

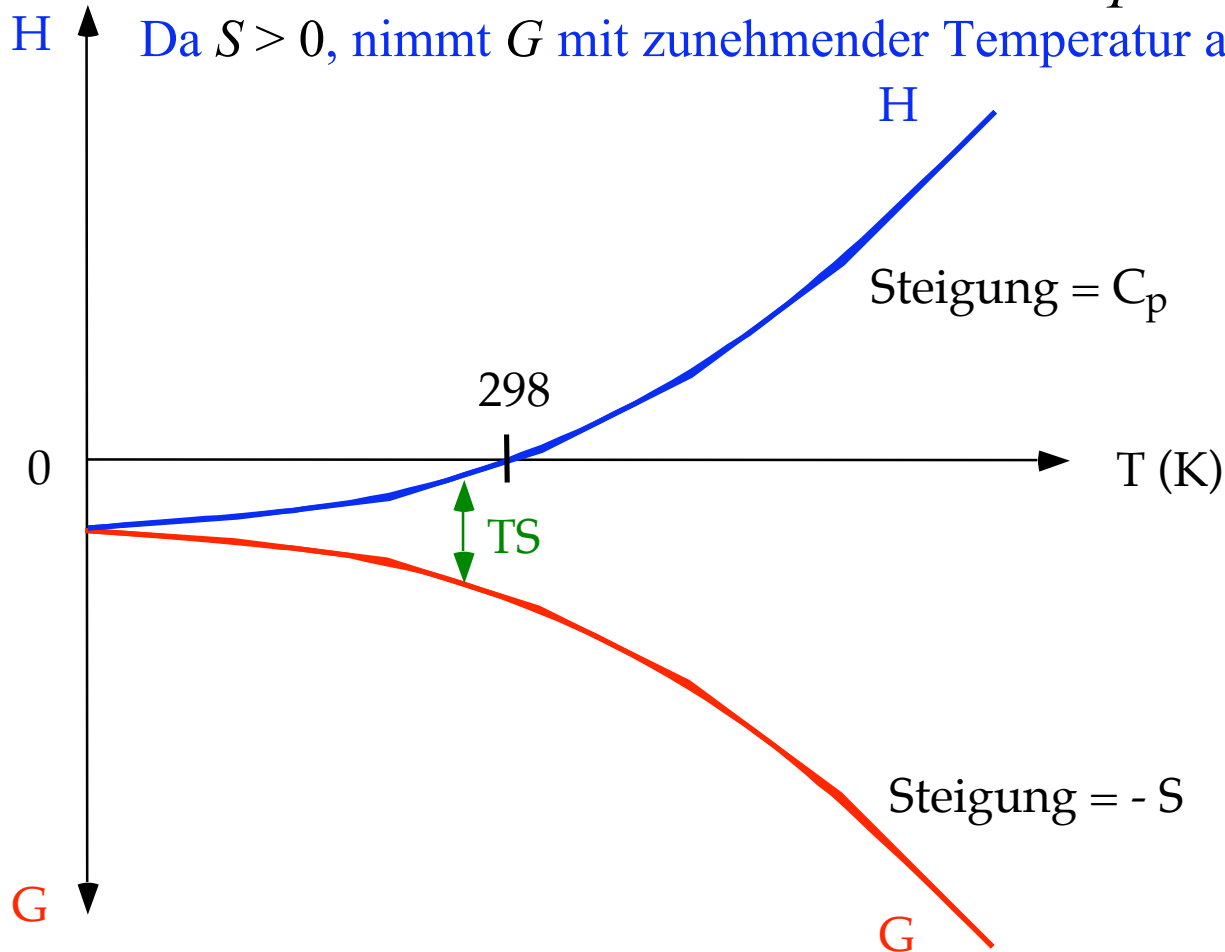
9. Phasengleichgewichte und Zustandsänderungen

9.1 Einkomponentige Systeme

Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie

$$dG = d(H - TS) = dH - TdS - SdT = C_p dT - \frac{TC_p}{T}dT - SdT = -SdT$$

H Da $S > 0$, nimmt G mit zunehmender Temperatur ab.



$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_P = -S$$

Relative Änderungen ΔH :
Referenz: $H(298\text{K}) = 0$

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT}\right)_P$$
$$H = \int_{298}^T C_p dT$$

9.2 Phasenänderung

Gibbs-Helmholtz Gleichung

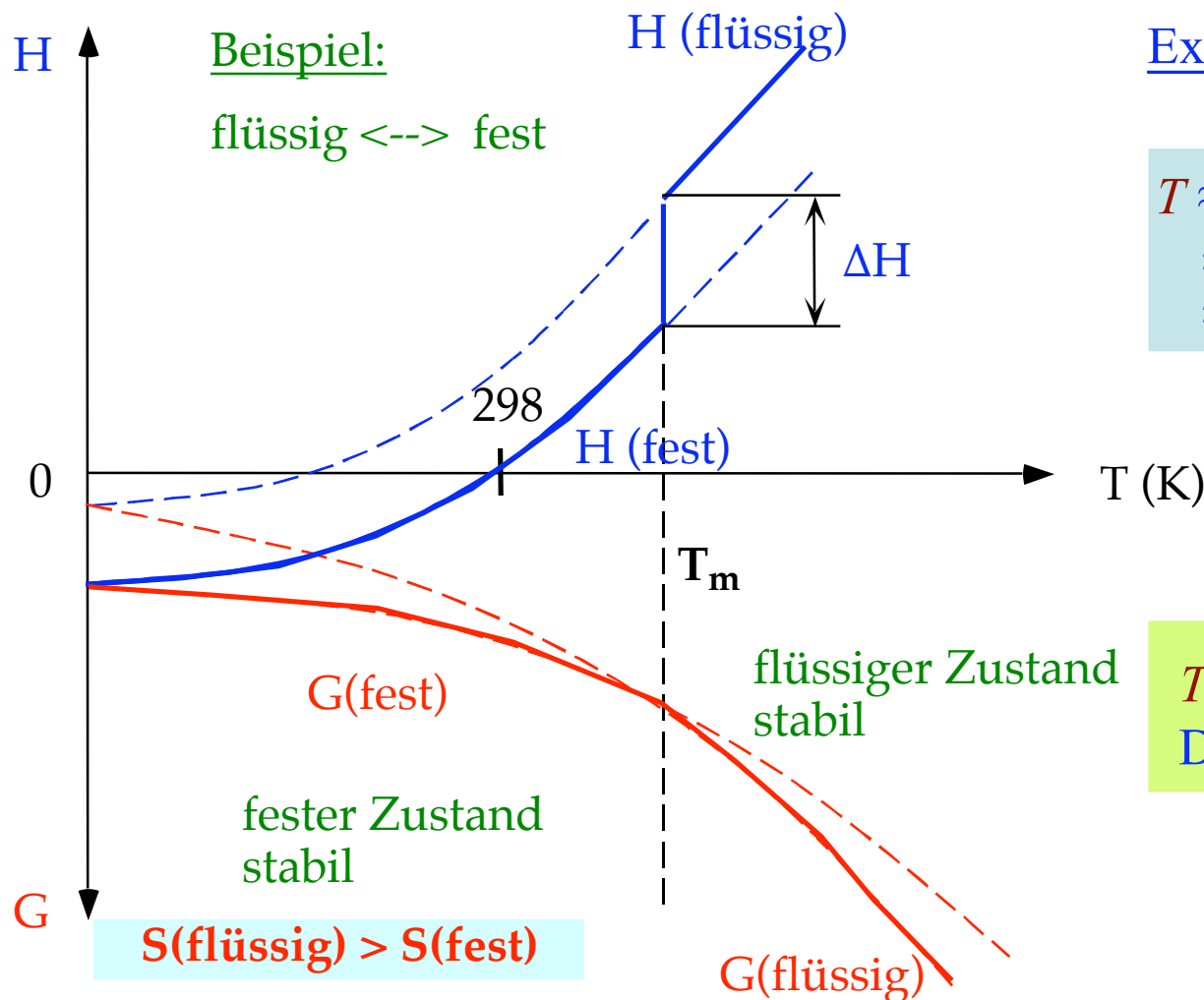
$$\frac{d(\Delta G / T)}{dT} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

ΔG : Differenz der freien Enthalpie zweier Phasen

ΔH : Umwandlungswärme

Ist $\Delta G(T)$ bekannt $\rightarrow \Delta H(T)$

Ist ΔH bekannt $\rightarrow \Delta G(T)$



Extremfälle:

$$T \approx 0\text{K}: G = U + PV - TS$$

$$\approx U + PV$$

$$\approx U \text{ (nur potentielle Energie)}$$

$$T \text{ sehr groß: } G \approx -TS$$

$$\text{Da } TS \gg U$$

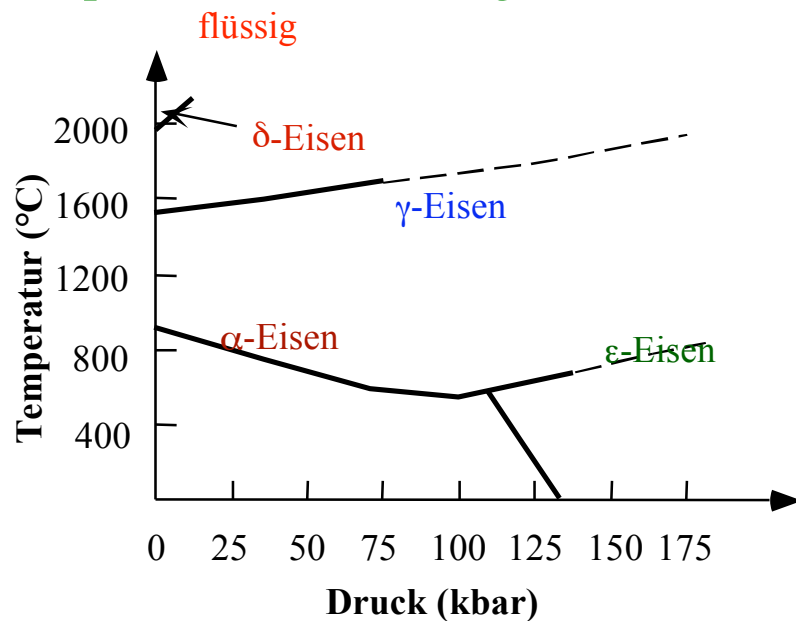
Effekte durch Änderung des Druckes

Bei der Gleichgewichtstemperatur T_e stehen zwei verschiedene Phasen miteinander im Gleichgewicht. Die Gleichgewichtstemperatur T_e hängt vom Druck ab.

Clausius-Clapeyron Gleichung

$$\frac{dP}{dT_e} = \frac{\Delta H}{T_e \Delta V}$$

Beispiel 1: Zustandsdiagramm von reinem Eisen



Koexistenz: α-Eisen - γ-Eisen:

$$\Delta V = V_m(\gamma) - V_m(\alpha) < 0$$
$$(dP/dT) < 0$$

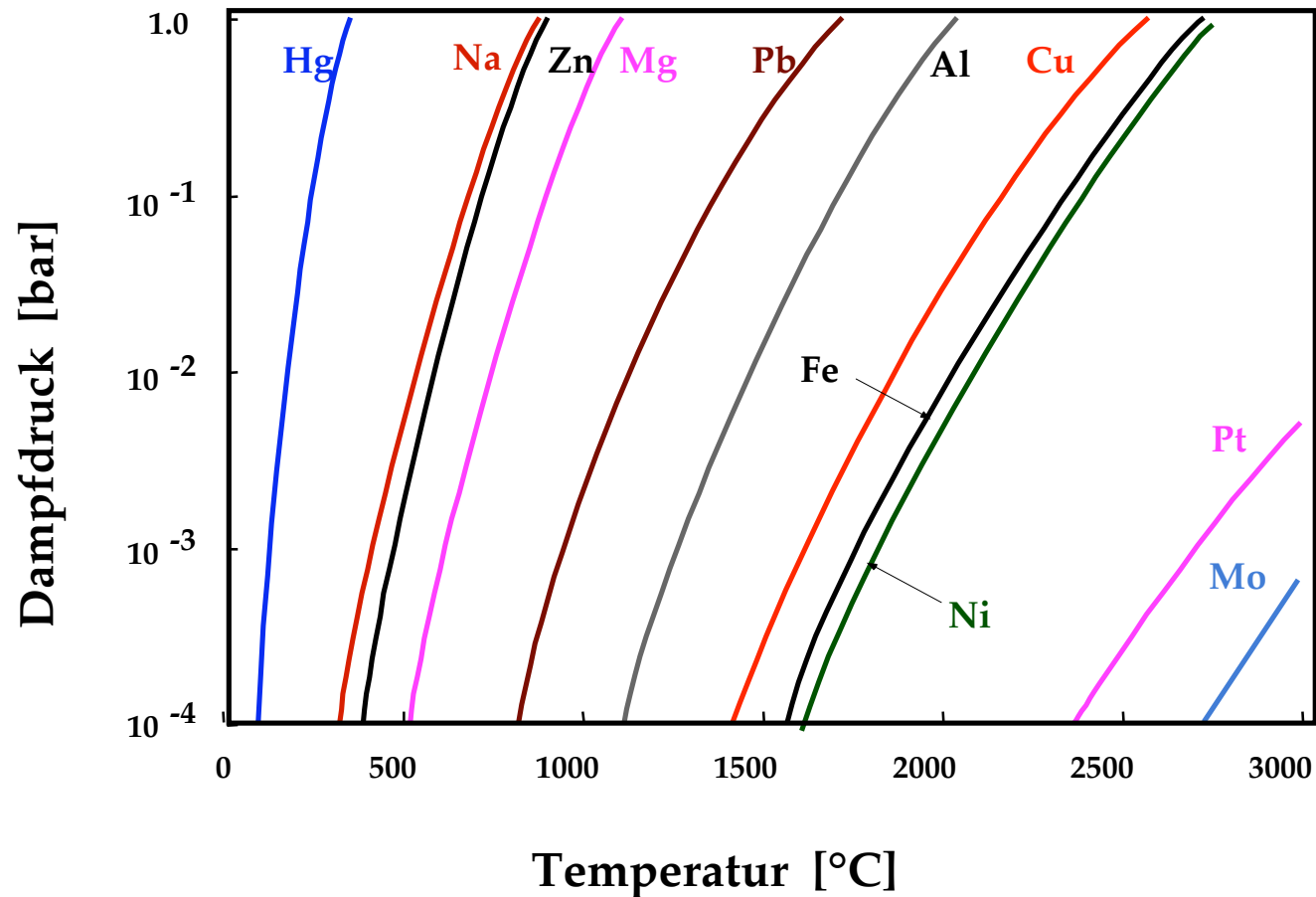
Koexistenz: flüssiges Eisen - γ-Eisen

$$\Delta V = V_m(\gamma) - V_m(\alpha) > 0$$
$$(dP/dT) > 0$$

Beispiel 2: Verdampfungskurven, Annahme: Ideales Gas: $V = RT/P$

$$\frac{dP}{P} = \frac{L \cdot dT}{RT^2}; \quad P = P_o \cdot \exp(-L / RT) \quad L: \text{Verdampfungswärme}$$

Dampfdruckkurven verschiedener Metalle



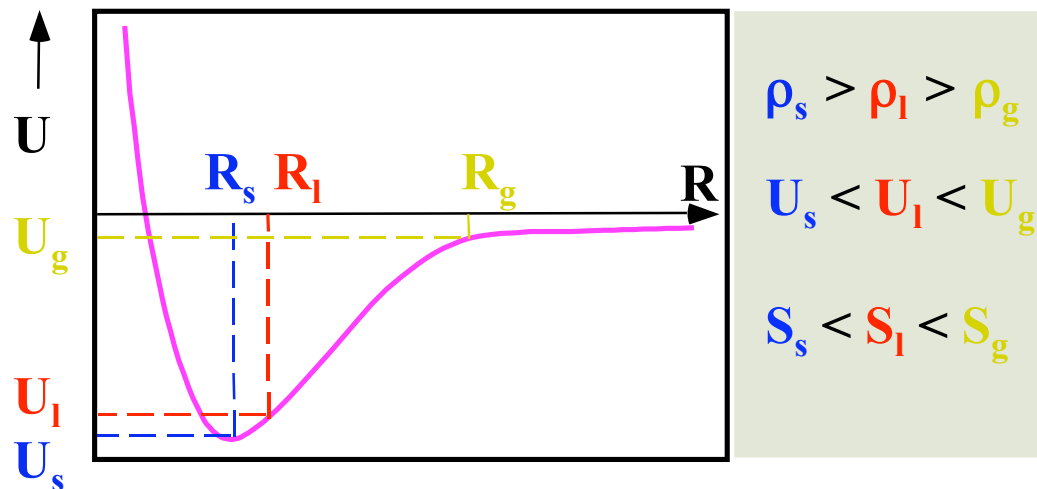
9.3 Phasendiagramme einkomponentiger Systeme

Konstruktion von Phasendiagrammen: Man sucht die Druck- und Temperaturbereiche, in denen die verschiedenen Phasen eines Systems stabil sind.

Dazu wird benötigt: $F(T, V)$ bzw. $G(T, P)$

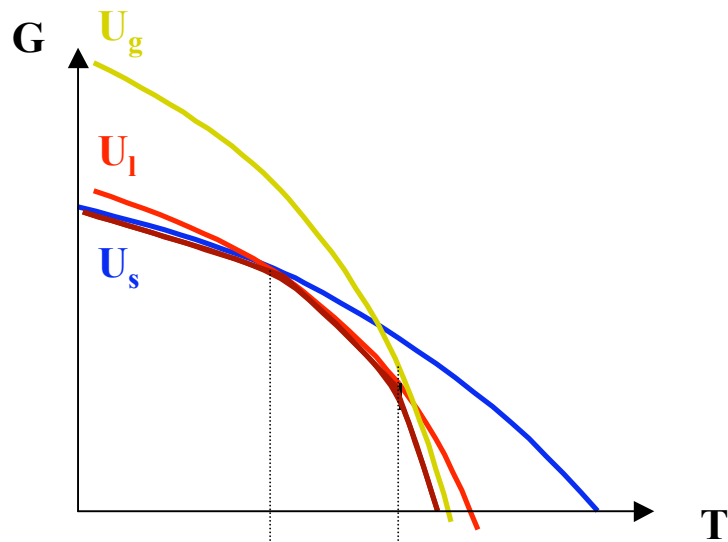
Die jeweils niedrigste Kurve $F(T, V)$ bzw. $G(T, P)$ identifiziert die stabilen Bereiche der verschiedenen Phasen

$$T \rightarrow 0: \quad F \approx U$$



Die Dichte ρ ist im festen Zustand am größten und im gasförmigen Zustand am kleinsten. Damit ist der mittlere Atomabstand in den verschiedenen Phasen vorgegeben. Danach bestimmt sich die innere Energie.

Die Entropie ist am kleinsten im geordneten, festen Zustand und am größten im gasförmigen Zustand.



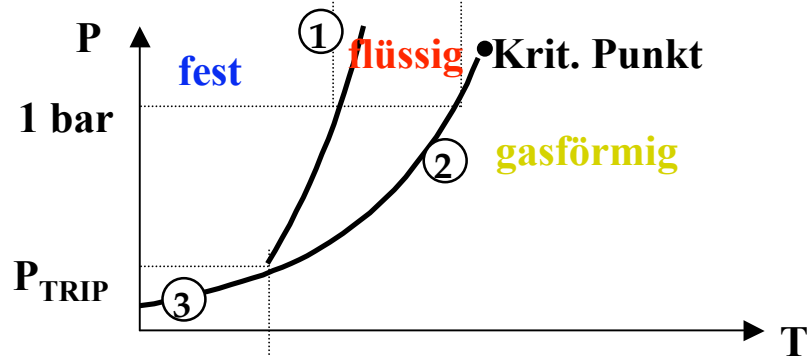
T klein:

$$U_s < U_l < U_g$$

T groß:

$$S_g > S_l > S_s$$

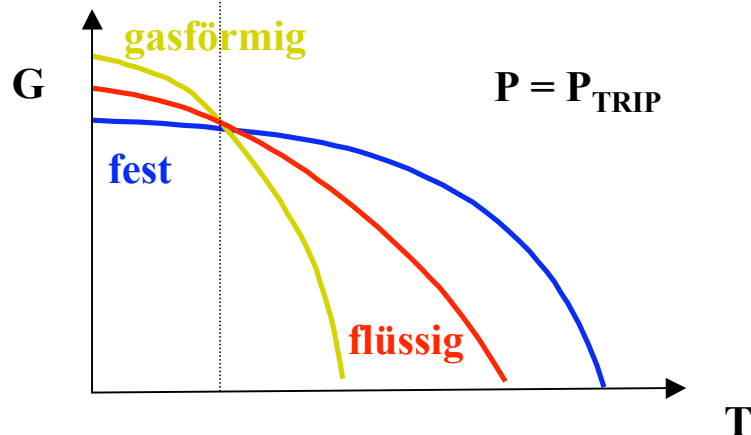
— Stabilitätsbereich der Phasen



① Schmelzkurve

② Dampfdruckkurve
(endet am kritischen Punkt)

③ Sublimationskurve



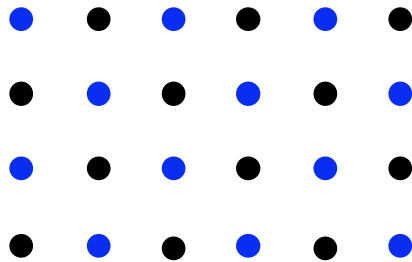
Am Tripelpunkt
koexistieren
alle drei Phasen

9.4 Legierungen

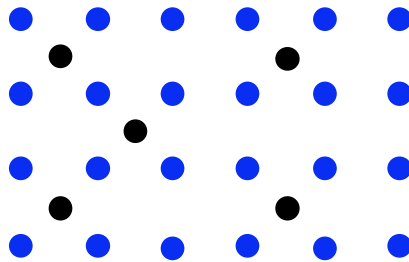
Legierungen bestehen aus mindestens zwei verschiedenen Elementen A und B

- ideale Mischung: statistische Verteilung der Atome
- geordnete Mischung: Bildung von Überstrukturen
- Phasenmischung: heterogene Verteilung der Atome

substitutionell



interstitiell



Empirische Regeln zur Löslichkeit der Atomsorte B
in der Matrix aus A-Atomen von Hume-Rothery:

- Atomgröße $(r_A - r_B)/r < 15\%$
- Elektronegativität ähnlich, gute Löslichkeit
- Valenz Atome B niedriger Valenz gut löslich in Matrix aus A-Atomen mit höherer Valenz

9.5 Gleichgewicht in mehrkomponentigen Systemen

Einkomponentige Systeme:

P,T konstant

$$dG_{P,T} = dU - TdS + PdV = 0$$

V,T konstant

$$dF_{V,T} = dU - TdS$$

Metalle: $dV \approx 0 \implies PdV \ll dU \implies dG \approx dF$

Mehrkomponentige Systeme: Teilchenzahl n_i ist zusätzliche Variable: $G = G(P, T, n_i)$

$$dG^\varphi = \left(\frac{\partial G^\varphi}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G^\varphi}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G^\varphi}{\partial n_i} \right)_{P, T} dn_i^\varphi$$

Chemisches Potential:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G^\varphi}{\partial n_i^\varphi} \right)_{T, P}$$

Spezieller Fall: P,T = const
Gibbs-Duhem Gleichung

$$dG^\varphi = \sum_i \mu_i^\varphi dn_i^\varphi$$

Zwei Phasen φ_1 und φ_2 sind im Gleichgewicht, wenn

$$\mu_i^{\varphi_1} = \mu_i^{\varphi_2}$$

Binäres System

Gibb'sche freie Enthalpie (normiert auf 1 mol)

$$G = x_A \mu_A + x_B \mu_B$$

x_A : Konzentration der A-Atome

x_B : Konzentration der B-Atome

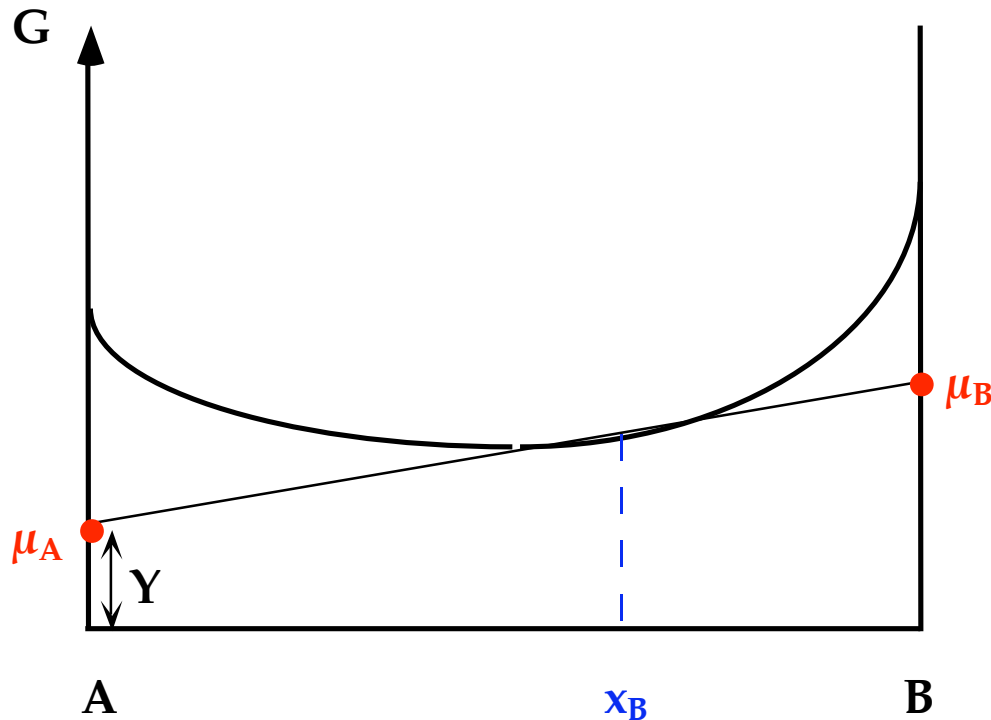
$$x_A + x_B = 1$$



$$G = (1 - x_A) \mu_A + x_B \mu_B \\ = x_B (\mu_B - \mu_A) + \mu_A$$



$$\frac{dG}{dx_B} = \mu_B - \mu_A$$



$$Y = G(x_B) - x_B \frac{\partial G}{\partial x_B} \\ = x_B (\mu_B - \mu_A) + \mu_A - x_B (\mu_B - \mu_A) \\ = \mu_A$$

Gleichgewicht mehrerer Phasen:

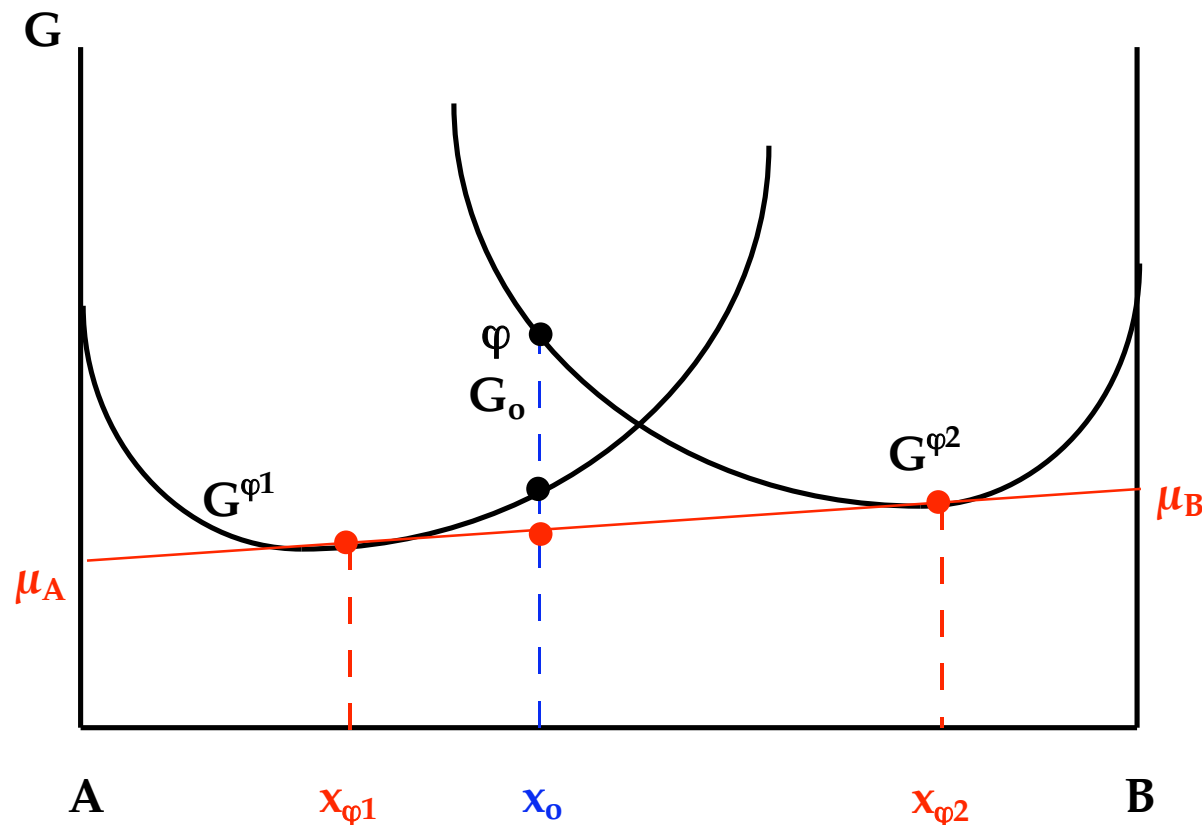
Annahme: k unterschiedliche Phasen $\varphi_1, \dots, \varphi_k$ im Gleichgewicht, P, T konstant

Gibb'sche freie Enthalpien der einzelnen Phasen: $G^{\varphi l}(P, T, n_1, \dots, n_j)$ für alle $l=1 \dots k$

Gleichgewichtsbedingung: $dG^{\varphi l} = 0$ für alle $l=1 \dots k$

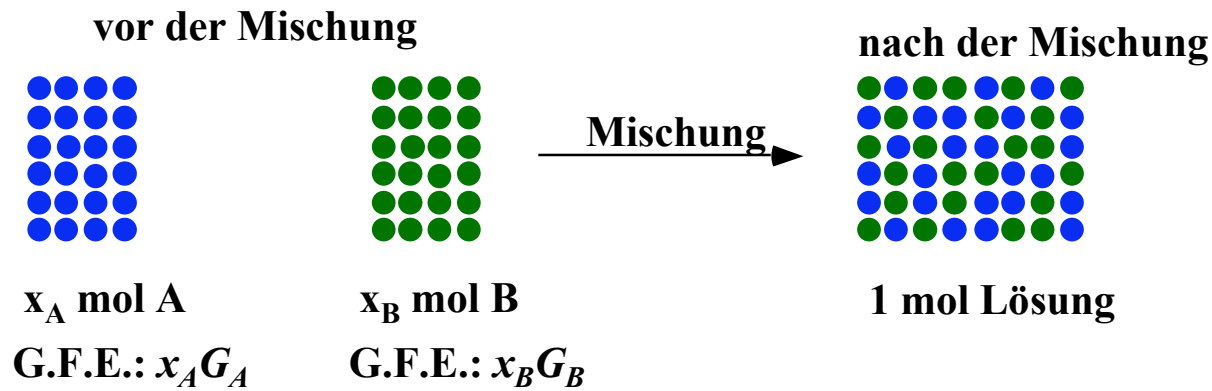
$$dG^{\varphi} = \sum_{i=1}^j \mu_i^{\varphi l} dn_i^{\varphi l} = 0$$

$$\mu_i^{\varphi 1} = \mu_i^{\varphi 2} = \dots = \mu_i^{\varphi k} \quad \text{für alle } i = 1 \dots j$$



„Tangentenregel“

9.6 Binäre Lösungen

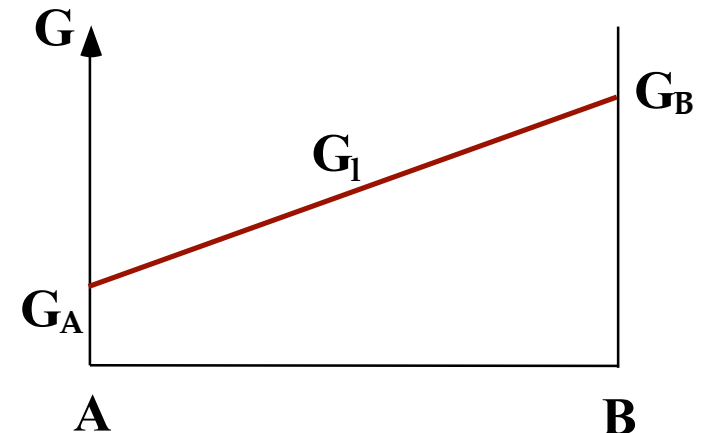


Gibb'sche Freie Energie vor der Mischung:

$$G_1 = x_A G_A + x_B G_B$$

Gibb'sche Freie Energie nach der Mischung:

$$G_2 = G_1 + \Delta G_{mix}$$



Aufteilung in enthalpischen und entropischen Teil:

$$G_1 = H_1 - TS_1; \quad G_2 = H_2 - TS_2$$

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$$

$$\Delta H_{mix} = H_2 - H_1 \quad (\text{Mischungsenthalpie})$$

$$\Delta S_{mix} = S_2 - S_1 \quad (\text{Mischungsentropie})$$

Neumann-Kopp'sche Regel

$$G_2 = H_2^{0K} + H_2^C - TS^C - T\Delta S_{mix}$$

H_2^{0K} : Enthalpie der Mischung bei 0 K

H_2^C : Wärmehalt der Mischung

S^C : Thermische Entropie der Mischung

$$H_2^C = \int_0^T C_P(T) dT; \quad S^C = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT$$

Spezifische Wärme der Legierung ist gewichtete spez. Wärme der Komponenten

Wärmehalt und thermische Entropie sind in $G_1 = x_A G_A + x_B G_B$ bereits berücksichtigt. Sie müssen daher nicht bei der Bestimmung von ΔG_{mix} eingeschlossen werden.

$$G_2 = G_1 + \Delta G_{mix}$$

9.7 Die ideale Lösung

Annahmen:

1. Mischungsenthalpie vernachlässigbar, $\Delta H_{\text{mix}} \approx 0$, nur entropischer Beitrag: $\Delta G_{\text{mix}} \approx -T\Delta S_{\text{mix}}$
2. A- und B-Atome bilden Substitutionsmischkristall
3. Alle Anordnungen der Atome sind gleichwahrscheinlich

Statistische Definition der Entropie:

$$S = k_B \ln(W); \quad W: \text{Zahl der möglichen Zustände}$$

Beiträge zur Entropie eines Festkörpers: $S = S^{\text{th}} + S^{\text{conf}}$,

S^{th} : thermische Entropie, S^{conf} : Konfigurationsentropie (nur in Legierungen)

Vor der Mischung: $W^{\text{conf}} = 1 \implies S^{\text{conf}} = 0, \implies S_{\text{mix}} = S_2^{\text{conf}} = k_B \ln(W^{\text{conf}})$

Zahl der unterscheidbaren Möglichkeiten, A- und B-Atome anzuordnen:

$$W^{\text{conf}} = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad N_A: \text{Zahl der A-Atome}, N_B: \text{Zahl der B-Atome}$$

$$S_2^{\text{conf}} = k_B \ln(W^{\text{conf}}) = k_B \ln\left(\frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}\right); \quad \ln(x!) = x \ln(x) - x$$

Mischungsentropie

$$S_2 = - R(x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B))$$

Freie Enthalpieänderung durch Mischen

$$\Delta G_{mix} = - RT(x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B))$$

Gesamte Freie Enthalpie nach dem Mischen

$$G_2 = x_A G_A + x_B G_B + RT(x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B))$$

- * ΔG_{mix} steigt mit der Temperatur
- * Große Steigung von ΔG_{mix} bei $x_B \rightarrow 0$ bzw. $x_A \rightarrow 0$

9.8 Die reguläre Lösung

$$\Delta H_{mix} \neq 0$$

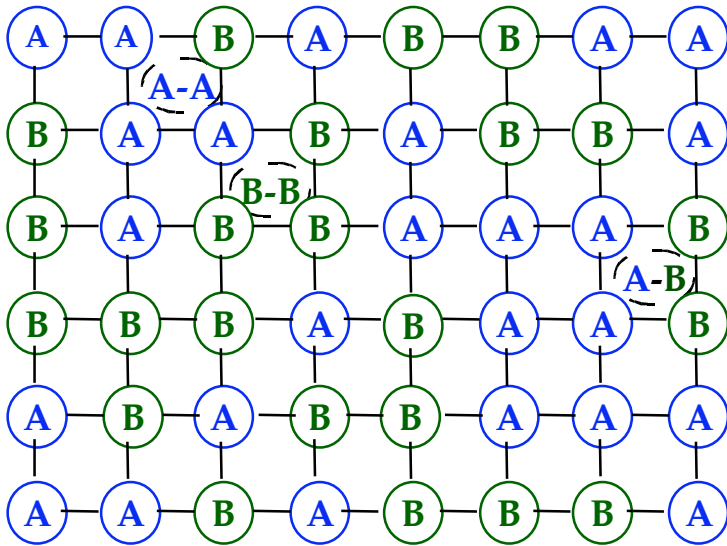
$\Delta H_{mix} < 0$: exotherme Reaktion beim Mischen

$\Delta H_{mix} > 0$: endotherme Reaktion beim Mischen

Quasichemisches Modell: Nur Wechselwirkungen nächster Nachbarn

Bindungen:

1. A-A Bindungen mit Energie E_{AA} und Häufigkeit P_{AA}
2. B-B Bindungen mit Energie E_{BB} und Häufigkeit P_{BB}
3. A-B Bindungen mit Energie E_{AB} und Häufigkeit P_{AB}



Innere Energie der Lösung:

$$U = E_{pot} = P_{AA}E_{AA} + P_{BB}E_{BB} + P_{AB}E_{AB}$$

Zahl der AA-Bindungen vor Mischung: $P_{AA} = P_{AA} + (1/2)P_{AB}$

Zahl der BB-Bindungen vor Mischung: $P_{BB} = P_{BB} + (1/2)P_{AB}$

Innere Energie vor Mischung:

$$U^V = (P_{AA} + (1/2)P_{AB})E_{AA} + (P_{BB} + (1/2)P_{AB})E_{BB}$$

Mischungsenthalpie:

$$\Delta H_{mix} = U - U^V$$

$$\Delta H_{mix} = P_{AB}[E_{AB} - (1/2)(E_{AA} + E_{BB})]$$

$$\Delta H_{mix} = P \cdot E \text{ mit } E = E_{AB} - (1/2)(E_{AA} + E_{BB})$$

$E = 0$: Statistische Verteilung der Atome: $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ (ideale Lösung)

$$P_{AB}^{\text{ideal}} = N_L x_A Z x_B = N_L Z x_A (1 - x_A), \text{ Z: Koordinationszahl}$$

$E < 0$: Paare unterschiedlicher Atome energetisch günstiger

$$P_{AB} > P_{AB}^{\text{ideal}}$$

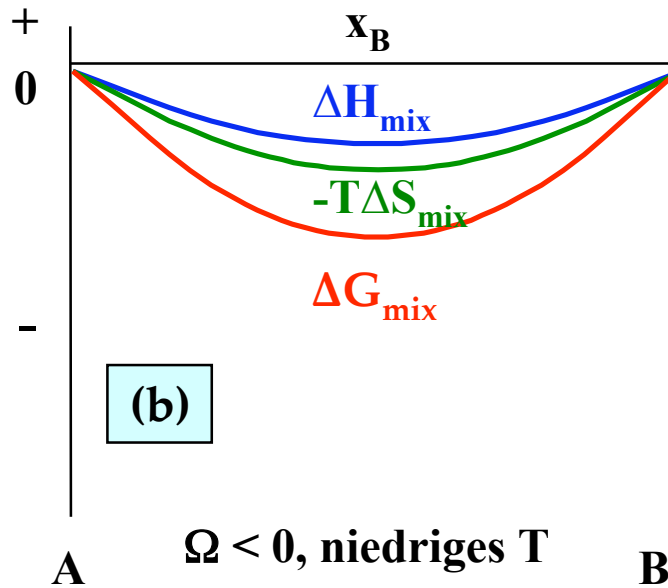
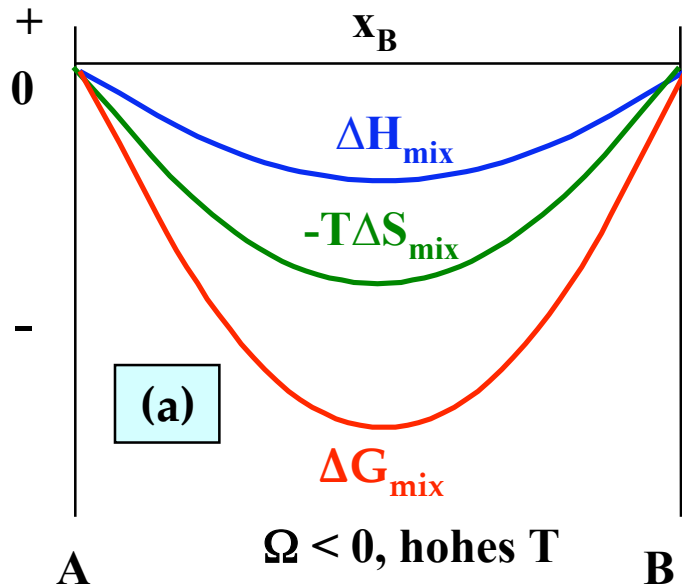
$E > 0$: Paare gleichartiger Atome energetisch günstiger

$$P_{AB} < P_{AB}^{\text{ideal}}$$

Reguläre Lösung: E nicht wesentlich von Null verschieden

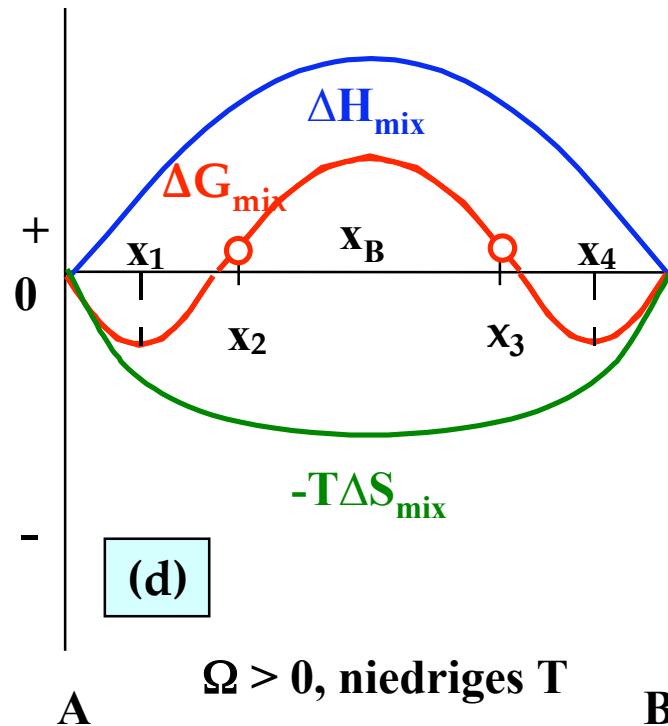
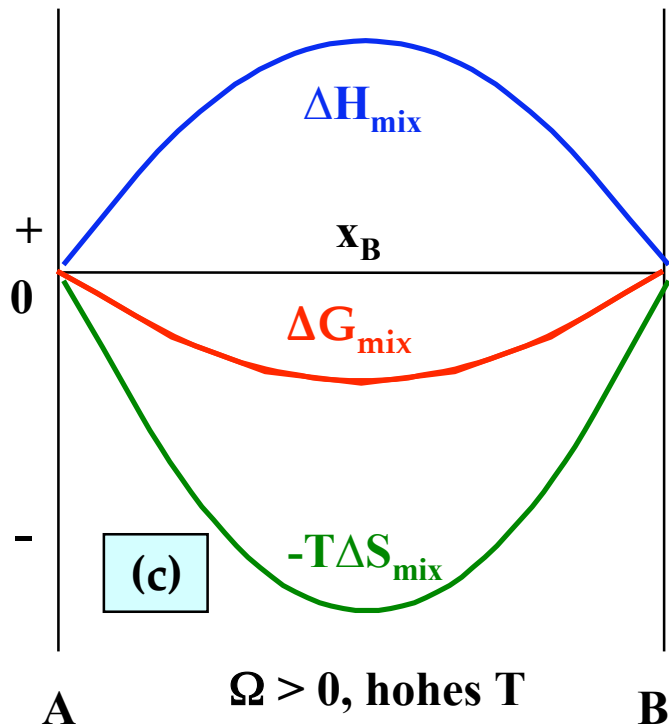
$$\Delta H_{\text{mix}} = \Omega x_A x_B \quad \text{mit } \Omega = N_L Z E$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = W x_A x_B + RT [x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)]$$



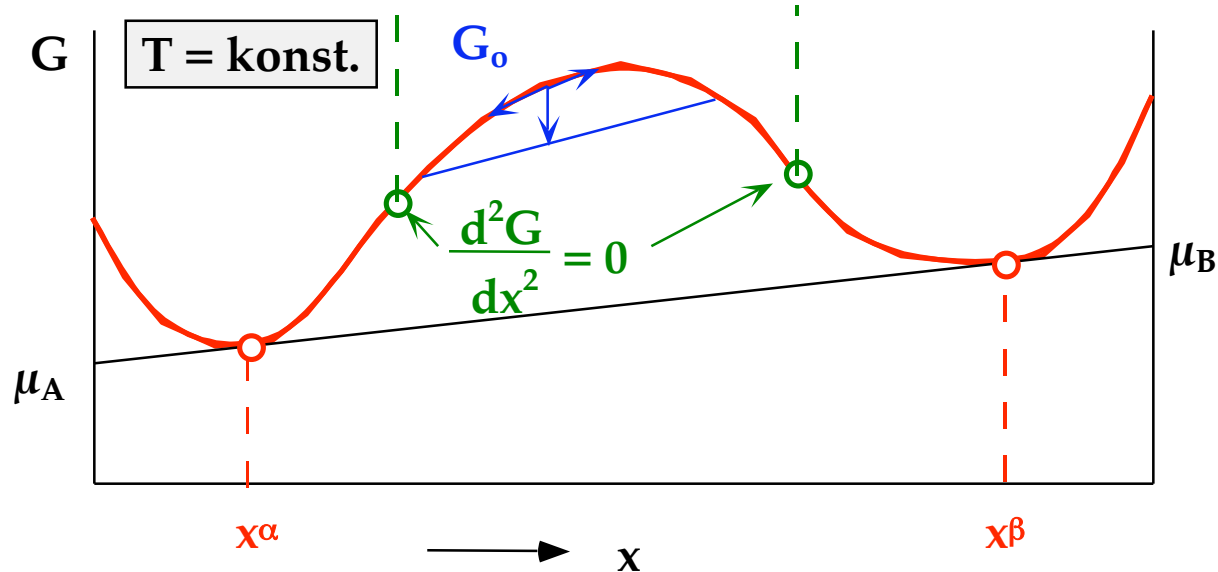
$\Omega < 0$:
 $\Delta H_{\text{mix}} < 0$; $d^2G/dx_B^2 > 0$

$\Omega < 0$: $\Delta H_{\text{mix}} > 0$:
 $T \gg 0$: $d^2G/dx_B^2 > 0$
 $T \rightarrow 0$: $d^2G/dx_B^2 < 0$
für $x_3 < x_B < x_4$



Entmischung bei
Konzentrationen
 $x_1 < x_B < x_2$
Bildung von AA und BB
statt AB-Bindungen

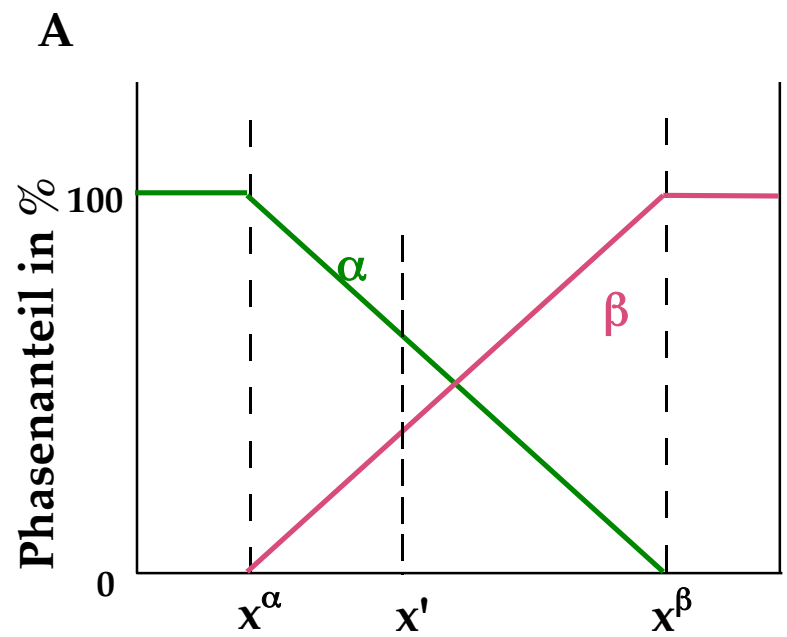
9.9 Phasentrennung und Hebelgesetz



Chemisches Gleichgewicht:

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta \quad \text{und} \quad \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$$

⇒ **Doppeltangentenregel**



Phasenanteile (Hebelgesetz)

Teilchenzahlerhaltung:

$$M^\alpha x^\alpha + M^\beta x^\beta = x'$$

M^β : Phasenanteil β

$$M^\alpha(1-x^\alpha) + M^\beta(1-x^\beta) = (1-x')$$

M^α : Phasenanteil α

$$M^\alpha = \frac{x^\beta - x'}{x^\beta - x^\alpha}$$

$$M^\beta = \frac{x' - x^\alpha}{x^\beta - x^\alpha}$$

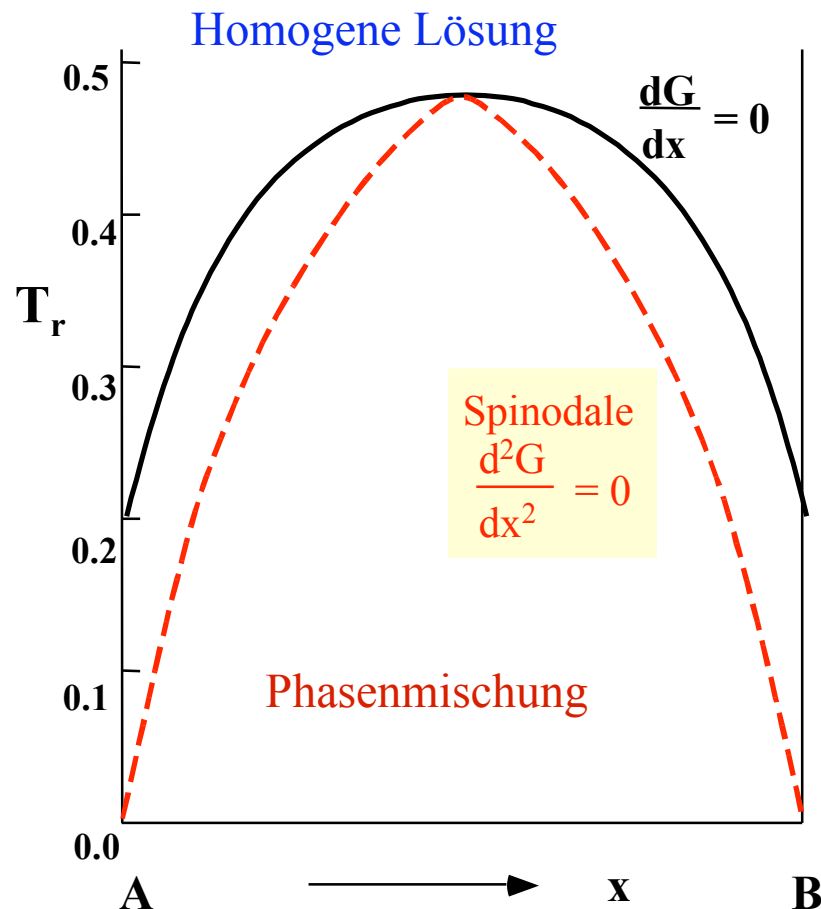
9.10 Löslichkeitsgrenzen

Gleichgewicht: $dG/dx = 0$

$$N_L Z E (1 - 2x_A) + RT [\ln(x_A) + \ln(1 - x_A)] = 0$$

Löslichkeitskurve:

$$\frac{k_B T}{Z \cdot E} + \frac{1 - 2x_A}{\ln(x_A) + \ln(1 - x_A)} = 0$$



verdünnte Lösungen: $x_A \ll 1$

$$x_A = \exp\left(\frac{Z \cdot E}{k_B T}\right)$$

In verdünnten Lösungen exponentieller Anstieg der Löslichkeit mit der Temperatur

$x_A > 0$ für $T > 0$ K \implies zwei Komponenten sind nie vollständig unlöslich!

T-Abhängigkeit der Löslichkeit

Gibbsche Freie Energie für reguläre Lösung:

$$G = x_A G_A + x_B G_B + \Omega x_A x_B + RT[x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)]$$

$$\Omega = N_L \cdot Z \cdot E$$

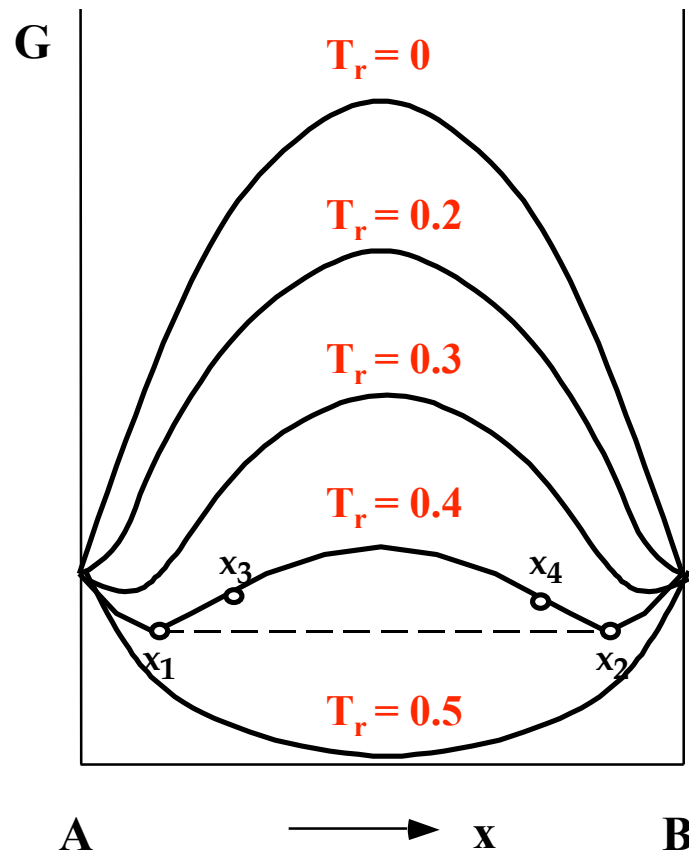
$$x_B = 1 - x_A$$

Vernachlässigung von $x_A G_A + x_B G_B$

$$G \approx N_L Z E x_A x_B + RT[x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)]$$

Einführung einer reduzierten Temperatur T_r

$$T_r = \frac{k_B T}{Z \cdot E}$$

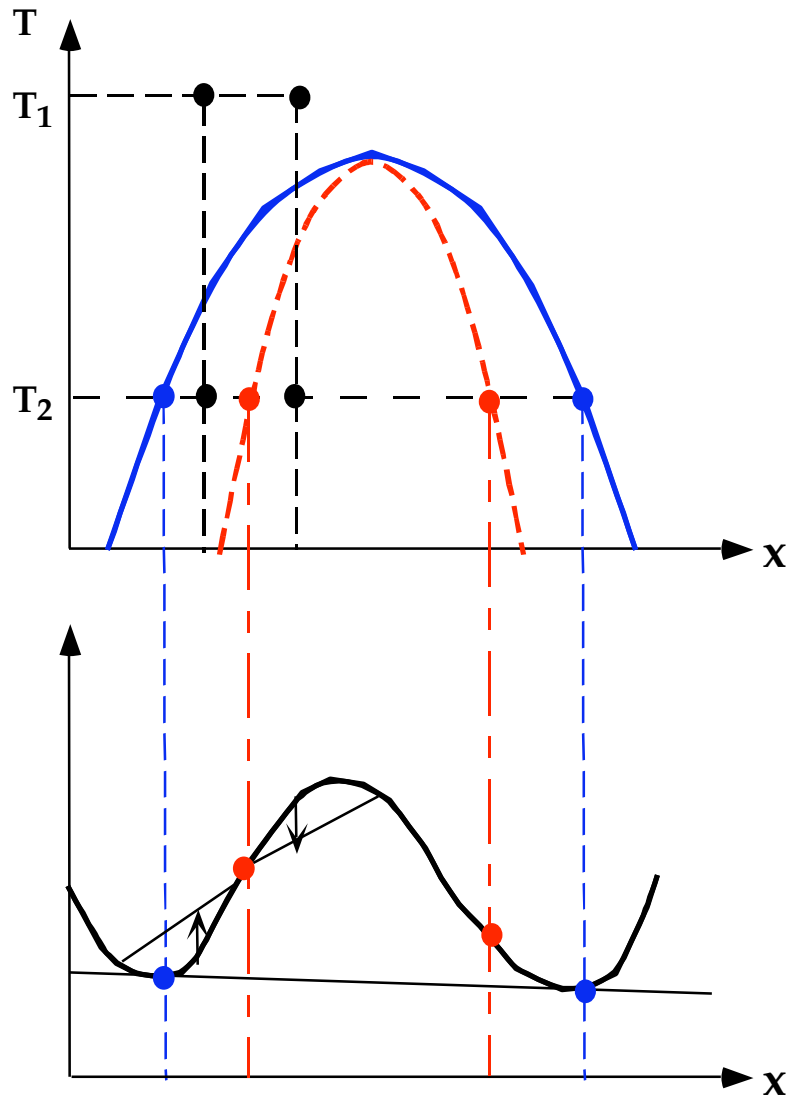


Grenzfälle:

$T_r \rightarrow 0$: keine Löslichkeit

$T_r \geq 0.5$: vollständige Löslichkeit

9.11 Spinodale



Wendepunkte der $G(x_A)$ Kurve:

$$\frac{d^2G}{dx^2} = 0; \quad x_A(1 - x_A) = \frac{k_B T}{2Z \cdot E}$$

Innerhalb der Spinodalen:

$$\frac{d^2G}{dx^2} < 0$$

Lösung ist instabil:
Konzentrationsfluktuationen führen zur Absenkung von G und werden sich verstärken
→ Spinodale Entmischung

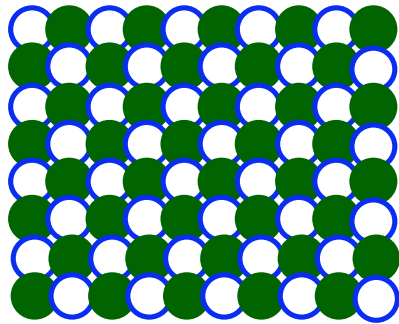
Zwischen Löslichkeitsgrenze und Spinodale:

$$\frac{d^2G}{dx^2} > 0$$

Lösung ist metastabil:
Konzentrationsfluktuationen führen zur Erhöhung von G und werden wieder abgebaut
→ Zur Entmischung ist Keimbildung notwendig

9.12 Reale Lösungen

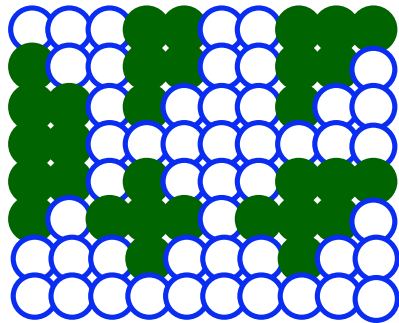
$$G = G_1 + \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$$



$$E < 0$$

A-B Bindungen energetisch günstig

»»» Tendenz zur Bildung eines geordneten Mischkristalls (Überstruktur)



$$E > 0$$

A-B Bindungen energetisch ungünstig

»»» Tendenz zur Entmischung

Hohe Temperaturen:

Entropieterm dominiert gegenüber Enthalpieterm »»» Ungeordneter Zustand

Niedrige Temperaturen:

Enthalpieterm dominiert gegenüber dem Entropieterm »»» Geordneter Zustand

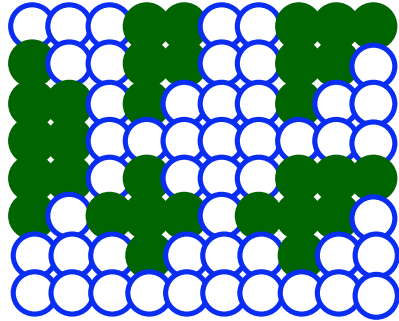
Abnahme des Ordnungsgrades mit steigender Temperatur!

Ungeordnete Phase bei hohen Temperaturen stabil!

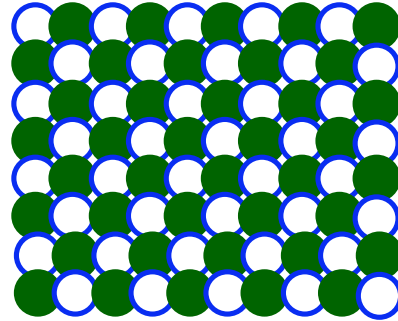
9.13 Geordnete Phasen

Definition eines Ordnungsparameters

$$S = \frac{P_{AB} - P_{AB}(\text{ungeordnet})}{P_{AB}(\text{max}) - P_{AB}(\text{ungeordnet})}$$



$$S = 0$$



$$S = 1$$

$P_{AB}(\text{ungeordnet})$: Zahl der A-B Bindungen in ungeordneter Phase

$P_{AB}(\text{max})$: Zahl der maximal möglichen A-B Bindungen

Ordnungsparameter nimmt mit steigender Temperatur ab!

Beispiele geordneter Gitter:

