VON DEN KURVEN FÜR DIE FREIE UND DIE INNERE ENERGIE BEI SCHMELZ- UND UMWANDLUNGSVORGÄNGEN

VON

J. NARBUTT

DORPAT 1922

Druck von C. Mattiesen

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich in den Formeln für die freie Energie und für die Gesamtenergie bei Vorgängen in kondensierten Einstoffsystemen an Stelle von T die reduzierte Umwandlungs- resp. Schmelztemperatur ϑ[2]) eingeführt und dadurch einige auf Umwandlungs- resp. Erstarrungsvorgänge u. s. w. bezügliche Schlüsse ziehen können. Weil die damalige Ableitung zuerst nicht auf die genannten Vorgänge beschränkt und deshalb allgemeiner geführt wurde, musste zur Auswertung der Integrationskonstante die Gültigkeit der anfangs gemachten speziellen Annahme für die Temperaturabhängigkeit der Entropie bis zum absoluten Nullpunkt ausgedehnt werden. Für Prozesse wie die Umwandlungs- und Erstarrungsprozesse, wo bei einer bestimmten, experimentell erreichbaren Temperatur die Affinität gleich null wird, ist das aber nicht erforderlich. Man kommt auch ohne diese Annahme aus und gelangt, wie gleich gezeigt werden wird, auf etwas anderem Wege zu denselben Formeln wie früher.

Ich werde nun im folgenden die Formeln kurz entwickeln und daran einige neue Betrachtungen knüpfen.

Bezeichnen wir mit U die Umwandlungs- resp. Erstarrungswärme pro Grammolekül resp. -atom, mit A die freie Energie oder Affinität und mit T die absolute Temperatur, so können wir nach Helmholtz für den Umwandlungs- resp. Erstarrungsprozess schreiben

$$\frac{U-A}{T} = -\frac{dA}{dT}.$$

Setzen wir nun

$$-\frac{dA}{dT} = bT + cT^2,$$

wo b und c Konstanten sind.

1) Phys. Zeitschr. 21,341 (1920).

2) ϑ ist gleich der absoluten Temperatur T dividiert durch die Umwandlungs- resp. Schmelztemperatur im Tripelpunkte Θ.

Wenn wir jetzt die Umwandlungs- resp. Schmelztemperatur im Tripelpunkte mit Θ bezeichnen und an Stelle von T die reduzierte Umwandlungs- resp. Schmelztemperatur ϑ einführen, dann erhalten wir aus obiger Gleichung

$$-dA = b\Theta^2\vartheta d\vartheta + c\Theta^3\vartheta^2 d\vartheta.$$

Ersetzen wir hier $b\Theta^2$ durch m und $c\Theta^3$ durch n, so bekommen wir

$$-dA = m\vartheta d\vartheta + n\vartheta^2 d\vartheta.$$

Integrieren wir nun diese Gleichung in den Grenzen zwischen A_2 und A_1 und ϑ_2 und ϑ_1; dann ist

$$-\int_{A_1}^{A_2} dA = m\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \vartheta d\vartheta + n\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \vartheta^2 d\vartheta$$

und

$$A_1 - A_2 = \frac{m}{2}(\vartheta_2^2 - \vartheta_1^2) + \frac{n}{3}(\vartheta_2^3 - \vartheta_1^3).$$

Machen wir $\vartheta_2 = 1$, so wird $A_2 = 0$, und ersetzen wir noch A_1 und ϑ_1 durch A_ϑ und ϑ, dann bekommen wir schliesslich

$$A_\vartheta = \frac{m}{2}(1-\vartheta^2) + \frac{n}{3}(1-\vartheta^3) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

Nach der Helmholtzschen Gleichung muss gemäss unserer Annahme auch

$$\frac{U-A}{T} = bT + cT^2$$

werden.

Führen wir hier wiederum für T die reduzierte Temperatur ϑ und für $b\Theta^2$ und $c\Theta^3$ entsprechend m und n ein, dann erhalten wir

$$U_\vartheta - A_\vartheta = m\vartheta^2 + n\vartheta^3$$

und, wenn wir hier den Wert für A_ϑ aus (1) einsetzen, dann wird

$$U_\vartheta = \frac{m}{2}(1+\vartheta^2) + \frac{n}{3}(1+2\vartheta^3) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

Hieraus bekommt man für die Differenz der spezifischen Wärmen der unterkühlten flüssigen (amorphen) und der festen (kristallisierten) Substanz resp. der beiden Modifikationen

$$c_2 - c_1 = \frac{dU}{dT} = \frac{dU}{\Theta d\vartheta} = \frac{1}{\Theta}(m\vartheta + 2n\vartheta^2) \quad . \; . \; . \; . \quad (3)$$

Für $\vartheta = 1$ wird $U_{\vartheta=1} = U_\Theta$ und $c_2 - c_1 = \gamma$ (Differenz der spezifischen Wärmen bei Θ), und aus (2) und (3) entstehen zwei Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} U_\Theta &= m + n \\ \gamma &= \frac{m + 2n}{\Theta} \end{aligned}\right\}$$

Aus diesen beiden Gleichungen findet man

$$n = \gamma\Theta - U_\Theta \text{ und } m = 2U_\Theta - \gamma\Theta.$$

Wenn man jetzt die für m und n gefundenen Werte in (1), (2) und (3) einsetzt und Γ für $\frac{\gamma\Theta}{U_\Theta}$ schreibt, dann erhält man schliesslich aus (1)

$$\frac{A_\vartheta}{U_\Theta} = \frac{2-\Gamma}{2}(1-\vartheta^2) - \frac{1-\Gamma}{3}(1-\vartheta^3), \quad \ldots \ldots \quad (4)$$

aus (2)

$$\frac{U_\vartheta}{U_\Theta} = \frac{2-\Gamma}{2}(1+\vartheta^2) - \frac{1-\Gamma}{3}(1+2\vartheta^3). \quad \ldots \ldots \quad (5)$$

und aus (3)

$$c_2 - c_1 = \frac{U_\Theta}{\Theta}[(2-\Gamma)\vartheta + 2(\Gamma-1)\vartheta^2]. \quad \ldots \ldots \quad (6)$$

Die Gleichungen (4) und (5) sind nun identisch mit den von mir früher (l. c.) hergeleiteten.

Die Gleichung (6) führt zu folgendem Resultate. Dividiert man beide Teile der Gleichung durch $\frac{U_\Theta}{\Theta}$ oder S_Θ (die Entropie im Tripelpunkte), so erhält man

$$\frac{c_2 - c_1}{S_\Theta} = (2-\Gamma)\vartheta + 2(\Gamma-1)\vartheta^2.$$

Bei gleich grossen Zahlenwerten von Γ und ϑ wird für eine Reihe von Substanzen

$$\frac{c_2' - c_1'}{S'_{\Theta'}} = \frac{c_2'' - c_1''}{S''_{\Theta''}} = \frac{c_2''' - c_1'''}{S'''_{\Theta'''}} = \quad \ldots \ldots \quad (7)$$

Das bedeutet: Falls die anfangs für $-\frac{dA}{dT}$ gemachte Annahme gilt, so ist für Substanzen mit gleichen oder sehr wenig verschiedenen Γ-Werten bei gleichen reduzierten Umwandlungs- resp. Schmelztemperaturen der Quotient aus der Differenz der spezifischen Wärmen der unterkühlten flüssigen (amorphen) und der festen (kristallisierten) Substanz resp. der beiden Modifikationen und der Entropie im Tripelpunkte gleich gross.

Weiter wollen wir nun die Tabelle 1 betrachten, in welcher für eine Reihe von Γ- und ϑ-Werten aus den Gleichungen (4) und (5) berechnete $\frac{A_\vartheta}{U_\Theta}$- und $\frac{U_\vartheta}{U_\Theta}$-Werte zusammengestellt sind.

Tabelle 1.

$$\frac{A_\vartheta}{U_\Theta}.$$

Γ	$\vartheta=0$	$\vartheta=0{,}01$	$\vartheta=0{,}1$	$\vartheta=0{,}25$	$\vartheta=0{,}5$	$\vartheta=0{,}75$	$\vartheta=0{,}85$
0	0,666667	0,666567	0,6570	0,610	0,458	0,245	0,149
1/2	0,583333	0,583258	0,5760	0,539	0,417	0,232	0,144
1	0,500000	0,499950	0,4950	0,469	0,375	0,219	0,139
2	0,333333	0,333333	0,3330	0,328	0,292	0,193	0,129

Γ	$\vartheta=0{,}95$	$\vartheta=0{,}99$	$\vartheta=1$
0	0,0499	0,01000	0
1/2	0,0494	0,00997	0
1	0,0488	0,00995	0
2	0,0475	0,00990	0

$$\frac{U_\vartheta}{U_\Theta}.$$

Γ	$\vartheta=0$	$\vartheta=0{,}01$	$\vartheta=0{,}1$	$\vartheta=0{,}25$	$\vartheta=0{,}5$	$\vartheta=0{,}75$	$\vartheta=0{,}85$
0	0,666667	0,666766	0,6760	0,719	0,833	0,949	0,980
1/2	0,583333	0,583408	0,5905	0,625	0,730	0,865	0,921
1	0,500000	0,500050	0,5050	0,532	0,633	0,782	0,861
2	0,333333	0,333334	0,3340	0,344	0,417	0,615	0,743

Γ	$\vartheta=0{,}95$	$\vartheta=0{,}99$	$\vartheta=1$
0	0,998	1,000	1
1/2	0,975	0,995	1
1	0,951	0,990	1
2	0,905	0,980	1

Man sieht, dass für gleiche ϑ-Werte die $\frac{A_\vartheta}{U_\Theta}$-Werte bei steigenden Werten von Γ[1]) fallen, nur für $\vartheta = 1$ findet sich stets der gleiche Wert null; ebenso fallen sie bei verschiedenen ϑ-Werten und gleichen Γ-Werten. Auch die $\frac{U_\vartheta}{U_\Theta}$-Werte nehmen bei gleichen ϑ-Werten und steigenden Γ-Werten ab; dagegen nehmen sie für steigende ϑ-Werte und gleiche Γ-Werte zu.

Zur Herleitung der Gleichungen (4) und (5) wurde die Annahme

$$-\frac{dA}{dT} = bT + cT^2$$

benutzt. Es ist nun nicht ohne Interesse $\frac{A_\vartheta}{U_\Theta}$- und $\frac{U_\vartheta}{U_\Theta}$-Werte auch aus Gleichungen, welche unter anderen Annahmen erhalten werden, zu berechnen. Wir wollen hier zwei einfache Voraussetzungen

$$-\frac{dA}{dT} = b$$

und

$$-\frac{dA}{dT} = b + cT$$

machen. Analog den Gleichungen (4) und (5) kann man bei Benutzung der ersten Voraussetzung die Gleichungen

$$\frac{A_\vartheta}{U_\Theta} = (1 - \vartheta) \quad \text{(8)}$$

und

$$\frac{U_\vartheta}{U_\Theta} = 1 \quad \text{(9)}$$

und auf Grund der zweiten Voraussetzung die Gleichungen

$$\frac{A_\vartheta}{U_\Theta} = (1 - \Gamma)(1 - \vartheta) + \frac{\Gamma}{2}(1 - \vartheta^2) \quad \text{(10)}$$

und

$$\frac{U_\vartheta}{U_\Theta} = 1 + \frac{\Gamma}{2}(\vartheta^2 - 1) \quad \text{(11)}$$

erhalten.

---

1) Γ kann in Wirklichkeit nie gleich null werden und dürfte auch kaum je den Wert zwei erreichen, sondern wird zwischen 0 und 2 liegen.

Bei $\Gamma = 0$ verwandeln die Gleichungen (10) und (11) sich in die Gleichungen (8) und (9) und bei $\Gamma = 1$ verwandeln sich dieselben Gleichungen in die Gleichungen (4) und (5), wenn man auch in den letzteren $\Gamma = 1$ setzt.

In der Tabelle 2 sind nun eine Reihe von $\frac{A_\vartheta}{U_\Theta}$- und $\frac{U_\vartheta}{U_\Theta}$-Werten zusammengestellt, wie sie sich aus den Gleichungen (8), (9), (10) und (11) berechnen lassen.

Tabelle 2.

$$\frac{A_\vartheta}{U_\Theta}.$$

Γ	$\vartheta = 0$	$\vartheta = 0{,}01$	$\vartheta = 0{,}1$	$\vartheta = 0{,}25$	$\vartheta = 0{,}5$	$\vartheta = 0{,}75$	$\vartheta = 0{,}85$
0	1,000	0,990	0,900	0,750	0,500	0,250	0,150
$^1/_2$	0,750	0,745	0,698	0,610	0,437	0,235	0,144
1				S. Tab. 1.			
2	0,000	0,010	0,090	0,187	0,250	0,187	0,128

Γ	$\vartheta = 0{,}95$	$\vartheta = 0{,}99$	$\vartheta = 1$
0	0,050	0,010	0
$^1/_2$	0,049	0,010	0
1		S. Tab. 1.	
2	0,048	0,010	0

$$\frac{U_\vartheta}{U_\Theta}.$$

Γ	$\vartheta = 0$	$\vartheta = 0{,}01$	$\vartheta = 0{,}1$	$\vartheta = 0{,}25$	$\vartheta = 0{,}5$	$\vartheta = 0{,}75$	$\vartheta = 0{,}85$
0	1	1	1	1	1	1	1
$^1/_2$	0,750	0,7503	0,753	0,766	0,813	0,881	0,931
1				S. Tab. 1.			
2	0,000	0,0001	0,010	0,063	0,250	0,563	0,723

Γ	$\vartheta = 0{,}95$	$\vartheta = 0{,}99$	$\vartheta = 1$
0	1	1	1
$^1/_2$	0,976	0,995	1
1		S. Tab. 1.	
2	0,903	0,980	1

Hier zeigen die Zahlen ein ähnliches Bild wie in der Tabelle 1.

Von grosser Bedeutung ist nun folgendes. Für ϑ-Werte, welche sich eins nähern, differieren die $\frac{A_\vartheta}{U_\Theta}$-Werte für verschiedene Γ-Werte sehr wenig unter einander, gleichgiltig nach welcher Gleichung, denen doch sehr verschiedene Annahmen zu Grunde liegen, sie berechnet wurden. Man kann auch noch andere Voraussetzungen machen, und die aus den neuen Gleichungen berechneten $\frac{A_\vartheta}{U_\Theta}$-Werte werden doch zwischen den Werten in den Tabellen liegen. Daraus lässt sich schliessen, dass die von mir früher (l. c.) gefundenen Beziehungen[1]) (15), (25), (27), (28) und (29) von der speziellen Annahme für $-\frac{dA}{dT}$ unabhängig sind.

Wie wir ferner sehen, sind die $\frac{A_\vartheta}{U_\Theta}$- Werte aus den verschiedenen Gleichungen bis ϑ ca. 0,85 für dieselben Γ-Werte beinahe einander gleich, und auch bei komplizierteren Annahmen für den negativen Temperaturkoeffizienten der freien Energie erhält man dasselbe Resultat. Hieraus folgt, dass die oben zitierten, von mir gefundenen Gesetzmässigkeiten bei gleichen oder wenig verschiedenen Γ-Werten der Substanzen auch in ziemlich grosser Entfernung von $\vartheta = 1$ gelten, wie ich es auch schon früher als wahrscheinlich hingestellt hatte.

1) Diese Beziehungen lauten so:

Bei gleichen reduzierten Temperaturen soll das Verhältnis von Umwandlungs- bzw. Erstarrungsaffinität zur Umwandlungs- bzw. Erstarrungswärme bei der Umwandlungs- bzw. Schmelztemperatur Θ für alle Substanzen gleich sein (15).

Der Quotient aus der Umwandlungs- bzw. Erstarrungsaffinität und der Umwandlungs- bzw. Schmelztemperatur Θ soll bei gleichen reduzierten Temperaturen für alle Substanzen mit gleichen S_Θ-Werten gleich sein (25).

Die Erstarrungs- bzw. Umwandlungswärme lässt sich aus den Dampfdrucken der unterkühlten flüssigen und festen Substanz bzw. der labilen und stabilen Modifikation berechnen (27).

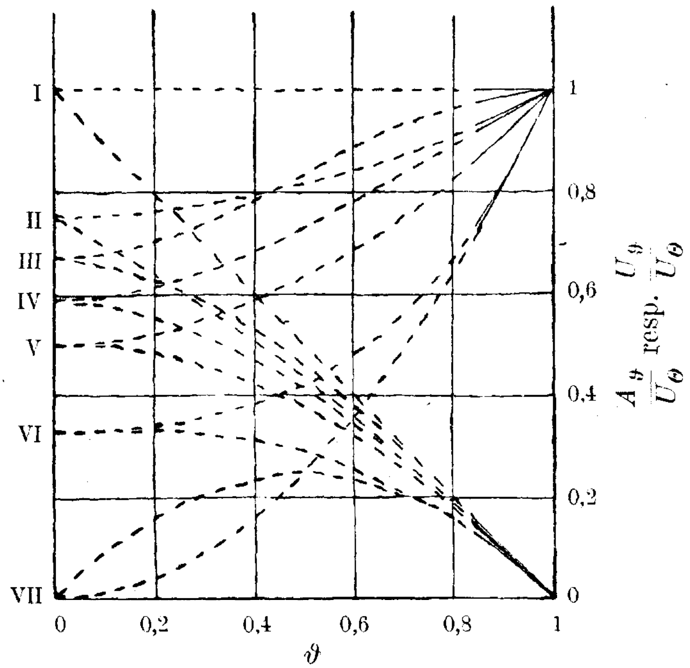
Bei gleichen reduzierten Temperaturen soll die Wurzel, deren Exponent der Entropie bei der Umwandlungs- bzw. Schmelztemperatur Θ gleich ist, aus dem Quotienten der Dampfdrucke der labilen und der stabilen Modifikation bzw. der unterkühlten flüssigen und der festen Substanz für alle Substanzen gleich sein (28).

Das Verhältnis der Dampfdrucke der unterkühlten flüssigen und festen Substanz bzw. der labilen und stabilen Modifikation soll bei gleichen reduzierten Temperaturen für alle Substanzen mit gleichen S_Θ gleich sein (29).

*

Die $\frac{U_\vartheta}{U_\Theta}$-Werte sind sozusagen empfindlicher gegen die Änderungen der Γ-Werte und der Form der Gleichungen; dennoch gelten die früher (l. c.) mitgeteilten Gesetzmässigkeiten [1]) (17) und (26) in einem kleinen Temperaturintervalle auch bei verschieden grossen und in einem grösseren Temperaturintervalle bei gleichen und nahe gleichen Γ-Werten der Substanzen, wie von mir gezeigt wurde.

Die obigen Verhältnisse sollen durch die folgende Kurvenzeichnung veranschaulicht werden.



Auf den Abszissen sind die reduzierten Temperaturen ϑ und

1) Es sind folgende:

Bei gleichen reduzierten Temperaturen soll das Verhältnis von Umwandlungs- bzw. Erstarrungswärme zur Umwandlungs- bzw. Erstarrungswärme bei der Umwandlungs- bzw. Schmelztemperatur Θ für alle Substanzen gleich sein (17).

Der Quotient aus der Umwandlungs- bzw. Erstarrungswärme und der Umwandlungs- bzw. Schmelztemperatur Θ soll bei gleichen reduzierten Temperaturen für alle Substanzen mit gleichen Werten der Entropie S_0 gleich sein (26).

auf den Ordinaten sind die entsprechenden $\frac{U_\vartheta}{U_\Theta}$- und $\frac{A_\vartheta}{U_\Theta}$-Werte abgelegt. Die Gültigkeit der anfangs gemachten Annahmen für $-\frac{dA}{dT}$ wird in Wirklichkeit immer auf die Endstücke der Kurven (ϑ nahe eins) beschränkt sein, weshalb nur diese Teile ausgezogen und die übrigen Teile gestrichelt gezeichnet sind. Die mit I bezeichneten geraden Linien gelten für die Gl. (10), (11) und (8), (9) bei $\Gamma = 0$, die mit II bezeichneten Kurven gelten für die Gl. (10), (11) bei $\Gamma = 0{,}5$, die mit III — für die Gl. (4), (5) bei $\Gamma = 0$, die mit IV — für die Gl. (4), (5) bei $\Gamma = 0{,}5$, die mit V — für die Gl. (4), (5) und (10), (11) bei $\Gamma = 1$, die mit VI — für die Gl. (4), (5) bei $\Gamma = 2$ und die mit VII — für die Gl. (10), (11) bei $\Gamma = 2$.

Wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, nähern die $\frac{U_\vartheta}{U_\Theta}$-Kurven sich einander für verschiedene Γ-Werte erst unweit von $\vartheta = 1$, für gleiche Γ-Werte jedoch früher. Die $\frac{A_\vartheta}{U_\Theta}$-Kurven für verschiedene Γ-Werte fallen schon in ziemlich grosser Entfernung von $\vartheta = 1$ praktisch zusammen, für gleiche Γ-Werte tun sie es in noch grösserer Entfernung.

Endlich sei noch auf eine Beziehung hingewiesen, welche erhalten werden kann, wenn man die Differentialquotienten $\frac{dA}{d\Gamma}$ und $\frac{dU}{d\Gamma}$ berechnet. Man findet z. B. aus den Gleichungen (4) und (5)

$$\frac{dA}{d\Gamma} = -\frac{1 - 3\vartheta^2 + 2\vartheta^3}{6} U_\Theta$$

und

$$\frac{dU}{d\Gamma} = -\frac{1 + 3\vartheta^2 - 4\vartheta^3}{6} U_\Theta.$$

Wird nun die erste Gleichung durch die zweite dividiert, so folgt

$$\frac{dA}{dU} = \frac{1 - 3\vartheta^2 + 2\vartheta^3}{1 + 3\vartheta^2 - 4\vartheta^3} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (12)$$

Hiernach soll für Substanzen, deren A und U durch gleichgeformte Gleichungen ausgedrückt werden, die Änderung der Affinität mit der Umwandlungs- resp. Erstarrungswärme für gleiche reduzierte Temperaturen gleich gross sein.

Dorpat, im Oktober 1921.