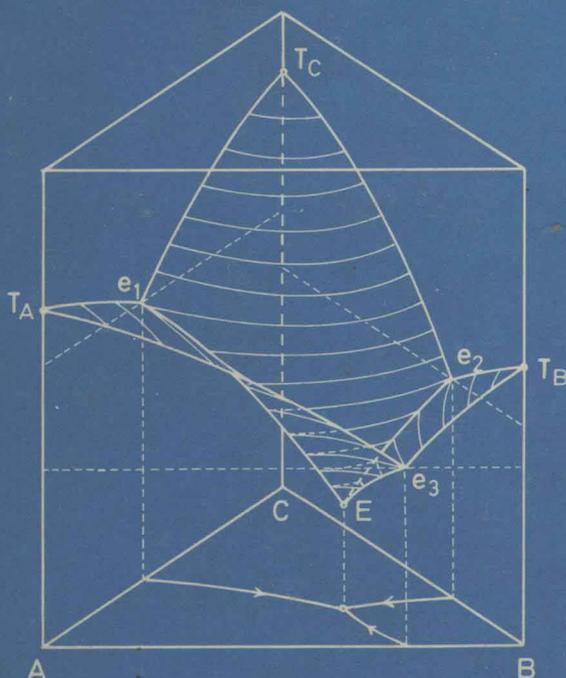


Bruno Predel

Heterogene Gleichgewichte

Grundlagen
und Anwendungen



Steinkopff Darmstadt

Bruno Predel

HETEROGENE GLEICHGEWICHTE

Grundlagen und Anwendungen

Mit 1 Farbtafel, 236 Abbildungen und 8 Tabellen



Steinkopff Verlag Darmstadt

Bruno Predel (53) hat von 1948 bis 1954 an der Universität Münster (Westf) Chemie studiert und wurde 1956 zum Dr. rer. nat. promoviert. Anschließend war er wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für physikalische Chemie und von 1958 bis 1964 wissenschaftlicher Assistent. 1963 habilitierte er sich für das Fach Metallkunde. Im Jahre 1967 erfolgte seine Ernennung zum Wissenschaftlichen Rat und Professor, 1969 zum außerplanmäßigen Professor, 1970 wurde ihm die Leitung der Abteilung „Thermodynamik und Aufbau metallischer Mischsysteme“ am Institut für Metallforschung der Universität Münster übertragen. 1977 war er Gastprofessor an der Kyoto University in Kyoto, Japan. Seit 1973 ist er ordentlicher Professor für Metallkunde an der Universität Stuttgart und wissenschaftliches Mitglied sowie Mitglied des Leitungskollegiums des Max-Planck-Instituts für Metallforschung Stuttgart.

Seine Arbeitsgebiete sind die Thermodynamik der Legierungsbildung, Phasengleichgewichte heterogener Systeme, Struktur und Energetik metallischer Gläser sowie die Kinetik und Energetik von Festkörperreaktionen, insbesondere der diskontinuierlichen Ausscheidung.

Prof. Dr. rer. nat. Bruno Predel
Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart
und
Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart
Seestraße 75
7000 Stuttgart 1

Kein Teil dieses Buches darf in irgendeiner Form (durch Photokopie, Xerographie, Mikrofilm, unter Verwendung elektronischer Systeme oder anderer Reproduktionsverfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. Bei Herstellung einzelner Vervielfältigungsstücke des Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist nach § 54, Abs. 2 URG eine Vergütung an den Verlag zu entrichten, über deren Höhe der Verlag Auskunft erteilt.

Alle Rechte vorbehalten (insbesondere des Nachdrucks und der Übersetzung)

© 1982 by Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, GmbH & Co. KG, Darmstadt

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Predel, Bruno:

Heterogene Gleichgewichte : Grundlagen u.
Anwendungen / von Bruno Predel. – Darmstadt :
Steinkopff, 1982.

ISBN 3-7985-0595-0

Printed in Germany

Gesamtherstellung: Konrad Triltsch, Würzburg

Heterogene Gleichgewichte

Vorwort

Seit J. W. Gibbs im Jahre 1878 in umfassender Weise die Grundlagen zum Verständnis der Gleichgewichte in heterogenen Systemen gelegt hat, sind zahlreiche Bücher über Zustandsdiagramme geschrieben worden, teils recht umfangreich und die Phasengleichgewichte formalistisch bis in alle Einzelheiten behandelnd. Sinn dieses Buches soll eine Einführung in die Handhabung und praktische Nutzung der Zustandsdiagramme sein. In erster Linie ist dabei an Studierende der Chemie, Metallurgie, Mineralogie und der Werkstoffwissenschaften, aber auch an Ingenieure und an alle stofforientierten und stoffinteressierten Studenten der Naturwissenschaften und der technischen Richtungen gedacht. Um den Start einer Beschäftigung mit den heterogenen Gleichgewichten zu erleichtern, wird von Reaktionsabläufen, von dynamischen Gleichgewichten, ausgegangen, die insbesondere dem Chemiker und Metallurgen geläufig sind.

Natürlich läßt sich eine Beschreibung der Phasengleichgewichte nicht ohne ein Mindestmaß an Formalismus durchführen. Die formalen Darlegungen sollen indessen aufgelockert werden durch anschauliche Erläuterungen experimenteller Methoden zur Erschließung der Konstitution eines Stoffsystems, durch Anwendungsbeispiele und Hinweise auf unmittelbar realitätsbezogene Fälle in Chemie, Metallurgie, Werkstoffkunde und Mineralogie. Dadurch kann einerseits der Nutzen der Kenntnis der Phasengleichgewichte aufgezeigt werden und andererseits eine praktische Einübung erfolgen.

Der physikalisch-energetische Hintergrund der Phasengleichgewichte soll dabei nicht zu kurz kommen. Dazu werden in einfacher Weise die Grundzüge der Thermodynamik der Mischphasen dargelegt und der Zusammenhang zwischen Energetik und Konstitution aufgezeigt. Damit soll der mehr qualitative Rahmen, der gelegentlich um die Konstitutionslehre gelegt wird, überwunden und dem interessierten Leser ein Werkzeug in die Hand gegeben werden, mit dem auch quantitative Aussagen über die phänomenologische Energetik und die das System bestimmenden strukturell-physikalischen Faktoren erarbeitet werden können. Ebenso wird es dadurch möglich, gewisse Voraussagen über Phasengleichgewichte zu treffen, wenn in einem konkret interessierenden Fall auf experimentellem Wege Resultate nur schwer zugänglich sind.

Unter dem Aspekt einer praktischen Anwendung gehört als Ausblick zu diesem Thema auch die Behandlung der Keimbildungsprobleme bei Phasenübergängen, die Erzeugung und Beständigkeit metastabiler Phasen, die technologisch oft von erheblichem Nutzen sind, und das Bemühen um ein Verständnis der metallischen Gläser. Eine derzeit starke, zum größten Teil technologisch motivierte Forschungsaktivität in diesem Bereich bedingt eine rasche

Erweiterung und Vertiefung der Erkenntnisse. Es wird ein kurzer Überblick über einige wesentliche Fakten gegeben.

Für die kritische Durchsicht des Textes bin ich zahlreichen Kennern des Faches zu Dank verpflichtet, vor allem Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. G. Petzow, Herrn Dozent Dr. W. Gust, Herrn Dr. F. Sommer, Herrn Dr. I. Arpshofen und Herrn T. Gödecke. Fr. A. Buttmi hat die mühevollen Schreibarbeiten durchgeführt, Frau G. Kümmerle zahlreiche metallographische Aufnahmen beschafft und Frau R. Kümmerling sowie Herr Dr. Arpshofen haben die zahlreichen Zeichnungen angefertigt. Auch ihnen gilt mein herzlicher Dank.

Stuttgart, im Februar 1982

BRUNO PREDEL

Geleitwort

Die Lehre von den Heterogenen Gleichgewichten findet in den normalen Lehrbüchern der Anorganischen Chemie – wenn überhaupt – nur kurze Erwähnung. So in einem der beliebtesten und besten modernen Lehrbücher mit 6 von insgesamt über 1100 Seiten. Das ist jedoch völlig ungenügend angesichts der modernen, nicht nur präparativ arbeitenden, sondern quantitativ orientierten Entwicklung der Festkörperchemie, die mit nur folgenden Stichworten gekennzeichnet sei: Metallchemie der Legierungen und Halbmetalle, Chemie der Steine und Erden (Keramik und Gläser), Hartmetalle (Boride, Carbide, Silizide und Nitride), Eisen- und Phosphorhochofen, Technologien der Oberflächenbeschichtung über Gas/Festkörperreaktionen, Transport-Reaktionen (H. Schäfer) u.v.a. mehr. – Alle die Zustände und Strukturen bzw. Reaktionen und Reaktionsprodukte bedürfen zu ihrem Verständnis der Kenntnis der Heterogenen Gleichgewichte, sowie der thermodynamischen Kenngrößen der Reaktanden bzw. der die Gleichgewichtsverhältnisse beschreibenden Zustandsdiagramme.

Die anorganische Technik wird weitgehend von solchen Gleichgewichten bzw. der Richtung von Gleichgewichtseinstellungen beherrscht. Beispiel: Gas/Festkörper-Gleichgewicht bei der Carburierung von Eisen wie Fest/Flüssigreaktion bei der Feuerverzinkung von Eisen. – Die Zustandsdiagramme der infragestehenden Legierungen sind oft sehr gut bekannt. Ebenso die freien Enthalpien und andere thermodynamische Kenngrößen: Vgl. im Bereich der metallischen Systeme die Darstellungen von R. Vogel bzw. von C. Wagner. – Als kompliziertes System seien die Fest/Gas/Flüssig-Gleichgewichte im Hochofen genannt.

Da der normal ausgebildete Chemiker mit dieser phasentheoretischen, quantitativen Betrachtungsweise nur wenig vertraut ist, schien es im Rahmen der vom Steinkopff-Verlag geplanten Reihe von Einzeldarstellungen unter dem zusammenfassenden Titel »Spezielle Anorganische Chemie« sinnvoll, eine Darstellung der Heterogenen Gleichgewichte, sowohl unter dem formalen Gesichtspunkt der Gibbsschen Phasenlehre, wie unter thermochemischen, wie thermodynamischen Gesichtspunkten zu versuchen.

Vorgesehen war deshalb ein Band Heterogene Gleichgewichte in der genannten Reihe, die in erster Linie für fortgeschrittene Studierende sowie für Fachgenossen gedacht ist, die eine Einführung und Anleitung für dieses Sonderkapitel der Anorganischen Chemie suchen. – Es stellte sich jedoch bald heraus, daß für die vorgesehene Konzeption der Umfang des Manuskriptes den Rahmen einer kurz, aber einigermaßen klar und erschöpfend gefaßten Einzeldarstellung sprengte. Umfang und Preis erforderten deshalb die Herausnahme

des vorliegenden Werkes aus den Einzeldarstellungen, sollte nicht eine unerwünschte Kürzung in Kauf genommen werden. – Muß doch ohnedies verzichtet werden auf eine an sich wichtige Erweiterung durch Behandlung der vielen, technisch wichtigen gekoppelten Reaktionen, die oben angedeutet sind und einem eigenen Manuskript vorbehalten bleiben müssen.

Ich wünsche dem Buch, daß es Anregung und Hilfe werden möge im Rahmen der modernen Entwicklung einer quantitativ denkenden Anorganischen Chemie, die eine Verknüpfung sucht zwischen den Gesichtspunkten von Phasenlehre, Struktur und der Thermodynamik von Mehrstoffsystemen.

Daisendorf/Meersburg, im Februar 1982

ARMIN SCHNEIDER

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	V
Geleitwort	VII
1. Die wichtigsten Symbole	1
1.1 Lateinische Buchstaben	1
1.2 Griechische Buchstaben	2
1.3 Differenzgrößen	2
2. Fundamentale Fakten und Begriffe	4
2.1 Allgemeines	4
2.2 Verdampfungsgleichgewicht.	6
2.3 Literaturhinweise zu Kapitel 2	10
3. Phasengleichgewichte in Einstoffsystemen	11
3.1 Allgemeines	11
3.2 Umwandlungsgleichgewichte im festen Zustand	11
3.3 Monotrope Umwandlungen	14
3.4 Literaturhinweise zu Kapitel 3	16
4. Phasengleichgewichte in Zweistoffsystemen unter Ausschluß der Dampfphase	17
4.1 Definition der Konzentration	17
4.2 Teilreaktionen des Fest-flüssig-Übergangs	18
4.3 Schmelzprozeß in einem Zweistoffsystem	21
4.4 Eutektisches System	23
4.5 Eutektische Realsysteme	25
4.6 Das Gibbssche Phasengesetz	26
4.7 Anwendung des Phasengesetzes	27
4.8 Das Hebelgesetz	29
4.9 Thermische Analyse	30
4.10 Lichtmikroskopische Methoden zur Erschließung von Zustandsdiagrammen	33
4.11 Elektronenmikroskopische Untersuchungsverfahren	39
4.12 Röntgenographische Methoden	40
4.13 Weitere experimentelle Methoden	41
4.14 Eutektische Kristallisation	42
4.15 Dendritische Kristallisation	46
4.16 Einfache Phasengleichgewichte bei unbegrenzter Löslichkeit im flüssigen und festen Zustand	47
4.17 Phasengleichgewichte bei vollständiger Mischbarkeit im flüssigen und festen Zustand mit einem Schmelzpunktminimum oder einem Schmelzpunktmaximum	50
4.18 Realdiagramme mit unbegrenzter Löslichkeit im flüssigen und festen Zustand	52
4.19 Mischungslücke im festen Zustand	54
4.20 Zustandsdiagramm mit peritektischem Gleichgewicht	55
4.21 Mischungslücke im flüssigen Zustand	58
4.22 Reale Zustandsdiagramme mit Mischungslücke in flüssigem Zustand mit ausschließlich oberem kritischem Punkt	61

4.23	Überstrukturphasen	63
4.24	Systeme mit einer kongruent schmelzenden Verbindung	66
4.25	Zustandsdiagramm mit einer inkongruent schmelzenden Verbindung	70
4.26	Zustandsdiagramme mit einer aus zwei Schmelzen sich bildenden Verbindung	72
4.27	Realdiagramme mit Verbindungen	73
4.28	Umwandlungsgleichgewichte	75
4.29	Das Zustandsdiagramm Eisen–Kohlenstoff	78
4.30	Literaturhinweise zu Kapitel 4	85
5.	Phasengleichgewichte in Dreistoffsystemen und Vierstoffsystemen unter Ausschluß der Dampfphase	86
5.1	Konzentrationsdreieck	86
5.2	Hebelgesetz im Ternären	87
5.3	Konodendreieck	88
5.4	Vierphasengleichgewichte	89
5.5	Darstellung ternärer Zustandsdiagramme	90
5.6	Einfaches System mit einem ternären Eutektikum	91
5.7	Zustandsbereiche im ternären eutektischen System	93
5.8	Schnitte bei konstanter Temperatur	94
5.9	Vertikale Schnitte	96
5.10	Temperatur-Konzentration-Schnitt durch eine Ecke des Konzentrationsdreiecks	97
5.11	Temperatur-Konzentration-Schnitt parallel zu einer Seite des Konzentrationsdreiecks	98
5.12	Einfache Realdiagramme mit einem ternären Eutektikum	99
5.13	Thermische Analyse und Gefüge einfacher ternärer eutektischer Systeme	101
5.14	Eigenschaften benachbarter Zustandsräume	103
5.15	Nichtreguläre Schnitte	106
5.16	Kritischer Punkt	107
5.17	Die Schreinemakerssche Regel	108
5.18	Ternäres System mit unbegrenzter Löslichkeit im festen und flüssigen Zustand ohne Schmelzpunktsextremum	109
5.19	Isotherme Schnitte durch ein ternäres System mit unbegrenzter Mischkristallbildung	111
5.20	Temperatur-Konzentration-Schnitte durch ein ternäres System mit unbegrenzter Mischkristallbildung	112
5.21	System mit ternärem Eutektikum und begrenzter Mischkristallbildung	113
5.22	Ternäres System mit einer kongruent schmelzenden binären Verbindung mit quasibinärem Schnitt	115
5.23	Ternäres System mit einer binären Verbindung ohne quasibinären Schnitt	117
5.24	Isothermer Schnitt und Temperatur-Konzentration-Schnitt durch ein ternäres System mit einer binären Verbindung ohne quasibinären Schnitt	119
5.25	Ternäres System mit zwei binären Verbindungen	120
5.26	Ternäre Verbindung mit Schmelzpunktmaximum	121
5.27	Ternäres Realsystem mit binären und ternären Verbindungen	122
5.28	Ternäres System mit zwei eutektischen Randsystemen bei begrenzter Löslichkeit im Festen sowie lückenloser Mischkristallbildung im dritten Randsystem	124
5.29	Ternäres System mit zwei peritektischen Randsystemen sowie lückenloser Mischkristallbildung im dritten Randsystem	126
5.30	Übergang zwischen univarianter peritektischer und univarianter eutektischer Reaktion	128
5.31	Mischungslücke im flüssigen Zustand	129
5.32	Monotektische Vierphasenreaktion	132
5.33	Ternäre Realdiagramme mit begrenzter Mischbarkeit im flüssigen Zustand	133
5.34	Reaktionsschema	135
5.35	Vierstoffsysteme	138
5.36	Einfache Gleichgewichte in Vierstoffsystemen	139
5.37	Reziproke Systeme	141
5.38	Löslichkeit reziproker Salzpaare in Wasser	143

5.39	Bemerkungen zum Umfang höherer polynärer Systeme	145
5.40	Literaturhinweise zu Kapitel 5	147
6.	Phasengleichgewichte bei Beteiligung einer Dampfphase	148
6.1	Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht in einem Einstoffsystem	148
6.2	Phasengleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Dampf in binären Systemen ohne Mischungslücke	149
6.3	Dampf-Festkörper-Gleichgewichte in einem binären System	153
6.4	Phasengleichgewichte in einem binären System, in dem Festkörper, Flüssigkeit und Dampf auftreten können	156
6.5	Phasengleichgewichte mit Beteiligung der Dampfphase bei begrenzter Mischbarkeit im flüssigen Zustand	160
6.6	Dampf-Festkörper-Gleichgewichte bei Mischkristallbildung	161
6.7	Dampf-Festkörper-Gleichgewichte in Systemen mit Verbindungen	162
6.8	Heterogene Gleichgewichte bei chemischen Transportreaktionen	164
6.9	Literaturhinweise zu Kapitel 6	165
7.	Energetik heterogener Gleichgewichte	166
7.1	Allgemeines	166
7.2	Thermodynamische Grundbegriffe und Definitionen	167
7.3	Integrale Mischungsgrößen	169
7.4	Partielle Mischungsgrößen	172
7.5	Ideale Lösung	174
7.6	Das Modell der regulären Lösung	174
7.7	Reale Lösung und Überschuffunktionen	176
7.8	Thermodynamische Aktivität	178
7.9	Allgemeines über experimentelle Methoden zur Bestimmung thermodynamischer Mischungsgrößen	182
7.10	Hochtemperaturkalorimeter	183
7.11	Partialdampfdruckmessungen	184
7.12	Aktivitätsbestimmung aus der EMK galvanischer Zellen	186
7.13	Schmelzgleichgewicht in einem Einstoffsystem	187
7.14	Schmelzgleichgewichte in binären Systemen	189
7.15	Gleichgewicht zwischen binärer Schmelze und dem Kristall einer Komponente im idealen System	194
7.16	Gleichgewicht zwischen binärer Schmelze und Mischkristall im idealen System	197
7.17	Schmelzgleichgewicht im regulären System	198
7.18	Schmelzgleichgewicht im realen System	199
7.19	Schmelzpunktminimum	200
7.20	Phasengleichgewichte bei der Entmischung	202
7.21	Berechnung der Mischungslücke anhand des Modells der regulären Lösung	203
7.22	Auswertung von Löslichkeitsgleichgewichten	207
7.23	Auswertung eines Schmelzgleichgewichtes bei geringen Liquiduskonzentrationen	209
7.24	Kritische Entmischungstemperatur in realen Lösungen	211
7.25	Die Spinodale	212
7.26	Berechnung einer einfachen Ordnungseinstellung in Mischkristallen	213
7.27	Ordnungsgrad eines Mischkristalls als Funktion der Temperatur	219
7.28	Zum Charakter von Phasenumwandlungen	221
7.29	Thermodynamische Eigenschaften ternärer Legierungen	222
7.30	Berechnung von Schmelzgleichgewichten im Ternären	227
7.31	Literaturhinweise zu Kapitel 7	230
8.	Keimbildung bei Phasenübergängen	232
8.1	Allgemeines	232
8.2	Homogene Keimbildung ohne Konzentrationsänderung	232
8.3	Heterogene Keimbildung	234
8.4	Homogene Keimbildung mit Konzentrationsänderung	237

8.5	Spinodale Entmischung	241
8.6	Literaturhinweise zu Kapitel 8	243
9.	Metastabile Phasen	244
9.1	Energetik der Keimbildung metastabiler kristalliner Phasen	244
9.2	Heterogene Gleichgewichte bei Beteiligung metastabiler Phasen	246
9.3	Nahordnung in flüssigen Mischphasen und ihre Auswirkung auf Fest-flüssig-Gleichgewichte	248
9.3.1	Einige empirische Befunde zur Nahordnung in flüssigen Legierungen	248
9.3.2	Das Modell homogener Gleichgewichte zur quantitativen Beschreibung der Nahordnung in flüssigen Legierungen	253
9.3.3	Auswirkung homogener Gleichgewichte auf Schmelzgleichgewichte	255
9.3.3.1	Liquiduslinien in der Nähe des Schmelzpunkts einer kongruent schmelzenden Verbindung	256
9.3.3.2	Mischungslücke in einer binären flüssigen Legierung mit starker Verbindungstendenz	257
9.4	Gläser	261
9.5	Metastabile nichtkristalline metallische Phasen	264
9.6	Methoden zur Erzielung extrem hoher Abkühlungsgeschwindigkeiten	266
9.7	Kristallisation glasartiger Legierungen	268
9.8	Literaturhinweise zu Kapitel 9	270
10.	Einfluß der Diffusion auf Phasenübergänge	271
10.1	Stoffverteilung bei der Erstarrung von Schmelzen	271
10.2	Konstitutionelle Unterkühlung	275
10.3	Auswirkungen der konstitutionellen Unterkühlung	277
10.4	Reinigung durch Zonenschmelzen	281
10.5	Ausscheidungsreaktionen im festen Zustand	283
10.6	Literaturhinweise zu Kapitel 10	287
	Sachregister	289

1. Die wichtigsten Symbole

1.1 Lateinische Buchstaben

At.-% A	= Atomprozent der Komponente A
a_A	= thermodynamische Aktivität der Komponente A
C_p	= Molwärme bzw. Atomwärme bei konstantem Druck
C_v	= Molwärme bzw. Atomwärme bei konstantem Volumen
c	= Konzentration, allgemein
D	= Dampf
e	= binärer eutektischer Punkt
E	= ternärer eutektischer Punkt
E_Q	= quaternärer eutektischer Punkt
F	= freie Energie pro g-Atom (molare freie Energie)
G	= freie Enthalpie pro g-Atom (molare freie Enthalpie)
Gew.-% A	= Gewichtsprozent der Komponente A
H	= Wärmehalt pro g-Atom (molare Enthalpie)
L	= Schmelze
l	= Lamellenabstand im Eutektikum oder in einem lamellaren Ausscheidungsgefüge
M_A	= Atomgewicht oder Molgewicht der Komponente A
n	= Anzahl der Mole, allgemein
p	= Druck, allgemein; in T-x-Zustandsdiagrammen: binärer peritektischer Punkt
p_A	= Partialdampfdruck der Komponente A
p_A^0	= Dampfdruck der reinen Komponente A
P_K	= kritischer Druck
P	= Totaldruck; in T-x-Zustandsdiagrammen: ternärer peritektischer Punkt
Q	= Wärmemenge pro g-Atom (molare Wärmemenge)
Q^F	= Aktivierungsenergie der Teilreaktion des Erstarrens
Q^M	= Aktivierungsenergie der Teilreaktion des Schmelzens
R	= allgemeine Gaskonstante
R_A	= Reaktionsgeschwindigkeit, allgemein
R^A	= Ausscheidungsgeschwindigkeit
R_E	= Geschwindigkeit der eutektischen Reaktion
R^K	= Netto-Kristallisationsgeschwindigkeit
R^F	= Geschwindigkeit der Teilreaktion des Erstarrens
R^M	= Geschwindigkeit der Teilreaktion des Schmelzens

S	= a) Entropie pro g-Atom (molare Entropie) b) als Index: Festkörper
T	= Temperatur in K, allgemein
T_A	= Schmelztemperatur der Komponente A
$T_A^{V,0}$	= Siedetemperatur der Komponente A
T_e, T_E	= eutektische Temperatur
T^F	= Schmelztemperatur, allgemein
T_g	= Gleichgewichtstemperatur, allgemein
T^G	= Glasatemperatur
U	= a) innere Energie pro g-Atom (molare innere Energie) b) in Zustandsdiagrammen: ternäres Übergangsgleichgewicht
V	= Molvolumen
\bar{V}_A	= partielles Volumen der Komponente A pro g-Atom
x_A	= Atombruch (Molenbruch) der Komponente A
x_e, x_E	= eutektische Konzentration
z	= Koordinationszahl

1.2 Griechische Buchstaben

$\alpha, \beta, \gamma, \dots$	= In Zustandsdiagrammen: feste Phasen
ν^L	= Frequenz der Atomschwingungen in einer Schmelze
ν^S	= Frequenz der Atomschwingungen in einem Festkörper
σ	= spezifische Grenzflächenenergie

1.3 Differenzgrößen

ΔF	= Änderung der molaren freien Energie bei der Bildung einer Mischphase (integrale molare freie Mischungsenergie)
ΔG	= Änderung der molaren freien Enthalpie a) bei der Bildung einer Mischphase (integrale molare freie Mischungsenthalpie) b) bei einer Phasenumwandlung
$\Delta G_A^F = G_A^L - G_A^S$	= molare freie Schmelzenthalpie der Komponente A; G_A^L, G_A^S = freie Enthalpie von flüssigem bzw. festem A
ΔG^{ex}	= integrale molare freie Überschussenthalpie
$\Delta \bar{G}_A$	= partielle molare freie Mischungsenthalpie der Komponente A
$\Delta \bar{G}_i$	= ideale integrale molare freie Mischungsenthalpie
$\Delta \bar{G}_{A(i)}$	= ideale partielle molare freie Mischungsenthalpie der Komponente A
ΔH	= Änderung der molaren Enthalpie bei der Bildung einer Mischphase (integrale molare Mischungsenthalpie)
ΔH_A^F	= molare Schmelzenthalpie der Komponente A

ΔH^F	= molare Schmelzenthalpie, allgemein
ΔH^U	= molare Umwandlungsenthalpie
ΔH^V	= molare Verdampfungsenthalpie
$\overline{\Delta H}_A$	= partielle molare Mischungsenthalpie der Komponente A
ΔS	= Änderung der molaren Entropie bei der Bildung einer Mischphase (integrale molare Mischungsentropie)
ΔS_A^F	= molare Schmelzentropie der Komponente A
ΔS^{ex}	= integrale molare Überschußentropie (integrale molare Exzeßentropie)
ΔS_i	= ideale integrale molare Mischungsentropie
$\overline{\Delta S}_A$	= partielle molare Mischungsentropie der Komponente A
$\overline{\Delta S}_{A(i)}$	= ideale partielle molare Mischungsentropie der Komponente A
ΔT	= Temperaturdifferenz, allgemein
ΔV	= Änderung des Molvolumens bei der Bildung einer Mischphase (integrales molares Mischungsvolumen)
ΔV^F	= Änderung des Volumens beim Schmelzen in $\text{cm}^3/\text{g-Atom}$ (molares Schmelzvolumen)
ΔV^U	= molares Umwandlungsvolumen
$\overline{\Delta V}_A$	= partielles molares Mischungsvolumen der Komponente A

Anmerkung:

Wo nicht anders erwähnt, werden die auf ein Mol bezogenen extensiven Zustandsfunktionen betrachtet, z.B. F, G, H, S und alle oben mit Δ gekennzeichneten Differenzgrößen (außer ΔT). Bei Gemischen allgemeiner Zusammensetzung stimmen sie mit den auf 1 g-Atom bezogenen Größen überein. Vorsicht ist geboten, wenn Moleküle oder molekülähnliche Gebilde betrachtet werden, die durch genau definierte Stöchiometrien gekennzeichnet sind. Hier muß zur Umrechnung von Größen, die auf das Mol bezogen sind, in solche, die pro g-Atom angegeben werden, die molare Größe durch die Zahl der in der Formeleinheit vorhandenen Atome dividiert werden, denn in einem Mol sind bekanntlich $6,023 \cdot 10^{23}$ Moleküle, in einem g-Atom indessen $6,023 \cdot 10^{23}$ Atome enthalten.

Beispiel: Schmelzenthalpie des Wassers $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^F = 6,007 \text{ kJ/mol}$ entspricht $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^F = 2,002 \text{ kJ/g-Atom}$.

2. Fundamentale Fakten und Begriffe

2.1 Allgemeines

Die Erfahrung lehrt, daß unter vorgegebenen äußeren Bedingungen ein Stoff sich in einem bestimmten Zustand befindet. Dieser Zustand ist durch bestimmte Eigenschaften eindeutig definiert. Bei 200 K ist die Verbindung H_2O fest, bei 300 K flüssig und bei 400 K gasförmig. Eigenschaften, die charakteristisch für den Zustand eines Stoffes sind, werden Zustandsgrößen oder Zustandsfunktionen genannt. Dazu gehört unter anderem das Molvolumen V . Wie aus Bild 2.1 ersichtlich, ist das Molvolumen des Wassers bei 200 K, 300 K und 400 K verschieden.

Aber auch ohne eine Änderung des Aggregatzustandes kann eine Variation der äußeren Bedingungen, hier der Temperatur, den Zustand ändern. Bei 300 K ist das Molvolumen von dem bei 277 K verschieden. Bei 277 K hat be-

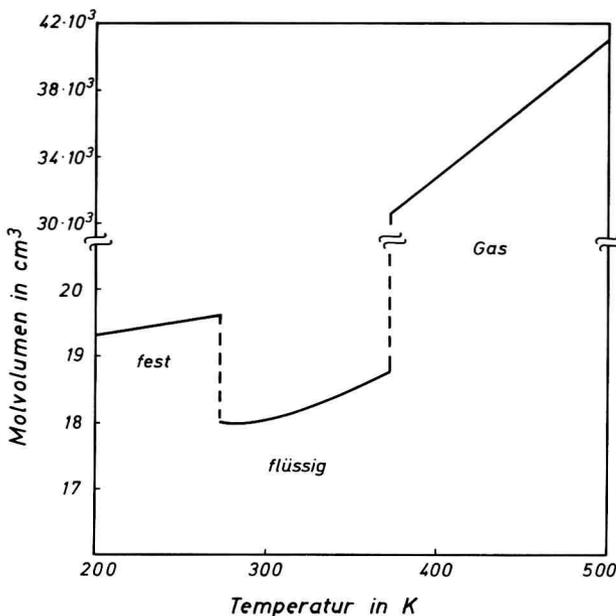


Bild 2.1 Molvolumen des Wassers als Funktion der Temperatur bei Normaldruck nach ⁵⁾

kanntlich Wasser seine größte Dichte und unterscheidet sich damit in dieser Hinsicht deutlich von Wasser bei 300 K, was für den Wärmehaushalt der Ozeane von erheblicher Bedeutung ist.

Die Größen, die einen bestimmten Zustand festlegen, werden Zustandsvariablen genannt. Außer der Temperatur T gehören dazu in erster Linie der Druck p und die Konzentration c . Nur in speziellen Fällen, die hier nicht behandelt werden sollen, können weitere Zustandsvariablen bedeutsam sein.

Ob die durch die Änderung der Zustandsvariablen möglich werdende Zustandsänderung tatsächlich innerhalb der Beobachtungszeit eintritt oder nicht, hängt naturgemäß von der Kinetik des Prozesses ab, durch den die Atome oder Moleküle des Stoffes in eine andere Ordnung gebracht werden müssen, wie z. B. beim Übergang Eis \rightarrow Wasser. In Festkörpern, vor allem bei tiefen Temperaturen, sind die Reaktionsgeschwindigkeiten im allgemeinen sehr klein, so daß oft lange Zeiten erforderlich sind, um den angestrebten Zustand zu erreichen. Ist der zu vorgegebenem p , T und c eindeutig gehörende Zustand einmal erreicht, so ändert er sich bei weiterem Warten nicht mehr. Das ist der Gleichgewichtszustand oder der stabile Zustand des Stoffes für die eingestellten Zustandsvariablen. Solange der Gleichgewichtszustand nicht erreicht ist, befindet sich der Stoff in der Regel in einem metastabilen Zustand. Metastabile Zustände können in der Technik verschiedentlich von größerer Bedeutung sein als die Gleichgewichtszustände. Der Gleichgewichtszustand ist unabhängig vom Wege, auf dem er erreicht worden ist. Wasser bei 300 K hat die gleichen Eigenschaften, unabhängig davon, ob es durch Schmelzen von Eis von 200 K oder durch Kondensation aus Wasserdampf von 400 K gewonnen worden ist. Naturgemäß sind die Zustandsfunktionen, die Eigenschaftsgrößen des im Gleichgewichtszustand befindlichen Stoffes, unabhängig vom Weg, auf dem der Zustand erreicht wurde.

Ein und derselbe Stoff kann in verschiedenen Erscheinungsformen, sog. Phasen, auftreten. Phasen sind in sich makroskopisch homogen. Wasser, Eis oder Wasserdampf sind unterschiedliche Phasen. Der Phasenbegriff ist indessen nicht unbedingt an den Aggregatzustand geknüpft. Ein fester Stoff kann, je nach den vorgegebenen Zustandsvariablen, in unterschiedlichen Kristallstrukturen (Modifikationen) auftreten, die ebenfalls jeweils als Phase bezeichnet werden, da sie entsprechend der Definition makroskopisch homogen sind. Als Beispiele seien die bei zwei verschiedenen (p, T)-Größen auftretenden unterschiedlichen Arten des Eises genannt. Zwei nebeneinander existierende Phasen sind durch eine Phasengrenze voneinander getrennt. Beim Schmelzen des Eises ist dies die Grenzfläche Eis – Wasser, beim Verdampfen die Grenzfläche Wasser – Dampf und bei Koexistenz zweier fester Eismodifikationen die Grenzfläche zwischen den beiden Eisstrukturen. Die Phasengrenze stellt eine Diskontinuität im atomaren Aufbau des Stoffes dar.

Die Gesamtheit der Phasen, die miteinander in Wechselwirkung stehen, wird als System bezeichnet. Das System Wasser besteht erfahrungsgemäß am Schmelzpunkt aus zwei kondensierten Phasen, wenig oberhalb und unterhalb des Schmelzpunktes aus einer kondensierten Phase. Die den insgesamt drei Wasserphasen benachbarten weiteren Phasen anderer Stoffe, z. B. das Glas des Gefäßes, in dem sich das Wasser befindet, und die Luft über dem Wasserspiegel, werden nicht berücksichtigt, da sie mit dem interessierenden Stoff