

- (ii) **Stabilität bezüglich Wärmezufuhr.** Da $\delta Q \sim dS$, variieren wir jetzt die Entropie, bei festen T, p, N . Wir berechnen wieder die Gleichgewichtsbedingung, die in den Variablen T, p, N auf die Freie Enthalpie H führt:

$$\begin{aligned}\delta G|_{T,p,N} &= \delta [-TS + H(S)]_{T,p,N} \stackrel{!}{=} 0 \\ &= \left(-T + \frac{\partial H}{\partial S} \Big|_{p,N} \right) dS \\ &\rightarrow \frac{\partial H}{\partial S} \Big|_{p,N} = T.\end{aligned}$$

Die Stabilitätsbedingung ergibt sich durch nochmalige Variation:

$$\begin{aligned}0 < \delta^2 G|_{T,p,N} &= \frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \Big|_{p,N} (dS)^2 \\ &\rightarrow \frac{\partial T}{\partial S} \Big|_{p,N} = \frac{1}{\frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{p,N}} = \frac{T}{C_{pN}} \stackrel{!}{>} 0\end{aligned}$$

Das System ist also stabil bezüglich Wärmezufuhr (bei konstantem Druck aber variablem Volumen), wenn $C_{pN} > 0$. Analog findet man die Bedingung $C_{VN} > 0$, falls V anstelle von p festgehalten wird¹⁶.

- (iii) **Stabilität in homogenen externen Feldern.** Hier nutzen wir die relevanten Beiträge zur inneren Energie, Ada . Die Rechnungen können genauso wie bei i) durchgeführt werden, wobei (p, V) durch A, a zu ersetzen sind. Die Stabilitätskriterien lauten dann $\frac{\partial A}{\partial a} \Big|_{T,N} < 0$ und $C_{aN} > 0$.

4.5.2 Räumlich inhomogene Systeme. Einfluss externe Felder

Wir dehnen unsere Stabilitätsbetrachtungen jetzt aus auf den Fall eines ortsabhängigen externen Potentials¹⁷, $V_x(\mathbf{r})$. Beispiele sind Gasmoleküle im Schwerfeld oder Atome in einem Oszillatorpotential. In diesen Fällen erwarten wir, dass die Teilchendichte räumlich inhomogen sein wird, da die Teilchen in Richtung des Energieminimums beschleunigt werden.

Es stellt sich nun die Frage: Wie verteilen sich die Teilchen im Raum genau? Welche Dichteverteilung bleibt stabil gegen Störungen? Dazu betrachten wir die lokale (ortsabhängige) Teilchendichte

$$n(\mathbf{r}) = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta N(\mathbf{r})}{\Delta V}. \quad (4.7)$$

Die Idee ist nun, das Verhalten des inhomogenen Systems auf das bekannte Verhalten eines homogenen Systems zurückzuführen. Dazu unterteilen wir das System in kleine Raumbereiche, innerhalb derer das Feld näherungsweise konstant und damit die Dichte homogen ist, so dass dort die bisherigen Resultate anwendbar sind¹⁸.

Wir definieren nun das lokale Volumen pro Teilchen¹⁹ $v(\mathbf{r})$:

$$v(\mathbf{r}) = \frac{1}{n(\mathbf{r})}.$$

¹⁶Aufgabe: man führe die gleiche Rechnung für fixierte T, V, N durch. Dies führt auf eine Bedingung für die Freie Energie

¹⁷Die Gesamtenergie pro Teilchen wird damit $\frac{U}{N} \rightarrow \frac{U}{N} + V_x$.

¹⁸Der Limes (4.7) ist natürlich nicht trivial: Einerseits müssen die Volumenelemente ΔV klein genug sein, damit die Dichte als konstant genähert werden kann, andererseits müssen die Volumenelemente groß genug sein, damit die praktische Modellierung (großer) homogener Systeme genau wird.

¹⁹Man erinnere sich an die intensiven Größen, die aus extensiven gewonnen werden, $v = V/N$.

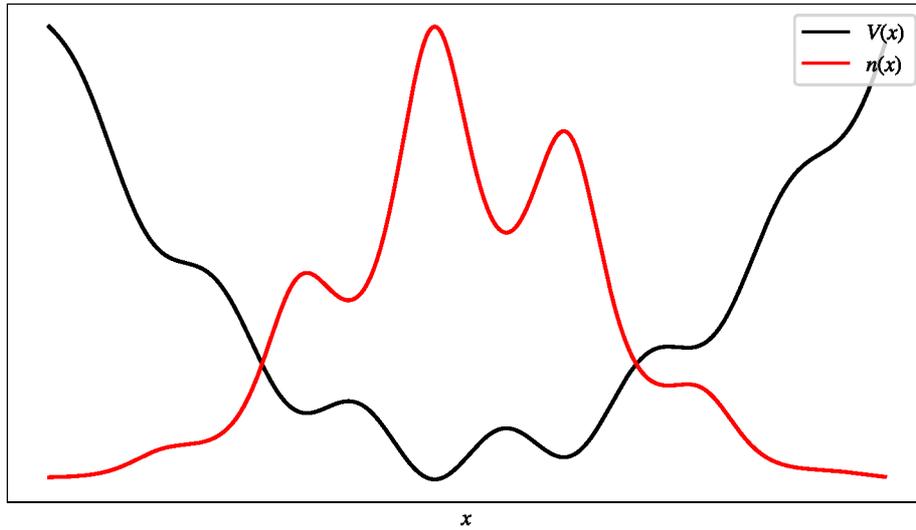


Abbildung 4.5: Ein nichtwechselwirkendes Gas in einem inhomogenen Feld hat im Gleichgewicht eine inhomogene Dichte. Dabei befinden sich die Teilchen bevorzugt (mit erhöhter Wahrscheinlichkeit) in der Umgebung der Potentialminima. Mit steigender Temperatur werden die 'Oszillationen' schwächer. (Man denke an das kanonische Ensemble für solch ein System.)

Die thermodynamischen Potentiale werden in der inhomogenen Situation nun ortsabhängig. Zum Beispiel erhalten wir für die Freie Energie²⁰

$$F = \int f(\mathbf{r}; V_x) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (4.8)$$

wobei wir als Randbedingungen haben $N = \int n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$.

In Glg. (4.8) haben wir $f = F/N$ eingeführt, die **freie Energie pro Teilchen** (im homogenen Fall). Unter dem Einfluss von V_x ändert sich die Dichte der freien Energie gemäß

$$f(\mathbf{r}, V_x) = f_0[T(\mathbf{r}), v(\mathbf{r})] + V_x(\mathbf{r}),$$

wobei f_0 den feldfreien Anteil beschreibt.

Die freie Energie hängt also ab von zwei ortsabhängigen (und zu bestimmenden) Funktionen, $v(\mathbf{r})$ und $T(\mathbf{r})$. Für diese stellen wir nun eine Gleichgewichtsbedingung auf. Im Gleichgewicht gilt

$$\begin{aligned} \delta F &= 0, \\ \tilde{F} &\stackrel{!}{=} F - \mu^* \left\{ \int d^3\mathbf{r} \frac{1}{v(\mathbf{r})} - N \right\}, \\ 0 &= \delta \tilde{F} = \int_V d^3\mathbf{r} \left\{ \frac{\delta f_0}{\delta v} \Big|_{T(\mathbf{r})} \frac{\delta v}{v} - \frac{1}{v^2} (f_0 + V_x - \mu^*) \delta v + \frac{\delta f_0}{\delta T} \Big|_{v(\mathbf{r})} \frac{\delta T}{v} \right\}. \end{aligned}$$

Wir nutzen nun, dass $\frac{\partial f}{\partial v} \Big|_T = \frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{T,N} = -p$, für alle \mathbf{r} gilt. Die Schwankung muss verschwinden, auch bei unabhängiger Änderung von δv und δT , also müssen beide Beiträge simultan verschwinden. Dabei gilt

$$\frac{\partial f_0}{\partial T} \Big|_v = -S = 0,$$

²⁰Diese Näherung heißt Lokale Dichtenäherung (LDA) und nimmt an, dass f am Ort r nur von der Zahl der Teilchen am selben Ort abhängt. Genau genommen könnte f auch von der Dichte in der Umgebung abhängen, also z.B. von deren Gradienten.

nur am absoluten Nullpunkt. Damit folgern wir $\delta T \stackrel{!}{=} 0 \Rightarrow T(\mathbf{r}) = T = \text{const}$. Wir müssen also nur noch die Terme $\sim \delta v$ behandeln. Dort finden wir

$$\underbrace{p[T, v(\mathbf{r})] v(\mathbf{r}) + f_0[T, v(\mathbf{r})]}_{=\frac{G_0}{N} = \mu_0(\mathbf{r})} + V_x(\mathbf{r}) = \mu^* = \text{const}.$$

Damit haben wir eine Gleichgewichtsbedingung für $v(\mathbf{r})$ als Reaktion auf das externe Potential $V_x(\mathbf{r})$ gefunden. Stabilität, ausgedrückt durch $\delta F = 0$, ist erreicht für $n(\mathbf{r}) \equiv v^{-1}(\mathbf{r})$ mit

$$\begin{aligned} \mu_0[T, v(\mathbf{r})] + V_x(\mathbf{r}) &= \mu^*, \quad \text{für alle } r \in V. \\ T(\mathbf{r}) &= \text{const}. \end{aligned} \tag{4.9}$$

Bemerkung:

- Gleichung (4.9) verallgemeinert die Stabilitätsbedingung homogener Systeme, vgl. Abschnitt 3.6.1, auf den inhomogenen Fall. Im homogenen Fall ($V_x \equiv 0$) erhalten wir $\mu_0 \equiv \text{const} = \mu^*$ zurück.
- Gleichung (4.9) ist für beliebige physikalische Systeme gültig. Die Materialeigenschaften bestimmen die funktionale Form von μ_0 .
- Gleichung (4.9) ist gültig sowohl für nichtwechselwirkende als auch für wechselwirkende Systeme. In letzterem Fall hat das chemische Potential eine Wechselwirkungskorrektur, $\mu_0 = \mu_0^{\text{id}} + \mu_0^{\text{int}}$, die wir in Kapitel 5 diskutieren werden.

Beispiel: Teilchenverteilung im Schwerfeld, $V_x(z) = mgz$. Für das ideale Gas, mit $pv = k_B T$ ($v = \frac{V}{N}$ ist das "intensive Volumen", d.h. das Volumen pro Teilchen) finden wir²¹

$$n(z) = n_0 e^{-mgz/k_B T}.$$

Dieses Ergebnis lässt sich auch auf allgemeine Potentiale verallgemeinern, siehe auch Abbildung 4.5, und findet in dieser Form Anwendung in vielen Gebieten, z.B. Debye-Abschirmung in Plasmen.

4.6 Mehrphasensysteme und Phasenübergänge

Wir hatten in Abschnitt 4.5.1 gesehen, unter welchen Bedingungen ein thermodynamisches System stabil gegen Störungen ist. Wenn diese Voraussetzungen verletzt sind, tritt ein Instabilität auf: das System verlässt den stabilen Zustand und geht in einen neuen über. Wir widmen uns jetzt der Frage, wie dieser neue Zustand beschaffen ist. Ein mögliches Szenario besteht darin, dass der (instabile) homogene Zustand durch einen anderen Zustand ersetzt wird, der an verschiedenen Stellen im Raum verschiedene Eigenschaften aufweist. Dies ist z.B. bei einem Phasenübergang der Fall.

4.6.1 Definitionen. Gleichgewichtsbedingungen

Als **Phase** bezeichnen wir eine Zustandsform eines makroskopischen thermodynamischen System (dazu zählen die bekannten Aggregatzustände wie gasförmig, flüssig und fest. Ein anderes Beispiel sind verschiedene Festkörperstrukturen, wie etwa Silizium: Bei Normaldruck liegt eine

²¹Dies ist Gegenstand einer Übungsaufgabe, s. Abschnitt 4.8.

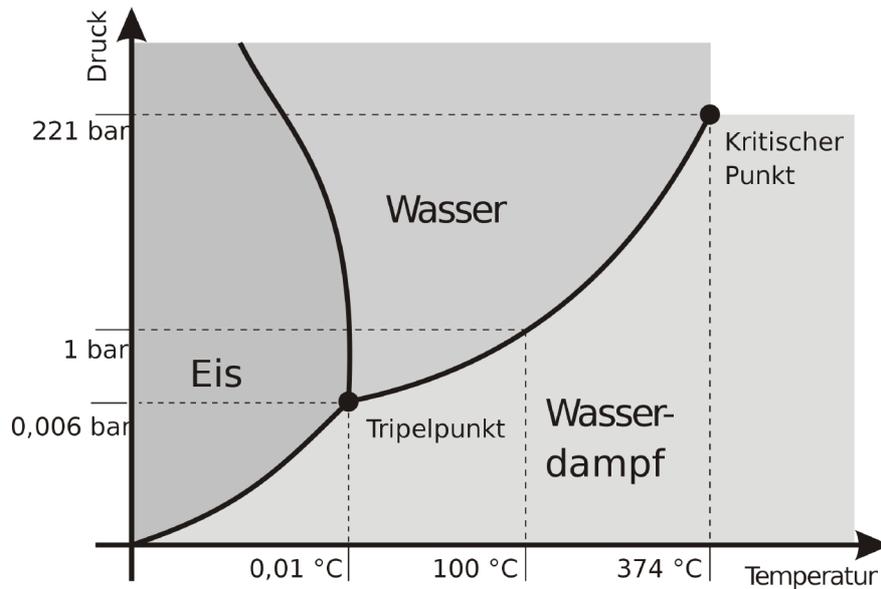


Abbildung 4.6: Phasendiagramm von Wasser. An den Temperatur/Druck-Bedingungen der Grenzkurven können die Phasen koexistieren. Durch Zu-/Abfuhr von Wärme oder Volumen (d.h. Kompression oder Expansion) können die Anteile der Phasen verändert werden. Beim Tripelpunkt kann Wasser sogar in allen drei Aggregatzuständen zugleich (nebeneinander) vorliegen. Sind sowohl Druck als auch Temperatur jenseits des kritischen Punkts, kann die Phase nicht mehr „flüssig“ oder „gasförmig“ zugeordnet werden. Quelle: Wikimedia

Diamantstruktur vor; bei hohen Drücken geht der Kristall in eine β -Zinn-Struktur über.

Ein **Phasengleichgewicht** liegt vor, wenn zwei (oder mehr) Phasen desselben Systems koexistieren: z.B. Wasserdampf und Wasser in einem Gefäß. Im o.g. anderen Beispiel findet man, dass bei entsprechendem Druck in Silizium Diamantstruktur und β -Zinn-Struktur koexistieren.

Wir finden jetzt die **Bedingung für ein Phasengleichgewicht**: Sei ein System abhängig von den thermodynamischen Variablen T, p, N , mit $N_1 + N_2 = N$, wobei N_1 die Anzahl der Teilchen in Phase 1 bezeichnet und N_2 die Anzahl der Teilchen in Phase 2. Das zugehörige thermodynamische Potential ist die freie Enthalpie $G(T, p, N) = N\mu(T, p)$. Ist G minimal bezüglich Aufteilung in N_1 und N_2 , also

$$\begin{aligned} 0 &= \delta G|_{p,T,N} = \delta [N_1\mu_1(T, p) + N_2\mu_2(T, p)] \\ &= [\mu_1(T, p) - \mu_2(T, p)] \delta N_1 \\ \implies \mu_1(T, p) &\stackrel{!}{=} \mu_2(T, p), \end{aligned} \quad (4.10)$$

also finden wir wieder die uns bereits bekannte Bedingung für das Gleichgewicht bezüglich Stoffaustausch. Bisher hatten wir allerdings zwei räumlich nebeneinander liegende Teilsysteme betrachtet. Hier dagegen wird nicht spezifiziert, wie die beiden Phasen räumlich angeordnet sind²².

Zu jeder Temperatur T gibt es eine Funktion $p_c(T)$, welche die Gleichung (4.10) löst. Dieses p_c wird auch als **Koexistenzdruck** bezeichnet.

Verallgemeinerungen: In einem System mit drei Phasen (z.B. Wasser) gibt es mehrere Koexistenzkurven. Der Schnittpunkt der drei Phasen wird auch als „*Tripelpunkt*“ bezeichnet. Weiter

²²Bei der Koexistenz zweier Phasen, wie Wassertropfen und Dampf, liegt eine Mischung beider vor.

kann ein *kritischer Punkt* auftauchen, bei welchem die Unterschiede zwischen den Phasen verschwinden. (Bei Wasser liegt dieser bei 374.2°C)

Ein **Phasenübergang** ist eine Zustandsänderung („ $a \rightarrow e$ “), die $p_c(T)$ kreuzt. Bei einer „echten“ Kreuzung, d.h. a und e liegen beide nicht auf $p_c(T)$, wird eine Phase komplett aufgehoben und eine andere erzeugt.

Verallgemeinerung auf n Stoffe (Mischung, Lösung):

Angenommen, für jeden Stoff seien m Phasen möglich, aber die Gesamtteilchenzahl $N = N_1 + N_2 + \dots + N_n = \text{const}$ sei konstant. Wir drücken die N_i auch durch die Konzentrationen $C_i = \frac{N_i}{N}$ aus. Wir haben nun n chemischen Potentiale der Teilchenarten

$$\begin{aligned} \mu_1(T, p, C_1, \dots, C_{n-1}) \\ \vdots \\ \mu_m(T, p, C_1, \dots, C_{n-1}) \end{aligned}$$

Die n Teilchensorten besitzen nun m Phasen, also indizieren wir $\mu_i^{(k)}$, wobei k nun die Phase indiziert. Dann erhalten wir die Gleichgewichtsbedingungen

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(m)} \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ \mu_n^{(1)} = \mu_n^{(2)} = \dots = \mu_n^{(m)} \end{aligned}$$

für die Unbekannten $T, p, C_1^{(1)}, C_1^{(2)}, \dots, C_{n-1}^{(m)}$, dies sind $2 + (n-1)m$ an der Zahl. Das System ist unterbestimmt, die Zahl der Freiheitsgrade f ist gegeben durch

$$f = 2 + (n-1)m - n(m-1) = 2 + n - m \quad \text{Gibbs'sche Phasenregel.}$$

Beispiele:

- $n = 1, m = 2 \rightarrow f = 1 \rightarrow p(T)$. Das Koexistenzgebiet ist eindimensional: es gibt eine Koexistenzkurve.
- $n = 1, m = 3 \rightarrow f = 0$. Das Koexistenzgebiet ist Null-dimensional: es gibt einen Tripelpunkt.
- $n = 2, m = 2 \rightarrow f = 2$. Koexistenzgebiet ist zwei-dimensional: es gibt eine Koexistenzebene.

Analog verfährt man bei anderen Beispielen.

4.6.2 Phasenübergänge 1. Art (diskontinuierliche Phasenübergänge)

Wir suchen nun die Kurve $p_c(T)$, entlang derer gilt

$$-s_1 dT + v_1 dp = d\mu_1 = d\mu_2 = -s_2 dT + v_2 dp,$$

wobei s und v im Allgemeinen verschieden in den verschiedenen Phasen sind. Es gibt also i.a. endliche Differenzen²³ $\Delta s = s_2 - s_1$ und $\Delta v = v_2 - v_1$, die beim Phasenübergang auftreten. Umstellen der Gleichung liefert

$$\frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{dp_c}{dT}.$$

²³Die Differenz Δv ist verknüpft mit dem Unterschied (Diskontinuität) der Teilchendichten in beiden Phasen – z.B. zwischen flüssiger (Tropfen) und gasförmiger Phase.

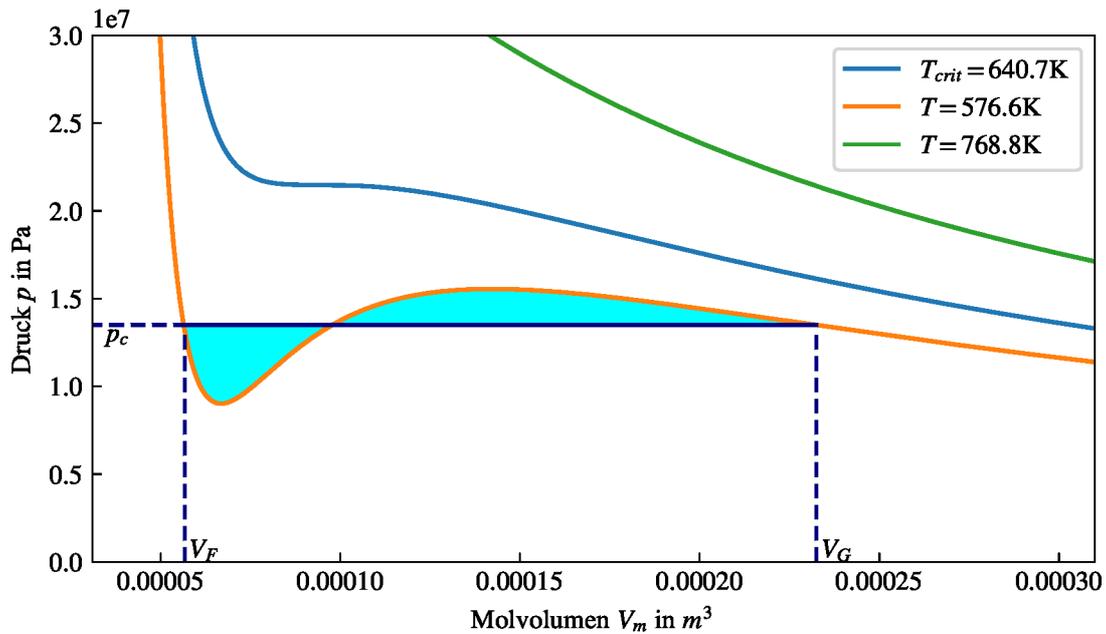


Abbildung 4.7: Maxwellkonstruktion am Beispiel des Van-der-Waals-Gases mit den Parametern für Wasser. Unterhalb der kritischen Temperatur existiert ein instabiler Bereich in der Isothermen (positive Steigung), bei welchem die Isotherme nicht durchlaufen wird. Stattdessen bleibt der Druck trotz Kompression konstant bei p_c , während das System von flüssigem in den gasförmigen Zustand wechselt. Die beiden eingefärbten Flächen sind genau gleich groß.

Mit $ds = \frac{\delta Q}{NT} = \frac{\delta q}{T}$, wobei δq die Wärmeenergie pro Teilchen ist. Die „Umwandlungswärme“ (pro Teilchen), die mit dem Übergang aus Phase 1 nach Phase 2 verknüpft ist, ergibt sich dann zu

$$q_{12}(T, p) = T [s_2(T, p) - s_1(T, p)] ,$$

und wir können den bisherigen Ausdruck umformulieren zu

$$\frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{dp_c}{dT} = \frac{q_{12}}{T\Delta v} , \quad \text{Clausius-Clapeyron-Gleichung}$$

Bei $\Delta s \neq 0$, $\Delta v \neq 0$ wird ein solcher Phasenübergang als **diskontinuierlich** oder auch von **1. Ordnung** bezeichnet.

Bemerkung: Es existieren darüber hinaus kontinuierliche Phasenübergänge mit $\Delta S = 0$, $\Delta v = 0$, z.B. in manchen Festkörpern (Magnetisierung etc.).

Die Form der Zustandsgleichung beim Phasenübergang 1. Ordnung ergibt sich aus der sogenannten **Maxwell-Konstruktion**. Ein homogener Zustand ist genau dann stabil, wenn

$$\left. \frac{dp}{dV} \right|_T < 0 ,$$

vgl. Abschnitt 4.5.1.

Dies ist in Abbildung 4.7 nicht bei allen Kurven überall gegeben, d.h. es gibt Kurven mit steigenden Abschnitten. Dort bildet sich ein 2-Phasen-System aus. Es stellt sich die Frage nach dem Koexistenzdruck $p_c(T)$ im Bereich der instabilen Isotherme.

Wir bezeichnen im Folgenden die beiden Phasen als flüssig (F) und gasförmig (G), und finden die Bedingung für die chemischen Potentiale (Berechne U aus der Gibbs-Duhem-Relation, Abschnitt 4.2 E, dann F und f aus U , und löse nach μ auf)

$$f_F(T, v) + p_c v_F = \mu_F(T, p_c) = \mu_G(T, p_c) = f_G(T, v) + p_c v_G .$$

Dies liefert uns einen Zusammenhang zwischen drei noch unbekanntem Größen, p_c , v_G und v_F . Wir nutzen, dass f ein thermodynamisches Potential (wegunabhängig) ist. Stabilität der zwei Phasen ist gegeben bei

$$\begin{aligned}
 p_c(T) [v_G - v_F] &= f_F(T, v_F) - f_G(T, v_G) \\
 &= -f(T, v) \Big|_{v_F}^{v_G} = \\
 &= - \int_{v_F}^{v_G} dv \frac{\partial f}{\partial v} \Big|_T (T, v) = \\
 &= \int_{v_F}^{v_G} dv p(T, v).
 \end{aligned}$$

Der Ausdruck auf der linken Seite beschreibt die Fläche eines Rechteckes mit Höhe $p_c(T)$ und Breite $v_G - v_F$, vgl. Abbildung 4.7. Der Ausdruck auf der rechten Seite hingegen ist die Fläche unter der Zustandskurve zwischen v_F und v_G . Anders ausgedrückt (durch Subtraktion einer Seite): Die Fläche zwischen der horizontalen Geraden bei p_c und der Kurve $p(v)$ muss gerade 0 sein. Dadurch werden p_c , v_F und v_G festgelegt. Dieses Verfahren trägt den Namen *Maxwell-Konstruktion*.