

Systeme

Homogene

Heterogene

Homogenes Gleichgewicht

Heterogenes Gleichgewicht

Extreme Ungleichgewicht durch langsame Kinetik

Gibbs (1903)

drei unabhängig veränderliche Faktoren besitzen jedes System

Druck

Temperatur

Konzentration der Komponenten

Gleichgewicht

Äussere Bedingungen - abhängig

Zeit - unabhängig

Mengen - unabhängig

Reaktions Pfad - unabhängig

Phasen

Homogen, physikalisch verschieden, mechanisch trennbar

Anzahl der Phasen in Gleichgewicht kann SEHR unterschiedlich sein

1 Gasphase

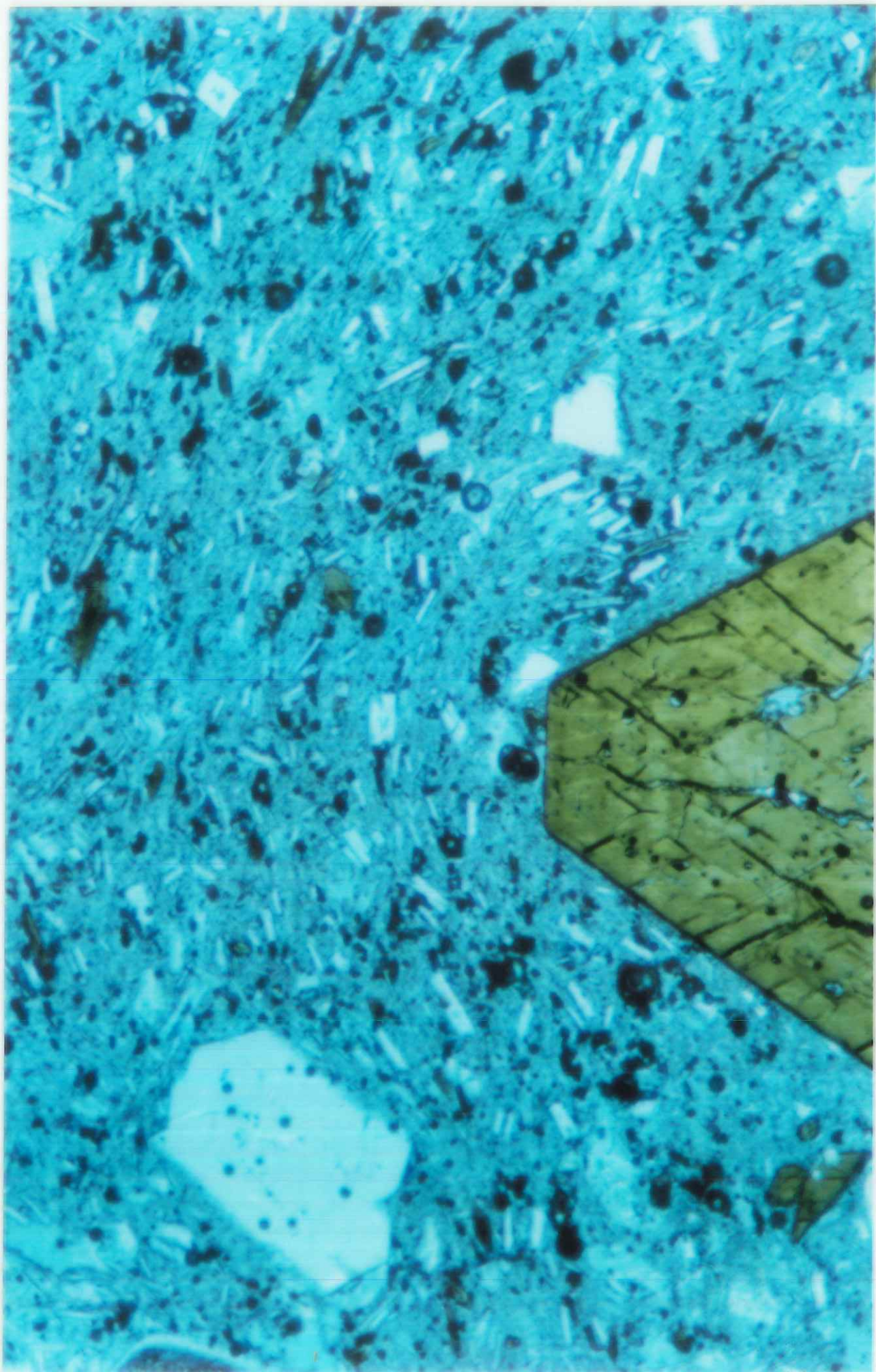
n flüssige und oder feste Phasen, nur bedingt mischbar.
„Eigenschaft der vollständige Mischbarkeit fehlt.“

Phasenregel sagt das der Anzahl nie grösser als $C + 2$ ist.

Nächsten satz (empirisch) – Fehler – Anzahl der flüssige Phasen nie grösser als der Anzahl der Komponenten.

Allotrope, Polymorph – Verschiedene Strukturen für eine Zusammensetzung oder Stoichiometrie (Eis, Wasser, Dampf)

Phasenregel sagt über die Gleichgewichtsbedingungen aus aber NICHTS über die Gleichgewichtseinstellung



Komponenten

Nicht automatisch gleich chemische Elementen, Komplexen, Spezies (für Silikaten) Oxiden.

Phasenregel funktioniert nur bei Gleichgewicht.

System $\text{H}_2\text{O} (+ \text{H}_2 + \text{O}_2)$

Als Komponenten eines Systems Die geringste Anzahl unabhängig voneinander veränderlicher Bestandteile zu wählen, aus denen sich die Zusammensetzung jeder am Gleichgewichtszustand beteiligten Phase in einer chemischen Gleichung ableiten lässt.

Beispiel $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$,

fiktive Komponent wählen $\text{NaF-Na}_2\text{O}$ wie viel Komponenten $\text{Na}_2\text{O} + \text{NaF}$ oder $\text{Na}_2\text{O} + \text{F}_2\text{O}-1$ (sogenannte Exchange „Komponent“ Austauschkomponent.
Nur zwei unabhängige Komponenten.

Willkürlich Auswahl? Die Art ja aber die Anzahl nicht.

5	6	7	8	9	10	11	12	
46.82	49.34	54.70	54.91	62.90	65.0	71.98	76.25	SiO ₂
14.50	17.04	18.07	12.73	16.15	15.4	13.13	10.86	Al ₂ O ₃
5.26	1.99	3.90	1.02	1.37	2.46	1.33	1.23	Fe ₂ O ₃
6.78	6.82	3.75	6.41	3.09	2.40	1.64	0.76	FeO
0.20	0.17	0.16	0.17	0.14	0.06	0.14	0.03	MnO
—	—	—	—	—	—	—	—	NiO
7.61	7.19	3.32	11.29	0.61	2.6	0.56	0.18	MgO
11.07	11.72	8.17	8.34	1.89	6.4	1.15	0.37	CaO
2.56	2.73	3.69	1.88	6.17	3.88	2.98	4.68	Na ₂ O
0.36	0.16	1.88	0.67	5.58	0.95	4.93	4.65	K ₂ O
1.95	1.49	0.85	0.48	0.41	0.74	0.37	0.11	TiO ₂
0.22	0.16	—	0.10	0.17	0.18	0.19	0.01	P ₂ O ₅
1.74	0.69	—	1.02	0.13	0.1	1.38	0.50	H ₂ O ⁺
0.75	0.58	—	0.72	0.26	—	0.39	—	H ₂ O ⁻
—	—	—	—	0.84	—	—	—	CO ₂
—	0.04	—	—	—	—	—	—	Cr ₂ O ₃
—	—	—	—	0.13	—	—	0.10	ZrO ₂
—	—	—	—	—	—	—	0.32	F, Cl
99.82	100.12	98.49	99.74	99.84	100.17	100.17	100.05	Total
							0.10	less O
							—	for F, Cl
							99.95	Total

ation, Barberton green-
sis 5).
(Sahama, 1962, p.11,
92, table 6, analysis 9).
cdonald, 1968, p.502,
table 2, analysis 2).
965, p.721, table 2).

liest days of chemical
y a trained chemist. It
d weighing oxides and
ntrolled conditions of
generally entails time-
ull w to complete.
sition eleven leading
wed that the precision
mplacently assumed.
clude colour and flame
of individual elements

7 = average composition of *andesite* from Mt. Egmont, New Zealand (Gow, 1968, p.182, table 4, analysis A).
8 = *pyroxene andesite*, Ohakune, Tongariro National Park, New Zealand (Ewart, 1965a, p.90, table B-B, analysis 9).
9 = *trachyte*, Nandewar volcano, New South Wales (Abbot, 1969, p.127, table 3, analysis 12).
10 = *dacite*, Mt. Hood, Cascades (Wise, 1969, p.992, table 12, analysis 100).
11 = *granite*, Skye, Inner Hebrides, Scotland (Tuttle and Bowen, 1958, p.114, table 20, analysis F2-239).
12 = *riebeckite-aegirine granite*, Kudaru, northern Nigeria (Jacobson et al., 1958, p.17, table 7, analysis 1).

can be readily repeated. A batch of six analyses can be completed in two days by a technician. Accuracy closely approaches that of analysis by classical methods and is adequate for petrological purposes.
More recently, integrated schemes use "AA" (atomic absorption) and "XRF" (X-ray fluorescence), the latter capable of mechanised input of samples and computerised output of data. Some major oxides (H₂O, CO₂, Fe₂O₃, Na₂O, P₂O₅) are not amenable to either of these methods and are determined separately by rapid methods. These schemes give acceptable accuracy and are capable of even more streamlined operation than "classical" rapid methods.
Maxwell (1968) gives outlines of classical silicate analysis (pp. 536-539), rapid methods (pp. 540 and 541), and a combined XRF and rapid methods analytical scheme used by

chemisches Potential

Der Intensitätsfaktor kann auch chemisches Potential genannt werden.

Gleichgewicht heisst dass das chemische Potential jeder Komponente in allen Phasen, „in denen sie vorkommt“, gleich ist.

Das chemische Potential hängt nicht nur von der Zusammensetzung der Phase ab, sondern auch von der Druck und Temperatur.

Da nicht alle Phasen die gleiche Druck und Temperaturabhängigkeit des Potentials zeigen. ----- Verteilung ist eine Funktion der Druck und Temperatur.

Gleichungen zwischen chemische Potential und Zusammensetzung eines Phases sind Chemische Thermodynamik. (Lösungsmodellen).

Phasenregel

$$P + F = C + 2$$

Dass heisst, wir haben so viele Komponenten, und so viele Phasen vorhanden sind, daher ist das System, z. B. Invariant.

Kapazitätsfaktor (z. B. Volum, Enthalpie) Extensive parameter

Intensitätsfaktor (z.B. Temperatur, Druck) Intensive parameter

Bei der Einstellung von Gleichgewicht ist nur der Intensitätsfaktor von Belang.

Freiheitsgrad

Anzahl der veränderlichen Faktoren, Temperatur, Druck und Konzentration der Komponenten (P,T,X) die willkürlich festgelegt werden müssen, um den Zustand eines Systems vollständig zu bestimmen.

Invariantes $F = 0$

Monovariantes $F = 1$

Bivariantes $F = 2$

Multivariantes $F = n$

Grosse Bedeutung der Phasenregel

Die vollständige Bestimmung des Zustandes eines Systems durch die Beziehung zwischen der Anzahl der Komponenten und der vorhandenen Phasen erlaubt, ohne strukturelle Information, physisch oder chemisch.

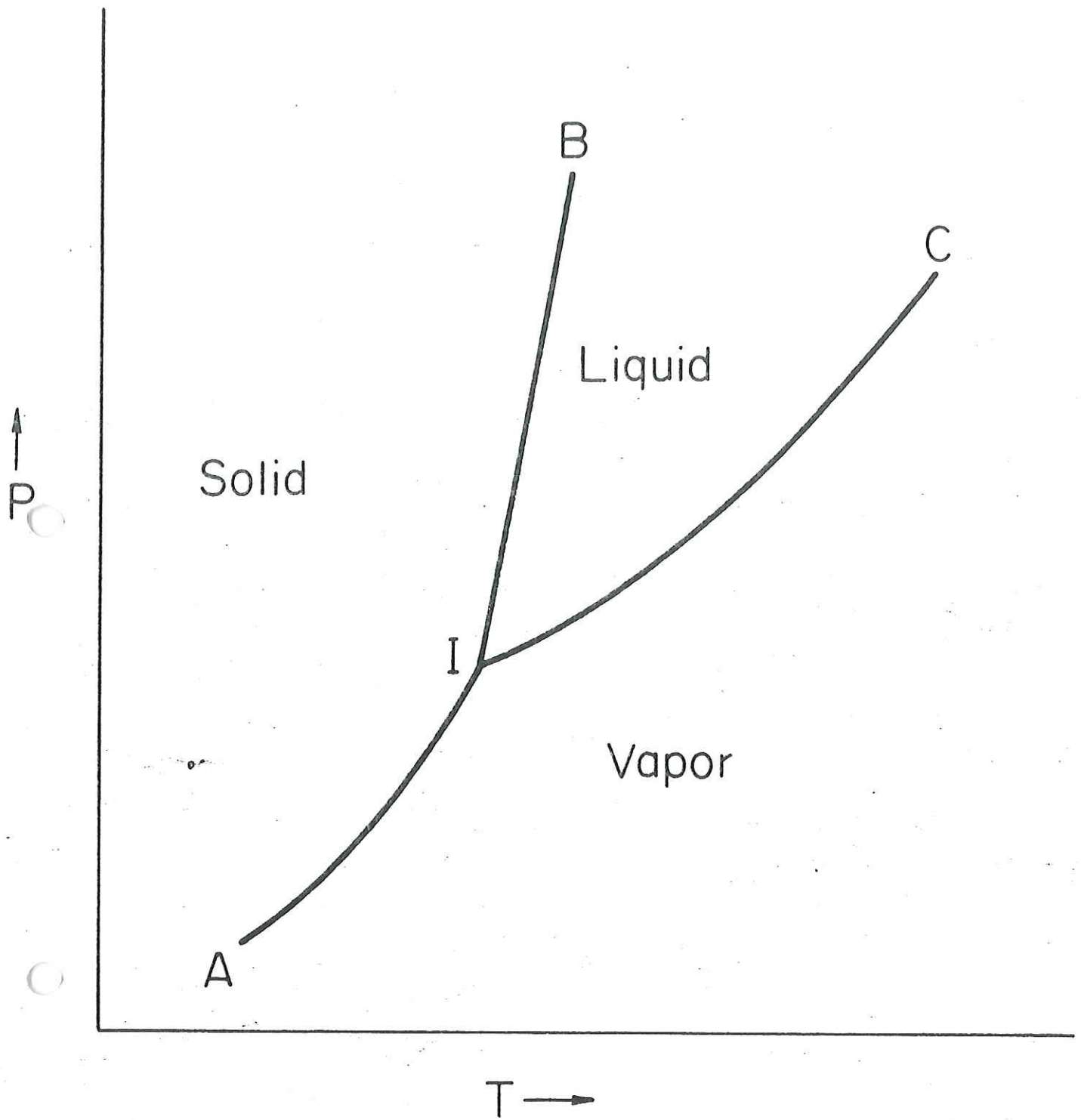


Fig. 2.1. Hypothetical one-component system.

system in equilibrium, then the equilibrium will shift in such a manner to diminish the magnitude of the alteration in the factor which is varied. In the example cited previously (solid and liquid in equilibrium), if one of the system were held constant and heat were added to the system, the expected result would be an increase in the temperature of the system. According to the Le Chatelier principle, that reaction will occur which tends to counteract the change.

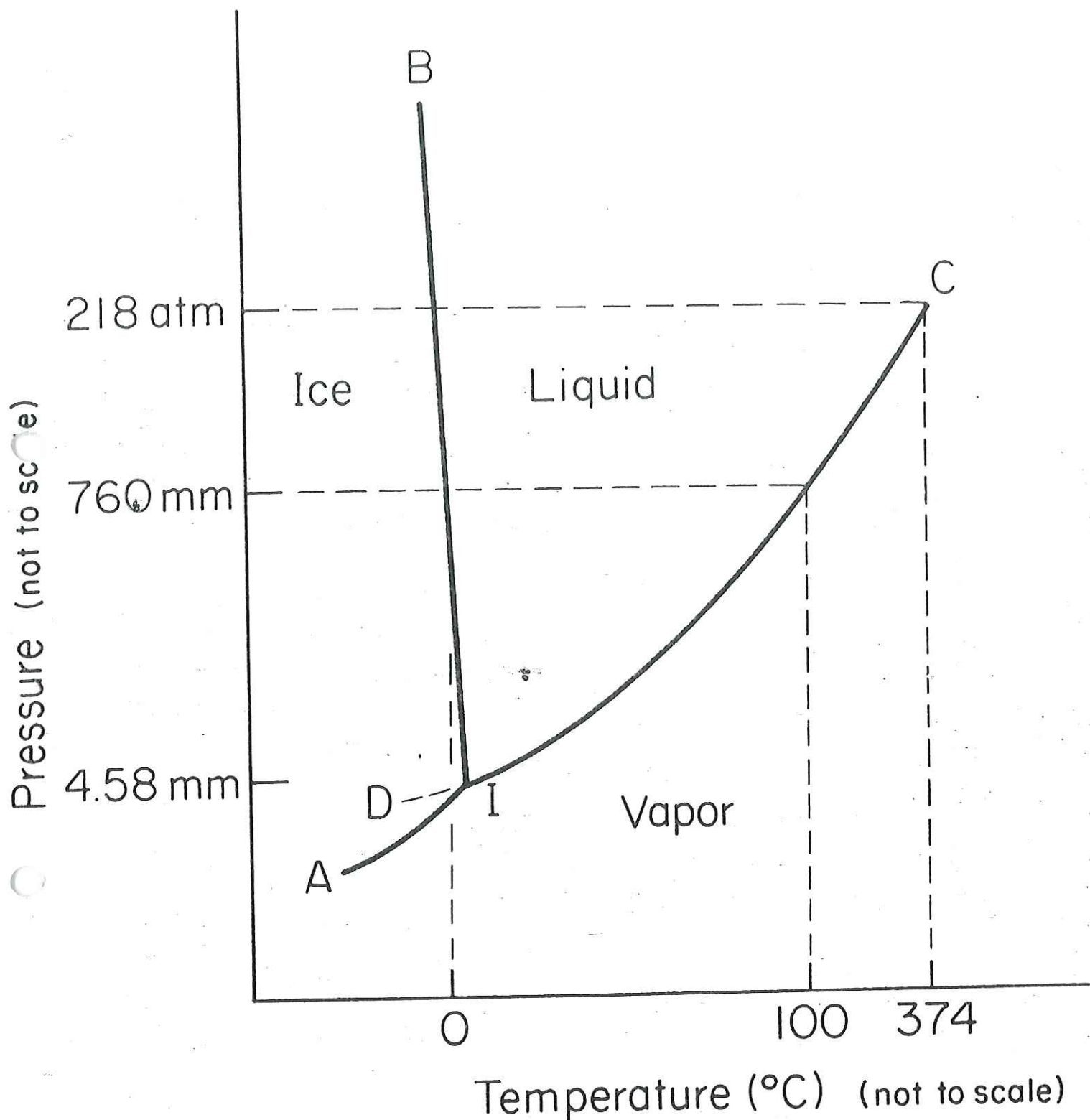


Fig. 2.2. Schematic diagram of part of the water system.

The slopes of the boundary lines are usually positive because from a low to a higher temperature, the enthalpy change is positive and the volume change is most often positive. There are several exceptions, notably in the solid-liquid transformation in which the change in specific

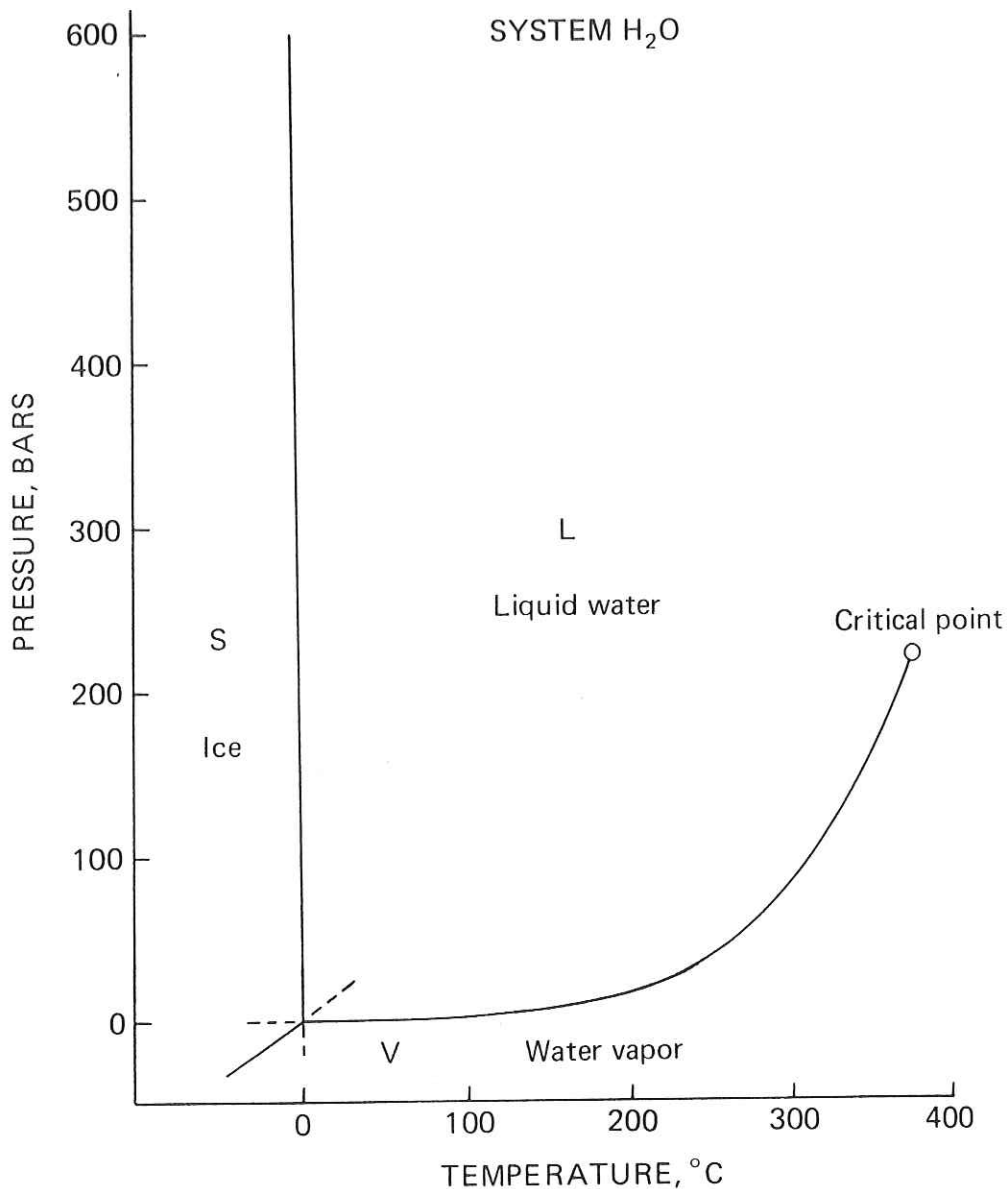


Figure 3.1. Part of the phase diagram for water, approximately to scale. The zero point of the Celsius temperature scale is on the S/L curve at one atmosphere in air (system H₂O-air).

as a map, in two-dimensional pressure-temperature space, of the regions where ice, liquid, and vapor are stable. Ice is stable in the left portion of the diagram, at low temperatures, and its stability field is bounded by a line which is the *melting curve*, denoting equilibrium with liquid, and another line, the *sublimation curve*, denoting equilibrium with vapor. To the right of the melting curve, the field of liquid extends, at low pressures, to the *boiling point curve*, which denotes equilibrium of water and vapor. To the right of the sublimation curve, the field of vapor extends outward indefinitely and upward to the boiling point curve. The three curves separating

00098°
Temperatur in °C
Abb. 12

t_K

Anderere Phasen des Wassers

Von TAMMANN¹⁾ wurde entdeckt, daß Wasser auch in anderen festen Formen als der des gewöhnlichen Eises vorkommen kann. Die Bedingungen, unter denen diese verschiedenen festen Phasen vorkommen können, sind von TAMMANN und später ausführlicher von P. W. BRIDGMAN²⁾ untersucht worden. BRIDGMAN hat seine Untersuchungen bis zu Drucken von etwa 50000 Atm. durchgeführt. Es wird hier ein kurzer Überblick über die Beziehungen, wie sie von BRIDGMAN³⁾ dargestellt werden, gegeben. Die Ergebnisse sind in Abb. 13 graphisch wiedergegeben.

Nach der Phasenregel bildet jede Eisart eine besondere Phase, und es muß folglich möglich sein, nicht nur den schon beschriebenen gewöhnlichen Tripelpunkt Fest — Flüssig — Dampförmig zu erhalten, sondern auch andere Tripelpunkte, bei denen die anderen Eisarten vorkommen. BRIDGMAN hat nicht

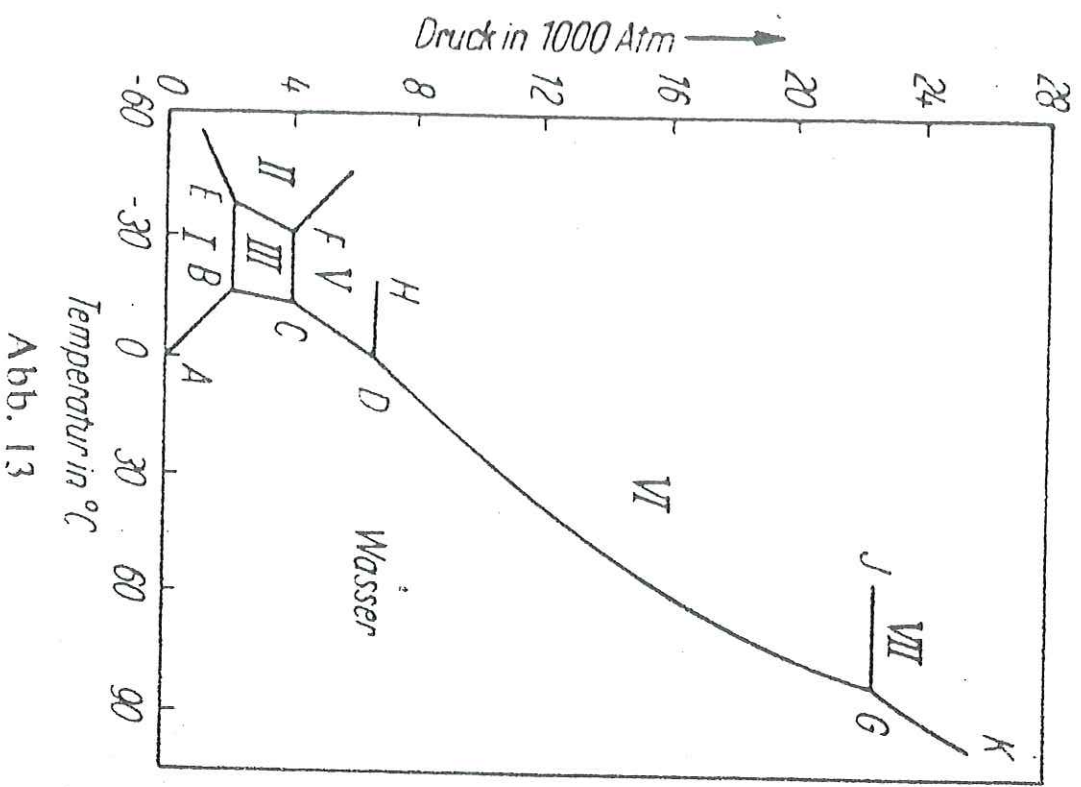


Abb. 13

weniger als 5 Formen außer dem gewöhnlichen Eis unterschieden. Diese verschiedenen Formen werden als Eis I (auch gewöhnliches Eis)⁴⁾, Eis II, Eis III, Eis V, Eis

1) G. TAMMANN: Ann. Physik. 1911, 2, 1000.

Rutile melts at 1870°C .

In the zirconia system, the polymorphic forms of zirconia may be related as shown in Fig. 2.10. The low-temperature modification is a monoclinic crystal corresponding to the mineral baddeleyite. This crystal changes reversibly to a tetragonal modification at approximately 1000°C . The tetragonal

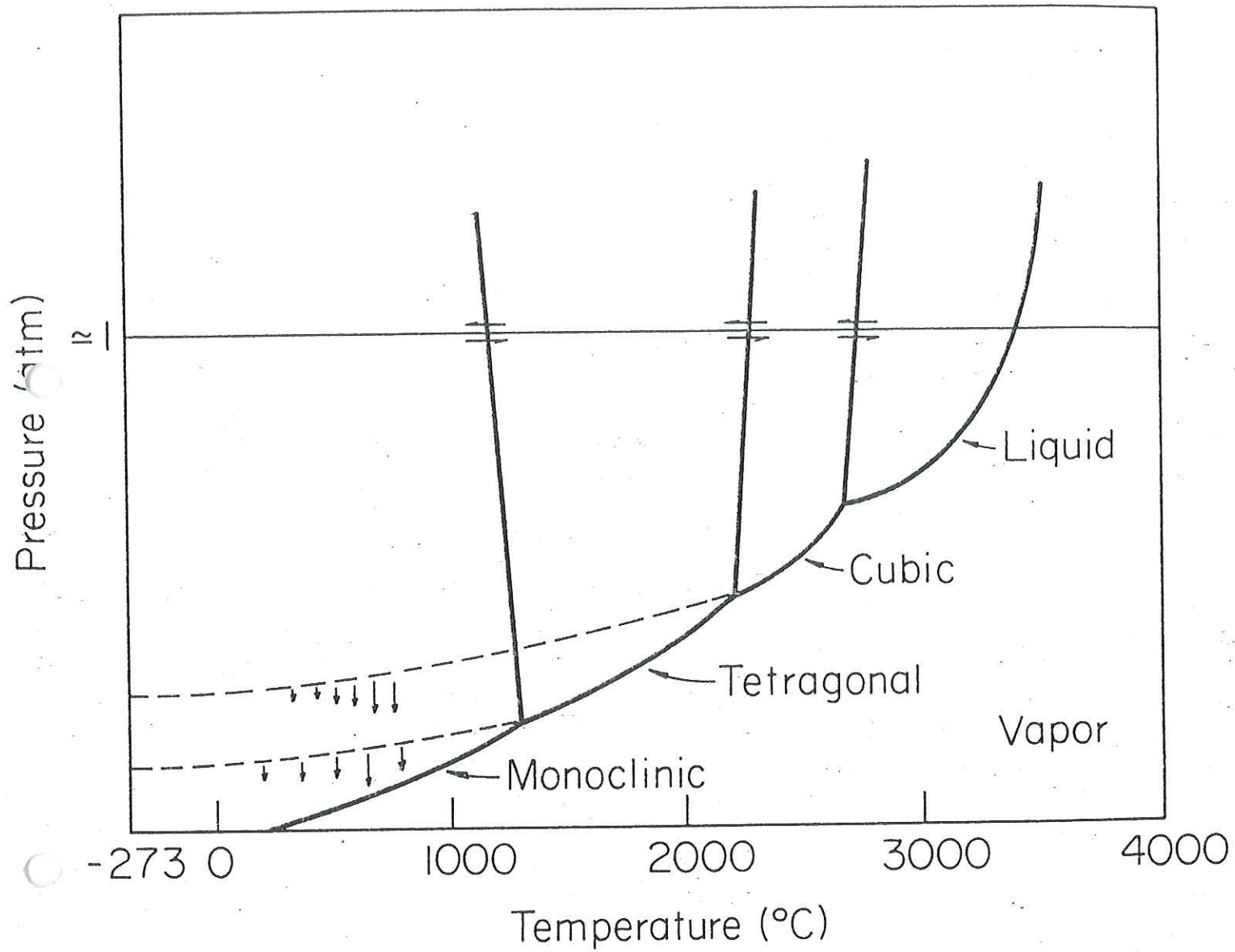


Fig. 2.10. Proposed diagram for system ZrO_2 (after R. Ruh and T. J. Rockett, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53** [6] 360 (1970)).

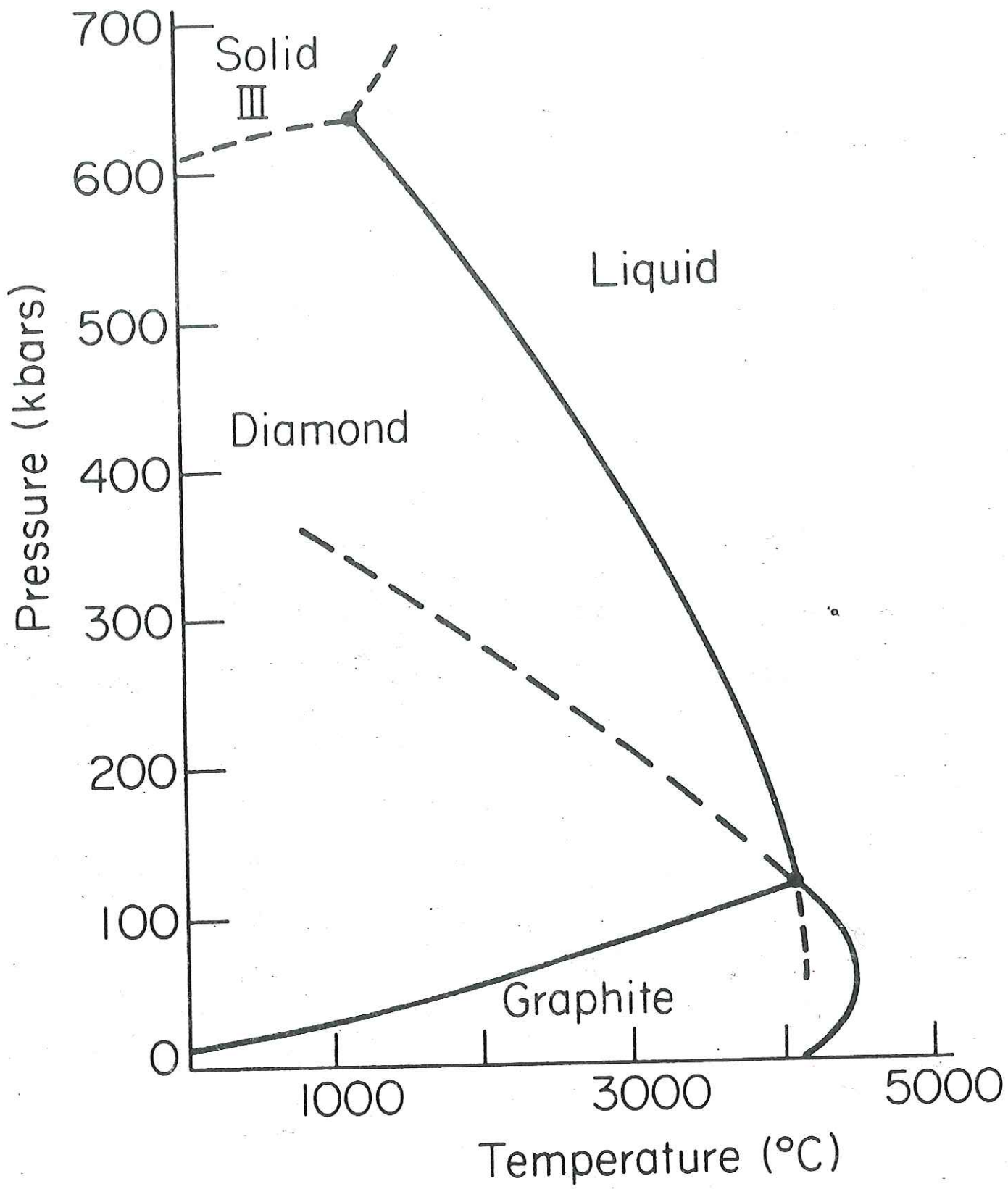


Fig. 2.11. Proposed diagram for carbon system.

modification is stable over 1000°C and metastable below this temperat
 (1000°C) accompanies the mono

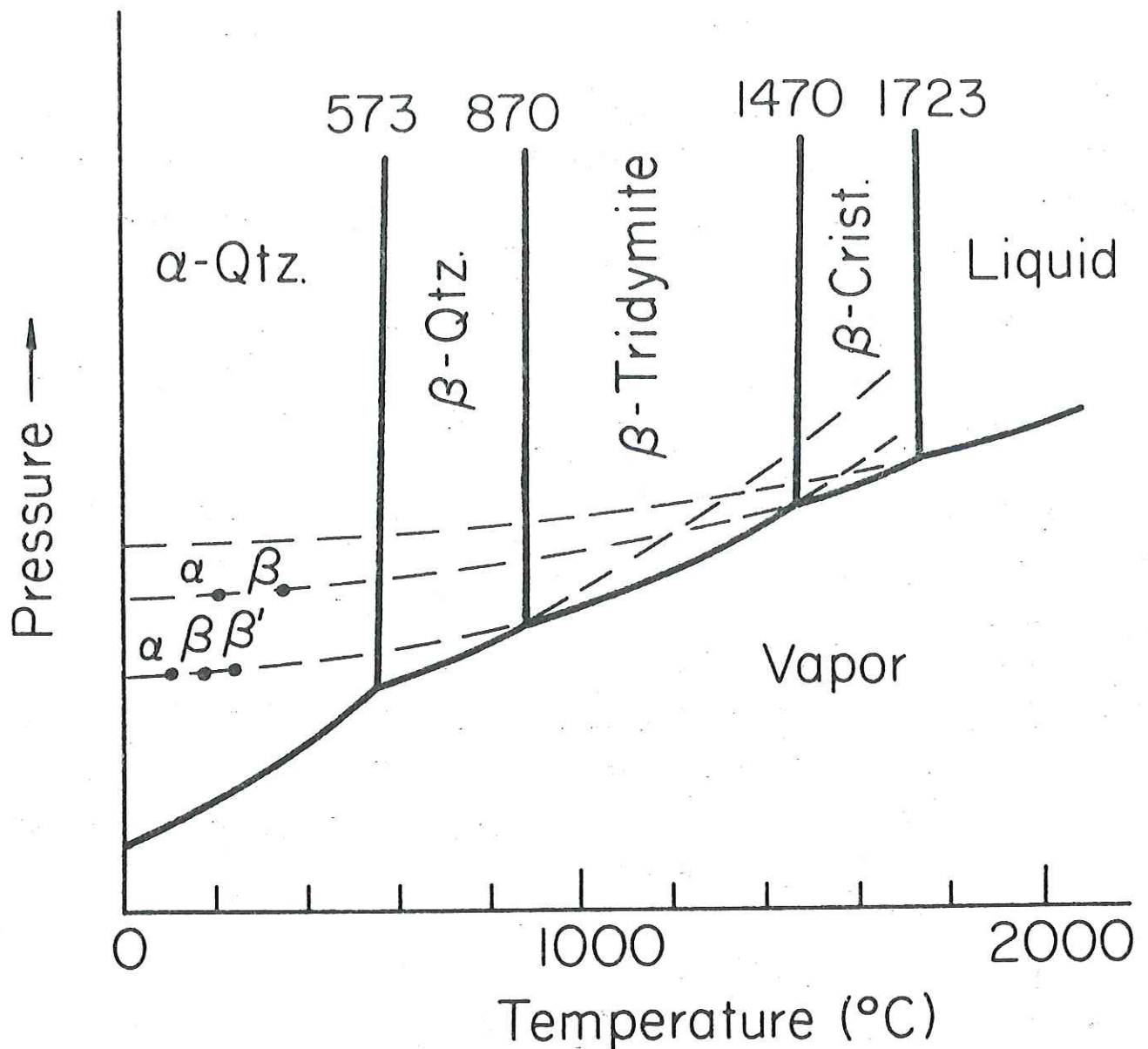
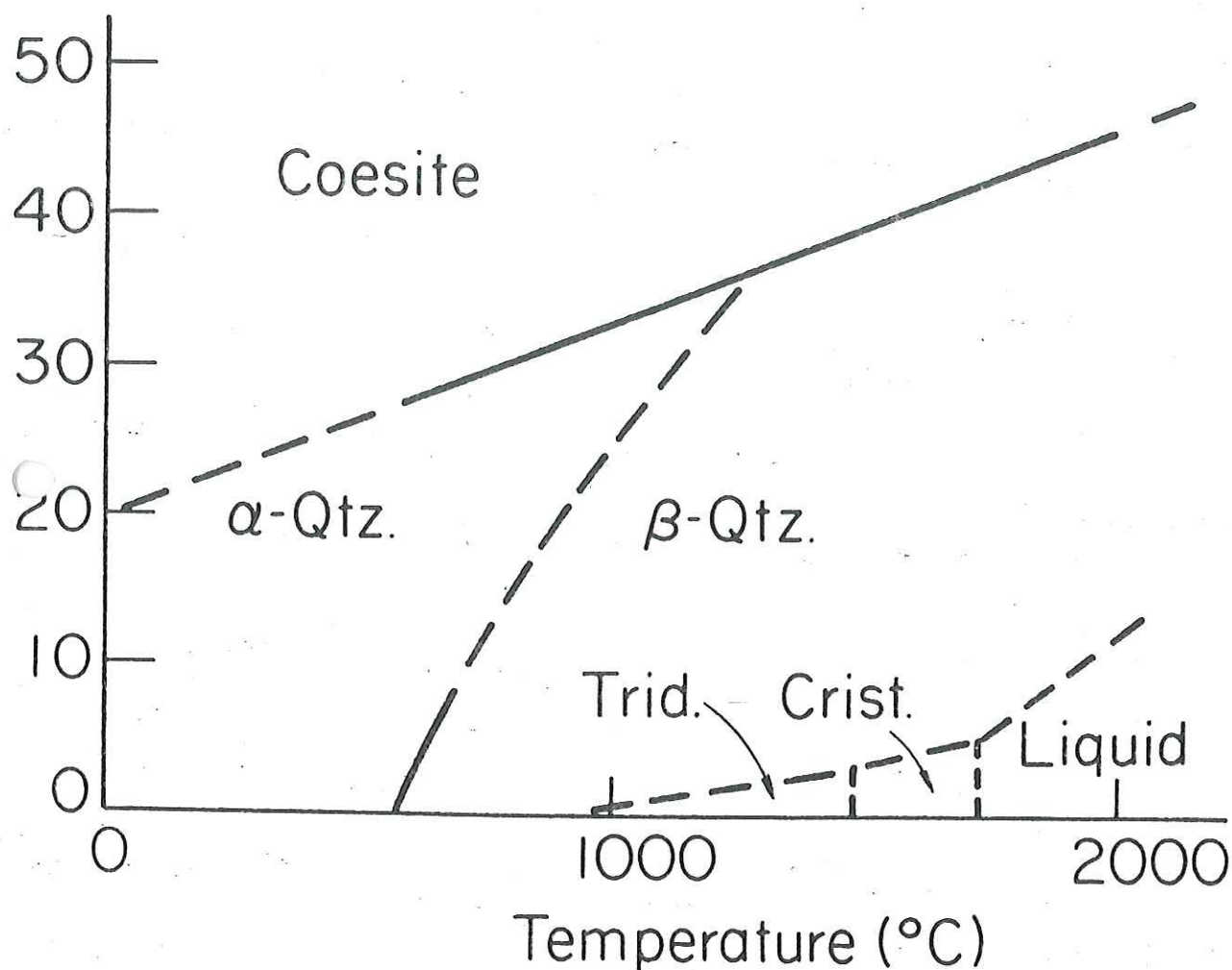


Fig. 2.5. Stability relations in the silica system at atmospheric pressure (open system). Crystalline phases are α - and β -quartz, α -, β -, β' -, and β'' -tridymite, and α - and β -cristobalite. Dashed lines indicate metastable phases (after C. N. Fenner, *Am. J. Sci.*, **36** [214] 331-84 (1913)).

inversion is sluggish since it entails a major change in crystalline structure. Note also that the rapid inversions are reversible, whereas the sluggish ones tend toward irreversibility of the two polymorphic forms and the formation of metastable forms.



2.6. Phase diagram for system SiO₂ at higher pressures (after F. C. Kracek, "Polymorphism"; in Encyclopedia Britannica, 1953).

of ice, each of which has its own field of stability in $P-T$ space. The negative melting curve of ice_I terminates at a triple point with ice_{III} and liquid, and no other form of ice has a negative melting curve, so this unusual aspect of water disappears above about 2 kbar pressure. Since

³One bar is close to one atmosphere of pressure (0.987 atm).

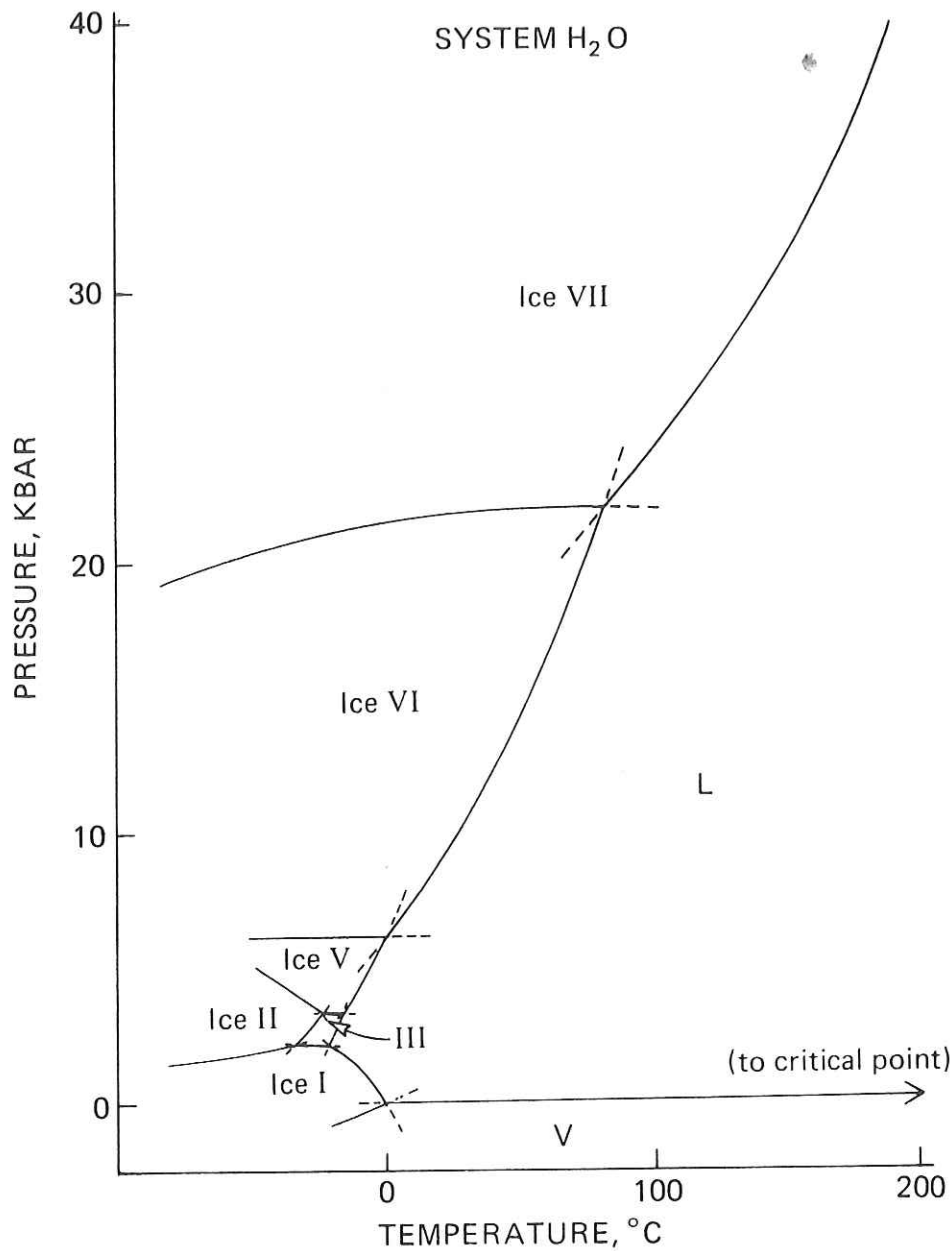


Figure 3.2. Phase diagram for water at high pressures, after Bridgman (references listed in Clark, 1966, p. 372). Ice IV is a metastable phase occurring in the $P-T$ region of Ice V.

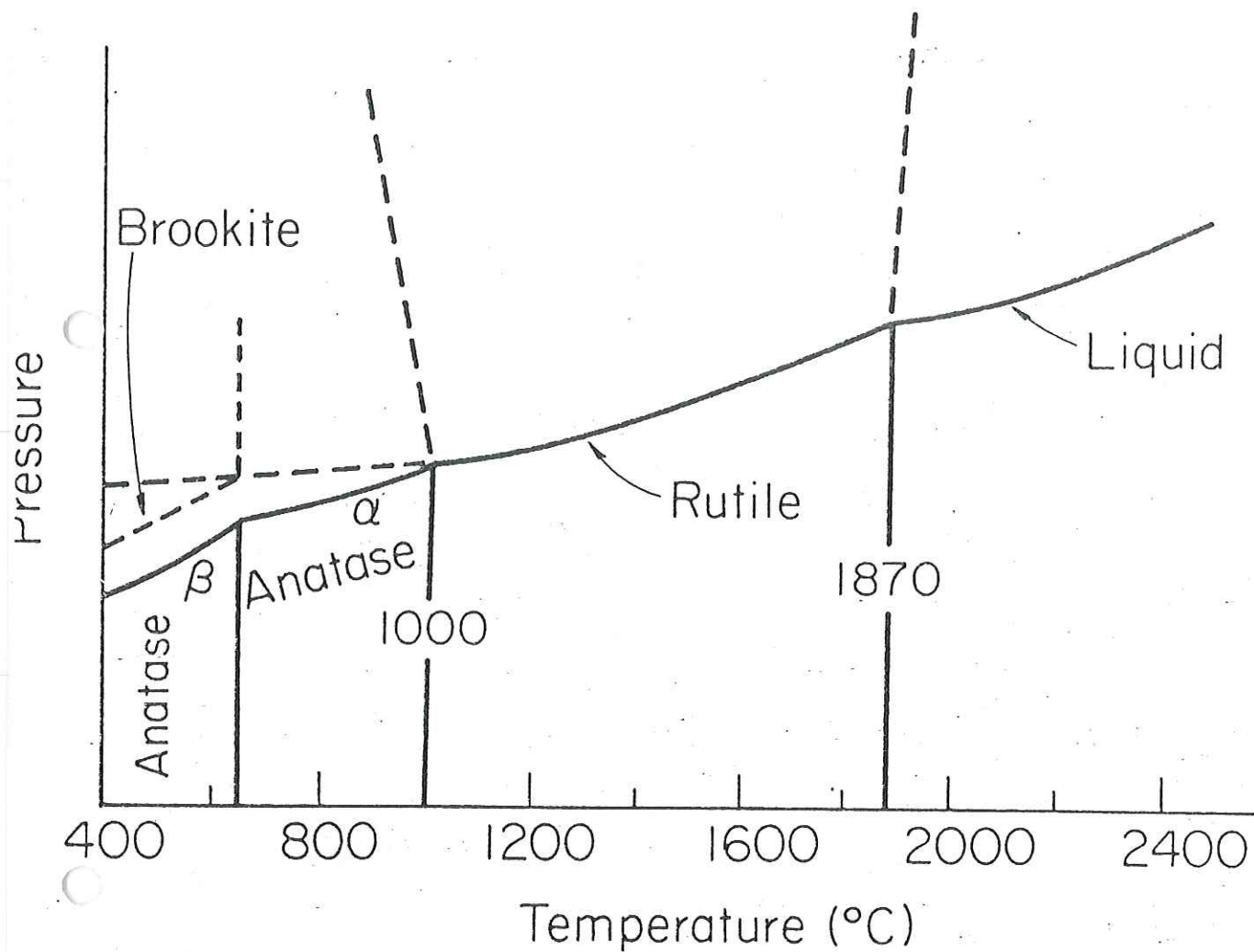


Fig. 2.9. Stability relations in the titania system (from data by A. Schröder, *Z. Kristallogr.*, **66**, 493 (1928); *ibid.*, **67**, 485 (1928); E. N. Sunting, *J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, **11** [5] 719–25 (1933)).

exists in two forms, β - and α -anatase, which change reversibly at 642°C. Approximately 1000°C, α -anatase inverts irreversibly to rutile, which is tetragonal but of different lattice parameters. Another crystalline modification of titania is brookite, found principally as a natural material. When brookite is heated, it changes directly to rutile at approximately 650°C. Rutile melts at 1870°C.

In the zirconia system, the polymorphic forms of zirconia may be related as shown in Fig. 2.10. The low-temperature modification is a monoclinic