



# Enthalpie, Entropie und Temperatur des Phasenübergangs fest-flüssig

—

## eine Analyse von Elementen und chemischen Verbindungen

**Dr. Harald Mehling**

ZAE Bayern

Am Hubland, 97074 Würzburg

E-mail: [mehling@zae.uni-wuerzburg.de](mailto:mehling@zae.uni-wuerzburg.de)

[www.zae-bayern.de](http://www.zae-bayern.de)

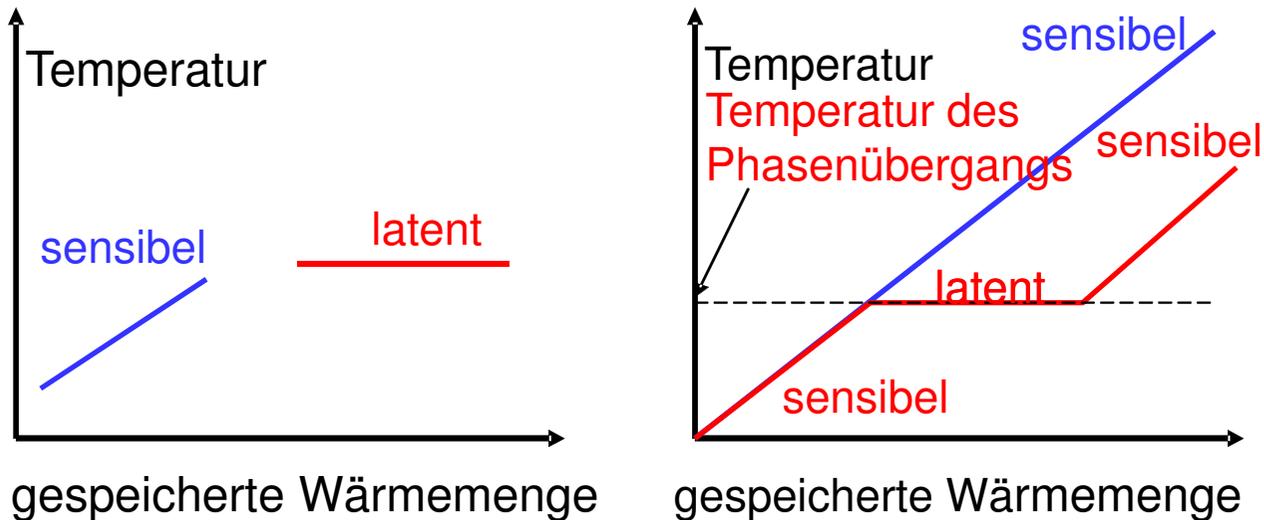
## Motivation



ZAE BAYERN

Phasenübergang fest-flüssig:  $T=T_m$ , weitgehend Druck unabhängig  
 $\Delta Q=H_m$ , kleines Volumen

Wärmespeicherung bei konstanter Temperatur, d.h. als **latente Wärme**



Latente Wärme:

- hohe Speicherdichte bei kleinen Temperaturunterschieden
- automatische Temperaturstabilisierung

# Motivation



ZAE BAYERN



Quelle: DLR



Quelle: Cristopia



Quelle: va-Q-tec AG



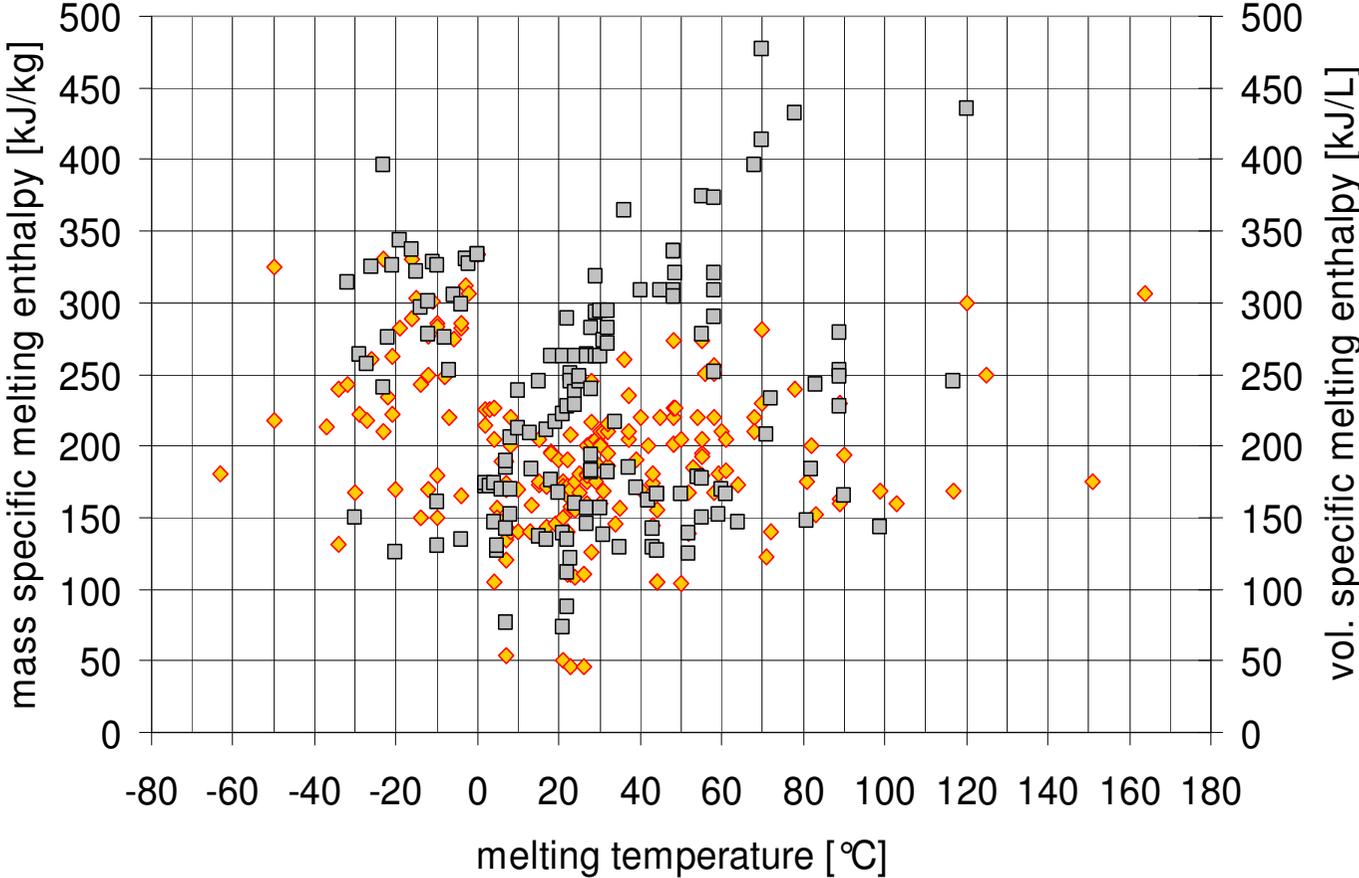
Foto: BASF



© GLASSX AG

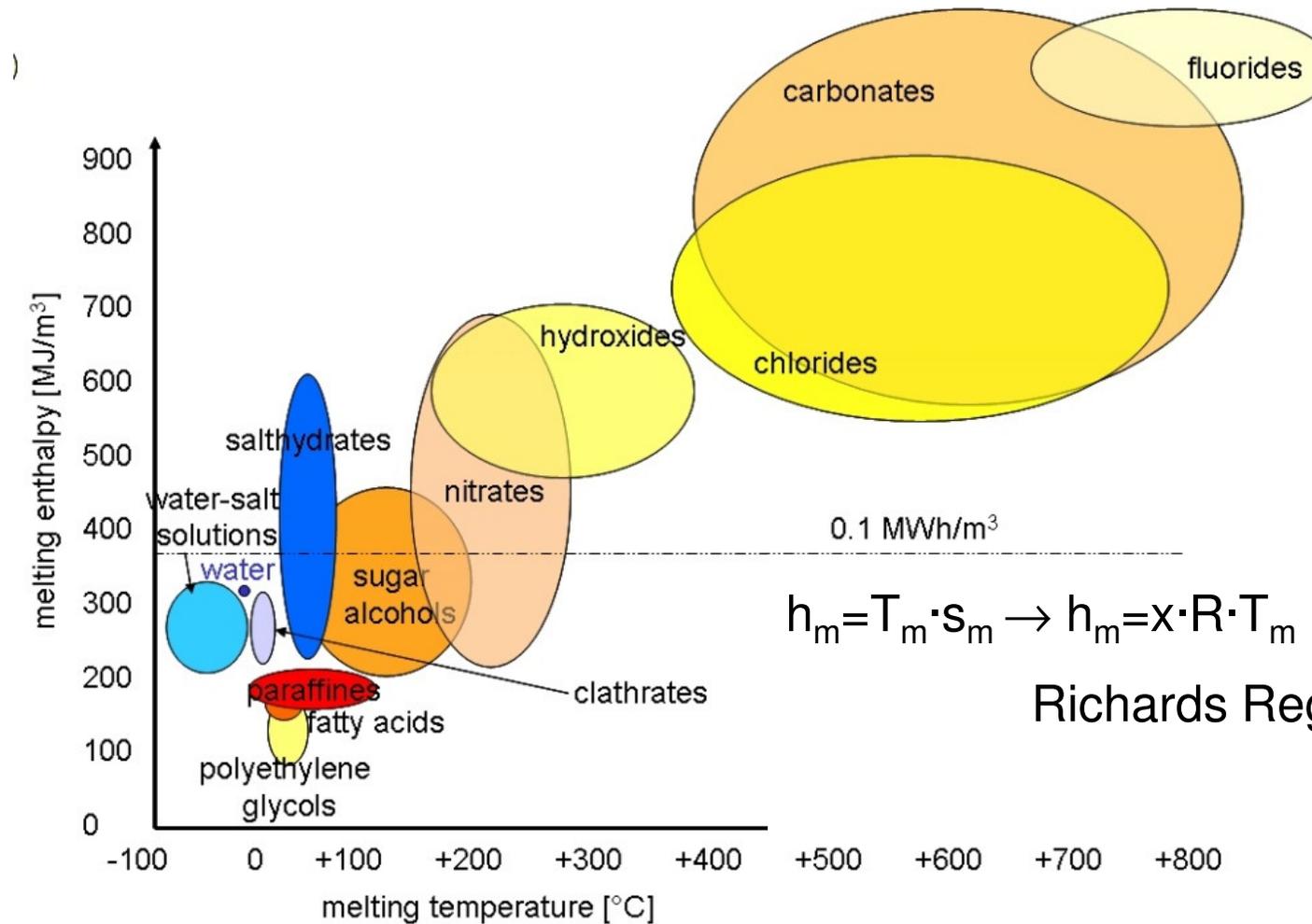


Einzeldaten





## Materialklassen



$$h_m = T_m \cdot s_m \rightarrow h_m = x \cdot R \cdot T_m \text{ mit } x = s_m / R$$

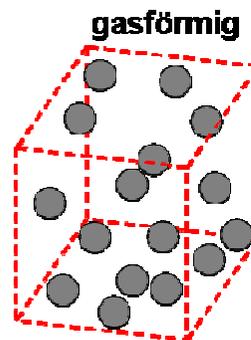
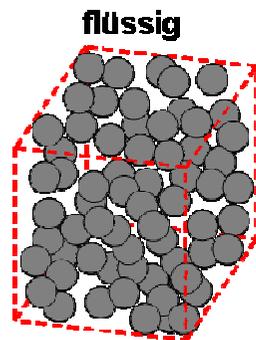
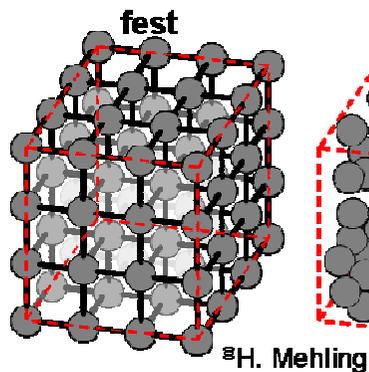
Richards Regel:  $x=1$  bis  $1,5$   
für Metalle

Aktuelle Forschungsschwerpunkte:

- Entwicklung von Materialien mit höherer Speicherdichte bei vorgegebener Temperatur
- Suche nach der theoretischen Grenze der Speicherdichte bei vorgegebener Temperatur

**Grundlegende Frage: Was sind die wesentlichen Effekte auf atomarer / molekularer Ebene welche  $\Delta Q$  und  $T_m$  beeinflussen?**

Schmelzvorgang: Verschiebung der Teilchen  
unmöglich      möglich



Teilchen kugelförmig (?)  
mit radialsymmetrischen (?)  
Potenzialen

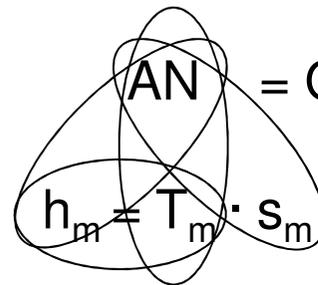


- Ansatz:** Untersuchung vorhandener Materialdaten zu  $h_m$  und  $T_m$
- nach Gemeinsamkeiten
  - systematischen Zusammenhängen ...

Einfache chemische Verbindungen

- breite Datenbasis: **1120** Stück
- Vielfalt an Bindungstypen und Strukturen

Auftragung  
konventionell



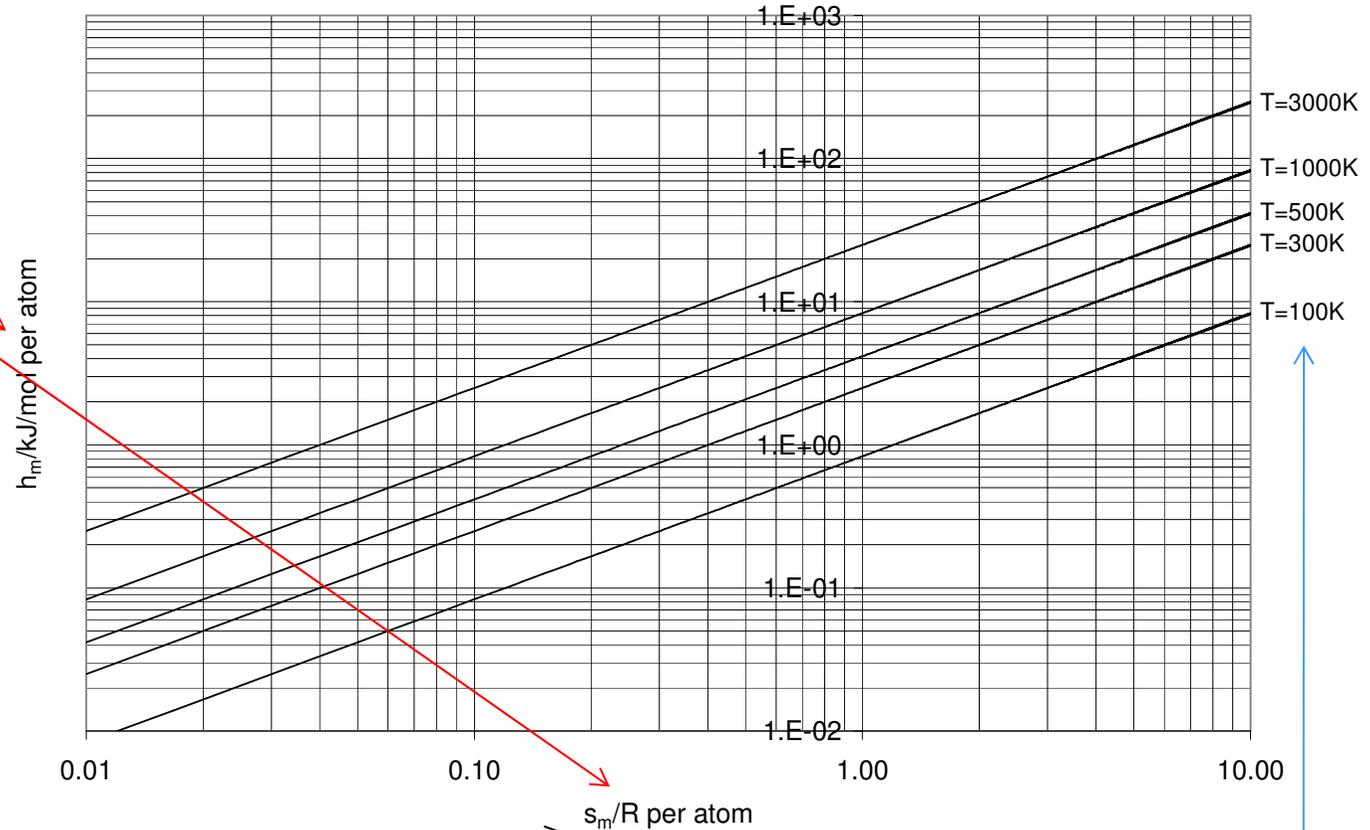
**Neu:**  $h_m - s_m$

beides extensive Größen,  
direkt beeinflusst von den  
Positionen und Bindungen  
der Teilchen



## Auftragung

molare Werte  
dividiert durch  
die Anzahl der  
Atome in einer  
Verbindung



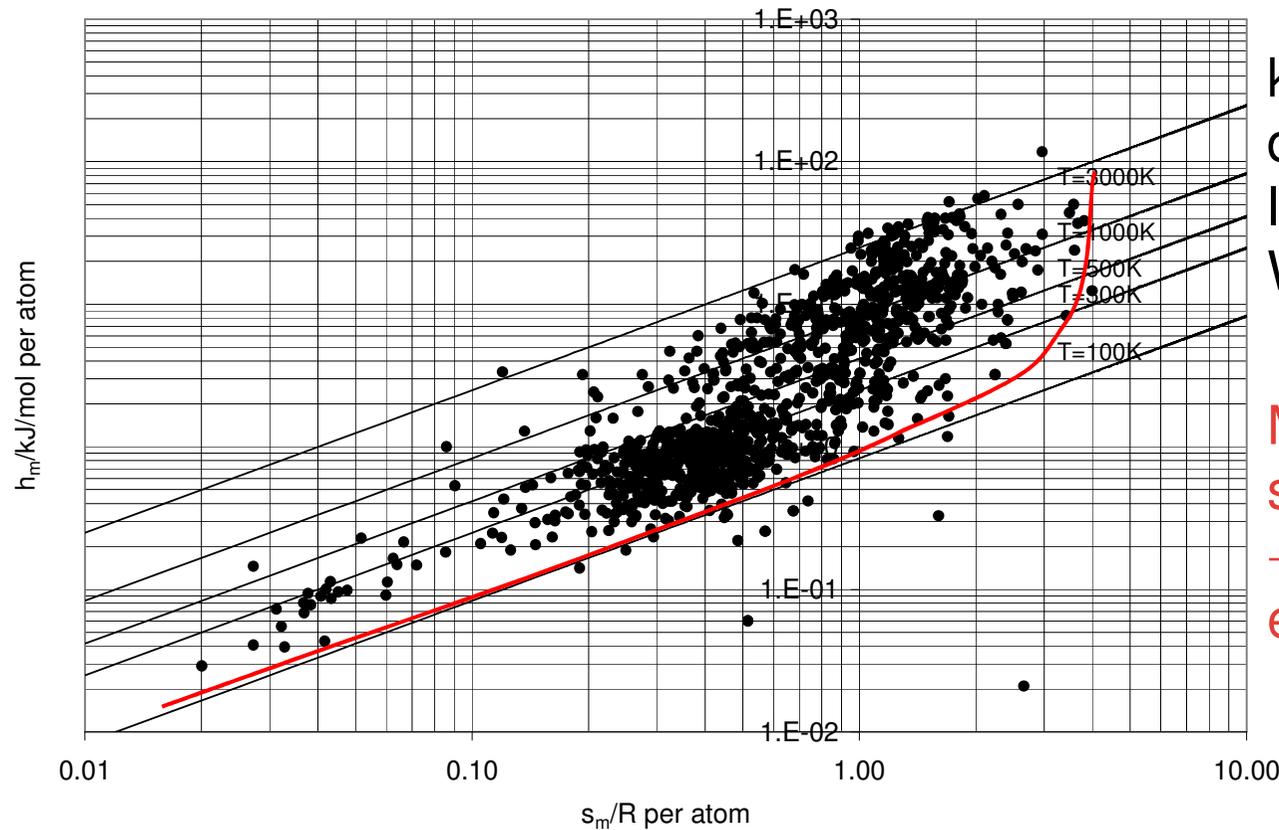
$\rightarrow h_m = x \cdot R \cdot T_m$   
mit  $x = s_m/R$

$h_m = T_m \cdot s_m$  Schmelztemperatur  
d.h. Schmelzenthalpie, Schmelztemperatur,  
sowie Schmelzentropie sind aufgetragen

# Analyse der Korrelation $h_m$ - $s_m$ : alle 1120 Materialien



ZAE BAYERN



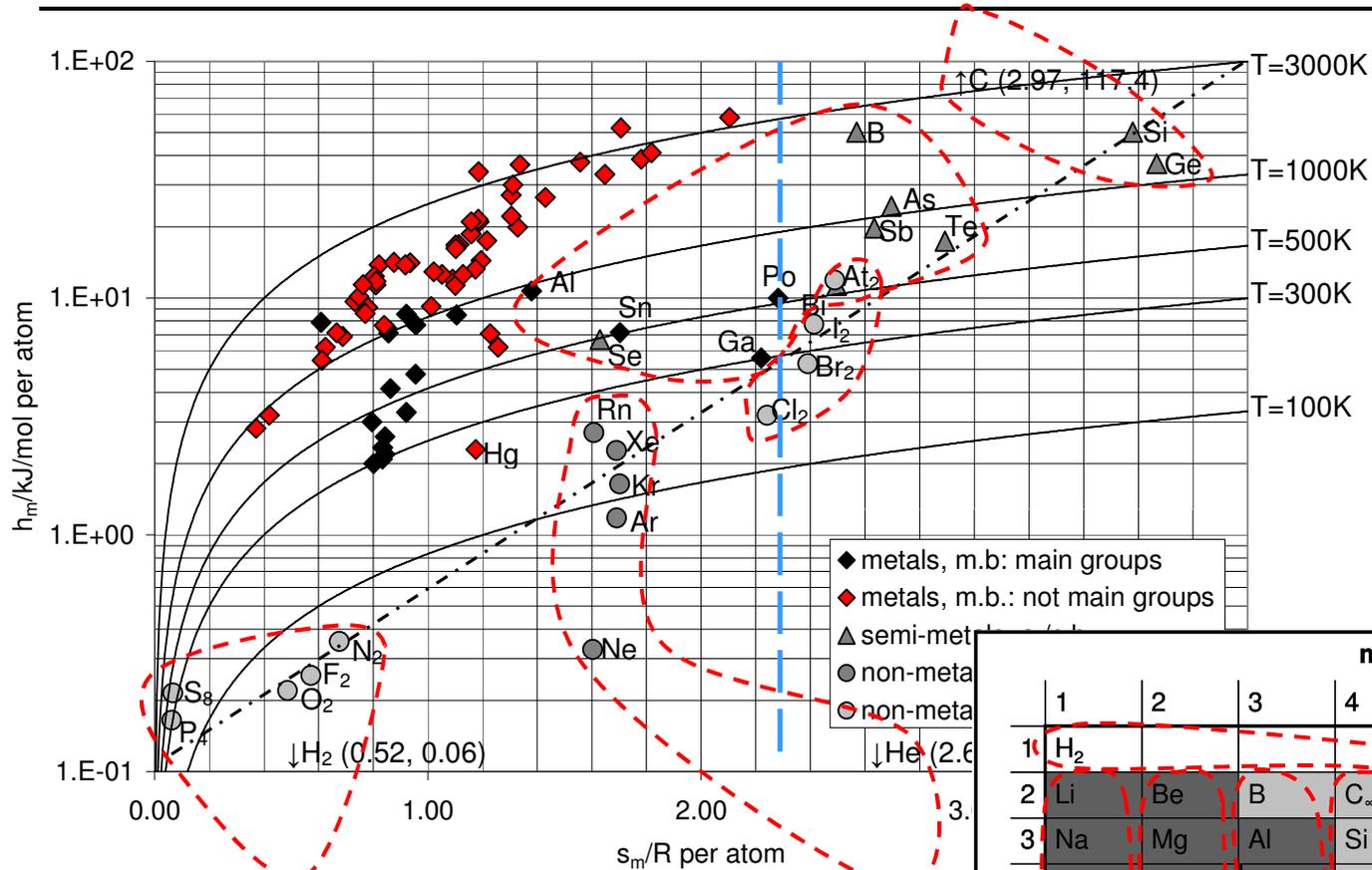
keine klare Tendenz  
dass  $T_m$  mit  $h_m$  steigt,  
lediglich höhere  
Wahrscheinlichkeit

Maximum von  $s_m/R$   
steigt mit  $h_m$   
→ Formulierung  
einer Obergrenze

# Analyse der Korrelation $h_m$ - $s_m$ : Elemente



ZAE BAYERN



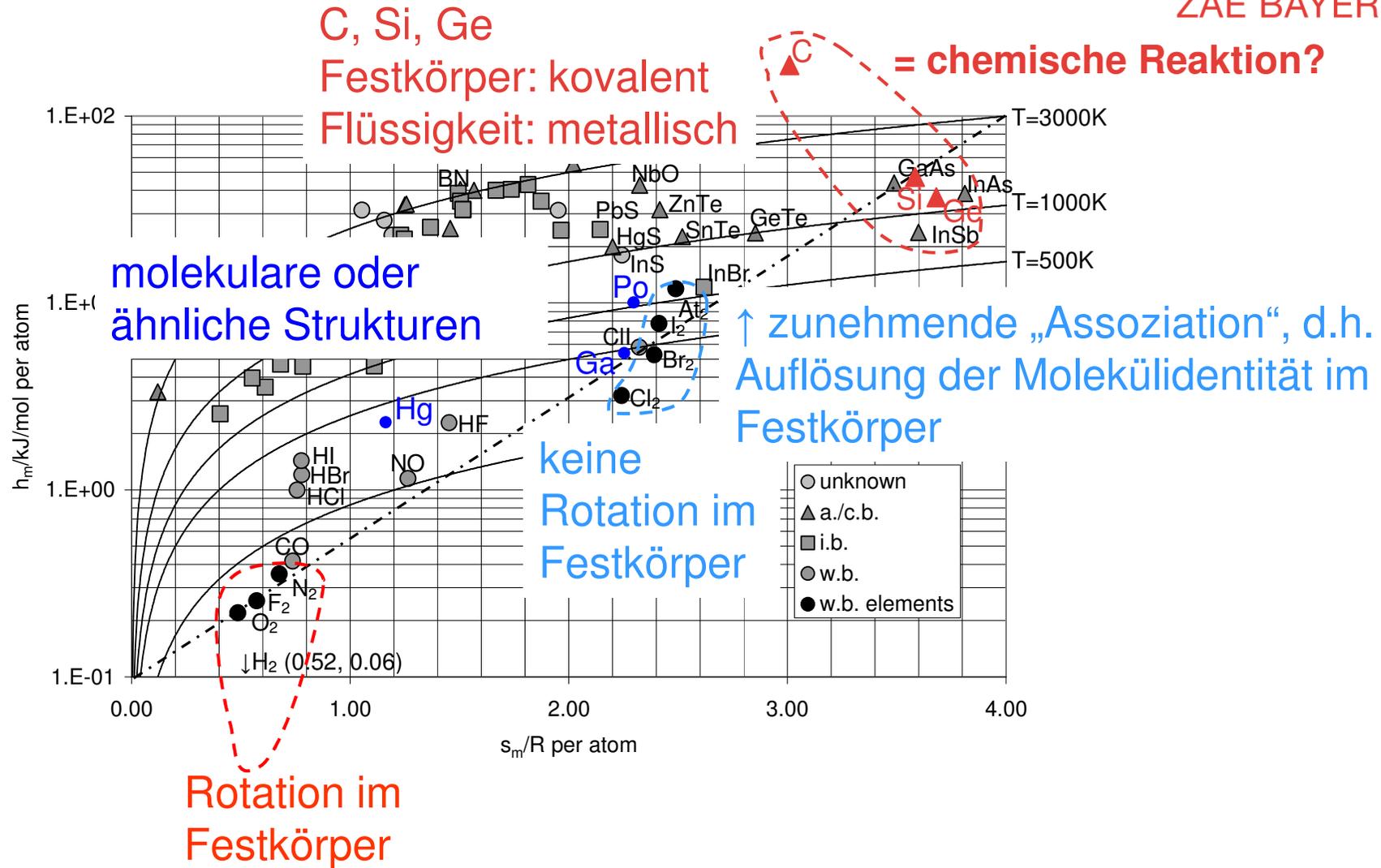
beobachtete Obergrenze  
für Kugelmodell:  $s_m/R=2,3$   
vgl. Regel von Richards für  
Metalle: 1 – 1,5

		main group							
		1	2	3	4	5	6	7	8
period	1	H <sub>2</sub>							He
	2	Li	Be	B	C <sub>∞,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>∞,2</sub>	Se <sub>∞</sub>	Br <sub>2</sub>	Kr
	5	Rb	Sr	In	Sn	Sb <sub>∞,2</sub>	Te <sub>∞</sub>	I <sub>2</sub>	Xe
	6	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi <sub>∞,2</sub>	Po	At <sub>2</sub>	Rn
	7	Fr	Ra						
metals metallic bonds			semi-metals atomic/cov. bonds			non-metals weak bonds			

# Analyse der Korrelation $h_m$ - $s_m$ : Verbindungen mit 2 Atomen



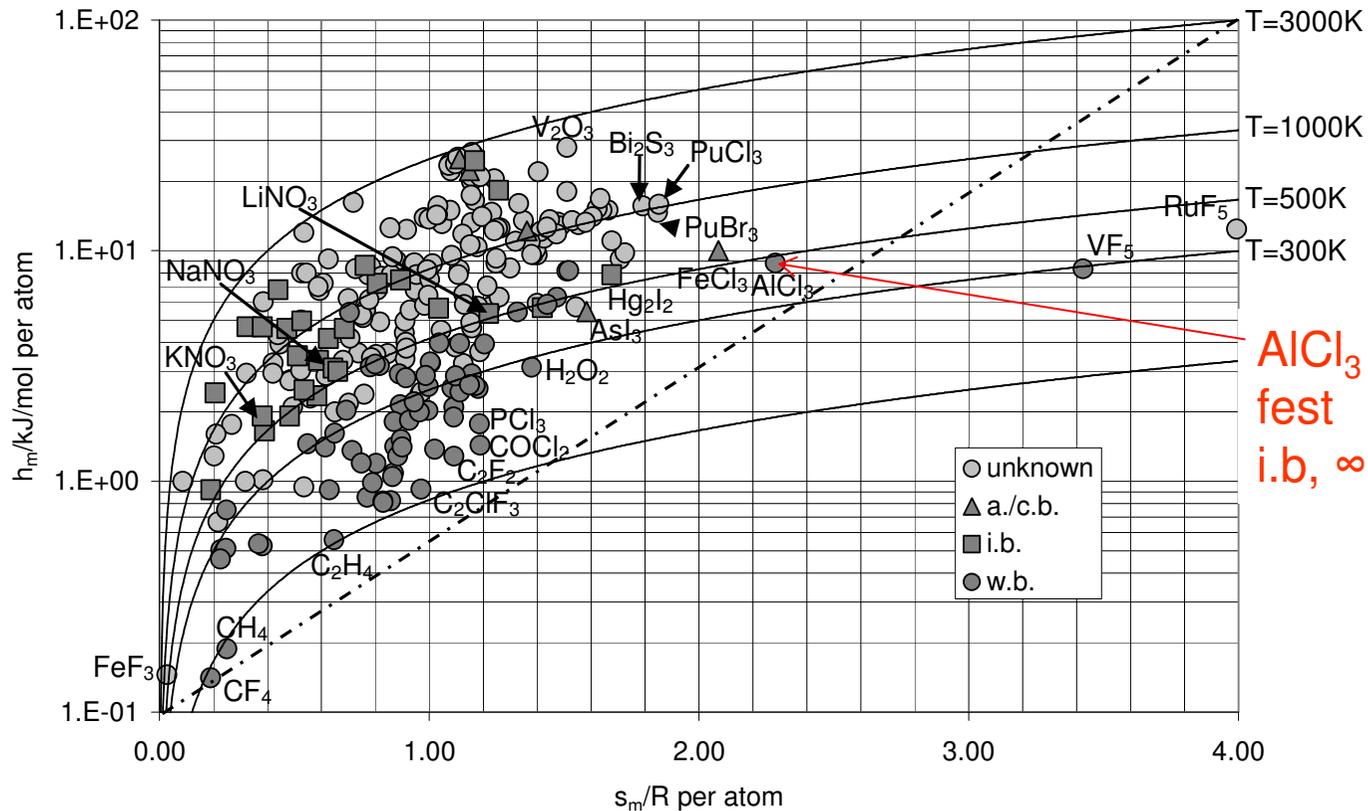
ZAE BAYERN



# Analyse der Korrelation $h_m$ - $s_m$ : Verbindungen mit 4 bis 6 Atomen



ZAE BAYERN



**AlCl<sub>3</sub>**  
fest  
i.b.,  $\infty^2$

flüssig  
w.b., dimer

## Ähnliche Vorgänge in

**C, Si, Ge:** fest a./c.b.,  $\infty^3 \leftrightarrow$  flüssig m.b., 1

**As, Sb, Bi:** fest a./c.b.,  $\infty^2 \leftrightarrow$  flüssig w.b., tetramer

**Se:** fest a./c.b.,  $\infty^1 \leftrightarrow$  flüssig w.b., >5

... **VF<sub>5</sub>, RuF<sub>5</sub>**

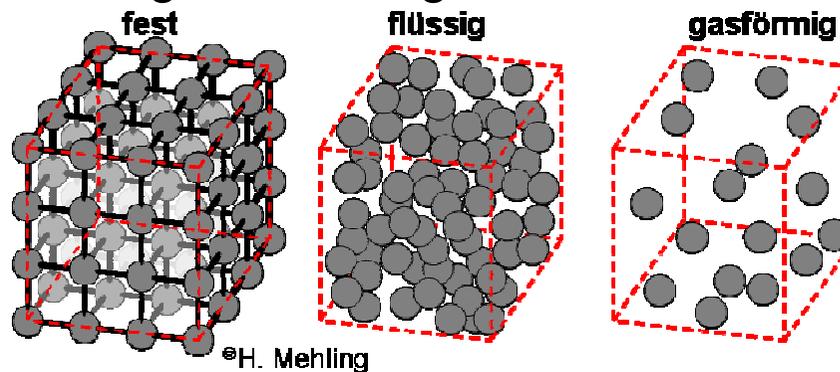
## Änderung des Bindungstyps

inklusive Polymerisation

→ **chemische Reaktion!**

**Grundlegende Frage: Was sind die wesentlichen Effekte auf atomarer / molekularer Ebene welche  $\Delta Q$  und  $T_m$  beeinflussen?**

Schmelzvorgang: Verschiebung der Teilchen  
unmöglich      möglich



**Für hohe Speicherdichten**



**Änderung des Bindungstyps**

**Änderung der chemischen Zusammensetzung**

## Danke für Ihre Aufmerksamkeit

Enthalpy and temperature of the phase change solid-liquid – An analysis of data of the elements by macroscopic thermodynamics

Harald Mehling, Eva Günther, INNOSTOCK 2012

Enthalpy and temperature of the phase change solid-liquid – An analysis of data of the elements using information on their structure

H. Mehling, Solar Energy 88 (2013) 71–79

Enthalpy and temperature of the phase change solid-liquid – An analysis of data of compounds employing entropy

H. Mehling, submitted to Solar Energy