

Phase indiziert. Dann erhalten wir die Gleichgewichtsbedingungen

$$\begin{array}{ccccccc} \mu_1^{(1)} & = & \mu_1^{(2)} & = & \dots & = & \mu_1^{(m)} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \mu_1^{(1)} & = & \mu_1^{(2)} & = & \dots & = & \mu_1^{(m)} \end{array}$$

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. Ordnung (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 sind²³. Es gibt also i.a. endliche Differenzen²⁴ $\Delta s = s_2 - s_1$ und $\Delta v = v_2 - v_1$, die beim Phasenübergang auftreten. Umstellen der Gleichung liefert

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

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

$$\frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{dp_c}{dT} = \frac{q_{12}}{T \Delta v}, \quad \text{Clausius-Clapeyron-Gleichung} \quad (4.15)$$

²³Zur Erinnerung: s bezeichnet die Entropie pro Teilchen, d.h. eine intensive Größe.

²⁴Die Differenz Δv ist verknüpft mit dem Unterschied (Diskontinuität) der Teilchendichten in beiden Phasen – z.B. zwischen flüssiger (Tropfen) und gasförmiger Phase.

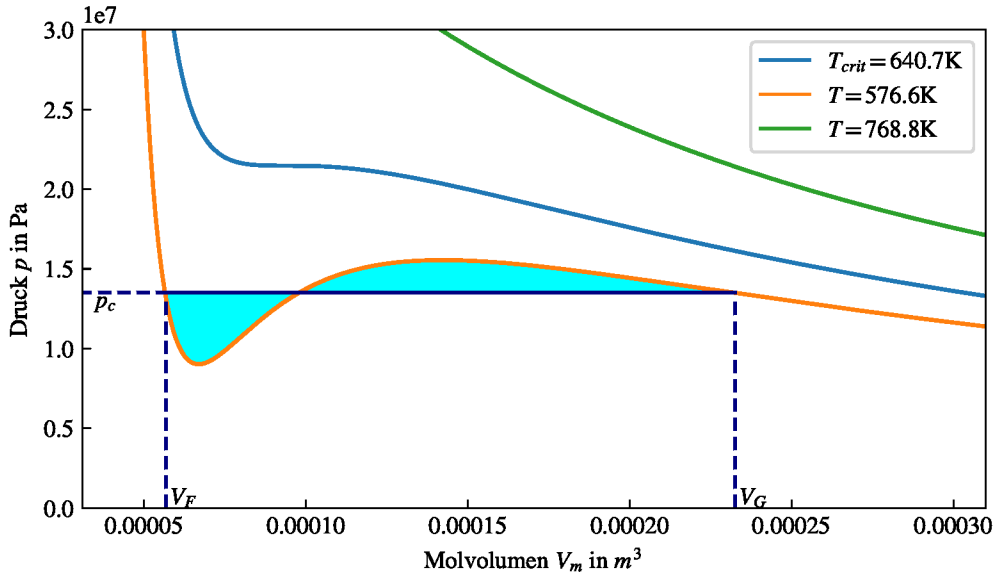


Abbildung 4.7: Maxwellkonstruktion am Beispiel des Van-der-Waals-Gases mit den Parametern für Wasser. Unterhalb der kritischen Temperatur existiert ein instabiler Bereich in der Isothermen (positive Steigung), bei welchem die Isotherme nicht durchlaufen wird. Stattdessen bleibt der Druck trotz Kompression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

Die Clausius-Clapeyron-Gleichung (4.15) bestimmt den Verlauf der Koexistenzlinie in der $p - T$ -Ebene. 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.), s. Abschn. 4.6.3.

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 unbekannten 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*.

4.6.3 Phasenübergänge 2. Ordnung (kontinuierliche). Ehrenfest-Gleichungen

Die für Phasenübergänge 1. Ordnung charakteristische Diskontinuität (Differenz in beiden Phasen) der Entropiedichte, Δs und der spezifischen Volumina, Δv tritt nicht bei allen Phasenübergängen auf. So beobachtet man zum Beispiel beim Übergang von der normal-leitenden zur supraleitenden Phase in Festkörpern keine signifikanten Diskontinuitäten. Nichtsdestotrotz liegen klar unterschiedliche makroskopische Phasen, und damit ein Phasenübergang vor, man bezeichnet diese aber als “*kontinuierliche Phasenübergänge*”. Analog ist es bei anderen Phasenübergängen in Festkörpern, z.B. beim Übergang zwischen verschiedenen Phasen in Legierungen oder verschiedenen Formen von Eis in Wasser. Bei diesen Übergängen verschwinden also die Diskontinuitäten der ersten Ableitungen der chemischen Potentiale. Folgerichtig erwartet man dann, dass sich die Hauptunterschiede zwischen den Phasen in den zweiten Ableitungen der chemischen Potentiale zeigen. In der Tat ist das der Fall. Die entsprechenden Eigenschaften sind in der Tabelle 4.1 zusammengefasst. Auch bei Phasenübergängen 2. Ordnung existieren Koexistenzlinien zwischen den Phasen, für die allerdings andere Bestimmungsgleichungen gefunden werden müssen. Da hier die Diskontinuitäten der ersten Ableitungen der chemischen Potentiale verschwinden [vgl. Tab. 4.1] müssen wir die chemischen Potentiale bis zur zweiten Ordnung entwickeln. Äquivalent, aber günstiger ist es, die Diskontinuität von Entropiedichte und spezifischen Volumina zu entwickeln, da wir hier nur bis zur ersten Ordnung gehen müssen:

$$0 = \Delta s(T + dT, p + dp) \approx \Delta \frac{\partial s}{\partial T} \Big|_p dT + \Delta \frac{\partial s}{\partial p} \Big|_T dp, \quad (4.16)$$

$$0 = \Delta v(T + dT, p + dp) \approx \Delta \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_p dT + \Delta \frac{\partial v}{\partial p} \Big|_T dp. \quad (4.17)$$

Diese Gleichungssystem wird als *Ehrenfest-Gleichungen* bezeichnet²⁵. Dies ist ein homogenes Gleichungssystem für zwei Unbekannte, nämlich dT und dp , das genau dann

²⁵Man beachte, dass bei einem Phasenübergang 2. Ordnung die Kompressibilität i.d.R. positiv bleibt und keine Nicht-Monotonität der Druck-Isothermen auftritt.

Oberservable	PÜ 1. Ordnung	PÜ 2. Ordnung
$\Delta\mu(T, p) = \mu_2 - \mu_1$	0	0
$\Delta\left.\frac{\partial\mu}{\partial T}\right _p$	$-\Delta s(T, p) = -\frac{q_{12}}{T} \neq 0$	0
$\Delta\left.\frac{\partial\mu}{\partial p}\right _T$	$v_2 - v_1 \neq 0$	0
$\Delta\left.\frac{\partial^2\mu}{\partial T^2}\right _p$	irrelevant	$\frac{\Delta c_p}{T} \neq 0$
$\Delta\left.\frac{\partial^2\mu}{\partial p^2}\right _T$	irrelevant	$\Delta\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right _T \neq 0$
$\Delta\left.\frac{\partial^2\mu}{\partial p\partial T}\right _T = \Delta\left.\frac{\partial^2\mu}{\partial T\partial p}\right _p$	irrelevant	$\Delta\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right _p \neq 0$
Koexistenzdruck: $\frac{dp_c}{dT}$	Glg. (4.15)	Glg. (4.18)

Tabelle 4.1: Vergleich von Phasenübergängen 1. und 2. Ordnung. Δ bezeichnet die Diskontinuität zwischen den Phasen, d.h. $\Delta A = A_2 - A_1$. Diese Resultate mit den Variablen p und V sind vor allem für Gase relevant. Sie lassen sich auf andere Phasengänge übertragen durch Substitution $p, V \rightarrow -A, a$, vgl. das Beispiel Supraleiter unten.

nichttriviale Lösungen besitzt, wenn seine Determinante verschwindet:

$$\Delta\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_p \cdot \Delta\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T - \Delta\left.\frac{\partial s}{\partial p}\right|_T \cdot \Delta\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p = 0,$$

was eine Abhängigkeit zwischen den vier Ableitungen herstellt. Eine weitere Abhängigkeit folgt aus den Maxwellrelationen für das chemische Potential (zweiten Ableitungen), vgl. Tab. 4.1:

$$\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p = -\left.\frac{\partial s}{\partial p}\right|_T,$$

wodurch sich die Entropieableitung nach p eliminieren lässt. Auch die Entropieableitung nach T lässt sich durch eine besser zugängliche Materialgröße ersetzen: $T\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_p \equiv c_p$. Damit lassen sich die beiden Ehrenfest-Gleichungen (4.16) und (4.17) umformen. Für den Koexistenzdruck, p_c , sowie für den Zusammenhang zwischen Diskontinuitäten von spezifischer Wärme, c_p , isothermer Kompressibilität, κ_T und Volumenausdehnungskoeffizient β [vgl. Abschnitt 4.3] beim Phasenübergang 2. Ordnung folgt schließlich

$$\begin{aligned} \frac{dp_c}{dT} &= \frac{\Delta c_p}{T \Delta\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p}, \\ 0 &= \frac{1}{T} \Delta c_p \cdot \Delta\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T + \left[\Delta\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p \right]^2. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Die hier eingehenden Materialgrößen sind i.d.R. gut experimentell zugänglich. Wenn man sie in beiden Phasen messen kann, sind akkurate Aussagen über den Phasenübergang möglich. Analog ist das Ziel theoretischer Betrachtungen und von Computersimulationen, diese Größen zu berechnen²⁶.

²⁶Häufig sind diese Größen in Simulationen nicht direkt zugänglich. Ein erfolgreicher Weg besteht über die Linear response theory, bei der diese Größen verknüpft werden mit geeigneten Korrelationsfunktionen von Fluktuationen.

Beispiel für Phasenübergänge 1. und 2. Ordnung: Supraleiter im Magnetfeld. Supraleitung – das Verschwinden des elektrischen Widerstandes bei tiefen Temperaturen – ist inzwischen in sehr vielen Materialien beobachtet worden und der Mechanismus gut verstanden (BCS-Theorie)²⁷. Für viele Metalle werden zwei Phasenübergänge beobachtet:

- I. in Abwesenheit eines Magnetfeldes H , ein Phasenübergang 2. Ordnung, unterhalb einer kritischen Temperatur T_c , sowie
- II. bei endlichem Magnetfeld und unterhalb von T_c ein Phasenübergang 1. Ordnung, bei dem sich eine geringere kritische Temperatur, $T_c(H) < T_c(0)$, einstellt bzw. ein kritisches Magnetfeld (Koexistenzkurve) $H_c(T)$, s. Abb. 4.8.

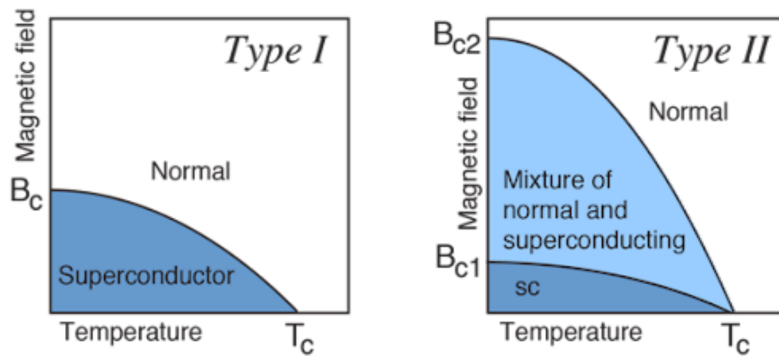


Abbildung 4.8: Typische Phasendiagramme für den Normalleiter-Supraleiter-Übergang. Das Beispiel im Text betrachtet nur Typ 1-Supraleiter. In einer Reihe von Materialien (Typ 2) gibt es stattdessen 3 Phasen mit zwei Koexistenzkurven. Quelle: Wikipedia

Wir berechnen nun die Koexistenzkurven. Dazu gilt es zunächst, die thermodynamische Variable zu identifizieren, die mit dem Magnetfeld, H , verknüpft ist. Dies ist die Magnetisierung M , d.h. das mittlere magnetische Moment der Atome pro Volumen, $\mathbf{M} = \sum_i \frac{\mathbf{m}_i}{V}$. Wie wir aus Tab. 3.1 wissen, ist mit der Änderung der Magnetisierung im Magnetfeld eine Arbeitsleistung

$$\delta W = \mathbf{H} d\mathbf{M},$$

verbunden, die zur Energiebilanz beiträgt, genauso wie die Arbeit bei der Expansion oder Kompression eines Gases, $-pdV$. Dabei wächst die Energie im System, wenn M wächst²⁸. Die Analogie zwischen beiden Systemen können wir wie folgt zusammenfassen

$$p \longleftrightarrow -\mathbf{H}$$

$$V \longleftrightarrow \mathbf{M}$$

gas- bzw. flüssige Phase $\longleftrightarrow$ normal- bzw. supraleitende Phase

$$q_{FG} \longleftrightarrow q_{SN} = T(s_N - s_S) \geq 0.$$

²⁷Ausnahmen bilden nach wie vor die Hochtemperatur-Supraleiter.

²⁸Im Gegensatz dazu wächst die Energie bei einer Kompression, also Verringerung des Volumens.

Phasenübergang 1. Ordnung: Mit diesen Analogien ergibt sich aus der Clausius-Clapeyron-Gleichung (4.15) die Koexistenzkurve beim Phasenübergang 1. Ordnung zwischen normalleitender und supraleitender Phase (s. Abb. 4.8):

$$\frac{dH_c(T)}{dT} = -\frac{q_{\text{SN}}}{T(M_N - M_S)}. \quad (4.19)$$

Die Magnetisierungen in den beiden Phasen lassen sich in folgender Weise bestimmen. In der normalleitenden Phase sind die Magnetmomente zufällig ausgerichtet und die Magnetisierbarkeit – der Proportionalitätsfaktor zwischen Magnetisierung und Magnetfeld – gering, $\chi_N = M_N/H \ll 1$. Der Zusammenhang zwischen dem externen Feld H und dem Gesamtfeld im Material, B , ist aus der Elektrodynamik bekannt²⁹:

$$B = H + 4\pi M = (1 + 4\pi\chi)H \equiv \mu H,$$

so dass M_N sehr klein ist und das Gesamtfeld in der normalleitenden Phase im wesentlichen mit dem externen übereinstimmt, $B_N \approx H_N$. Anders ist die Situation im Supraleiter: dort wird das Magnetfeld aus dem Material herausgedrückt (*Meißner-Ochsenfeld-Effekt*), und die Magnetisierung M_S wird durch das externe Feld bestimmt:

$$0 = B_S = H + 4\pi M_S \longrightarrow M_S = -\frac{1}{4\pi}H.$$

Mit Einsetzen dieser Ergebnisse in die Koexistenzfeldgleichung (4.19) können wir die Übergangswärme berechnen:

$$q_{\text{SN}} = -\frac{TH_c}{4\pi} \cdot \frac{dH_c}{dT}.$$

Eine gute Näherung für das kritische Feld ist durch eine quadratische Temperaturabhängigkeit gegeben, $H_c(T) = H_0[1 - (\frac{T}{T_c})^2]$, so dass wir für die Übergangswärme erhalten

$$q_{\text{SN}} = -\frac{H_0^2}{2\pi} \cdot \left(\frac{T}{T_c}\right)^2 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right].$$

Daraus folgt insbesondere, dass bei der kritischen Temperatur, die $H = 0$ entspricht, $q_{\text{SN}} = 0$. Das heißt umgekehrt: in Abwesenheit eines Magnetfeldes liegt keine Diskontinuität der Entropien in beiden Phasen vor; in diesem Fall kann also nur ein Phasenübergang 2. Ordnung auftreten.

Phasenübergang 2. Ordnung.

Hier interessiert uns die Diskontinuität der zweiten Ableitungen des chemischen Potentials unterhalb der kritischen Temperatur, bei $H = 0$. Von Interesse ist vor allem der Sprung der spezifischen Wärmen bei konstantem Magnetfeld, $\Delta c_{H=0}$, beim Übergang aus der normalleitenden in die supraleitende Phase, den wir analog zu Glg. (4.18)

²⁹CGS-Einheiten

berechnen können, die wir noch einmal aufschreiben:

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta c_p}{T} &= \frac{dp_c}{dT} \cdot \Delta \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_p \longrightarrow \\
 \frac{c_S - c_N}{T} \Big|_{T=T_c(H=0)} &= - \frac{dH_c}{dT} \Big|_{H=0} \Delta \frac{\partial M}{\partial T} \Big|_{H=0} = \\
 &= - \frac{dH_c}{dT} \Big|_{H=0} \frac{\partial}{\partial T} \left(- \frac{H_c}{4\pi} - 0 \right) \Big|_{H=0} = \\
 &= \frac{1}{4\pi} \left[\frac{dH_c}{dT} \Big|_{H=0} \right]^2, \tag{4.20}
 \end{aligned}$$

wobei wir die oben gefundenen Werte für die Magnetisierungen eingesetzt haben. Glg. (4.20) ist die Rutgers-Formel für den Phasenübergang zweiter Ordnung in einem Supraleiter bei $H = 0$.

Damit haben wir die wesentlichen Phänomene bei Phasenübergängen in Typ I-Supraleitern diskutiert. Darüber hinaus existieren Typ II-Supraleiter, die ein komplexeres Verhalten zeigen, wie im rechten Teil von Abb. 4.8 angedeutet ist. Wegen der großen technischen Bedeutung von widerstandslosem Stromfluss wird seit vielen Jahren intensiv an neuen supraleitenden Materialien geforscht, insbesondere an solchen, die möglichst hohe Sprungtemperaturen, T_c , aufweisen.

4.6.4 Phasenübergänge vom λ -Typ

Es gibt Phasenübergänge, für die die Klassifikation nach 1. oder 2. Ordnung nicht zutreffend ist. Dazu zählt der Übergang zum Bose-Einstein-Kondensat, der mitunter auch als vom “ λ -Typ” bezeichnet wird, vergleiche Abb. 6.9 in Kapitel 6. Einige Informationen dazu werden in Abschnitt 6.3.4 gegeben.

Weiterführende Informationen zu Phasenübergängen und ihrer Klassifikation sind im Kapitel 7 zusammengestellt.