

V.2 Phasenübergänge 1. Ordnung in Einkomponentensystemen

Im Rest dieses Kapitels werden nur Phasenübergänge bei fester Molekülanzahl N betrachtet. Demzufolge können die extensiven Zustandsgrößen auf die (konstante) Molzahl n bezogen werden. Somit werden hiernach $\mathcal{V}, S, U, H, F, G, \mu$ durch die folgenden Größen ersetzt:

- molares Volumen: $v \equiv \frac{\mathcal{V}}{n}$
- molare Entropie: $s \equiv \frac{S}{n}$;

- molare innere Energie: $u \equiv \frac{U}{n}$;
- molare Enthalpie: $h \equiv \frac{H}{n}$;
- molare freie Energie: $f \equiv \frac{F}{n}$;
- chemisches Potential pro Mol:⁽¹⁰⁾ $\tilde{\mu} \equiv \mathcal{N}_A \mu = \frac{G}{n}$.

Das Letztere ist auch die *molare freie Enthalpie*, wie durch die zweite Gleichheit gezeigt wird. Diese Variablen sind alle intensiv, deren Natur unterscheidet sich aber von der von intensiven Zustandsvariablen wie T oder \mathcal{P} , die konjugiert zu extensiven Zustandsgrößen sind und in jedem Punkt des Systems definiert sind.

V.2.1 Beispiel: van der Waals-ähnliche Zustandsgleichung

Zur Illustration betrachtet man in diesem Paragraphen ein einkomponentiges einfaches Fluid, beschrieben durch eine mechanische Zustandsgleichung $\mathcal{P}(v)$ mit einem kritischen Punkt $(T_c, \mathcal{P}_c, v_c)$ ähnlich jenem der van der Waals-Gleichung (IV.12). Für Temperaturen $T < T_c$ ist der Druck eine nicht-monotone Funktion des molaren Volumens, deshalb existieren Werte von \mathcal{P} , denen drei unterschiedliche Werte von v zugeordnet werden können, wie in Abb. V.2 dargestellt ist.

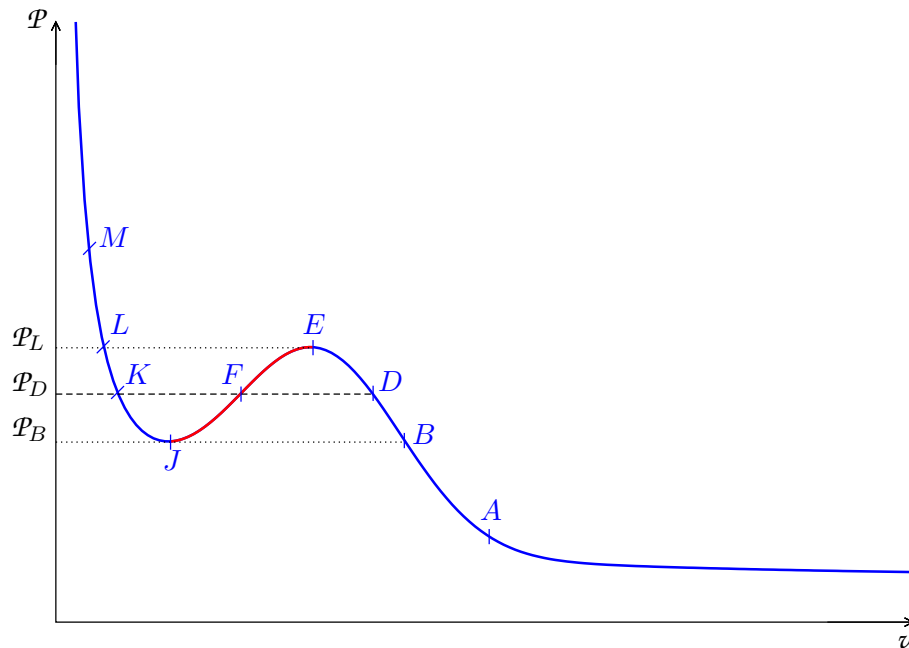


Abbildung V.2 – Isotherme einer van der Waals-ähnlichen Zustandsgleichung unterhalb der kritischen Temperatur.

Man sieht sofort, dass zwischen den Punkten J und E auf der Isotherme die Kompressibilität

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 \tilde{\mu}}{\partial \mathcal{P}^2} \right)_{T,n} = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial \mathcal{P}} \right)_{T,n}$$

des Systems negativ ist. Dies kennzeichnet ein grundsätzlich mechanisch instabiles System, so dass die entsprechenden Werte des molaren Volumens — in der Abbildung in rot markiert — bei der Temperatur nicht realisiert werden können.

Umgekehrt stellt die Positivität von κ_T nur eine notwendige Bedingung für die Stabilität des Systems dar, sie ist aber nicht ausreichend. Um die relative Stabilität des Systems der Abbildung V.2 genauer zu diskutieren, muss man die molare freie Enthalpie $\tilde{\mu}(T, \mathcal{P})$ bei der betrachteten Tem-

⁽¹⁰⁾Oft wird das chemische Potential vom Anfang an als eine molare Größe definiert, insbesondere in der Chemie.

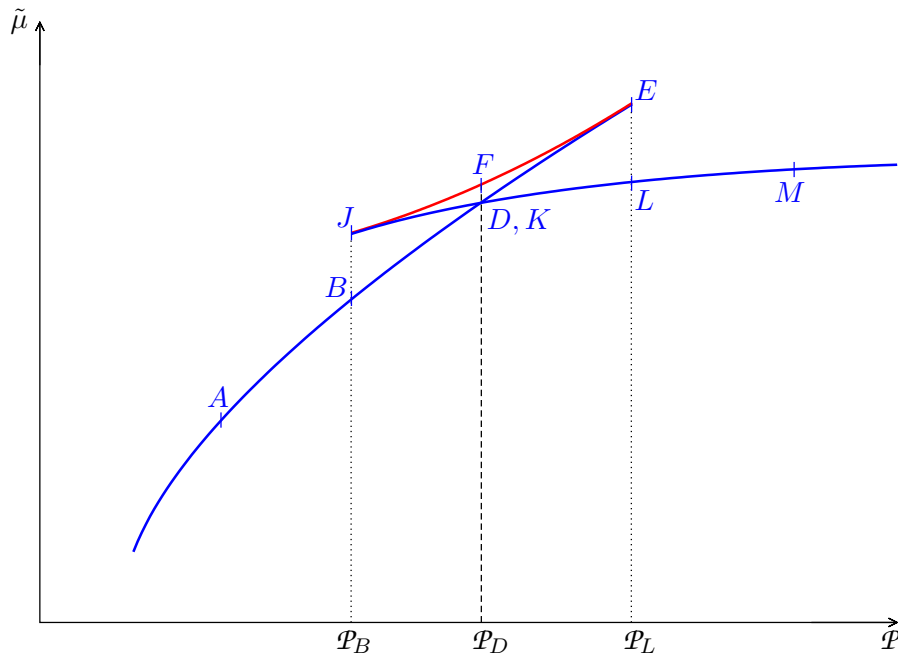


Abbildung V.3 – Molare freie Enthalpie entlang einer Isotherme unterhalb der kritischen Temperatur für eine van der Waals-ähnliche Zustandsgleichung.

peratur genauer untersuchen. Diese lässt sich aus der Gibbs–Duhem-Gleichung für molare Größen $d\tilde{\mu} = -s(T, \mathcal{P}) dT + v(T, \mathcal{P}) d\mathcal{P}$ herleiten:

$$\tilde{\mu}(T, \mathcal{P}) = \int v(T, \mathcal{P}) d\mathcal{P} + \phi(T), \quad (\text{V.1})$$

wobei $\phi(T)$ eine Funktion der Temperatur alleine bezeichnet, die entlang einer Isotherme nur die Rolle einer unwesentlichen Konstante spielt. Der Verlauf von $\tilde{\mu}(\mathcal{P})$ wird in Abb. V.3 dargestellt. Darauf lässt sich wieder erkennen, dass das System entlang des konvexen Zweigs JE instabil ist.

Außerdem schneiden sich die konkaven Zweige AE und JM in der $(\tilde{\mu}, \mathcal{P})$ -Ebene in einem einzigen Punkt $D = K$, in dem der Druck definitionsgemäß einen eindeutig definierten Wert annimmt. In der (\mathcal{P}, v) -Ebene (Abb. V.2) unterscheiden sich aber diese Punkte, entsprechend unterschiedlichen Werten $v_D > v_K$ des molaren Volumens. Gemäß der Diskussion des § V.1.2 kann bei diesen Punkten D und K ein Phasenübergang 1. Ordnung stattfinden, so dass das Fluid als Ein-Phasen-System zwischen D und K nicht absolut stabil ist.

Somit kann man auf der Isotherme der Abb. V.2–V.3 die folgenden Bereichen identifizieren:

- Für $\mathcal{P} < \mathcal{P}_B$ besteht das System aus einer stabilen einzigen Phase („Phase II“).
- Für $\mathcal{P}_B \leq \mathcal{P} < \mathcal{P}_D$:
 - zwischen B und D ist das einphasige System stabil, in der Phase II;
 - zwischen F und J ist das System wegen $\kappa_T < 0$ instabil;
 - zwischen J und K kann das System als metastabiles Ein-Phasen-System in der bei hohen Drücken stabilen „Phase I“ existieren.
- Für $\mathcal{P} = \mathcal{P}_D$ tritt der Phasenübergang auf: der stabile Zustand entspricht einem zweiphasigen System, wobei der relative Anteil der Phasen durch das durch äußere Bedingungen festgelegte molare Volumen bestimmt ist, s. § V.2.2 a.
- Für $\mathcal{P}_D < \mathcal{P} \leq \mathcal{P}_L$:
 - zwischen D und E kann das System als metastabiles Ein-Phasen-System aus Phase II existieren;

- zwischen E und F ist das System instabil ($\kappa_T < 0$);
 - zwischen K und L ist das System in der Form einer einzigen Phase (I) stabil.
- Für $\mathcal{P} > \mathcal{P}_L$ ist das Ein-Phasen-System in der Phase I stabil.

Die oben als „I“ bzw. „II“ bezeichnete Phase ist diejenige mit einem kleineren bzw. größeren molaren Volumen, d.h. mit einer größeren bzw. kleineren Massendichte. Auf Abb. V.2 sieht man zudem, dass der Betrag der Steigung der Isotherme $\mathcal{P}(v)$ deutlich größer in Phase I als in Phase II ist. Daraus folgt, dass die isotherme Kompressibilität κ_T kleiner in Phase I ist. In Zusammenfassung lässt sich Phase I bzw. II durch eine große bzw. kleine Massendichte und eine kleine bzw. große Kompressibilität charakterisieren: Phase I entspricht einer Flüssigkeit und Phase II einem Gas. Somit beschreibt die Kurve zwischen K und J eine *überhitzte Flüssigkeit*, während die Strecke zwischen D und E ein *unterkühltes Gas* modelliert.

Bemerkung: Die sog. *Maxwell-Konstruktion* besteht darin, die „theoretische“⁽¹¹⁾ Isotherme $\mathcal{P}(v)$ der Abb. V.2 zwischen den Punkten D und K durch eine gerade Strecke, entsprechend den „unter normalen Umständen“ [14] physikalisch realisierten Zuständen, zu ersetzen.

Dabei ist aber zu bemerken, dass diese Konstruktion nicht nur die instabilen, sondern auch die ebenfalls physikalisch realisierten metastabilen Zustände weglässt. Außerdem beschreibt die so erhaltene Zustandsgleichung je nach dem Wert vom molaren Volumen v entweder ein einphasiges oder ein zweiphasiges System.

Bestimmung des Phasenübergangsdrucks

Um den Druck $\mathcal{P}_D = \mathcal{P}_K$ beim Phasenübergang für die Temperatur T entsprechend Abb. V.2 und V.3 genau zu bestimmen, soll man nur die definierende Beziehung

$$\tilde{\mu}_I(T, \mathcal{P}_D) = \tilde{\mu}_{II}(T, \mathcal{P}_K) \quad (\text{V.2})$$

benutzen, wobei $\tilde{\mu}_a$ das molare chemische Potential in Phase a bezeichnet. Mit Gl. (V.1) und unter Nutzung von kurzen Schreibweisen kommt

$$\begin{aligned} 0 &= \tilde{\mu}_K - \tilde{\mu}_D = \int_D^K v(T, \mathcal{P}) d\mathcal{P} = \int_D^E v d\mathcal{P} + \int_E^F v d\mathcal{P} + \int_F^J v d\mathcal{P} + \int_J^K v d\mathcal{P} \\ &= \left[\int_D^E v d\mathcal{P} - \int_F^E v d\mathcal{P} \right] - \left[\int_J^F v d\mathcal{P} - \int_J^K v d\mathcal{P} \right]. \end{aligned}$$

Geometrisch entspricht der erste Term in eckigen Klammern der Fläche \mathcal{A}_1 des Bereichs abgegrenzt durch den Kurvenbogen DEF und die gerade Strecke FD , während der zweite geklammerte Term gleich der Fläche \mathcal{A}_2 des durch KJF und FK abgegrenzten Bereichs ist (s. Abb. V.4). Somit gilt die Gleichheit

$$\mathcal{A}_1 = \mathcal{A}_2,$$

die als *Maxwell-Flächenregel* [14] bezeichnet wird.

V.2.2 Stetige und unstetige Größen bei Phasenübergängen 1. Ordnung

Allgemein sind die intensiven Zustandsvariablen (Temperatur, Druck, chemisches Potential) bei einem Phasenübergang erster Ordnung kontinuierlich — sie nehmen denselben Wert in allen koexistierenden Phasen an —, während die extensiven Größen⁽¹²⁾ unstetig sein können.

⁽¹¹⁾In der Praxis kann die Zustandsgleichung $\mathcal{P}(T, v)$ entweder aus einem theoretischen Modell hergeleitet werden oder aus experimentellen Daten extrapoliert werden.

⁽¹²⁾Genauer gesagt, die auf die Molanzahl bezogenen extensiven Größen.

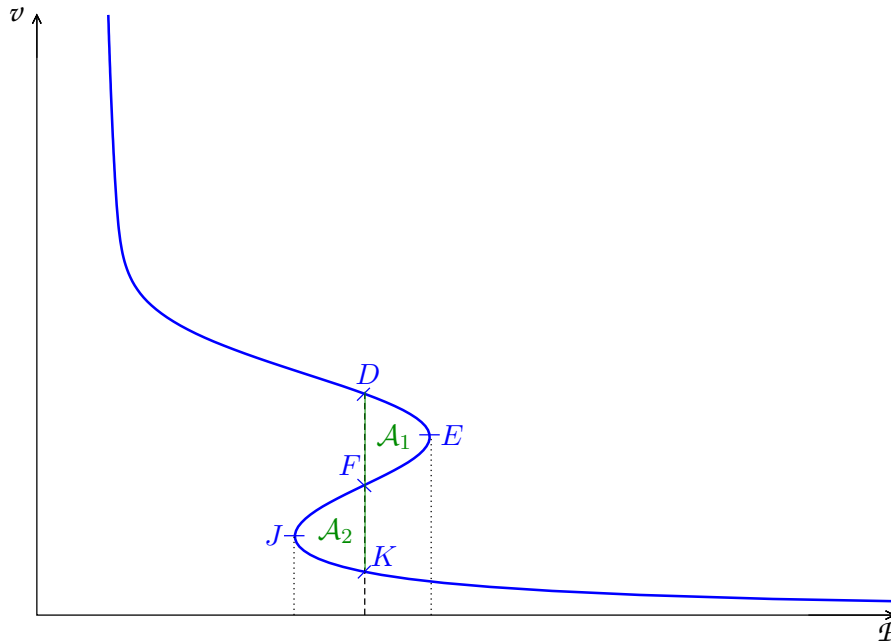


Abbildung V.4 – Isotherme einer van der Waals-ähnlichen Zustandsgleichung unterhalb der kritischen Temperatur in der (v, P) -Ebene.

Die Sprünge der Letzteren beim Phasenübergang sind aber nicht unabhängig voneinander, sondern können alle in Abhängigkeit von nur zwei davon ausgedrückt werden, z.B. mithilfe der Sprünge des molaren Volumens v und der Entropie pro Mol s .

In Folgenden wird der Fall einer Substanz untersucht, die sich in zwei Phasen I und II befinden kann, wobei der Übergang zwischen den Phasen erster Ordnung ist. Dabei wird angenommen, dass Phase I jene ist, die bei festem Druck bei den niedrigeren Temperaturen auftritt.

V.2.2a Sprung des Volumens

Bei einem Phasenübergang bei Temperatur T und Druck P unterscheiden sich die molaren Volumina v_I, v_{II} der Phasen. Diese Diskontinuität des molaren Volumens für die einphasige Form des Systems entspricht wegen der Gleichheit $v = (\partial \tilde{u} / \partial P)_T$ dem in Abb. V.3 dargestellten Knick der molaren freien Enthalpie beim Phasenübergangsdruck.

Hiernach wird die Differenz der molaren Volumina der reinen Phasen beim Übergang — der Sprung des molaren Volumens — als $\Delta v \equiv v_{II} - v_I$ bezeichnet.

Obwohl der Wert des molaren Volumens für ein stabiles einphasiges System einen Sprung beim Phasenübergang hat, jedoch springt das physikalische Volumen v eines Mols des Systems nicht von v_I nach v_{II} oder umgekehrt. Zwischen v_I und v_{II} kann v stetig variieren, indem ein Teil des Systems mit dem Stoffmengenanteil x_I sich in der Phase I befindet, während der Rest (Stoffmengenanteil $x_{II} = 1 - x_I$) in der Phase II ist. Dann lautet das molare Volumen des Systems

$$v = x_I v_I + x_{II} v_{II} = x_I v_I + (1 - x_I) v_{II}. \quad (\text{V.3})$$

Allgemeiner spaltet jede extensive Zustandsgröße beim Phasengleichgewicht ähnlich auf, wie z.B.

$$s = x_I s_I + x_{II} s_{II} = x_I s_I + (1 - x_I) s_{II}. \quad (\text{V.4})$$

In der Praxis wird oft das molare Volumen des Systems durch äußere Umstände bedingt, woraus der Stoffmengenanteil jeder Phase folgt. Somit lässt sich die erste Gleichheit von Gl. (V.3) als $(x_I + x_{II})v = x_I v_I + x_{II} v_{II}$ umschreiben, so dass

$$\frac{x_{II}}{x_I} = \frac{v_I - v}{v - v_{II}}. \quad (\text{V.5})$$

Diese Gleichung wird als *Hebelbeziehung* bezeichnet.

V.2.2b Sprung der Entropie

Neben dem molaren Volumen nimmt ebenfalls die molare Entropie s unterschiedliche Werte in den Phasen I und II an. Diesem Entropiesprung wird die (molare) *latente Wärme*

$$L_{I \rightarrow II} \equiv T(s_{II} - s_I) \quad (\text{V.6})$$

zugeordnet. $L_{I \rightarrow II}$ stellt die Energie dar, die dem System zugeführt werden soll, um ein Mol von Phase I in ein Mol von Phase II umzuwandeln.⁽¹³⁾ Natürlich gilt für die Phasenumwandlung in die umgekehrte Richtung $L_{II \rightarrow I} = -L_{I \rightarrow II}$.

Mit der Wahl von Phase I als jene, die bei niedrigeren Temperaturen stabil ist, gilt normalerweise $s_I < s_{II}$, so dass der Übergang von Phase I nach Phase II Energie erfordert: $L_{I \rightarrow II} > 0$. Dies ist insbesondere der Fall der *Schmelzwärme*, assoziiert mit dem Übergang von der festen nach der flüssigen Phase, und der *Verdampfungswärme* (Übergang Flüssigkeit nach Gas).

Im Rahmen der Statistischen Mechanik lässt sich $s_I < s_{II}$ daraus folgern, dass die bei niedrigeren Temperaturen stabile Phase I üblicherweise mehr geordnet als Phase II ist, so dass die fehlende Information über den Makrozustand in Phase I kleiner als in Phase II ist. Dieser höhere Ordnungsgrad entspricht oft einer Symmetrie, die in Phase I gebrochen aber in Phase II nicht gebrochen ist.

Beispielsweise ist eine Flüssigkeit (Phase II) symmetrisch unter beliebige Raumtranslationen, während ein Kristall (Phase I) nur unter Translationen um Vektoren proportional zu gewissen Grundvektoren invariant bleibt.

Bemerkung: Alternativ zur Klassifikation des § V.1.2 kann man die Phasenübergänge erster Ordnung definieren als solche, bei denen latente Wärme ausgetauscht wird.

V.2.2c Sprünge der anderen extensiven Zustandsgrößen. Thermodynamische Koeffizienten

Mithilfe von $[[v]] \equiv v_{II} - v_I$ und $[[s]] \equiv s_{II} - s_I = TL_{I \rightarrow II}$ lassen sich die mit $[[\cdot]]$ bezeichneten Sprünge der anderen extensiven Variablen einfach ausdrücken.

Beispielsweise ist der Sprung der inneren Energie pro Mol $u = Ts - \mathcal{P}v + \tilde{\mu}$ gegeben durch

$$[[u]] = T[[s]] - \mathcal{P}[[v]] + [[\tilde{\mu}]] = L_{I \rightarrow II} - \mathcal{P}[[v]],$$

weil das molare chemische Potential den gleichen Wert in den beiden Phasen annimmt [Gl. (V.2)]. Für die molare Enthalpie $h = \tilde{\mu} + Ts$ (vgl. Tabelle III.1) erhält man

$$[[h]] = T[[s]] = L_{I \rightarrow II},$$

d.h. die latente Wärme ist gleich dem Sprung der Enthalpie, deshalb sie auch *Umwandlungsenthalpie* genannt wird.⁽¹⁴⁾

Gleichzeitig mit der Diskontinuität der molaren Zustandsgrößen v und s bei einem Phasenübergang 1. Ordnung kommt die Divergenz verschiedener thermodynamischer Koeffizienten, die partielle Ableitungen von Volumen oder Entropie sind (s. § III.3.2), und zwar des Ausdehnungskoeffizienten α [Gl. (III.29a)], der Kompressibilitäten κ_T und κ_S [Gl. (III.29c) und (III.29d)] und der molaren Wärmekapazitäten $C_{v,\text{mol}}$ und $C_{p,\text{mol}}$ [Gl. (III.29e) und (III.29f)].

V.2.3 Phasendiagramm

Gemäß der Diskussion des § V.2.1 besteht die Isotherme im \mathcal{P} - v -Diagramm der Abb. V.2 aus drei unterschiedlichen Bereichen: links von K ist das System in der Form der Phase I, zwischen K

⁽¹³⁾In der älteren Literatur wird manchmal die latente Wärme mit dem umgekehrten Vorzeichen definiert. Dann ist L die Wärme, die beim Phasenübergang $L_{I \rightarrow II}$ freigesetzt wird.

⁽¹⁴⁾Dementsprechend findet man je nach Art des Phasenübergangs die Bezeichnungen *Schmelzenthalpie*, *Verdampfungsenthalpie*, *Sublimationsenthalpie*...

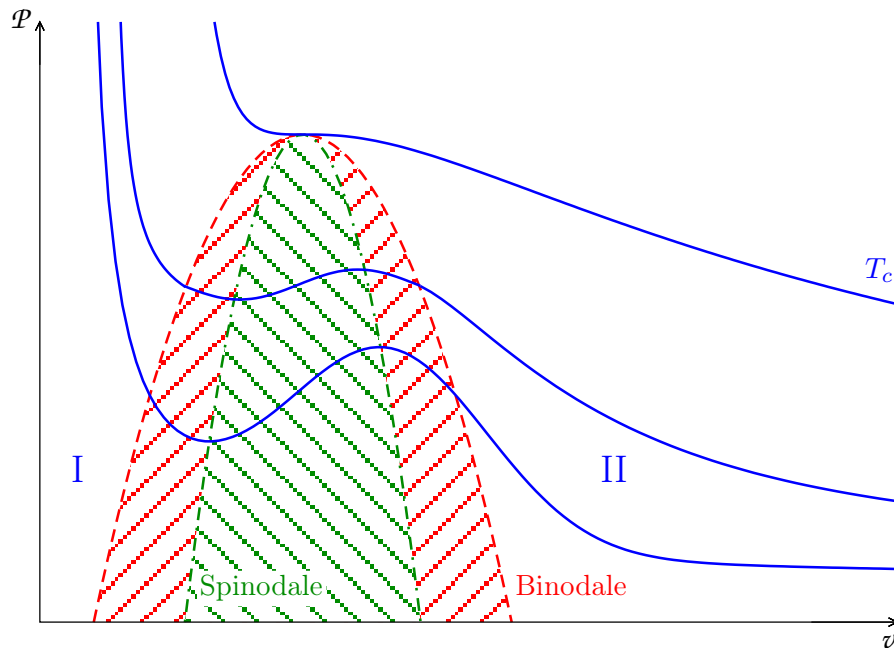


Abbildung V.5 – Binodale und Spinodale.

und D ist das System vorzugsweise in einem Zwei-Phasen-Zustand, rechts von D ist das System in Phase II.

Die Menge der Punkte K und D für die verschiedenen Isothermen bildet eine Kurve in der (\mathcal{P}, v) -Ebene, die sog. *Binodale* oder *Koexistenzkurve*, die in Abb. V.5 dargestellt wird. Unterhalb der Binodale liegt der (Koexistenz-)Bereich, wo Phasengemische existieren können. Links davon ist Phase I, rechts ist Phase II. Man sieht sofort, dass es möglich ist, ohne Phasenübergang von einem Punkt in der Phase I zu einem Punkt in der Phase II oder umgekehrt zu gehen, indem man Zustandsänderungen mit variierender Temperatur betrachtet.

Dazu grenzen die Punkte J und E der Abb. V.2 eine Strecke ab, wo Ein-Phasen-Zustände wesentlich instabil sind. Die Menge dieser Punkte bildet in der (\mathcal{P}, v) -Ebene die *Spinodale*, unterhalb davon Ein-Phasen-Zustände nicht existieren können. Oberhalb der Spinodale und unterhalb der Binodale sind Ein-Phasen-Systeme metastabil.

Die Binodale und die Spinodale berühren sich genau am kritischen Punkt $(T_c, \mathcal{P}_c, v_c)$, wo der Volumensprung verschwindet.

In der (\mathcal{P}, T) -Ebene, d.h. im üblichen *Phasendiagramm*⁽¹⁵⁾ bei Einkomponentensystemen, reduziert sich der Koexistenzbereich zu einer Koexistenzkurve $\mathcal{P}(T)$, die am kritischen Punkt endet. Auf dieser Koexistenzkurve gilt [Gl. (V.2)]

$$\tilde{\mu}_I(T, \mathcal{P}(T)) = \tilde{\mu}_{II}(T, \mathcal{P}(T)).$$

Die Ableitung des molaren chemischen Potentials nach der Temperatur entlang der Koexistenzkurve lautet in jeder Phase

$$\frac{d\tilde{\mu}_a}{dT} = \frac{\partial \tilde{\mu}_a}{\partial T} + \frac{\partial \tilde{\mu}_a}{\partial \mathcal{P}} \frac{d\mathcal{P}}{dT}$$

mit $a = I$ oder II . Dabei können die partiellen Ableitungen von $\tilde{\mu}_a$ aus der (molaren) Gibbs–Duhem–Gleichung $d\tilde{\mu}_a = v_a d\mathcal{P} - s_a dT$ gelesen werden.

Insgesamt folgt also aus den letzten zwei Gleichungen

$$\frac{d\tilde{\mu}_I}{dT} = \frac{d\tilde{\mu}_{II}}{dT} \quad \Leftrightarrow \quad -s_I + v_I \frac{d\mathcal{P}}{dT} = -s_{II} + v_{II} \frac{d\mathcal{P}}{dT}.$$

⁽¹⁵⁾In der Kernphysik bezeichnet man als Phasendiagramm die (T, μ) - oder die (T, n) -Ebene, wobei n die Dichte einer erhaltenen (Quanten)Zahl ist.

Die letztere Gleichung lässt sich in der Form der *Clausius–Clapeyron*^(ad)-Gleichung umschreiben:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_{\text{II}} - s_{\text{I}}}{v_{\text{II}} - v_{\text{I}}} = \frac{L_{\text{I} \rightarrow \text{II}}}{T(v_{\text{II}} - v_{\text{I}})}, \quad (\text{V.7})$$

die die Steigung der Koexistenzkurve $\mathcal{P}(T)$ zwischen Phase I und II gibt.

Wenn I die Phase bezeichnet, die bei niedrigeren Temperaturen auftritt bzw. die kleinere molare Entropie besitzt, dann ist die latente Wärme $L_{\text{I} \rightarrow \text{II}}$ positiv. Für die meisten Substanzen gilt $v_{\text{I}} < v_{\text{II}}$, so dass die Steigung dP/dT positiv ist.

Eine wichtige Ausnahme ist Wasser, dessen flüssige Phase dichter als die feste ist. Weitere Beispiele jener *Dichteanomalie* sind Silicium, Gallium, Germanium oder Plutonium.

Abbildung V.6 zeigt schematische vereinfachte Phasendiagramme für eine einfache Substanz ohne (links) und eine mit (rechts) Dichteanomalie. Dabei werden nur die drei klassischen *Aggregatzustände* (fest, flüssig, gasförmig) dargestellt — in der Tat entspricht der feste Zustand oft verschiedenen Phasen mit unterschiedlichen kristallinen Strukturen, während bei sehr tiefen Temperatur einige gasförmige Substanzen zu einem Bose–Einstein-Kondensat übergehen können.

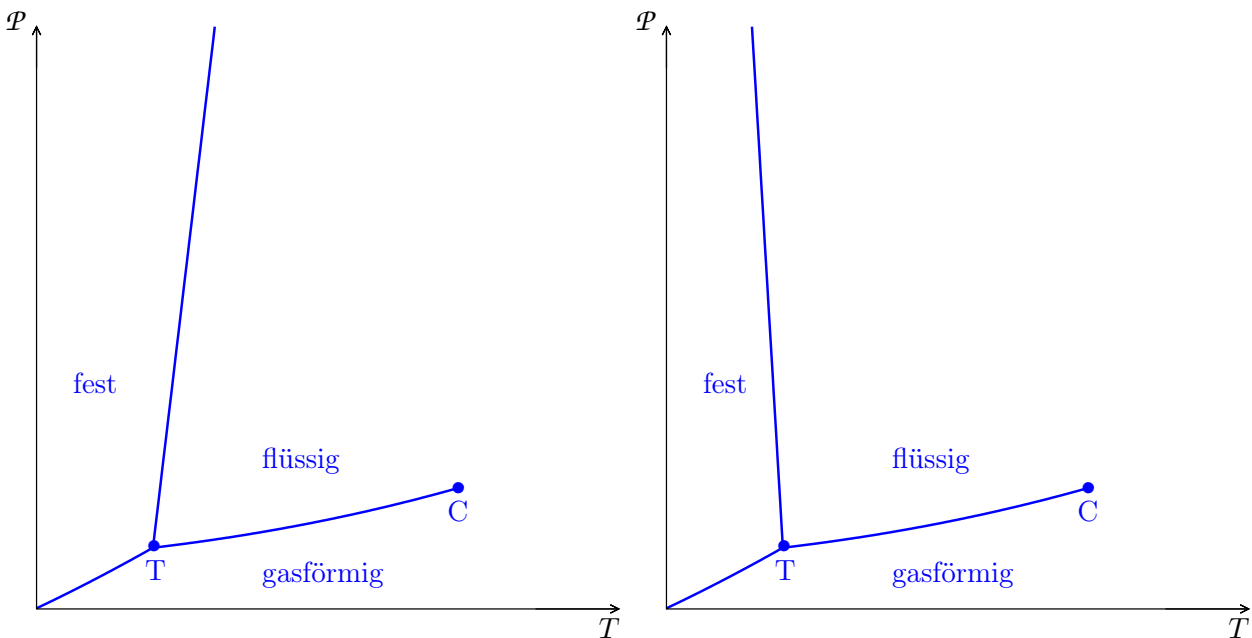


Abbildung V.6 – Phasendiagramm für eine Substanz ohne (links) und mit (rechts) Dichteanomalie.

Die Phasengrenzen zwischen Festkörper und Flüssigkeit, Flüssigkeit und Gas, und Festkörper und Gas werden jeweils *Schmelz-*, *Verdampfungs-* (oder auch *Siedepunkts-*) und *Sublimationskurve* genannt. Die drei Koexistenzkurven treffen sich in einem einzigen Punkt T, dem *Tripelpunkt*, wo die drei Phasen koexistieren können. Dazu endet die Verdampfungskurve am kritischen Punkt C: oberhalb dieses Punkts können Flüssigkeit und Gas nicht mehr voneinander unterschieden werden, so dass man stattdessen von einem *überkritischen Fluid* spricht. Schließlich kann man bemerken, dass die Sublimationskurve üblicherweise vom Tripelpunkt bis zum Nullpunkt geht [15].

Bemerkung: Das Phasendiagramm von Helium unterscheidet sich wesentlich vom typischen Fall: für $T \rightarrow 0$, $P \rightarrow 0$ ist Helium weder fest noch gasförmig, sondern *suprafluid*, entsprechend einer quantenmechanischer Flüssigkeit mit verschwindender Entropie und Viskosität.

^(ad)E. CLAPEYRON, 1799–1834

V.3 Phasenübergänge 1. Ordnung in Mehrkomponentensystemen

In diesem Abschnitt betrachten wir jetzt ein thermodynamisches System bestehend aus r unabhängigen einfachen Komponenten — entsprechend unterschiedlichen nicht-magnetisierten und nicht-polarisierten Substanzen, die sich ineinander nicht umwandeln können — mit relativen Anteilen x_1, \dots, x_r . Alle diese Komponenten können sich in φ verschiedenen Phasen I, II... befinden. Insgesamt sind also $2 + r\varphi$ intensiven Variablen (T , \mathcal{P} und Anteil $x_{j,a}$ jeder Komponente j in der Phase a) nötig, um den Gleichgewichtszustand des Systems zu beschreiben.

Diese $2 + r\varphi$ Variablen sind aber nicht unabhängig voneinander. Erstens werden sie in jeder Phase durch die Bedingung $x_{1,a} + \dots + x_{r,a} = 1$ verknüpft, entsprechend φ Beziehungen. Dazu lässt sich für jede Komponente das Phasengleichgewicht (V.2) als die Gleichheit der chemischen Potentiale in den φ Phasen ausdrücken:

$$\tilde{\mu}_{j,I}(T, \mathcal{P}) = \tilde{\mu}_{j,II}(T, \mathcal{P}) = \dots = \tilde{\mu}_{j,\varphi}(T, \mathcal{P}) \quad \text{für } j = 1, \dots, r,$$

entsprechend $r(\varphi - 1)$ zusätzlichen Gleichungen zwischen den Variablen.

Somit bleiben nur

$$f = r + 2 - \varphi \tag{V.8}$$

„freie“ Zustandsvariablen vorhanden: dieses Ergebnis bildet die *Gibbs-Phasenregel*.

Laut dieser Regel können nicht mehr als $\varphi = r + 2$ Phasen im Gleichgewicht koexistieren, weil $f \geq 0$ gelten muss. Beispielsweise gibt es für ein Einkomponentensystem ($r = 1$) nur drei Möglichkeiten:

- $\varphi = 1$ (einphasiges System): dann sind T und \mathcal{P} unabhängig.
- $\varphi = 2$: dann hängen T und \mathcal{P} zusammen: dies bestimmt eine Koexistenzlinie in der (\mathcal{P}, T) -Ebene (Phasendiagramm), deren Steigung durch die Clausius–Clapeyron-Gleichung (V.7) gegeben ist.
- $\varphi = 3$: es gibt keine freie Variable, d.h. T und \mathcal{P} können nur einen Wert annehmen, entsprechend einem einzigen Punkt im Phasendiagramm, dem Tripelpunkt.