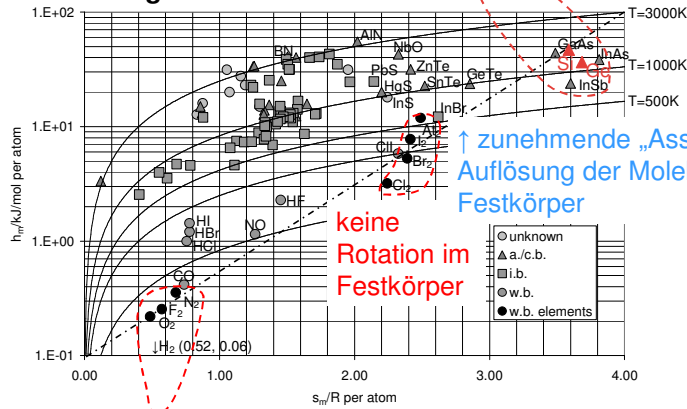
beobachtete Obergrenze für Kugelmodell:  $s_m/R=2,3$   
vgl. **Regel** von Richards für Metalle:  $1 - 1,5$

empirische Regel nicht sehr zuverlässig



period	main group							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	H <sub>2</sub>							He
2	Li	Be	B	C <sub>n,2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	Ne
3	Na	Mg	Al	Si	P <sub>4</sub>	S <sub>8</sub>	Cl <sub>2</sub>	Ar
4	K	Ca	Ga	Ge	As <sub>n,2</sub>	Se <sub>n</sub>	Br <sub>2</sub>	Kr
5	Rb	Sr	In	Sn	Sb <sub>n,2</sub>	Te <sub>n</sub>	I <sub>2</sub>	Xe
6	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi <sub>n,2</sub>	Po	At <sub>2</sub>	Rn
7	Fr	Ra						
	metals metallic bonds		semi-metals atomic/cov. bonds			non-metals weak bonds		

### Verbindungen mit 2 Atomen



C, Si, Ge  
Festkörper: kovalent  
Flüssigkeit: metallisch

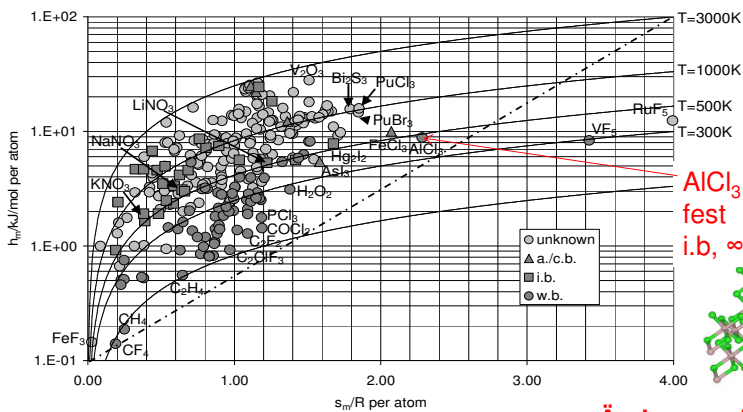
↑ zunehmende „Assoziation“, d.h.  
Auflösung der Molekülidentität im  
Festkörper

keine  
Rotation im  
Festkörper

Rotation im  
Festkörper

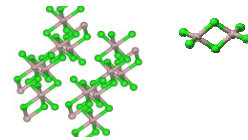
zweiatomige  
Moleküle

### Verbindungen mit 4 bis 6 Atomen



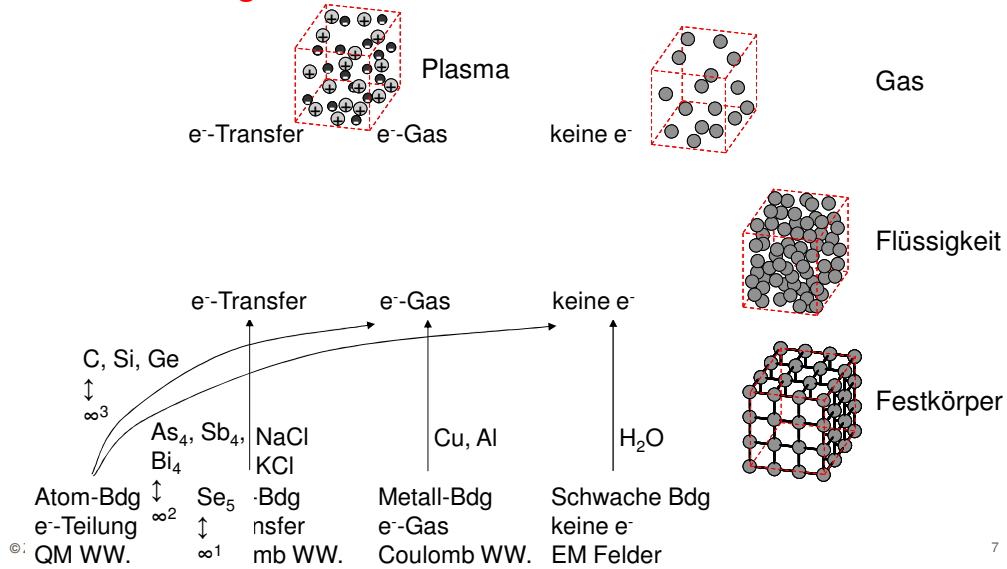
$AlCl_3$   
fest  
i.b.,  $\infty^2$

flüssig  
w.b., dimer



Änderung des Bindungstyps  
inklusive Polymerisation  
→ chemische Reaktion!

**Grundlegende Frage: Was sind die wesentlichen Effekte auf atomarer / molekularer Ebene die **Materialeigenschaften** beeinflussen?**



**Enthalpie, Entropie und Temperatur des Phasenübergangs flüssig-gasförmig – eine Analyse von Elementen und chemischen Verbindungen**

$h_v = T_b \cdot s_v \rightarrow h_v = x \cdot R \cdot T_b$  mit  $x = s_v / R$   
empirische Regel zu  $x = s_v / R$   
Regel von **Trouton**:  $s_v / R = 10.6$   
( $T_b$  bei Normdruck)

Phasenwechsel  
flüssig-gasförmig

Regel von **Trouton**:  $s_v/R = 10.6$   
( $T_b$  bei Normdruck)

**gilt für nicht assoziierende Stoffe!**

Bekannte Abweichungen:

- polare Substanzen
- Substanzen mit Wasserstoffbrückenbindungen
- Substanzen die dissoziieren / assoziieren, z.B.

**zunehmende  
Assoziation,  
bis zur Auflösung der  
Teilchenidentität in  
der Flüssigkeit**

$s_v/R = 16.8$  for ZnTe,  
 $18.9$  for CdSe,  
 $15.8$  for CdTe

mit  $\text{MX}_{(f)} \leftrightarrow \text{M}_{(g)} + 1/2 \cdot \text{X}_2(g)$

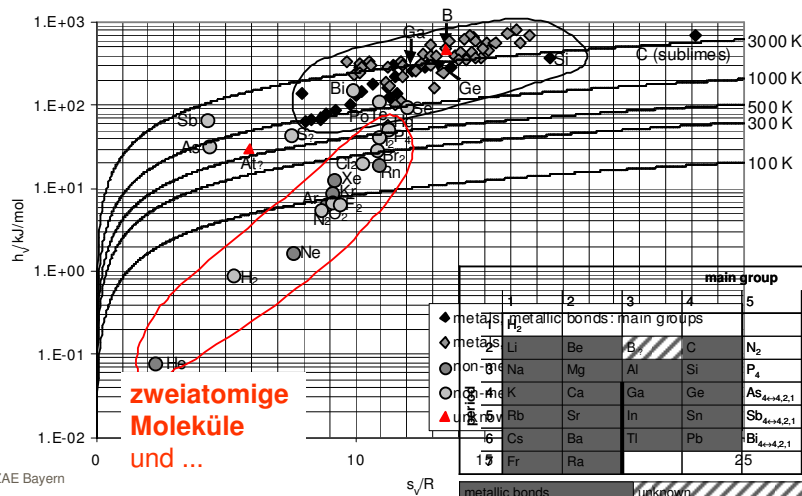
**homogene Verdampfung**

**Phasenwechsel flüssig-gasförmig mit  
chemischer Reaktion**

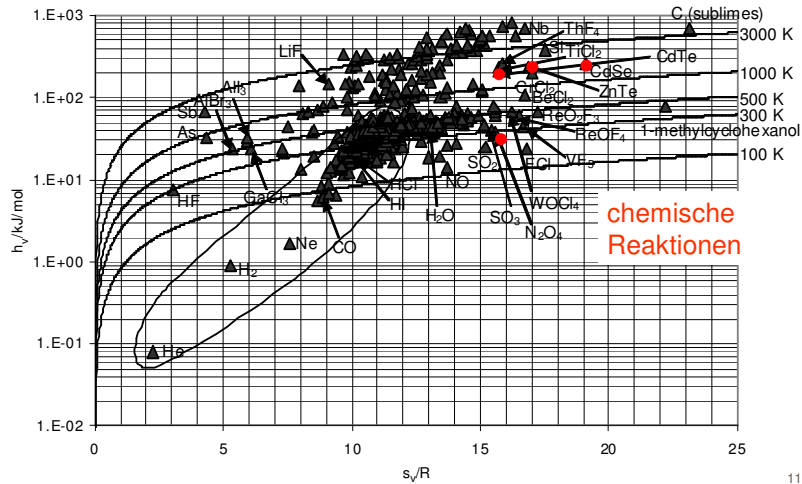
**Neue Analyse: 719 Substanzen**

$h_v - s_v/R$ ; Daten der Elemente

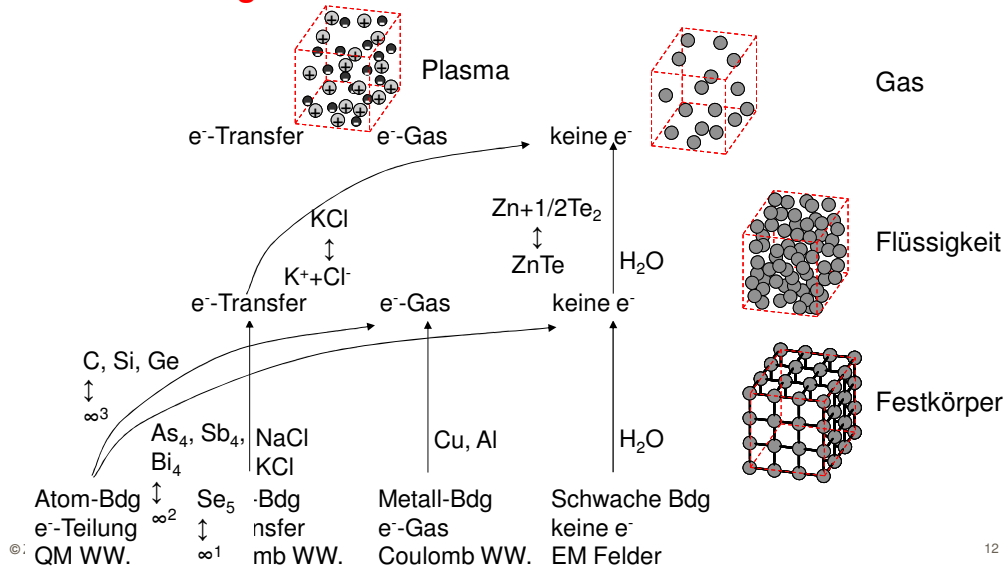
**Metalle** der Haupt- und Nebengruppen  
bilden einen Cluster



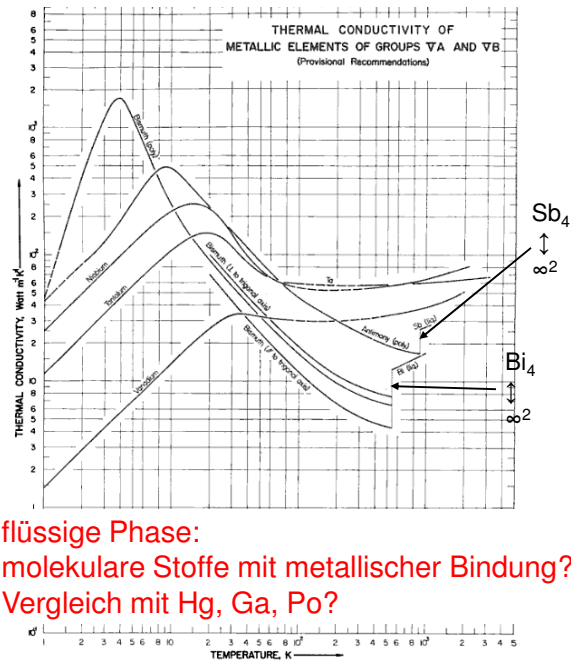
$h_v - s_v/R$ ; Daten aller Substanzen



Grundlegende Frage: Was sind die wesentlichen Effekte auf atomarer / molekularer Ebene die **Materialeigenschaften** beeinflussen?



Aber ...



Es bleibt noch viel zu entdecken  
Vielen Dank für die Aufmerksamkeit!