

## 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

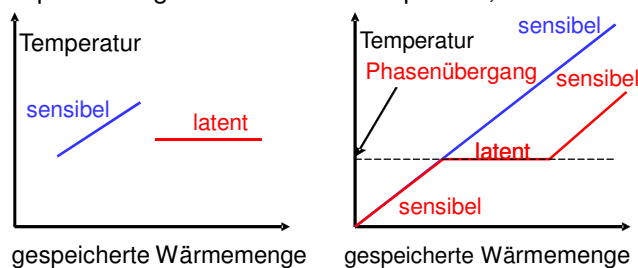
www.zae-bayern.de

Tagung des AK-Thermophysik, Dresden, 18. und 19. März 2013

### Motivation

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


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



Latente Wärme:

- hohe Speicherdichte bei kleinen Temperaturunterschieden
- automatische Temperaturstabilisierung


## Motivation



ZAE BAYERN

---

Quelle: va-Q-tec AG








Foto: BASF




© GLASSX AG

Quelle: Cristopia




Quelle: DLR



© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V. 3

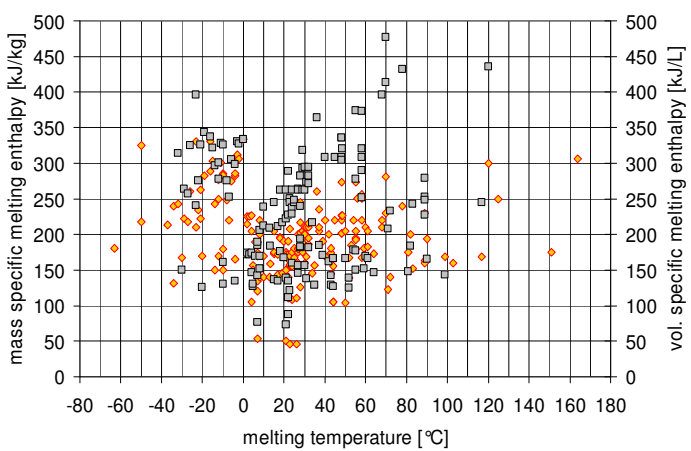
## Konventionelle Herangehensweise



ZAE BAYERN

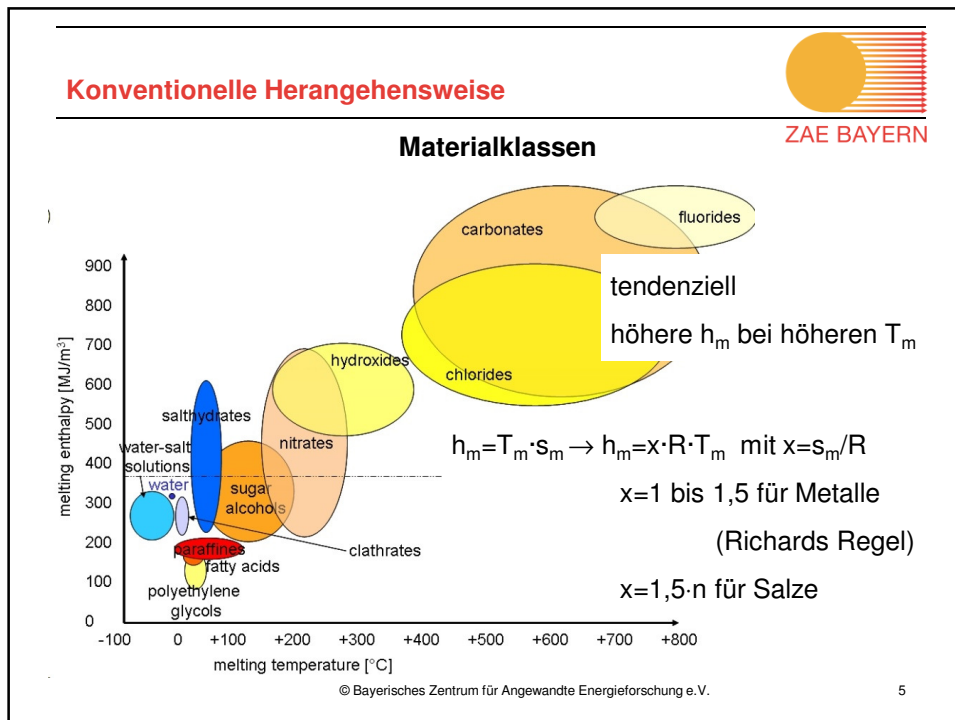
---

### Einzeldaten




The scatter plot shows the relationship between melting temperature and melting enthalpy. The x-axis is 'melting temperature [°C]' ranging from -80 to 180. The left y-axis is 'mass specific melting enthalpy [kJ/kg]' and the right y-axis is 'vol. specific melting enthalpy [kJ/L]', both ranging from 0 to 500. Data points are represented by black squares and orange diamonds, showing a general positive correlation between melting temperature and melting enthalpy.

© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V. 4



**Motivation**

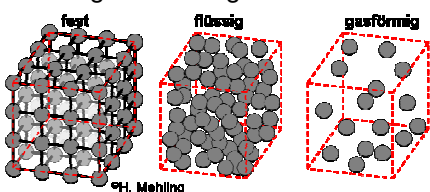


Aktuelle Forschungsschwerpunkte:

- 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  $h_m$  und  $T_m$  beeinflussen?**

Schmelzvorgang: Verschiebung der Teilchen  
unmöglich    möglich



Teilchen kugelförmig (?)  
mit radialsymmetrischen (?)  
Potenzialen

© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V. 6

## Untersuchungsansatz


**Ansatz:** Untersuchung vorhandener Materialdaten zu  $h_m$  und  $T_m$

- nach Gemeinsamkeiten
- systematischen Zusammenhängen ...

Einfache chemische Verbindungen, incl. Elemente

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

Auftragung konventionell



ZAE BAYERN

$h_m = T_m \cdot s_m$  = Ordnungszahl der Elemente

Neu:  $h_m - s_m$


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

© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V. 7

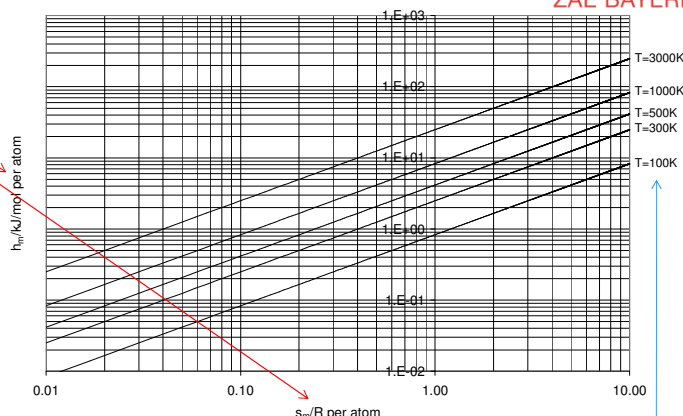
## Untersuchungsansatz

**Auftragung**

molare Werte  
dividiert durch  
die Anzahl der  
Atome in einer  
Verbindung



ZAE BAYERN



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

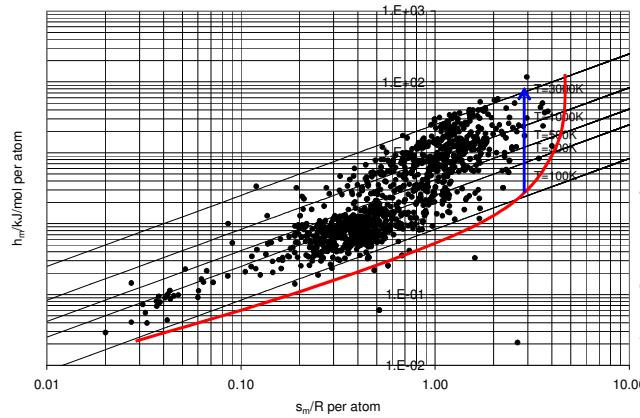
$\rightarrow h_m = x \cdot R \cdot T_m$   
mit  $x = s_m / R$

© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V. 8

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



ZAE BAYERN



Maximum von  $s_m/R$   
steigt mit  $h_m$

Maximum von  $h_m$   
pro Atom steigt mit  
 $T_m$

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

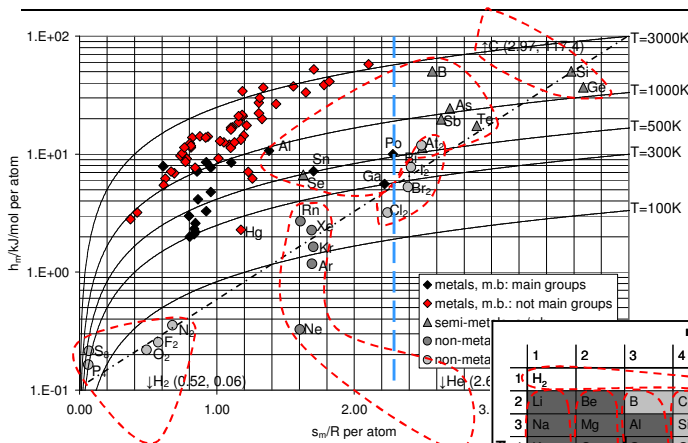
© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

9

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



ZAE BAYERN

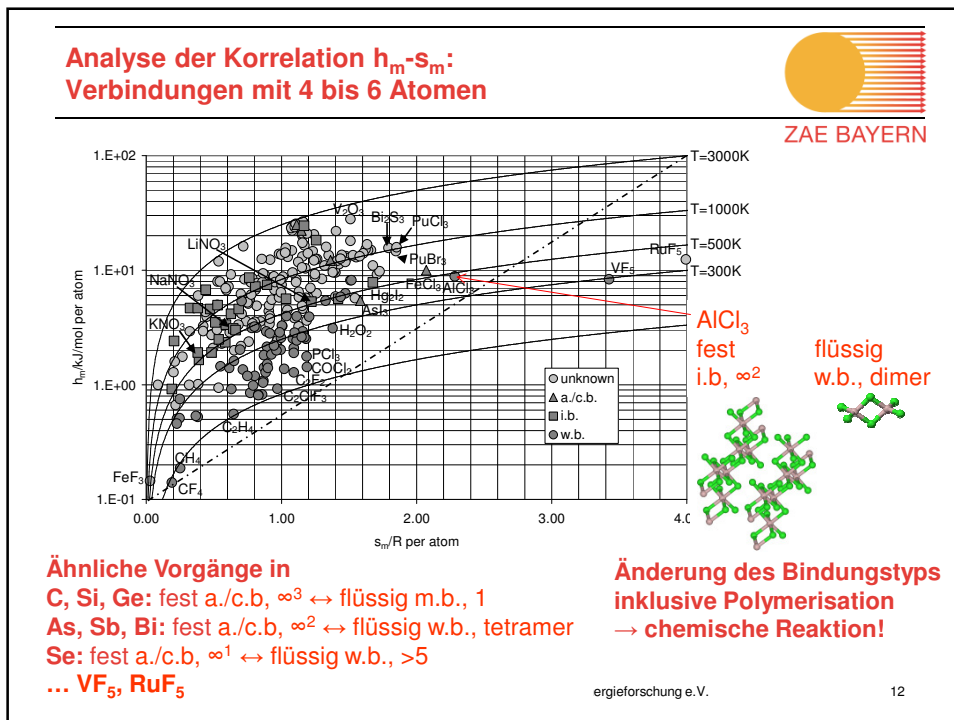
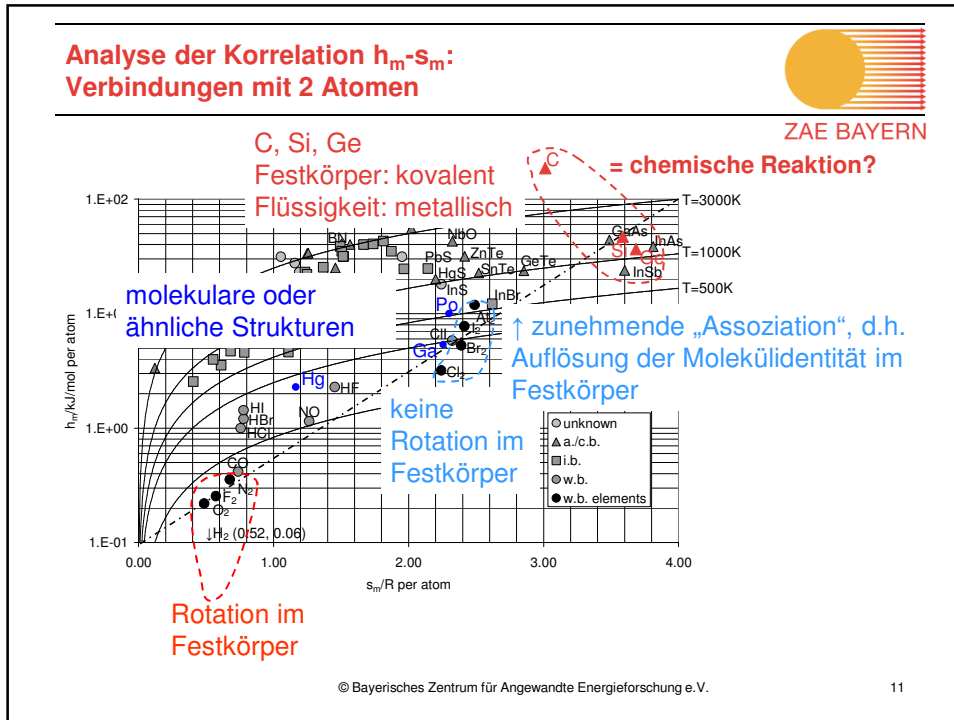


beobachtete Obergrenze  
für Kugelmodell:  $s_m/R=2,3$   
vgl. Regel von Richards für  
Metalle: 1 – 1,5

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

© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

10



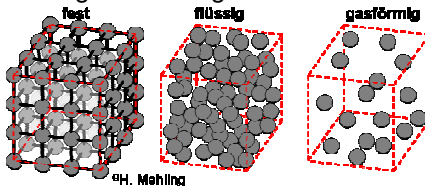
## Analyse der Korrelation von Schmelzenthalpie und Schmelzentropie: $h_m$ - $s_m$ chemischer Verbindungen



ZAE BAYERN

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

Schmelzvorgang: Verschiebung der Teilchen  
unmöglich      möglich



**Für hohe Speicherdichten**



**Änderung des Bindungstyps**

**Änderung der chemischen Zusammensetzung**

**Offene Frage: wie genau sind die thermischen Daten?**

© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

13



ZAE BAYERN

## 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

© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.

14