

Übung zur Vorlesung Materialwissenschaften

Prof. Peter Müller-Buschbaum, Lea Westphal, Ziyang Zhang, Doan Duy Ky Le

Übungsblatt 6

Lösung

Aufgabe 1: Wasser

1. Zur Bestimmung der Anzahl der Freiheitsgrade verwenden wir die Gibbs'sche Phasenregel:

$$F = K + N - P$$

F : Anzahl der intensive Variablen

K : Anzahl der Komponenten

N : Anzahl der unabhängigen Zustandsgrößen

P : Anzahl der Phasen, die im Gleichgewicht miteinander koexistieren

Im Fall des Wassersystems gilt:

- $K = 1$ (eine Komponente: H_2O)
- $N = 2$ (Variablen: Temperatur T und Druck p)
- Also vereinfacht: $F = 3 - P$

Punkt A

- Phase: Flüssiges Wasser
- $P = 1$
- $F = 3 - 1 = 2$

Punkt B

- Phase: Wasserdampf
- $P = 1$
- $F = 3 - 1 = 2$

Punkt C

- Phase: Eis I
- $P = 1$

- $F = 3 - 1 = 2$

unkt D

- Phasen: Eis III + Flüssig
- $P = 2$
- $F = 3 - 2 = 1$

2. Warum kann Wasser bis unter 0 °C flüssig bleiben, obwohl es unter dem Gefrierpunkt liegt? Begründen Sie den physikalischen Mechanismus dahinter.

Lösung: Wasser kann unterkühlt werden, weil zur Kristallisation ein stabiler fester Keim erforderlich ist. Ohne vorhandene Kristallisationskeime muss ein Keim spontan durch thermische Fluktuationen entstehen. Dafür muss jedoch eine kritische Größe überschritten werden, da kleine Keime sich aufgrund der ungünstigen Oberflächenenergie wieder auflösen. Bei reinem Wasser tritt spontane Keimbildung erst bei sehr starker Unterkühlung auf.

3. Berechnen Sie den kritischen Radius eines Eiskeims bei einer Unterkühlung von 10 K.

Gegeben: $\gamma = 0,033 \text{ J/m}^2$, $\Delta H_f = 3,34 \cdot 10^8 \text{ J/m}^3$, $T_m = 273,15 \text{ K}$, $\Delta T = 10 \text{ K}$

Lösung:

$$r^* = \frac{2\gamma \cdot T_m}{\Delta H_f \cdot \Delta T} = \frac{2 \cdot 0,033 \cdot 273,15}{3,34 \cdot 10^8 \cdot 10} = \frac{18,04}{3,34 \cdot 10^9} \approx 5,4 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 5,4 \text{ nm}$$

Antwort: Der kritische Radius beträgt etwa 5,4 nm.

4. Erklären Sie den Unterschied zwischen homogener und heterogener Keimbildung beim Gefrieren von Wasser. Nennen Sie typische Beispiele aus der Natur oder Technik.

Lösung:

- **Homogene Keimbildung:** Die Keime entstehen gleichmäßig verteilt im Volumen der flüssigen Phase, ohne bevorzugte Stellen. Diese Art der Keimbildung erfordert eine große Unterkühlung, da keine energetisch günstigen Grenzflächen vorhanden sind. Beispiel: stark unterkühltes reines Wasser im Labor.
- **Heterogene Keimbildung:** Keimbildung erfolgt an vorhandenen Grenzflächen oder Verunreinigungen wie Staubpartikeln, Zellulose oder Bakterien. Diese reduzieren die nötige Aktivierungsenergie, sodass Keimbildung schon bei geringer Unterkühlung stattfinden kann. Beispiele: Gefrieren von Wolkentropfen an Aerosolen, Eisbildung an Flugzeugtragflächen, Bakterien wie

5. Wie beeinflussen Staubpartikel oder Verunreinigungen die Wahrscheinlichkeit der Eiskeimbildung in Wolken?

Verunreinigungen wie Staub, Ruß oder biologische Partikel (z.B. Pollen, Bakterien) senken die freie Oberflächenenergie der Keimbildung. Dadurch wird die Aktivierungsbarriere für die Keimbildung stark reduziert, und Eiskeime können sich schon bei geringerer Unterkühlung bilden. Diese heterogenen Keime sind für die Eisbildung in der Atmosphäre entscheidend und wirken als sogenannte „Eiskeime“ oder „Eisnukleatoren“. Ohne Eiskeime würden viele Wolken rein flüssig bleiben und kaum Niederschlag erzeugen.

Aufgabe 2: Spinodale Entmischung einer binären Legierung

1. Unterschied zwischen spinodalem und binodalem Zerfall:

- **Binodale Entmischung:** erfolgt über Keimbildung und Wachstum. Die Mischung ist metastabil, d. h. kleine Konzentrationsfluktuationen werden unterdrückt; es muss eine kritische Keimgröße überschritten werden.
- **Spinodale Entmischung:** erfolgt spontan durch kontinuierlich wachsende Konzentrationsfluktuationen. Die Mischung ist instabil, und jede kleine Störung führt zur Phasentrennung.

2. Bedingung für spinodale Instabilität:

Spinodale Entmischung tritt auf, wenn die freie Enthalpie bezüglich der Konzentration eine negative Krümmung zeigt, also:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} < 0$$

Ableitung von $G(c)$:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} = \frac{\partial^2}{\partial c^2} [\Omega c(1 - c) + RT(c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c))]$$

Einzeln:

$$\frac{\partial^2}{\partial c^2} [\Omega c(1 - c)] = -2\Omega$$

$$\frac{\partial^2}{\partial c^2} [RT(c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c))] = RT \left[\frac{1}{c(1 - c)} \right]$$

In Summe:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} = -2\Omega + \frac{RT}{c(1 - c)}$$

Spinodale Instabilität, wenn:

$$\frac{RT}{c(1 - c)} < 2\Omega$$

3. Konzentrationsbereich der spinodalen Entmischung:

Gegeben:

$$T = 300 \text{ K}, \quad \Omega = 2,5 \cdot 10^3 \text{ J/mol}, \quad R = 8,314 \text{ J/mol K}$$

Einsetzen:

$$\frac{RT}{2\Omega} = \frac{8,314 \cdot 300}{2 \cdot 2500} = \frac{2494,2}{5000} \approx 0,499$$

Daher gilt:

$$\frac{1}{c(1-c)} < \frac{1}{0,499} \Rightarrow c(1-c) > 0,499$$

Diese Ungleichung hat Lösungen für:

$$c \in (0,293, 0,707)$$

Antwort: Die Bedingung für spinodale Instabilität lautet damit:

$$c(1-c) > 0,499 \Rightarrow c \in (0,293, 0,707)$$

Nur in diesem Konzentrationsbereich ist das System spinodal instabil.
Außerhalb dieses Bereichs (z. B. bei $c = 0,2$ oder $c = 0,8$) gilt:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} > 0$$

Das bedeutet, das System ist dort metastabil oder sogar stabil. In diesen Bereichen erfolgt keine spontane Entmischung durch wachstumsfähige Konzentrationsfluktuationen.

Fazit: Spinodale Entmischung tritt *nicht* bei allen Konzentrationen auf, sondern nur im Bereich

$$c \in (0,293, 0,707)$$

Außerhalb dieses Bereichs ist keine spinodale Entmischung möglich.

4. Morphologie und Beispiel:

Spinodale Entmischung führt typischerweise zu einer feinen, periodischen, schwammartigen oder labyrinthischen Struktur mit charakteristischer Wellenlänge.

Beispiel: Entmischung in Polymerblends, Glas-Phasenseparation oder in Cu-Ni-Mn-Legierungen (z.B. spinodale Verfestigung in Werkstoffen).