

Einführung in die Festkörper-Thermodynamik

J. Mimkes

Inhalt:

1. Größen der Thermodynamik	2
1.1 Volumen.....	2
1.2 Druck.....	2
1.3 Temperatur.....	2
2. Wärme	3
2.1 Konservative Kräfte.....	4
2.2 Nicht konservative Kräfte.....	4
2.3 Druck und Energie.....	5
2.4 Das totale Differential einer Funktion $f(x,y)$	6
3. Temperatur als integrierender Faktor (Der 2. Hauptsatz)	7
4. Deutung der Entropie durch Wahrscheinlichkeit	9
4.1 Verteilung von N Kugeln auf 2 Kästchen.....	9
4.2 Verteilungswahrscheinlichkeit beim Gay-Lussac-Versuch.....	10
4.3 Log W als Maß der Unordnung.....	11
4.4 Deutung der Temperatur als mittlere Energie.....	12
5. Die freie Energie	13
5.1 Temperatur und Volumen als Variablen.....	13
5.2 Wahrscheinlichkeit der Verteilung von N Kugeln auf k Kästen.....	16
5.3 Statistik mit Nebenbedingungen.....	17
5.4 Temperatur und Druck als Variablen.....	18
5.5 Vergleich der Thermodynamischen Relationen.....	20
5.6 Ausdehnung und Kompression des realen Gases.....	22
5.7 Phasendiagramme der homogenen Materie.....	23
6. Festkörper	27
6.1 Die Wärmeenergie des Festkörpers nach Debye.....	27
6.2 Der Druck in Festkörpern nach Grüneisen.....	28
6.3 Die Berechnung der freien Energie nach Grüneisen.....	29
7. Magnetismus	32
7.1 Paramagnetismus.....	32
7.2 Berechnung der Magnetisierung mit Hilfe der Langevin-Funktion.....	33
7.3 Ferromagnetismus.....	36
8. Berechnung der freien Enthalpie des Festkörpers - Modell der regulären Lösung (Bragg-Williams)	38
8.1 Freie Enthalpie binärer Mischungen.....	38
8.2 Phasendiagramme der heterogenen Materie.....	41
8.3 Experimentelle Bestimmung der Phasendiagramme $T(x)$	46

1. Größen der Thermodynamik

1.1 Volumen (in isotroper Materie)

In der Thermodynamik wird die Energie von Materie in verschiedenen Zuständen (fest, flüssig, gasförmig, magnetisiert, etc.) beschrieben. Dabei wird die Materie im allgemeinen als isotrop angesehen. Daher kann, statt der in der Mechanik üblichen Ortsvariablen x,y,z , in der Thermodynamik das Volumen V als Variable verwendet werden. Nur bei Einkristallen ist es notwendig, die Richtung x,y,z beizubehalten.

1.2 Druck

Der Druck eines Gases, einer Flüssigkeit oder eines isotropen Festkörpers kann mit Membranen oder Druckstempeln mit einer Fläche A über die Kraft gemessen werden.

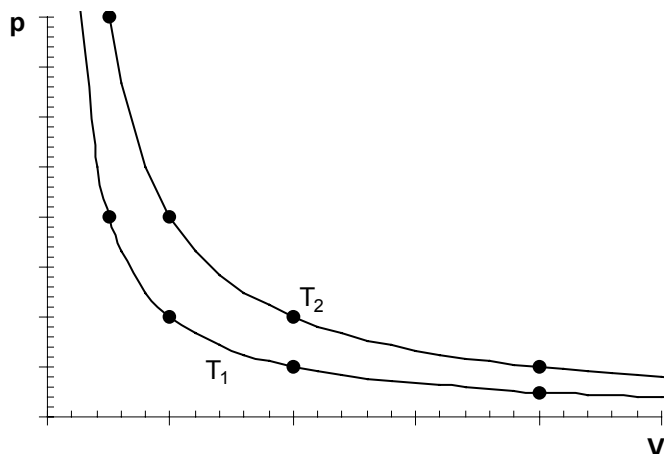
$$p = \frac{F}{A}$$

$$[p] = 1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$$

In isotroper Materie stellt sich auch ein isotroper oder hydrostatischer Druck ein. Nur in Einkristallen ergeben sich richtungsabhängige axiale Drücke.

Beispiel: Druck eines idealen Gases (bei konst. Temperatur)

$$p = \frac{c}{V} \quad \text{mit } c = c(T) = NkT$$



1.3 Temperatur

0. Hauptsatz der Thermodynamik: In der Thermodynamik existiert eine neue Zustandsgröße, die Temperatur T . Ist ein thermodynamisches System (Gas, Flüssigkeit) im Gleichgewicht, so hat es eine wohldefinierte Temperatur.

a. Deutung der Temperatur

Versuch: Brownsche Molekularbewegung:

$$\text{Temperatur ist die mittlere kinetische Energie der Moleküle: } T \sim E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m v^2$$

b. Direkte Messung:

Definition der Temperatur über das ideale Gas:

Für das ideale Gas gilt: $p \cdot V = NkT$

Erwärmung des idealen Gases von $T_0=0\text{ C}$ auf $T_1=1^\circ\text{C}$.

Sei der äußere Druck $p = p_0$,

dann ist

$$p_0 \cdot V_1 = NkT_1 = Nk(T_0 + 1^\circ)$$

$$p_0 \cdot V_0 = NkT_0$$

$$\Rightarrow p_0(V_1 - V_0) = Nk \cdot 1^\circ$$

$$\frac{p_0(V_1 - V_0)}{p_0 V_0} = \frac{Nk \cdot 1^\circ}{NkT_0}$$

$$\frac{V_1 - V_0}{V_0} = \frac{1^\circ}{T_0}$$

Bei $T_0 = 0^\circ\text{C}$ ergibt sich

$$\alpha = \frac{V(1^\circ\text{C}) - V(0^\circ\text{C})}{V(0^\circ\text{C})} = 0,0036 \quad \alpha : \text{Volumenausdehnungskoeffizient}$$

Damit folgt für T_0 :

$$T_0 = \frac{1}{\Delta V_1 / V_0} = \frac{1}{0,0036} = 273,16\text{K}$$

Die Temperatur der absoluten Kelvinskala ist also immer positiv ($T > 0$).

c. Indirekte Messung:

Die Temperatur eines Gases, einer Flüssigkeit oder eines festen Körpers lässt sich durch temperaturabhängige Eigenschaften der Materie messen, wie z.B.:

- Ausdehnung der Materie: Hg-Thermometer, Bolometer
- Elektrischer Widerstand der Materie: NTC-, PTC-Widerstände
- Thermospannung: Thermoelemente

2. Wärme

Wärme ist eine Energieform und wird in Joule gemessen.

Wärme und Reibung: Wärme entsteht durch Reibung, z.B. von Elektronen im Draht

$$\Delta Q = P \cdot \Delta T \quad \text{Versuch: Glühender Draht}$$

Wärme und Temperatur

$$\Delta Q = C \cdot \Delta T \quad ; C: \text{Wärmekapazität}$$

Die Wärmekapazität C ist allg. die Änderung des Wärmeinhalts eines Körpers mit der Temperatur

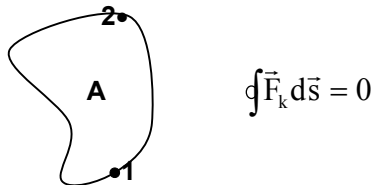
$$C = \frac{dQ}{dT}$$

Für das ideale Gas ergibt sich: $C = \frac{f}{2} Nk$, für feste Körper $C = 3Nk$

Zur genaueren Definition der Wärme betrachten wir jetzt etwas genauer:

2.1 Konservative Kräfte

Für konservative Kräfte \vec{F}_k gilt in der Mechanik:



a) Nach dem Stokesschen Integralsatz gilt:

$$\oint \vec{F} d\vec{s} = \iint \text{rot } \vec{F} d\vec{A}$$

Aus $\oint \vec{F} ds = 0$

folgt: $\text{rot } F = 0$
 $F = -\text{grad } E$

b) Das Integral der Kraft verschwindet für jeden geschlossenen Weg.

$$\oint \vec{F}_k d\vec{s} = \int_1^2 \vec{F}_k d\vec{s}_1 + \int_1^2 \vec{F}_k d\vec{s}_2 = 0$$
$$\int_1^2 \vec{F}_k d\vec{s}_1 = \int_1^2 \vec{F}_k d\vec{s}_2$$

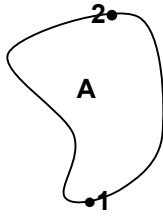
Das Wegintegral über eine konservative Kraft ist unabhängig vom Weg, und hängt nur von den Integrationsgrenzen ab. Damit ist $F_k ds$ das totale Differential einer Funktion E .

$$E_2 - E_1 = \int_1^2 dE = - \int_1^2 \vec{F} d\vec{s} \quad \text{oder}$$

$$dE = \frac{\partial E}{\partial x} dx + \frac{\partial E}{\partial y} dy = -\vec{F} d\vec{s}$$

2.2 Nicht konservative Kräfte

Für nichtkonservative Kräfte \vec{F}_{nk} gilt in der Mechanik:



$$\oint \vec{F}_{nk} ds \neq 0$$

$$\int_1^2 \vec{F}_{nk} d\vec{s}_1 \neq \int_1^2 \vec{F}_{nk} d\vec{s}_2$$

Das Integral über nicht konservative Kräfte hängt vom Weg s ab. Im allgemeinen bestehen Kräfte aus konservativen und nicht konservativen Anteilen.

$$F = F_k + F_{nk}$$

2.3 Druck und Energie

Für den Druck p gilt:

$$p = \frac{F}{A} = \frac{F_k}{A} + \frac{F_{nk}}{A}$$

$$pdV = \frac{\vec{F}}{A} \cdot d\vec{s} = \vec{F}_k d\vec{s} + \vec{F}_{nk} d\vec{s}$$

$\vec{F}_k d\vec{s}$ führt auf die Energie $-dE$

$\vec{F}_{nk} d\vec{s}$ führt auf die Reibungswärme dQ , die dem System (Gas) verloren geht.

$$\Rightarrow pdV = -dE + dQ$$

Energiesatz für Systeme mit Reibungswärme:

$$\Rightarrow \underline{\underline{dQ = dE + pdV}} \quad \mathbf{1. \text{ Hauptsatz}}$$

Die Wärme dQ eines thermodynamischen Systems (z.B. ideales Gas) setzt sich zusammen aus innerer Energie dE und der Arbeit pdV , die das System verrichten kann.

Beispiel: Die Wärme dQ des idealen Gases

$$\begin{aligned} dQ &= dE + pdV \\ &= \frac{f}{2} Nk dT + \frac{NkT}{V} dV \\ 0 &= \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{f}{2} Nk \right) \neq \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{NkT}{V} \right) = \frac{Nk}{V} \end{aligned}$$

Das Differential der Wärme dQ ist nicht integrierbar oder nicht total!

2.4 Das totale Differential einer Funktion f(x,y):

$$\begin{aligned}f(x, y) &= x^2 y^3 \\df &= \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy \\&= 2xy^3 dx + 3x^2 y^2 dy\end{aligned}$$

Die gemischten 2. Ableitungen sind gleich

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) \\ \frac{\partial}{\partial y} (2xy^3) &= 6xy^2 = \frac{\partial}{\partial x} (3x^2 y^2)\end{aligned}$$

Das Integral des Differentials df hängt nur von den Integrationsgrenzen A und B ab, nicht aber vom Integrationsweg,

$$\int_A^B df = f(B) - f(A)$$

Nicht totale Differentialformen df :

Sei df eine nicht totale Differentialform, z.B.:

$$df = \frac{1}{y} df = 2xy^2 dx + 3x^2 y dy$$

Dann sind die gemischten Ableitungen nicht gleich

$$4xy = \frac{\partial}{\partial y} (2xy^2) \neq \frac{\partial}{\partial x} (3x^2 y) = 6xy$$

Das Integral einer nicht totalen Differentialform df hängt nicht nur von den Grenzen A und B ab, sondern auch vom Integrationsweg.

Beispiel: Die Wärme dQ des idealen Gases

$$\begin{aligned}dQ &= dE + pdV \\ &= \frac{f}{2} Nk dT + \frac{NkT}{V} dV \\ 0 &= \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{f}{2} Nk \right) \neq \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{NkT}{V} \right) = \frac{Nk}{V}\end{aligned}$$

Beispiel: Reibungswärme

$$dQ = \vec{F}_R d\vec{r}$$

Die erzeugte Wärme hängt nicht nur von den Grenzen A und B ab sondern auch vom Weg.
Ein wichtiges Beispiel für nicht totale Differentialformen ist der 1. Hauptsatz der Thermodynamik.

$$dQ = dE + pdV$$

ist nicht integrierbar, d.h. die Wärmemenge dQ hängt ab von den Grenzen A und B und vom Integrationsweg.

Beispiel: Isotherme Zustandsänderung des idealen Gases ($T = T_0$)

$$dQ = \frac{f}{2} Nk dT_0 + \frac{NkT_0}{V} dV$$

$$Q = NkT_0 [\ln V]_B^A$$

$$\Delta Q = NkT_0 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Beispiel: Isochore Zustandsänderung des idealen Gases ($V = V_0$)

$$dQ = \frac{f}{2} Nk dT + \frac{NkT}{V_0} dV_0$$

$$= \frac{f}{2} Nk dT$$

$$\Delta Q = \frac{f}{2} Nk(T_B - T_A)$$

3. Temperatur als integrierender Faktor (Der 2. Hauptsatz)

Integrierender Faktor:

Durch einen integrierenden Faktor läßt sich ein nicht totales Differential dg in ein totales Differential df umwandeln.

Beispiel: y als integrierender Faktor für dg

$$df = ydg$$

$$= y(2xy^2 dx + 3x^2 y dy^2)$$

$$\frac{\partial}{\partial y}(2xy^3) = \frac{\partial}{\partial x}(3x^3 y^2)$$

Die reziproke Temperatur ist der integrierende Faktor der Wärme dQ . Das totale Differential dS läßt sich unabhängig vom Weg integrieren.

S heißt die Entropie, es gilt:

$$\underline{\underline{dS = \frac{1}{T} dQ = \frac{1}{T} (dE + pdV)}}$$

2. Hauptsatz

Es gilt außerdem:

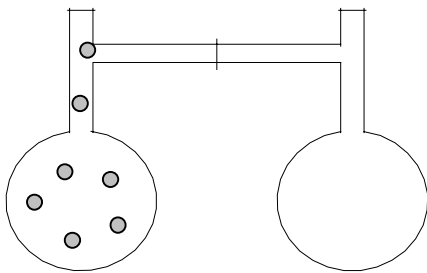
$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \\ &= \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial T} dT + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V} + p \right) dV \end{aligned}$$

Für die 2. Ableitung gilt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial T} \right) &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V} + p \right) \right) \\ \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} &= \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} + \frac{1}{T} \frac{\partial p}{\partial T} - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial E}{\partial V} + p \right) \end{aligned}$$

oder
$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V} + p \right) = \frac{\partial S}{\partial V}$$

Beispiel: Der Versuch von Gay-Lussac: Volumenverdopplung des idealen Gases



Beim Öffnen des Ventils vergrößert sich das Volumen des Gases von $V=V_1$ auf $V=2 V_1$

Dabei ändert sich die Temperatur des idealen Gases nicht, wenn das Gas langsam ausströmt.

1. Deutung: Für das ideale Gas gilt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial T} &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V} + p \right) \\ \frac{\partial E}{\partial V} &= T \frac{\partial p}{\partial T} - p = T \frac{Nk}{V} - \frac{NkT}{V} = 0 \\ \Rightarrow E &= E(T) \end{aligned}$$

E hängt nicht von V ab, d.h. $E = E(T)$ ändert sich nicht bei Volumenänderungen. Damit ändert sich auch T nicht bei Volumenänderungen des idealen Gases.

2. Die Entropieänderung beim Gay-Lussac-Versuch

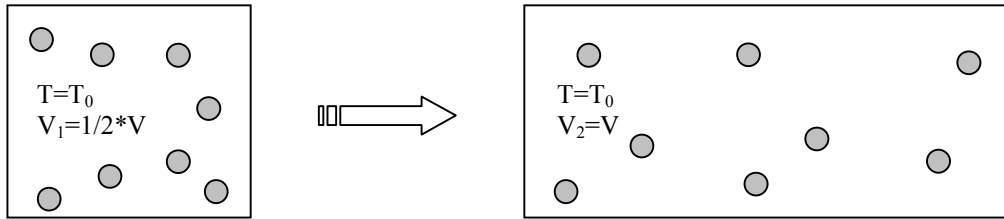
a) Entropie des idealen Gases

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} dE + \frac{1}{T} p dV \\ &= \frac{1}{T} \frac{f}{2} Nk dT + \frac{Nk}{V} dV \\ \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} &= 0 = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \end{aligned}$$

Daher ist dS integrierbar und es gilt:

$$S = Nk \cdot \left\{ \frac{f}{2} \ln T + \ln V \right\} + S_0$$

b) Entropieänderung des idealen Gases bei Volumenverdoppelung:



$$S_1 = Nk \left\{ \frac{f}{2} \ln T_0 + \ln \frac{V}{2} \right\} + S_0$$

$$S_2 = Nk \left\{ \frac{f}{2} \ln T_0 + \ln V \right\} + S_0$$

$$\underline{\underline{\Delta S = S_2 - S_1 = Nk \cdot \ln 2}}$$

4. Deutung der Entropie durch Wahrscheinlichkeit

4.1. Verteilung von N Kugeln auf 2 Kästchen

Die Zahl der Möglichkeiten N Kugeln auf 2 Kästchen, l und r, zu verteilen ergibt sich aus $(l + r)^N$.

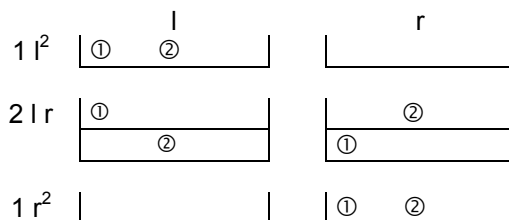
Für eine Kugel gilt:
N = 1

$$(l + r)^1 = l + r$$

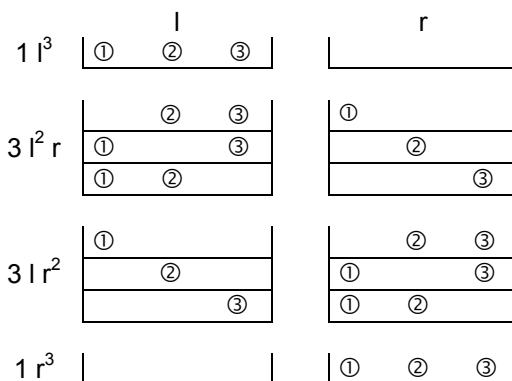


Für zwei Kugeln gilt:
N = 2

$$(l + r)^2 = l^2 + 2lr + r^2$$



Für drei Kugeln gilt: $(1+r)^3 = 1^3 + 3 \cdot 1^2 r + 3 \cdot 1 r^2 + r^3$
 $N = 3$



Zahl aller Möglichkeiten: $(1+r)^N = 2^N$

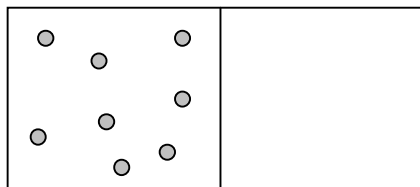
4.2 Verteilungswahrscheinlichkeit beim Gay-Lussac-Versuch

Wir untersuchen jetzt die Wahrscheinlichkeit für die beiden Zustände des Gay-Lussac-Versuchs unmittelbar vor dem Öffnen des Ventils ($t=0$) und unmittelbar nach Öffnen des Ventils ($t>0$).

Die Wahrscheinlichkeit ist definiert als:

$$w = \frac{h}{\sum h} \quad ; h: \text{Häufigkeit}$$

a) $T=0$: Die Wahrscheinlichkeit der Fälle, daß sich alle Kugeln links befinden, ist, wie wir oben gesehen haben, immer 1. Die Summe aller Fälle ist immer 2^N .

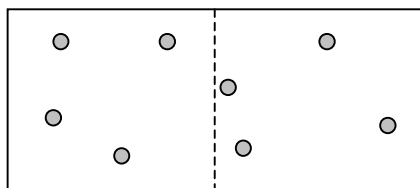


Daraus ergibt sich für den Fall, daß sich alle Kugeln links befinden die Wahrscheinlichkeit:

$$w_1 = w(n,0) = \frac{h_1}{\sum h_1} \frac{1}{2^N}$$

b) $T>0$: Die Wahrscheinlichkeit, daß sich die N Kugeln im gesamten Volumen befinden ist immer 1:

$$w_2 = 1$$



Daraus folgt für das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten:

$$\frac{w_2}{w_1} = \frac{1}{\frac{1}{2^N}}$$

Für den Logarithmus der Wahrscheinlichkeiten gilt dann:

$$\ln \frac{w_2}{w_1} = \ln w_2 - \ln w_1 = \ln 2^N$$

Multipliziert man mit k, so ergibt sich:

$$k \ln \frac{w_2}{w_1} = k \ln w_2 - k \ln w_1 = Nk \ln 2$$

Der Vergleich mit der Entropieänderung beim Gay-Lussac-Versuch zeigt, daß die Entropie durch den Logarithmus der Wahrscheinlichkeit des Zustandes bestimmt ist

$$\Delta S = S_2 - S_1 = Nk \ln 2$$

$$\underline{\underline{S = k \ln W + S_0}}$$

4.3 Log W als Maß der Unordnung

$$\Delta S = k \log \frac{W}{W_0} = k \ln W - k \ln W_0 = S - S_0$$

Beispiel: Lottospiel, 6 aus 49

Die Wahrscheinlichkeit für 6 Richtige im Lotto (6 aus 49), beträgt: $\frac{1}{W_0} = \binom{49}{6} = 1/14.000.000$

Toleriert man n Fehler in der Lottoreihe, so erhöht sich die Gewinnchance um den Faktor W_n / W_0 :

0 Fehler:	$W_0/W_0 = 1$	$\log(W_0/W_0) = 0 \rightarrow \text{max. Ordnung}$
1 Fehler:	$W_1/W_0 = 259$	$\log(W_1/W_0) = 2,4$
2 Fehler:	$W_2/W_0 = 13.804$	$\log(W_2/W_0) = 4,1$
3 Fehler:	$W_3/W_0 = 260.624$	$\log(W_3/W_0) = 5,4$
6 Fehler:	$W_6/W_0 = 14.000.000$	$\log(W_6/W_0) = 7,1 \rightarrow \text{Chaos}$

$\log(W_n / W_0)$ ist ein Maß für die Anzahl der Fehler in einem Spiel.

Die Spielregeln begrenzen die Chancen des Spielers zu gewinnen. Je toleranter die Regeln werden, in diesem Fall je mehr Fehler zugelassen sind, desto größer die Gewinnchance. $\log W$ ist also ein Maß für die Ordnung des Spiels.

Bei null tolerierten Fehlern gibt es nur eine gültige Kombination. Dieser Zustand besitzt also die größtmögliche Ordnung, d.h. die geringste Entropieänderung.

Bei 6 Fehlern werden die Regeln bedeutungslos, da jede Kombination gewinnt. Dies kennzeichnet den Übergang ins Chaos. Die Entropieänderung ist hierbei maximal.

4.4 Deutung der Temperatur als mittlere Energie

Die mittlere Energie \bar{E} ist also gegeben durch:

$$\bar{E} = \frac{\sum_{k=0}^{\infty} N_k \cdot E_k}{\sum_{k=0}^{\infty} N_k} = \frac{N \cdot \sum_{k=0}^{\infty} E_k v_k e^{-\frac{E_k}{k_B T}}}{N \cdot \sum_{k=0}^{\infty} v_k e^{-\frac{E_k}{k_B T}}} = \frac{-\frac{\partial}{\partial \frac{1}{k_B T}} \left(\sum_k v_k e^{-\frac{E_k}{k_B T}} \right)}{\left(\sum_k v_k e^{-\frac{E_k}{k_B T}} \right)} = -\frac{\partial}{\partial \frac{1}{k_B T}} \ln \sum_{k=0}^{\infty} v_k e^{-\frac{E_k}{k_B T}}$$

(mit $\frac{f'}{f} = \ln f'$)

Dies gilt für diskrete Energien E_k . Betrachtet man eine kontinuierliche Energieverteilung, so folgt entsprechend:

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \frac{1}{k_B T}} \ln \int_0^{\infty} v(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE$$

Speziell für konstante Volumina $V(E)=V_0$ folgt:

$$\begin{aligned} \bar{E} &= -\frac{\partial}{\partial \frac{1}{k_B T}} \ln \int_0^{\infty} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE && ; \text{ mit } u = \frac{E}{k_B T} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \frac{1}{k_B T}} \ln k_B T \int_0^{\infty} e^{-u} du = \\ &= -\frac{\partial}{\partial \frac{1}{k_B T}} \ln k_B T \cdot 1 = \\ &= \frac{\partial}{\partial \frac{1}{k_B T}} \ln \left(\frac{1}{k_B T} \right) \\ \Rightarrow \underline{\underline{\bar{E} = k_B T}} \end{aligned}$$

Die Temperatur, bzw. $k_B T$, läßt sich demnach als mittlere Energie der Teilchen interpretieren.

5. Die freie Energie

5.1 Temperatur und Volumen als Variablen

Der 2. Hauptsatz läßt sich in Abhängigkeit von Temperatur und Volumen folgendermaßen schreiben:

$$\begin{aligned}dS &= \frac{1}{T} dE(T, V) + \frac{1}{T} p(T, V) dV \\ &= \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial T} dT + \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial V} dV + \frac{1}{T} p dV \\ &= \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial T} dT + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V} + p \right) dV\end{aligned}$$

Bei totalen Differentialen gilt ja, daß die gemischten Ableitungen gleich sind:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} &= \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} = \\ &= \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial E}{\partial V} + p \right) \\ \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V &= \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right) = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T\end{aligned}$$

Berechnung der freien Energie anhand der Entropie

Aus $dS(T, V)$ folgt also:
$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial p}{\partial T}$$

Diese Gleichung kann man als gemischte Ableitung des totalen Differentials

$$\begin{aligned}-dF &= SdT + pdV \\ \frac{\partial S}{\partial V} &= \frac{\partial p}{\partial T}\end{aligned}$$

auffassen. Es existiert also eine Funktion $-F(T, V)$, deren Ableitung nach T die Entropie S und nach V den Druck p ergibt.

F ist die freie Energie. Man kann F auch durch integrieren erhalten:

$$dF = -pdV - SdT$$

Nach dem 2. Hauptsatz ist $pdV = TdS - dE$, es gilt:

$$\begin{aligned}dF &= dE - TdS - SdT \\ &= dE - d(TS) \\ &= d(E - TS)\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{F = E - TS}$$

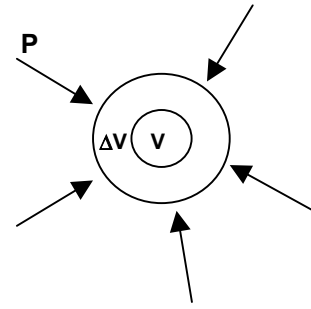
Definitionen

Kompressibilität: $\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$

Kompressionsmodul: $B_T = \frac{1}{\beta_T} = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$

Volumenausdehnungskoeffizient: $\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

Wärmekapazität bei konst. Volumen: $dQ = dE + pdV$
 $c_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$



Es gilt für die Ableitungen der freien Energie:

1.) $p = -\frac{\partial F}{\partial V}$

2.) $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$

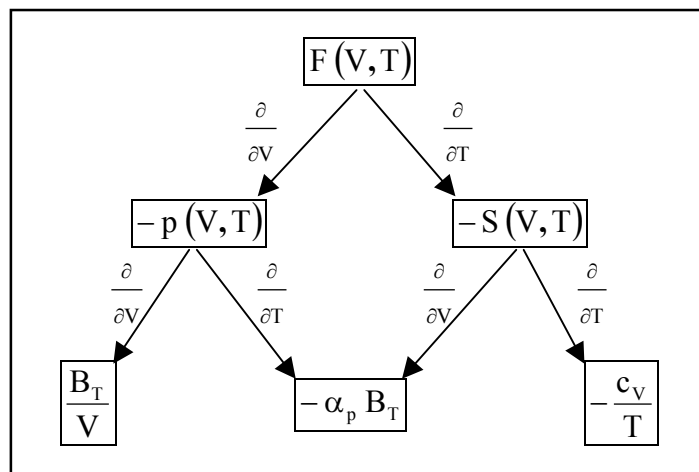
3.) $E = \frac{\partial}{\partial \frac{1}{T}} \left(\frac{F}{T} \right) = F + \frac{1}{T} \frac{\partial F}{\partial \frac{1}{T}} = F + \frac{1}{T} \frac{\partial F}{\partial T} \frac{dT}{d\frac{1}{T}} = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = F + TS$

4.) $\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = -\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = -\frac{c_V}{T}$; c_V : Wärmekapazität bei konst. Volumen

5.) $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{B_T}{V}$; B_T : Kompressionsmodul

6.) $\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right) = -\frac{\partial S}{\partial V} = -\alpha_p \cdot B_T$; α_p : Volumenausdehnungskoeffizient

Den Zusammenhang zwischen diesen abgeleiteten Größen kann man in einem "Baum" darstellen:



Beispiel: Die abgeleiteten Größen für das ideale Gas

Gegeben sind: $E = \frac{f}{2} NkT$, $p = \frac{NkT}{V}$

Entropie:

$$dS = \frac{1}{T} \frac{f}{2} Nk dT + \frac{1}{T} \frac{NkT}{V} dV$$

$$S = \frac{f}{2} Nk d \ln T + Nk d \ln V = Nk d \ln \left(T^{\frac{f}{2}} V \right)$$

$$S = Nk \ln \left(T^{\frac{f}{2}} V \right) + S_0 = \frac{f}{2} Nk \ln T + Nk \ln V + S_0$$

Freie Energie:

$$\begin{aligned} F &= E - TS \\ &= \frac{f}{2} NkT - T \left(\frac{f}{2} Nk \ln T + Nk \ln V + S_0 \right) \\ &= \frac{f}{2} NkT - T \frac{f}{2} Nk \ln T - NkT \ln V - TS_0 \end{aligned}$$

Kompressionsmodul:

$$\begin{aligned} B_T &= -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \\ &= -V \frac{\partial \left(\frac{NkT}{V} \right)}{\partial V} = NkT \frac{1}{V^2} V = \frac{NkT}{V} \\ \underline{\underline{B_T = p}} \end{aligned}$$

Ausdehnungskoeffizient:

$$\begin{aligned} \alpha_p &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \frac{\partial \left(\frac{NkT}{p} \right)_p}{\partial T} \\ &= \frac{1}{pV} Nk = \frac{Nk}{NkT} \\ \underline{\underline{\alpha_p = \frac{1}{T}}} \end{aligned}$$

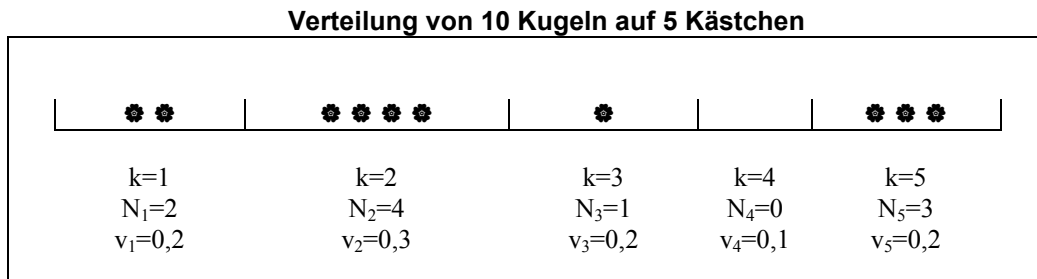
Wärmekapazität:

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{dE}{dT} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{f}{2} NkT \right) \\ \underline{\underline{C_V = \frac{f}{2} Nk}} & \quad \Rightarrow \frac{3}{2} Nk \text{ beim einatomigen Gas} \end{aligned}$$

5.2 Wahrscheinlichkeit der Verteilung von N Kugeln auf k Kästen

Die Zahl der Möglichkeiten, N Teilchen auf K Kästchen der Größe V zu verteilen, ergibt sich aus der Potenzsumme von $(V_1 + V_2 + \dots + V_k)^N$. Ein Beispiel ist in folgender Abbildung dargestellt.

Es gilt: $v_k = \frac{V_k}{V}$ (rel. Volumen)



N = 10 Kugeln sind auf K = 5 Kästchen verteilt. Dabei hat das

1. Kästchen ein rel. Volumen $v_1 = 0,2$ und enthält $N_1 = 2$ Kugeln
2. Kästchen ein rel. Volumen $v_2 = 0,3$ und enthält $N_2 = 4$ Kugeln
3. Kästchen ein rel. Volumen $v_3 = 0,2$ und enthält $N_3 = 1$ Kugeln
4. Kästchen ein rel. Volumen $v_4 = 0,1$ und enthält $N_4 = 0$ Kugeln
5. Kästchen ein rel. Volumen $v_5 = 0,2$ und enthält $N_5 = 3$ Kugeln.

Das gesamte Volumen ist dabei gleich 1.

Die Wahrscheinlichkeit, im 1. Kasten N_1 Teilchen, im 2. Kasten N_2 und im k. Kasten N_k Teilchen zu finden, ist allgemein gegeben durch

$$W(N_1, N_2, \dots, N_k) = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_k!} * \left(\frac{V_1}{V}\right)^{N_1} \left(\frac{V_2}{V}\right)^{N_2} \dots \left(\frac{V_3}{V}\right)^{N_k} \quad (1)$$

Das Gesamtvolumen ist dabei gleich 1. Hieraus lassen sich alle Verteilungen ohne Nebenbedingungen berechnen.

Speziell für den in oben gezeigter Abbildung dargestellten Fall ergibt sich

$$W(2,4,1,0,3) = \frac{10!}{2!4!1!0!3!} 0,2^2 0,3^4 0,2^1 0,1^0 0,2^3$$

Als Zahlenwert ergibt sich daraus $W = 0,0065$ oder $0,65 \%$.

Mit Hilfe der Stirlingformel $\ln N! = N \ln N - N$ (Näherung für große N) läßt sich die Funktion W in Gl. (1) umformen und es gilt

$$\ln W(N_k) = N \ln N - \sum (N_k \ln N_k) + \sum (N_k \ln v_k) = \text{Max!}$$

Das Maximum der Funktion läßt sich dann aus der Ableitung nach den Variablen N_k berechnen,

$$\frac{\partial \ln W(N_k)}{\partial N_1} = \ln N - \sum (\ln N_k) + \sum (\ln v_k) = 0$$

$$\frac{N_k}{N} = \frac{V_k}{V} = v_k$$

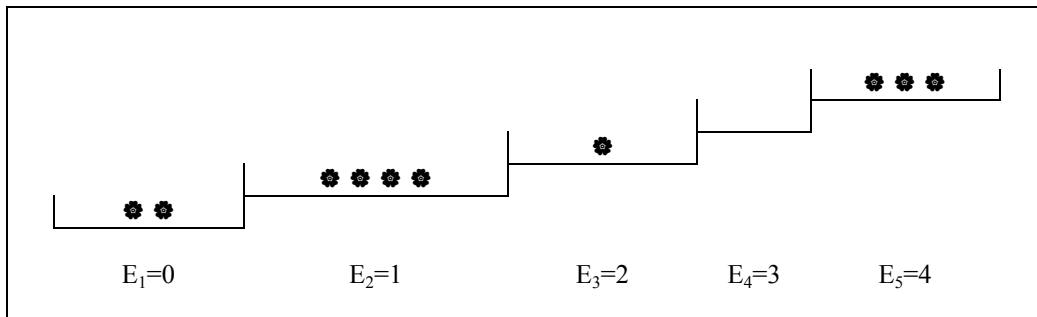
Im statistischen Mittel enthält jedes Kästchen genau den Anteil an Kugeln, der seinem Volumen V_k entspricht. Im Falle der 10 Kugeln in Abb. 9 wäre dann die statistisch wahrscheinlichste Verteilung

gegeben durch $N_k = N \cdot v_k$, also durch die Verteilung (2,3,2,1,2), entsprechen der Kastengröße. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Fall beträgt:

$$W(2,3,2,1,2) = \frac{10!}{2!3!2!1!2!} 0,2^2 0,3^3 0,2^2 0,1^1 0,2^2 = 0,0131 = 1,31\%$$

5.3 Statistik mit Nebenbedingungen

Die statische Wahrscheinlichkeit unter Nebenbedingungen behandelt man im allgemeinen wieder mit dem Kugelmodell (siehe Abb. unten).



Die speziellen Nebenbedingungen für jedes Kästchen k bezeichnet man durch E_k . Benötigt man z. B. für das k . Kästchen eine Energie E_k , dann ist die Gesamtenergie E gleich:

$$E = \sum (N_k E_k)$$

Nach Lagrange gilt allgemein:

$$L = \ln W + \lambda f \rightarrow \text{Max!}$$

wobei f die Nebenbedingung und λ der Lagrange-Faktor ist.

In der Thermodynamik ist die Nebenbedingung durch die Gesamtenergie E gegeben, und der

Lagrange-Parameter λ wird durch die Temperatur interpretiert, $\lambda = -\frac{1}{kT}$.

Nach Multiplikation mit kT , ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} kT \cdot L &= kT \ln W - E \rightarrow \text{Max!} \\ -kT \cdot L &= E - kT \ln W \rightarrow \text{Min!} \end{aligned}$$

Der Vergleich mit der Funktion F zeigt, daß die Lagrange-Funktion L direkt mit der freien Energie zusammenhängt: $F = -kT \cdot L$

$$\boxed{F = E - TS \rightarrow \text{Min!}}$$

Die (Helmholtzsche) freie Energie eines Systems im Gleichgewicht befindet sich immer im Minimum.

Speziell für die Verteilung von N Kugeln auf k Kästchen gilt:

$$F = \sum N_k E_k - kT \left\{ N \ln N - \sum N_k \ln N_k - \sum N_k \ln v_k \right\}$$

Das Maximum der Funktion lässt sich dann wieder aus der Ableitung nach den Variablen N_k berechnen.

$$\frac{\partial \ln W(N_k)}{\partial N_1} = \ln N - \ln N_1 + \ln v_1 - \beta E_1 = 0, \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

$$\frac{N_1}{N} = v_1 e^{-\frac{E_1}{kT}}$$

Dies ist die Boltzmann - Verteilung. Im statistischen Mittel enthält jedes Kästchen genau den Anteil an Kugeln, der seinem Volumen V und seiner Nebenbedingung E_1 entspricht.

5.4 Temperatur und Druck als Variablen

In vielen Fällen kann das Volumen nicht als Variable verwendet werden, da es nicht konstant gehalten werden kann.

Beispiel: - strömendes Gas: V lässt sich nicht einstellen
- Festkörper: V ändert sich immer bei Änderung von T !

Eine mögliche Variable ist dann der Druck p .

- strömendes Gas: p lässt sich einstellen
- Festkörper: p lässt sich von außen einstellen.

Beispiel: ideales Gas: $V(T,p) = \frac{NkT}{p}$

Der 1. Hauptsatz mit p, T als Variablen:

$$\begin{aligned} dQ(V, T) &= dE + pdV \\ &= dE + d(pV) - Vdp \quad | \quad d(pV) = pdV + Vdp \\ dQ &= d(E + pV) - Vdp \end{aligned}$$

$$\underline{\underline{dQ(p, T) = dH - Vdp}}$$

H heißt Enthalpie!

Daraus folgt für die Wärmekapazität bei konst. Druck: $c_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$

Der 2. Hauptsatz mit p, T als Variablen:

Der 2. Hauptsatz lässt sich auch in Abhängigkeit von Druck p und Temperatur T schreiben:

$$dS = \frac{1}{T} dQ = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dp$$

Diese Form wird bei Strömungen und in festen Körpern verwendet, wenn $V=V_0$ keinen Sinn mehr ergibt. Meist kann dann $p=p_0$ definiert werden.

Es folgt dann

$$dS(p, T) = \frac{1}{T} \frac{\partial H}{\partial T} dT + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial p} - V \right) dp$$

Dies ist ein totales Differential, d.h. die gemischten Ableitungen müssen gleich sein

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial p} \left[\frac{1}{T} \frac{\partial H}{\partial T} \right] &= \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial p} - V \right) \right] \\ \frac{1}{T} \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} &= \frac{1}{T} \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial p} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial H}{\partial p} - V \right) \\ \frac{\partial V}{\partial T} &= -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial p} - V \right) \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p &= -\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \end{aligned}$$

Berechnung der freien Enthalpie anhand der Entropie

Aus $dS(T, p)$ folgt also:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$$

Diese Gleichung kann man als gemischte Ableitung des totalen Differentials

$$\begin{aligned} dG &= V dp - S dT \\ \frac{\partial V}{\partial T} &= -\frac{\partial S}{\partial p} \end{aligned}$$

auffassen. Es existiert also eine Funktion $G(T, p)$, deren Ableitung nach T die Entropie S und nach p das Volumen V ergibt.

G heißt freie Enthalpie (oder auch Gibbsche freie Energie).

Analog zur freien Energie F kann man die freie Enthalpie G auch durch integrieren erhalten:

$$dG = V dp - S dT$$

Nach dem 1. Hauptsatz ist $V dp = dH - T dS$, also gilt wieder analog zur freien Energie F :

$$\begin{aligned} dG &= dH - T dS - S dT \\ &= dH - dTS \\ &= d(H - TS) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{G = H - TS \rightarrow \text{Min!}}$$

Es gilt für die Ableitungen der freien Enthalpie:

$$1.) \frac{\partial G}{\partial T} = -S(p, T)$$

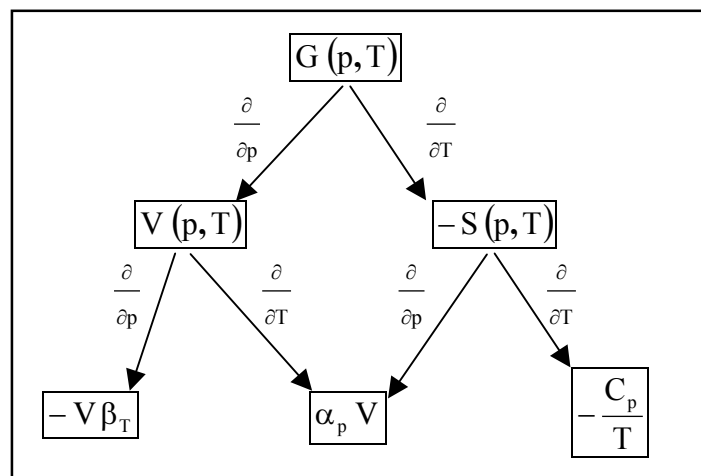
$$2.) \frac{\partial G}{\partial p} = V(p, T)$$

$$3.) \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -V \cdot \beta_T \quad ; \beta_T = \frac{1}{B_T} \text{ Kompressibilität}$$

$$4.) \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = - \frac{c_p}{T} \quad ; c_p: \text{Wärmekapazität bei konst. Druck}$$

$$5.) \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \alpha_p \cdot V \quad ; \alpha_p: \text{Volumenausdehnungskoeffizient}$$

Auch hier kann man den Zusammenhang der abgeleiteten Größen als "Ableitungsbaum" darstellen:



5.5 Vergleich der Thermodynamischen Relationen

$F(V, T)$ ist im allgemeinen eine stetig differenzierbare Funktion in V und T , daher lassen sich auch die ersten Ableitungen $p(V, T)$ und $S(V, T)$ sowie die entsprechenden zweiten Ableitungen als Funktionen von T und V berechnen. In Kapitel 5.6 sind $T(V, p_0)$ und $p(V, T_0)$ für das reale Gas explizit als Funktion angegeben und graphisch dargestellt.

Allerdings gelingt es in vielen Fällen nicht, V beim Ableiten von $F(V, T)$ nach T festzuhalten, dies gilt besonders bei Flüssigkeiten, Festkörpern und in Strömungen. Daher wird $F(V, T)$ im allgemeinen für Berechnungen verwendet, obgleich es experimentell nicht gemessen werden kann (z.B. c_V nach Debye).

$G(p, T)$ läßt sich vielfach nicht explizit angeben. Dies ist für die Ableitung $V(T, p)$ in Kapitel 5.6 dargestellt. V ist in Bezug auf T und p mehrdeutig und läßt sich daher nicht überall differenzieren. Jedoch ist $G(p, T)$ und seine Ableitungen im Gegensatz zu $F(T, V)$ fast immer experimentell meßbar.

Daher ist es beim Vergleich von Theorie und Experiment notwendig, F und G vergleichen zu können. Es gilt:

$$G = F + p \cdot V$$

$$H = E + p \cdot V$$

<u>T und V variabel</u>	<u>T und p variabel</u>
$F(T, V) = E - TS$	$G(T, p) = H - TS$
$p(T, V) = -\frac{\partial F}{\partial V}$	$V(T, p) = \frac{\partial G}{\partial p}$
$S(T, V) = -\frac{\partial F}{\partial T}$	$S(T, p) = -\frac{\partial G}{\partial T}$
$B_T = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$	$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$
$\alpha_p = \frac{1}{B_T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{B_T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$	$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_p = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$
$c_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$	$c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$

Hieraus ergeben sich die 3 Maxwell - Relationen:

$$S(T, p) = S(T, V) = S(T, V(T, p))$$

1.)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$$\Rightarrow -\alpha_p \cdot V = (\alpha_p B_T) \cdot (-\beta_T V)$$

$$\beta_T = \frac{1}{B_T}$$

2.)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\Rightarrow \frac{c_p}{T} = \frac{c_v}{T} + \alpha_p \cdot B_T \cdot \alpha_p \cdot V$$

$$c_p = c_v + \alpha_p^2 \cdot B_T \cdot V \cdot T$$

3.)

$$p(V, T) = p_0$$

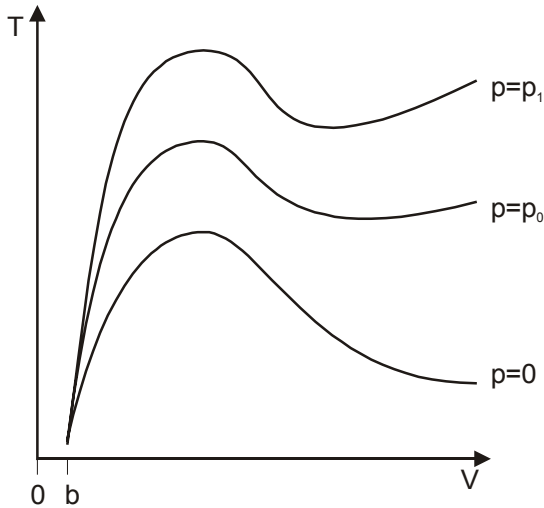
$$\Rightarrow dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT = 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$$

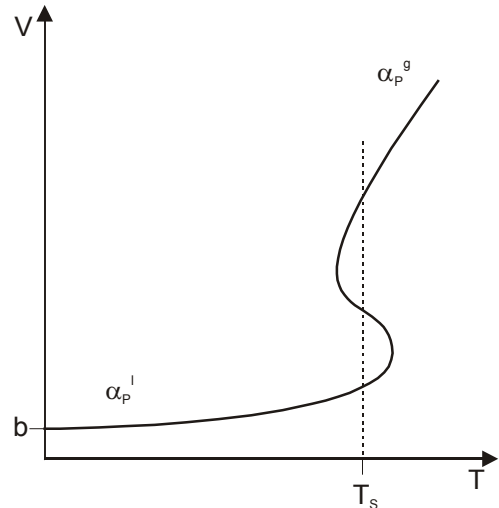
$$\Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1$$

5.6 Ausdehnung und Kompression des realen Gases

1. Ausdehnung: $RT = \left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = p(V - b) + \frac{a}{V} \left(1 - \frac{b}{V}\right)$ (van der Waals)



- Freie Energie F als Grundlage
- Funktion eindeutig

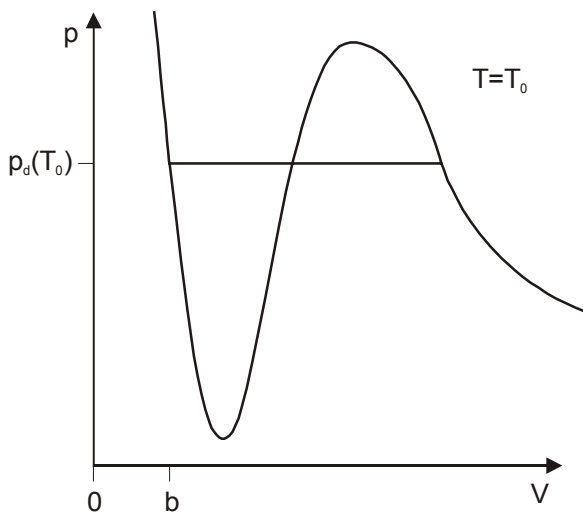


$$\frac{\partial V}{\partial T} = V \cdot \alpha_p$$

- Freie Enthalpie als Grundlage
- Umkehrfunktion mehrdeutig

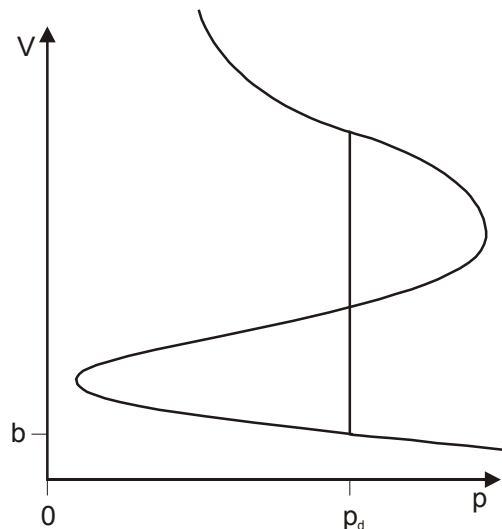
Während die $T(V)$ -Kurven für die Flüssigkeit fast identisch sind, d.h. nur schwach vom Druck abhängt, ist α_p^g (die Steigung der Umkehrfunktion) stärker vom Druck abhängig; die Kurve wird also steiler.

2. Kompressibilität: $p(T, V) = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$



$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = \frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{1}{V} B_T$$

- Freie Energie F als Grundlage
- p ist eindeutig in V und T



$$\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} = \frac{\partial V}{\partial p} = -V \beta_T$$

- Freie Enthalpie als Grundlage
- V ist mehrdeutig (man nimmt im Gleichgewicht die durchgezogene Linie an)

5.7 Phasendiagramme der homogenen Materie

Gibbsches Phasengesetz

Sei P : Zahl der Phasen
 K : Zahl der Komponenten
 F : Zahl der frei wählbaren Variablen (Freiheitsgrade)

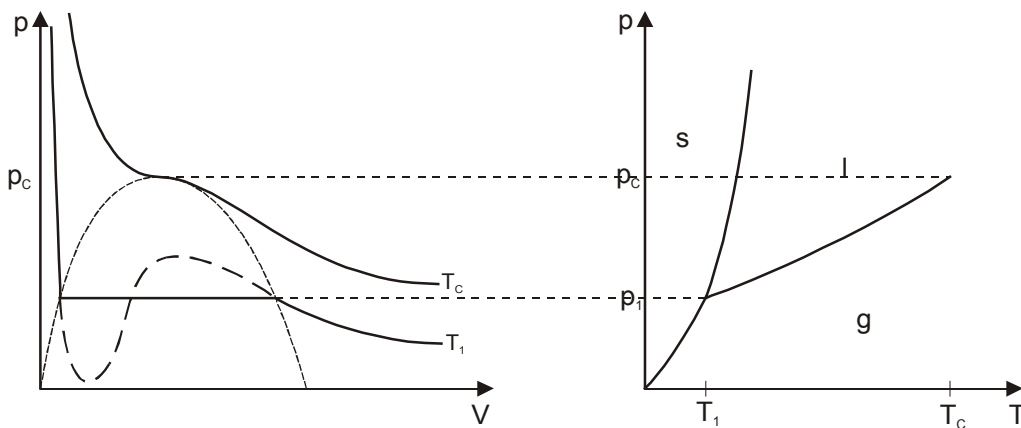
Dann gilt das Gibbsche Phasengesetz

$$\underline{P + F = K + 2}$$

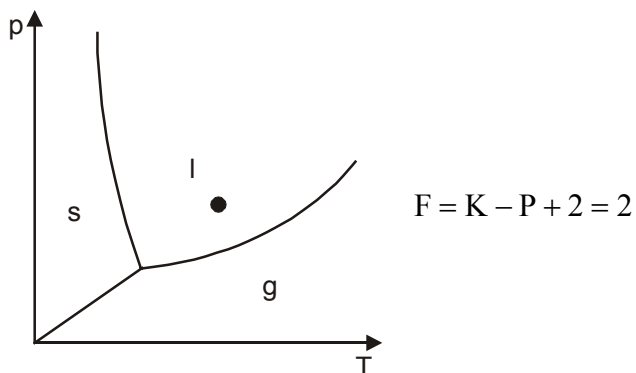
1. Eine Phase in homogener Materie

Mit $P=1$ und $K=1$ folgt nach Gibbs: $F=2$, d.h. es sind 2 Freiheitsgrade vorhanden, z.B. p und T

Beispiel: reales Gas



Beispiel: Wasser: $P = 1, K = 1$

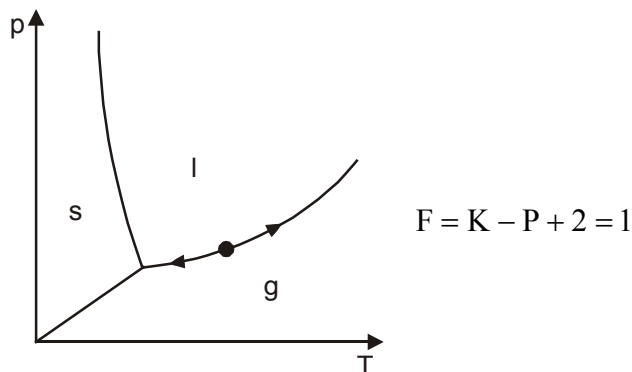


Das thermodynamische System Wasser wird durch zwei freie Variablen bestimmt, z.B. (p, T) oder $(V, T) \Rightarrow F = F(V, T)$ oder $G = G(p, T)$

2. Zwei Phasen in homogener Materie

Nach Gibbs gilt: $P=2, K=1 \Rightarrow F=1$ (T oder p)

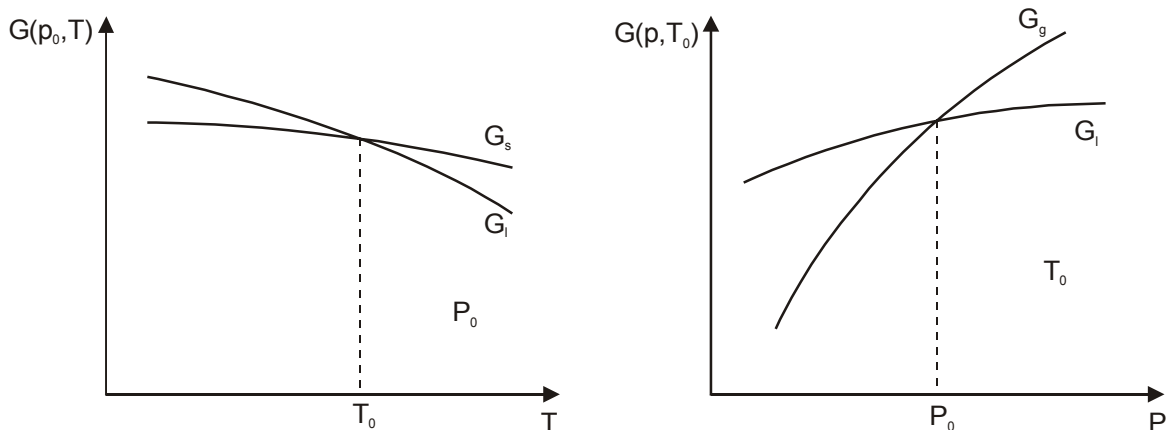
Beispiel: kochendes Wasser: $P = 2(l, g), K = 1$



Die beiden Phasen Wasser und Dampf lassen sich im Gleichgewicht mit einer Variablen beschreiben z.B. gilt bei der Dampfdruckkurve: $P = p(T)$ oder $T = T(p)$.

a. Phasenübergänge 1. Ordnung

Beispiel: liquidus - solidus



Trägt man G gegen einen beliebigen Parameter auf, z.B. T oder P , stellt sich immer die Phase ein, bei der G ein Minimum hat. In den Diagrammen sieht man, wie am Schnittpunkt von fester/flüssiger bzw. gasförmiger/flüssiger Phase ein Übergang stattfindet.

Bei einem Phasenübergang 1. Ordnung ist die 1. Ableitung an einer Stelle unstetig.

Für das erste Diagramm gilt (für das zweite entsprechend):

$$T_0 : \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_1 - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_2 \neq 0$$

$$\Rightarrow S_1 - S_2 = \Delta S > 0$$

Es gilt: $dS = \frac{1}{T} dQ = \frac{1}{T} (dH - V dp)$

In diesem Fall ist $p=p_0=\text{konst.}$, also $dp=0$:

$$\Rightarrow dS = \frac{1}{T} dQ = \frac{1}{T} dH$$

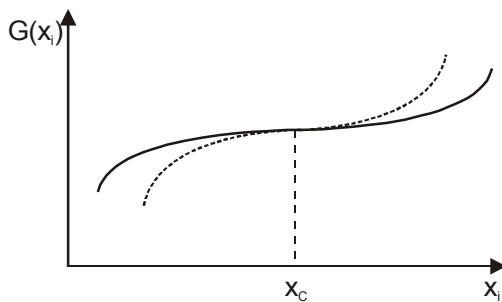
$$\Delta S = \frac{1}{T_0} \Delta Q = \frac{1}{T_0} \Delta H$$

Das heißt also, beim Phasenübergang erster Ordnung haben wir eine Schmelzwärme ΔQ bzw. ΔH , da sich die Entropie S an der Unstetigkeitsstelle schlagartig ändert.

Ein Phasenübergang kostet also Energie, entweder um die Moleküle zu ordnen (gasförmig \rightarrow fest) bzw. die Ordnung aufzubrechen.

b. Phasenübergänge 2. Ordnung

Zwei Funktionen können sich auch mit gleicher Steigung schneiden:



Hier gilt dann am Schnittpunkt x_c :

$$G_1(x_c) = G_2(x_c)$$

$$\frac{\partial G_1(x_c)}{\partial x} = \frac{\partial G_2(x_c)}{\partial x}$$

$$\frac{\partial^2 G_1(x_c)}{\partial x^2} \neq \frac{\partial^2 G_2(x_c)}{\partial x^2}$$

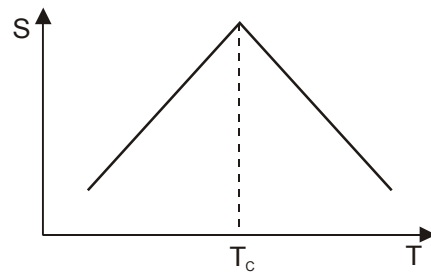
Erst die 2. Ableitungen sind ungleich \Rightarrow Phasenübergang 2. Art !

Beispiel: Temperatur als Variable

$$G_1(T_c) = G_2(T_c)$$

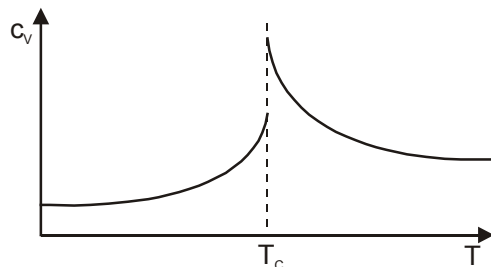
$$\frac{\partial G_1(T_c)}{\partial T} = \frac{\partial G_2(T_c)}{\partial T}$$

$$S_1(T_c) = S_2(T_c) \Rightarrow \Delta S = \frac{1}{T_c} \Delta Q = 0$$

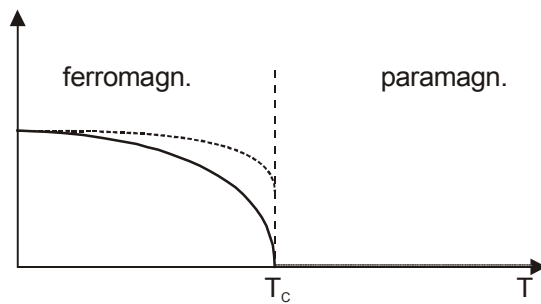


$$\frac{\partial^2 G_1(T_c)}{\partial T^2} \neq \frac{\partial^2 G_2(T_c)}{\partial T^2}$$

$$\frac{C_V^1}{T_c} \neq \frac{C_V^2}{T_c}$$



Beispiel: Phasenübergang paramagnetisch → ferromagnetisch



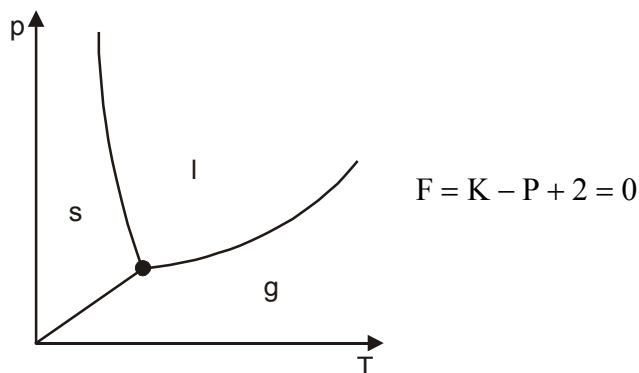
Es gilt:

$$\frac{\partial G_1(T_C)}{\partial H} = M_1(T_C) = M_2(T_C) = \frac{\partial G_2(T_C)}{\partial H} = 0$$

Die erste Ableitung von G nach H ist also stetig!

3. 3 Phasen in homogener Materie

Beispiel : $P = 3(l, g, s)$, $K = 1$ (Tripelpunkt)

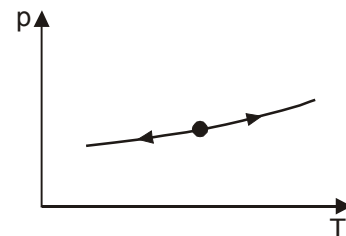


Der Tripelpunkt eines reinen Stoffes hat keinen Freiheitsgrad, d.h. er liegt für jeden Stoff fest.

4. Die Berechnung der Dampfdruck – Kurve nach Clausius-Clapeyron

Entlang der Dampfdruckkurve gilt:

$$\begin{aligned} G_g &= G_l \\ dG_g &= dG_l \\ dG_g &= V_g dp - S_g dT = V_l dp - S_l dT = dG_l \\ \Leftrightarrow (V_g - V_l) dp &= (S_g - S_l) dT \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{S_g - S_l}{V_g - V_l} \quad (\text{Steigung der Dampfdruckkurve bei festem } T, p) \\ &= \frac{1}{T} \frac{\Delta Q}{V_g - V_l} = \frac{1}{T} \frac{\Delta H}{V_g - V_l} \end{aligned}$$

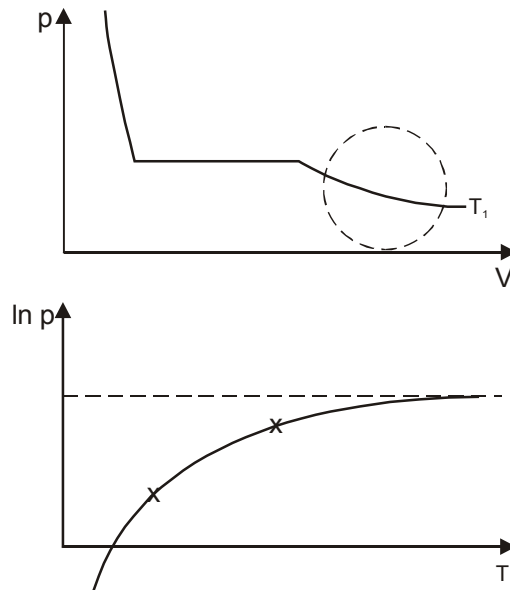
$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} \rightarrow \frac{1}{T} \frac{\Delta H_V}{V_g}, \quad V_g \gg V_l \quad (\text{z.B. Wasser } V_g^{\text{mol}} = 22,41, V_l^{\text{mol}} = 0,0181)$$

$$\frac{dp}{dT} \xrightarrow{\text{id. Gas}} \frac{1}{T} \frac{\Delta H_V}{NkT} \cdot p$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_V}{Nk} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\Delta H_V}{Nk} \cdot \frac{1}{T}$$

$$p = p_0 e^{-\frac{\Delta H_V}{NkT}}$$



6. Festkörper

6.1 Die Wärmeenergie des Festkörpers nach Debye

Nach Debye ergibt sich für die Schwingungsenergie des dreidimensionalen Festkörpers bei konstantem Volumen die freie Energie:

$$F_D(T) = 3NkT \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}} \right) - NkT D_1 \left(\frac{\Theta}{T} \right)$$

$D_1 \left(\frac{\Theta}{T} \right)$ und $D_0 \left(\frac{\Theta}{T} \right)$ sind hierbei die sogenannten Debye-Funktionen. Sie ergeben sich aus der Zustandsdichte der Phononen $g(\omega)$ und lauten:

$$D_1 \left(\frac{\Theta}{T} \right) = \frac{3}{\left(\frac{\Theta}{T} \right)^3} \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad D_0 \left(\frac{\Theta}{T} \right) = \frac{3}{\left(\frac{\Theta}{T} \right)^3} \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad \text{mit } 4D_1(x) = D_0(x) + \frac{3x}{e^x - 1}$$

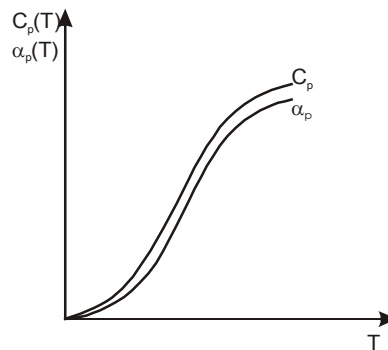
Mit der freien Energie kann man S und C_V für den Festkörper berechnen:

$$\frac{C_V}{T} = \frac{\partial S}{\partial T} = -\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = \frac{3Nk}{T} D_0 \left(\frac{\Theta}{T} \right)$$

Die rechte Seite des „Ableitungsbaumes“, d.h. die Ableitung nach T , lässt sich also somit problemlos berechnen. Schwierigkeiten macht dagegen die linke Seite, da wir die Volumenabhängigkeit beim Festkörper noch nicht kennen. Zur Berechnung dieser Volumenabhängigkeit kann man die Grüneisenrelation benutzen.

6.2 Der Druck in Festkörpern nach Grüneisen

Im folgenden Graphen ist die Abhängigkeit von C_p und α_p von der Temperatur schematisch dargestellt.



Schematische Abhängigkeit der spezifischen Wärme und des Wärmeausdehnungskoeffizienten von der Temperatur.

Man erkennt deutlich den parallelen Verlauf beider Funktionen mit der Temperatur. Grüneisen hat diesen parallelen Verlauf für kubische Festkörper durch die Relation

$$\alpha_p B_T V = \Gamma C_V$$

beschrieben. Darin ist Γ der Grüneisenparameter. Die Werte des Grüneisenparameters bei 300K sind für die 18 kubischen Elemente in der Tabelle auf S.31 dargestellt. Die Relation lässt sich auch darstellen in der Form

$$\alpha_p B_T = -\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\Gamma}{V} \frac{\partial E}{\partial T} = \Gamma \frac{C_V}{V}$$

Die Grüneisenrelation lässt sich bei konstantem Volumen über T integrieren und ergibt den Druck p, wenn Γ konstant bzw. keine Funktion von T ist. Für den Druck ergibt sich dann

$$p(T, V) = \frac{\Gamma}{V} [E(V, T) + G(V)]$$

Der Druck in kubischen Festkörpern hängt nach Grüneisen von der Energie $E(V, T)$ und einer Integrationskonstanten $G(V)$ ab.

Die Bedeutung des Grüneisenparameters Γ ergibt sich aus dem Vergleich der 2. Ableitungen (siehe Ableitungsbaum $F(T, V)$).

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} &= \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} = \frac{\partial^2}{\partial T^2} \frac{\Gamma}{V} [E(V, T) + G(V)] \\ &= \frac{\Gamma}{V} \frac{\partial}{\partial T} 3NkD_0(x) \\ &= \frac{\Gamma}{V} 3NkD_0'(x) \frac{1}{\Theta} \end{aligned}$$

Aus der Gleichheit der beiden Ableitungen (totales Differential) folgt:

$$\frac{\Gamma}{V} = -\frac{1}{\Theta} \frac{d\Theta}{dV}$$

$$\Theta(V) = \Theta_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^\Gamma, \quad V_0 = V(T, p=0)$$

Damit lässt sich der Grüneisenparameter als Exponent der Volumenabhängigkeit der Debye-Temperatur verstehen.

6.3 Die Berechnung der freien Energie nach Grüneisen

Aus der Gleichung für den Druck in kubischen Festkörpern

$$-\frac{\partial F}{\partial V} = p(V, T) = \frac{\Gamma}{V} [E(V, T) + G(V)]$$

lässt sich die freie Energie des kubischen Festkörpers durch eine Volumenintegration berechnen. Das kann allerdings nicht bei beliebigen Temperaturen erfolgen, weil wir $E(T, V)$ nicht explizit kennen.

Bei dieser Integration bleibt jedoch T konstant und wir können daher für T auch den Wert $T=0$ frei wählen. Für $T>0$ lässt sich dann die Funktion $E(T, V)$ nach Debye berechnen.

Bei $T=0$ gilt nun:

$$E = F + TS \rightarrow F$$

Die Druckgleichung des kubischen Festkörpers nach Grüneisen lautet dann:

$$-\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{\Gamma}{V} [F(V) + G(V)]$$

Dies ist eine lineare, inhomogene Differentialgleichung. Zur Lösung dieser DGL betrachten wir zunächst den homogenen Teil

$$-\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{\Gamma}{V} F$$

Lösung: $F = C \left(\frac{V_0}{V} \right)^\Gamma$

Für die inhomogene DGL gilt dann:

$$F(V) = C(V) \left(\frac{V_0}{V} \right)^\Gamma$$

Durch Einsetzen ergibt sich:

$$\frac{\partial C(V)}{\partial V} = \frac{\Gamma}{V} \left(\frac{V}{V_0} \right)^\Gamma G(V)$$

Für $G(V)$ wird, analog zur Debye - Temperatur $\Theta(V)$, folgender Ansatz benutzt:

$$G(V) = \varepsilon_c \left(\frac{V_0}{V} \right)^\delta$$

Die Integration der inhomogenen Differentialgleichungen ergibt dann für die freie Energie $F(V)$ des kubischen Festkörpers bei $T=0$ die Lösung:

$$F(V) = E(V) = \frac{\varepsilon}{\Gamma - \delta} \left[\delta \left(\frac{V_0}{V} \right)^\Gamma - \Gamma \left(\frac{V_0}{V} \right)^\delta \right]$$

Für den Druck erhält man durch Ableitung nach V die Zustandsgleichung:

$$pV = \varepsilon \frac{\delta \Gamma}{\delta - \Gamma} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^\Gamma - \left(\frac{V_0}{V} \right)^\delta \right]$$

Diese Lösung der Grüneisenrelation stimmt mit der Zustandsgleichung nach Born überein:

$$pV = C \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{m}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{n}{3}} \right]$$

Der Vergleich zeigt, daß die Parameter Γ bzw. δ den Bornschen Parametern $m/3$ bzw. $n/3$ entsprechen.

Die Bedeutung des Parameters ε ergibt sich aus der Energiegleichung $E(V)$.

Mit $V_0 = V(p=0)$ folgt für $p=0, T=0$:

$$E(V_0) = -\varepsilon$$

ε ist also die Bindungsenergie des kubischen Festkörpers bei $p=0, T=0$.

Für beliebige Temperaturen setzt sich die freie Energie des kubischen Festkörpers $F(T,V)$ aus den Anteilen nach Debye und Grüneisen zusammen:

$$F(T,V) = 3RT \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}} \right) - RT D_1 \left(\frac{\Theta}{T} \right) + \frac{\varepsilon}{\Gamma - \delta} \left[\delta \left(\frac{V_0}{V} \right)^\Gamma - \Gamma \left(\frac{V_0}{V} \right)^\delta \right]$$

mit

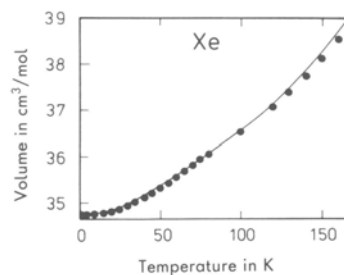
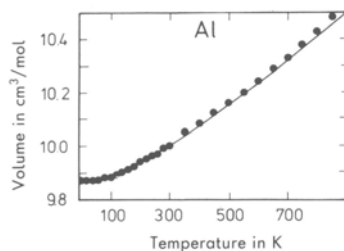
$$D_0 \left(\frac{\Theta}{T} \right) = \frac{3}{\left(\frac{\Theta}{T} \right)^3} \int_0^{\left(\frac{\Theta}{T} \right)} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

Aus der freien Energie lassen sich sämtliche thermodynamischen Funktionen berechnen, wenn die Parameter $V_0, \epsilon, \Theta_0, \Gamma, \delta$ des kubischen Elementes bekannt sind.

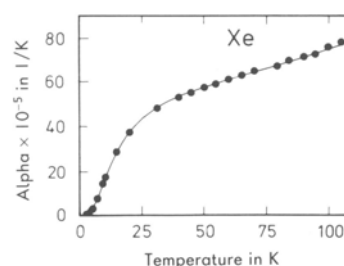
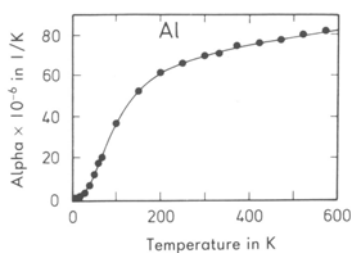
Kristallstruktur	Element	$V_0 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right] \quad \epsilon_c \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$		Θ_0 [K]	Γ	δ	$\Gamma + \delta + 2$	K'_0
k.r.z.	Li	12.71	158	344	0.86	1.20	4.06	3.52
	Na	22.60	107	158	1.16	1.36	4.52	4.2
	K	43.28	90	91	1.38	1.38	4.10	4.21
k.f.z.	Cu	7.04	336	343	2.03	1.49	5.52	5.48
	Ag	10.145	284	225	2.48	1.61	6.09	6.12
	Au	10.105	368	165	3.05	1.66	6.71	6.43
k.f.z.	Ni	6.55	428	450	1.82	1.60	5.42	5.5
	Pd	8.82	376	274	(2.33)	(1.93)	(6.26)	5.42
	Pt	9.02	564	240	(2.58)	(1.80)	(6.38)	5.2
k.r.z.	Fe	7.05	413	470	1.69	1.74	5.43	5.29
	Nb	10.811	730	275	1.61	1.61	4.23	4.06
	Ta	10.827	782	240	1.64	1.64	4.25	3.79
k.f.z.	Al	9.87	327	428	2.30	1.10	5.40	4.85
k.f.z.	Pb	17.88	196	105	2.70	1.67	6.37	5.53
k.r.z.	Ne	13.39	1.92	75	2.71	2.92	7.63	9.2
	Ar	22.56	7.74	92	2.86	3.07	7.93	7.2
	Kr	27.10	11.2	72	2.75	3.00	7.75	5.9
	Xe	34.73	15.9	64	2.72	2.96	7.68	7.69

Die folgenden Diagramme zeigen die Übereinstimmung experimentell bestimmter Meßreihen mit den aus $F(T,V)$ berechneten Funktionen $V, \alpha_p, C_p, K_T, K'_0$ für zwei kubische Elemente aus unterschiedlichen Gruppen des Periodensystems, Aluminium und Xenon:

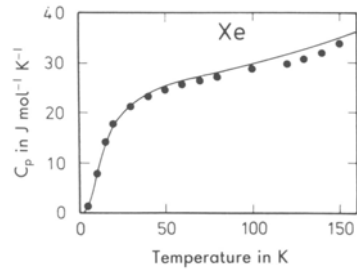
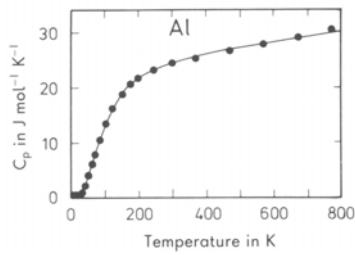
V: Volumen



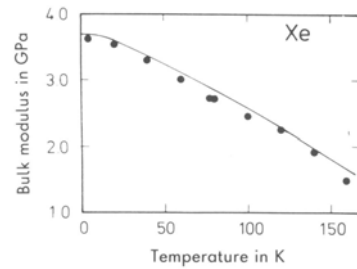
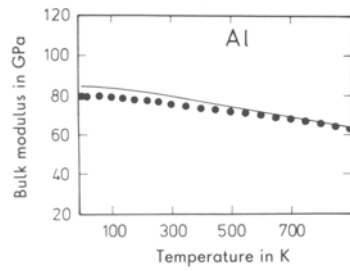
α_p : Volumenausdehnungskoeffizient



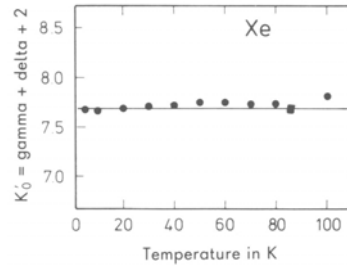
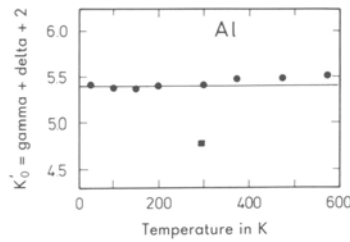
C_p : Wärmekapazität bei konst. Druck



K_T : Kompressionsmodul



K'_0 : Druckabhängigkeit des Kompressionsmoduls:



7. Magnetismus

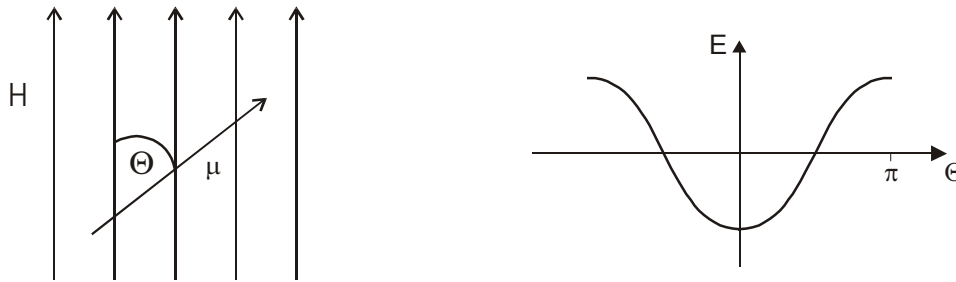
7.1 Paramagnetismus

Eine weitere wichtige Größe im Festkörper ist das Magnetfeld. Die freie Energie des Festkörpers ist nicht nur von T und V abhängig, sondern auch vom Magnetfeld H .

$$\begin{aligned} F(T, V, H) &= E(T, V, H) - TS \\ &= -NkT \ln \int e^{-\frac{E_m}{kT}} d\Omega \end{aligned}$$

Die Energie eines magnetischen Dipols mit dem magnetischen Moment μ ist im magnetischen Feld H :

$$E_1(H) = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu \cdot H \cdot \cos \Theta_1$$



Die magnetischen Momente stellen sich parallel zum magnetischen Feld H, da die magnetische Energie bei $\Theta=0$ ein Minimum hat.

In einem paramagnetischen Stoff stellen sich die N magnetischen Dipole in viele Richtungen $\cos \Theta_i$ und es gilt für die Magnetisierung des Stoffes durch das äußere Feld H:

$$E = -N \cdot \mu \cdot H \cdot \langle \cos \Theta \rangle = -M \cdot V \cdot H$$

$$M = \frac{N}{V} \mu \cdot \langle \cos \Theta \rangle = n \cdot \mu \cdot \langle \cos \Theta \rangle$$

Die Magnetisierung ergibt sich als Mittelwert aller magnetischen Momente.

7.2 Berechnung der Magnetisierung mit Hilfe der Langevin-Funktion

Paramagnetismus: Magnetisierung M und freie Energie F

Die freie Energie F des Festkörpers im Magnetfeld: $F = E - TS = -MVH - TS$

läßt sich aus der Summe der möglichen Energiezustände E_i berechnen:

$$F = -NkT \ln \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (\text{bei diskreter Energieverteilung})$$

$$F = -NkT \ln \int e^{-\frac{\mu H \cos \Theta}{kT}} d\Omega \quad (\text{bei kontinuierlicher Energieverteilung})$$

Die Magnetisierung M ergibt sich aus:

$$M = -\frac{1}{V} \cdot \frac{\partial F}{\partial H}$$

$$= \frac{N}{V} kT \cdot \frac{\partial}{\partial H} \ln \iint e^{-\frac{\mu H \cos \Theta}{kT}} \sin \Theta \cdot d\Theta \cdot d\varphi$$

$$= nkT \cdot \frac{2\pi \cdot \ln \int_{-1}^1 \frac{\mu \cos \Theta}{kT} \cdot e^{-\frac{\mu H \cos \Theta}{kT}} \cdot d \cos \Theta}{2\pi \cdot \int_{-1}^1 e^{-\frac{\mu H \cos \Theta}{kT}} \cdot d \cos \Theta}$$

$$= n\mu \cdot \frac{\int_{-1}^1 \cos \Theta \cdot e^{-\frac{\mu H \cos \Theta}{kT}} \cdot d \cos \Theta}{\int_{-1}^1 e^{-\frac{\mu H \cos \Theta}{kT}} \cdot d \cos \Theta}$$

Dieser Quotient entspricht aber gerade dem Mittelwert des $\cos \Theta$, der sich ausdrücken lässt durch die Langevin-Funktion $L(\alpha)$; denn es gilt:

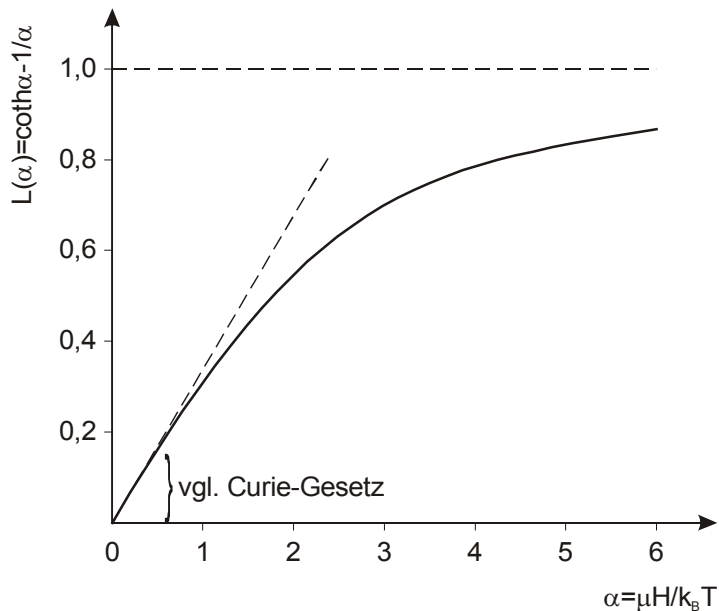
$$\begin{aligned} \langle \cos \Theta \rangle &= \bar{x} = \frac{\int_{-1}^1 x \cdot e^{\alpha x} dx}{\int_{-1}^1 e^{\alpha x} dx} = \frac{d}{d\alpha} \cdot \ln \int_{-1}^1 e^{\alpha x} dx = \frac{d}{d\alpha} \cdot \ln \left[\frac{e^{\alpha x}}{\alpha} \right]_{-1}^1 \\ &= \frac{d}{d\alpha} \cdot [\ln(e^{\alpha} - e^{-\alpha}) - \ln(\alpha)] = \frac{e^{\alpha} + e^{-\alpha}}{e^{\alpha} - e^{-\alpha}} - \frac{1}{\alpha} \\ &= \coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha} = L(\alpha) \end{aligned}$$

mit $\alpha = \frac{\mu H}{kT}$;

Somit ergibt sich also für die Magnetisierung M :

$$M = n \cdot \mu \cdot L\left(\frac{\mu \cdot H}{kT}\right)$$

Da der mittlere Kosinus nie größer als 1 werden kann, ergibt sich für die Magnetisierung M ein Sättigungswert bei $n\mu$. Dieser tritt ein, wenn sich alle Elementarmagnete nach dem äußeren Magnetfeld ausgerichtet haben.



Die Langevin-Funktion

Beispiel: Magnetisches Moment von Alaunen

Bei Alaunen ist der Paramagnetismus an die Elektronen mindestens einer der Ionen, aus denen die Verbindung besteht, gebunden. Nur die paramagnetischen Ionen reagieren (näherungsweise) auf ein magnetisches Feld, sie beeinflussen aber den Rest des Kristalls und können daher nicht getrennt betrachtet werden.

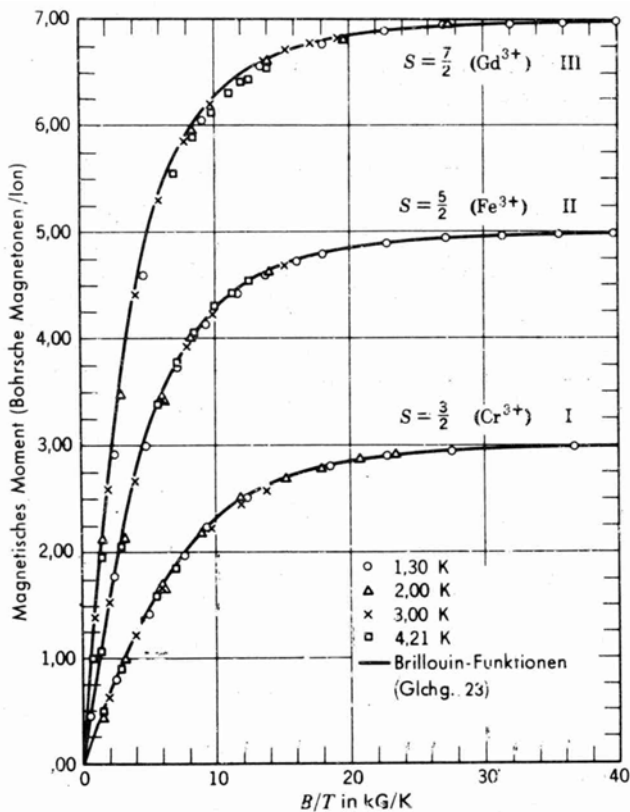
Für das magnetische Moment μ gilt:

$$\mu = g \cdot \mu_B \cdot J \quad \text{mit } J = L + S$$

Hierbei ist J der Betrag des Gesamtdrehimpulses, der sich aus den Bahndrehimpulsen L und den Spindrehimpulsen S zusammensetzt. Für Alaune gilt: $L=0$. g ist der Landé-Faktor und beträgt bei Alaunen 2. Daraus folgt:

$$\mu = 2 \cdot \mu_B \cdot S$$

$$\Rightarrow \frac{M(T)}{n \cdot \mu_B} = 2 \cdot S \cdot L\left(\frac{\mu H}{kT}\right)$$



Abhängigkeit des magnetischen Moments von B/T für kugelförmige Proben aus (I) Kalium-Chrom-Alaun, (II) Eisen-III-Alaun und (III) Gadolinium-Sulfat-Oktahydrat. Bei 1,3 K und etwa 50 000 Gauß wird eine 99,3%ige magnetische Sättigung erreicht. [Nach W. E. Henry, Phys. Rev. 88, 559 (1952).]

Curie-Gesetz: Für kleine α oder für $\mu H \ll k_B T$ kann die Langevin-Funktion linear angenähert werden:

$$L(\alpha) = \coth \alpha - \frac{1}{\alpha} = \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{\alpha}{3} - \frac{\alpha^3}{45} + \dots \right) \dots - \frac{1}{\alpha}$$

$$\Rightarrow L(\alpha) = \frac{\alpha}{3}$$

Daraus folgt für die Magnetisierung:

$$M(T) = n \cdot \mu \cdot \frac{1}{3} \frac{\mu H}{k_B T} = \frac{n \mu^2}{3 k_B T} H = \chi(T) \cdot H$$

Die Magnetisierung des Paramagneten ist also annähernd proportional zum anliegenden Magnetfeld. Für die Suszeptibilität folgt:

$$\underline{\underline{\chi(T) = \frac{n \mu^2}{3 k_B T} = \frac{C}{T}}} \quad \text{Curie-Gesetz der Suszeptibilität}$$

Die Suszeptibilität ist also nur von der reziproken Temperatur abhängig. Die Curiekonstante C ist eine materialabhängige Konstante.

7.3 Ferromagnetismus

Bei einem Ferromagneten stellt sich ein magnetisches Moment auch ohne äußerem Feld ein. Es gibt eine Wechselwirkung zwischen den einzelnen Dipolen, so daß sich diese alle in eine Richtung einstellen. Dieser Wechselwirkung steht die Wärmebewegung entgegen. Bei höheren Temperaturen geht die ordnende Tendenz im Ferromagneten verloren. Oberhalb einer gewissen Temperatur T_C (Curietemperatur) wird die Wärmebewegung stärker als die Ausrichtung der Dipole, der Magnet geht dann in den paramagnetischen Zustand über.

Bei der Berechnung der Magnetisierung eines Ferromagneten muß man also neben dem äußeren Feld H das innere Feld

$$H_i = \lambda M$$

berücksichtigen. λ ist dabei eine von der Temperatur unabhängige Konstante.

Daraus ergibt sich für die Magnetisierung M:

$$M = n \cdot \mu \cdot L\left(\frac{\mu}{kT}(H + H_i)\right)$$

$$= n \cdot \mu \cdot L\left(\frac{\mu}{kT}(H + \lambda M)\right) = n \cdot \mu \cdot L(\alpha + \beta)$$

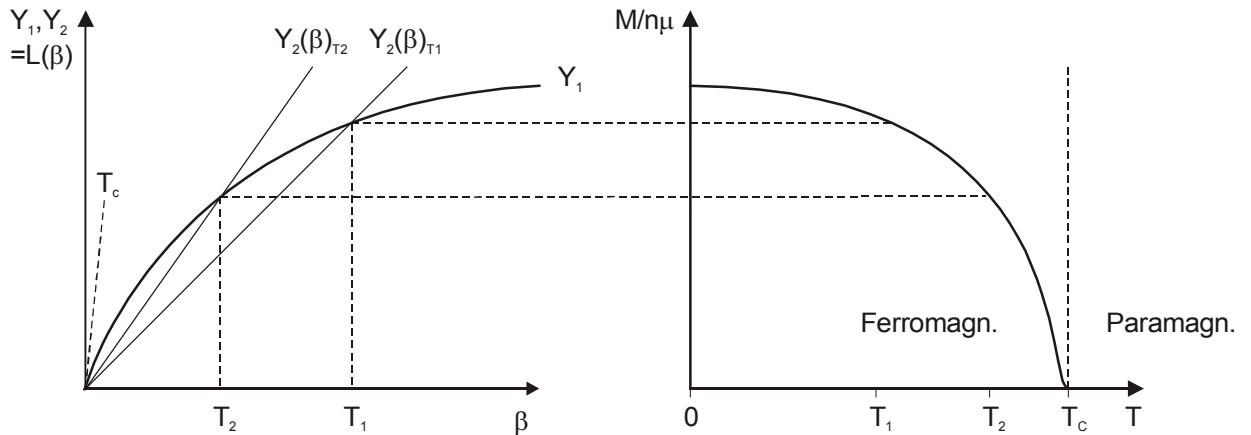
Dies ist der sogenannte Mean-Field Ansatz. Um nun die Magnetisierung M zu berechnen, wollen wir den Ferromagneten zunächst ohne äußeres Feld ($H=0$ bzw. $\alpha=0$) betrachten:

$$\frac{M}{n \cdot \mu} = L\left(\frac{\mu \lambda M}{kT}\right) = L(\beta)$$

$$\frac{kT}{n\mu^2\lambda} \cdot \frac{\mu\lambda M}{kT} = L\left(\frac{\mu\lambda M}{kT}\right)$$

$$Y_2(\beta) = \frac{kT}{n\mu^2\lambda} \cdot \beta = L(\beta) = Y_1(\beta)$$

Man hat also zwei implizite Gleichungen, Y_1 und Y_2 , deren Schnittpunkte die Lösung angeben. Löst man diese Gleichung graphisch, so erhält man:



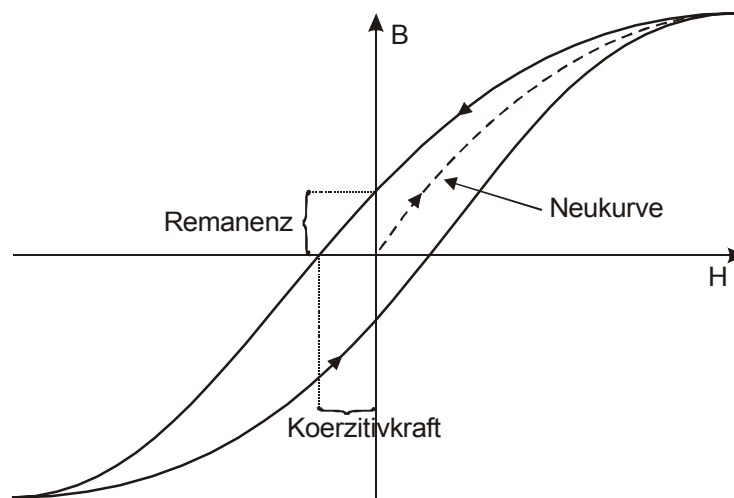
$M = -\frac{\partial F}{\partial H}$ ist die 1. Ableitung von F.

$M(T)$ geht für $T \rightarrow T_C$ stetig gegen Null und bleibt Null in der paramagnetischen Phase. Erst die zweite Ableitung von F ist unstetig, daher ist der Übergang Ferro- Paramagnetismus ein Übergang 2. Ordnung.

Legt man nun ein äußeres Magnetfeld an, so wird die Langevin-Funktion zu

$$L(\alpha + \beta) \Rightarrow L\left(\beta + \frac{\mu H}{kT}\right)$$

Ist das innere Feld Null und wird dann ein äußeres Feld angelegt, so erhält man die Neukurve. Wird dann das äußere Feld wieder verringert, so bleibt aufgrund der ferromagnetischen Eigenschaften das Material magnetisiert (Remanenz). Um diese Magnetisierung aufzuheben ist ein Gegenfeld nötig (Koerzitivkraft). Daraus ergibt sich schließlich die Hysteresekurve.



Hysteresekurve des Ferromagnetismus

8. Berechnung der freien Enthalpie des Festkörpers

Modell der regulären Lösung (Bragg-Williams)

Für heterogene Systeme ist die freie Enthalpie von der Temperatur T , Druck p und vom Verhältnis x beider Komponenten abhängig:

$$G = G(T, p, x) \quad \text{mit } x = \frac{N_B}{N_A + N_B} \quad (\text{Anteil einer Komponente, z.B. B})$$

$$G = H - T \cdot S$$

8.1 Freie Enthalpie binärer Mischungen

Es gilt:

$$\begin{aligned} G(T, p, X) &= H(T, p, X) - T \cdot S(T, p, X) \\ &= G(T, p, 0) + \underbrace{\Delta H_{T,p}(x)}_{\text{Mischenthalpie}} - \underbrace{T \cdot \Delta S(x)}_{\text{Mischentropie}} \end{aligned}$$

1. Mischentropie

Die Entropie eines binären Systems (z.B. die Mischung aus A und B) beträgt

$$S = (1-x) \cdot S_A + x \cdot S_B + \Delta S(x)$$

Sie enthält den Anteil der Entropien für die beiden Komponenten und außerdem einen Anteil ΔS , der in den Entropien der einzelnen Komponenten nicht enthalten ist. Die Mischentropie entsteht, wenn Atome der verschiedenen Komponenten ihre Positionen vertauschen und so neue Zustände entstehen. Die Zahl der Möglichkeiten, N_A Atome der Sorte A und N_B Atome der Sorte B auf $N=(N_A+N_B)$ Plätze zu verteilen, ergibt sich aus der Kombinatorik:

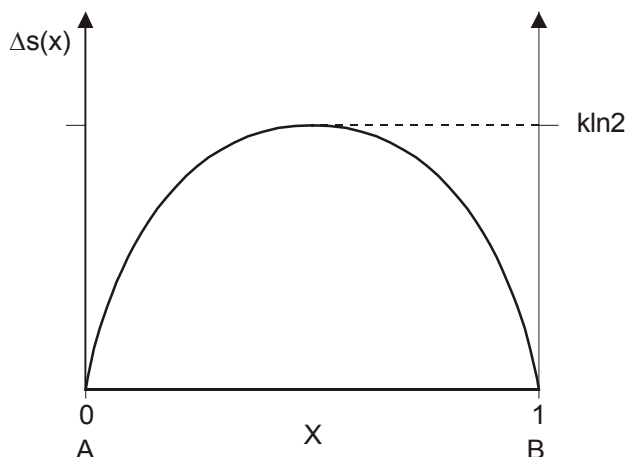
$$W(N_A, N_B) = \frac{1}{2^N} \cdot \frac{N!}{N_A! N_B!}$$

Unter Zuhilfenahme der Stirlingschen Formel für große N ;

$$\ln N! = N \ln N - N$$

folgt für die Mischentropie:

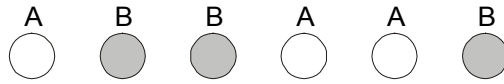
$$\begin{aligned} \Delta S(x) &= k \cdot \ln W(N_A, N_B) \\ &= k [\ln N! - \ln 2^N - \ln N_A! - \ln N_B!] \\ &= -Nk [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] = N \cdot \Delta s(x) \end{aligned}$$



Bei einem Mischungsverhältnis von 0 bzw. 1 ist die Steigung unendlich, d.h. von der freien Energie her ist es sehr schwierig, absolut reine Materialien zu bekommen.

2. Mischenthalpie:

Ein Festkörper mit den Komponenten A und B sei wie folgt aufgebaut:



Für die Gesamtbindungsenthalpie H ergibt sich:

$$H = (N_A w_A \cdot h_{AA} + N_A w_B \cdot h_{AB} + N_B w_A \cdot h_{BA} + N_B w_B \cdot h_{BB})$$

w_A : Wahrscheinlichkeit, daß Atom A der Nachbar ist, $w_A = \frac{N_A}{N} = 1 - x$

w_B : Wahrscheinlichkeit, daß Atom B der Nachbar ist, $w_B = \frac{N_B}{N} = x$

Wenn h_{AB} und h_{BA} gleich sind, folgt:

$$H = N \left[\frac{N_A}{N} w_A h_{AA} + \left(\frac{N_A}{N} w_B + \frac{N_B}{N} w_A \right) h_{AB} + \frac{N_B}{N} w_B h_{BB} \right]$$

$$\Rightarrow H = N \left[(1-x)^2 \cdot h_{AA} + 2x \cdot (1-x) \cdot h_{AB} + x^2 \cdot h_{BB} \right]$$

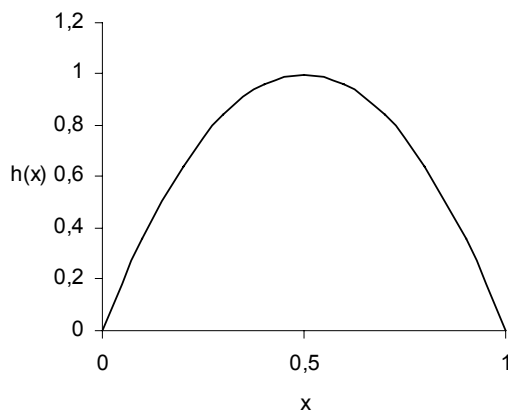
$$\Rightarrow h = \frac{H}{N} = h_{AA} \cdot (1-x) - x \cdot (1-x) \cdot (h_{AA} + h_{BB} - h_{AB} - h_{BA}) + x \cdot h_{BB}$$

$$\Rightarrow h = h_{AA} + (h_{BB} - h_{AA}) \cdot x + \underbrace{(h_{AB} + h_{BA} - h_{AA} - h_{BB})}_{\varepsilon} \cdot x \cdot (1-x)$$

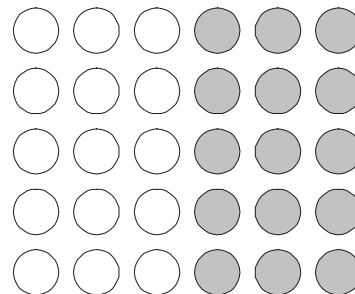
Die Energie ε gibt an, um wieviel die Bindungsenergie zwischen ungleichen Nachbarn höher liegt als zwischen gleichen. Dabei bedeutet ein negatives ε , daß die Bindung ungleicher Nachbarn höher ist (Überstruktur bzw. Antiferromagnetismus), ein positives ε bedeutet, daß die Bindung gleicher Nachbarn bevorzugt wird (Ausscheidung oder Ferromagnetismus). Zu beachten ist, daß die Enthalpien in der Physik stets negativ sind.

$$h(x) = h_{AA} + (h_{BB} - h_{AA})x + \varepsilon \cdot x(1-x)$$

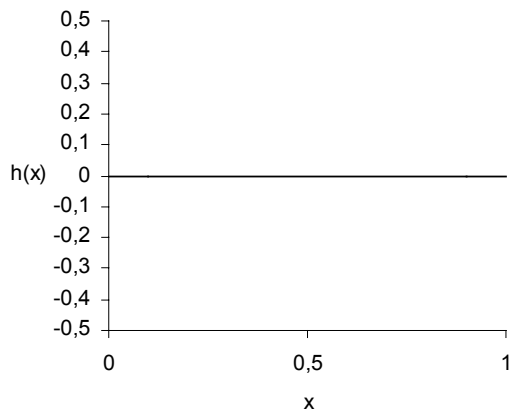
$\varepsilon > 0$:



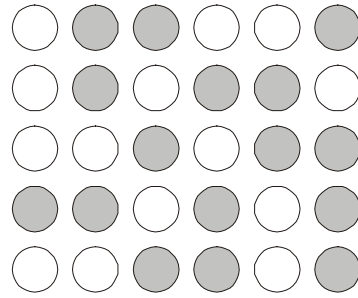
Segregation (z.B. AuPt)



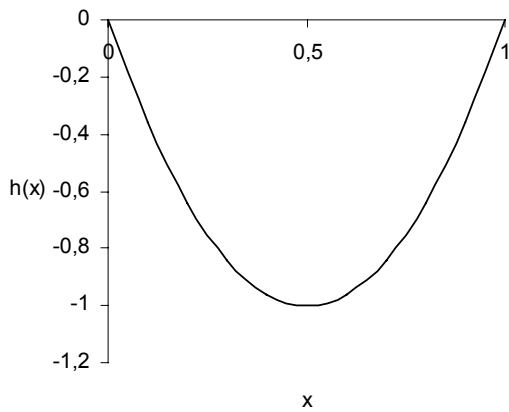
$\epsilon=0$:



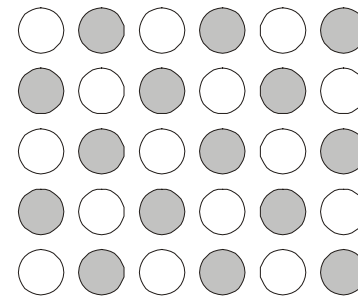
Integration (z.B. CuNi)



$\epsilon < 0$:



Partnerschaft (z.B. NaCl)



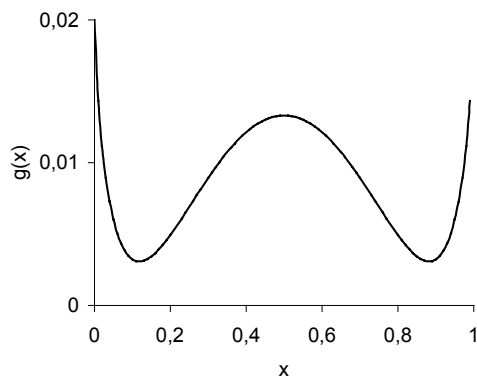
Die freie Enthalpie setzt sich aus den Anteilen der Mischenthalpie und der Mischentropie zusammen:

$$g = h - T \cdot S$$

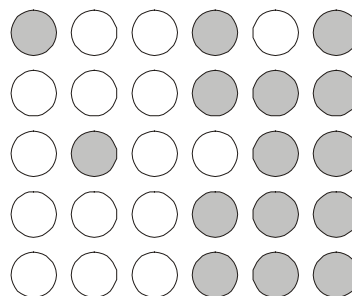
$$g(x) = h_{AA} + (h_{BB} - h_{AA})x + \epsilon \cdot x(1-x) + kT[x \ln x + (1-x)\ln(1-x)]$$

Die freie Energie wird im folgenden für die verschiedenen ϵ dargestellt. Aufgrund $T > 0$ kommt es zu vereinzelt Störungen im Kristallgitter.

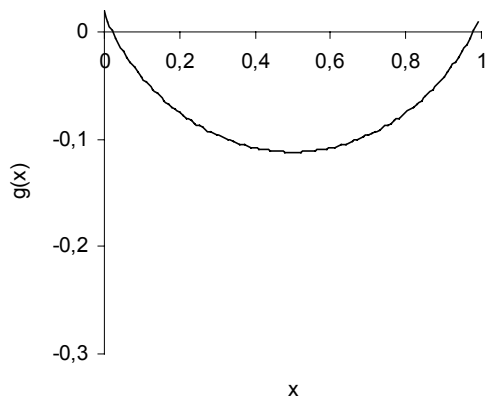
$\epsilon > 0$ ($T > 0$):



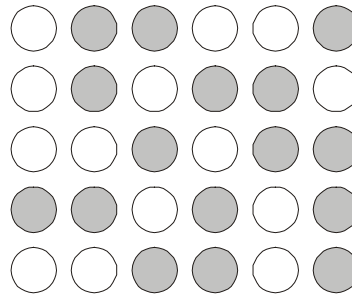
leicht gestörte Segregation



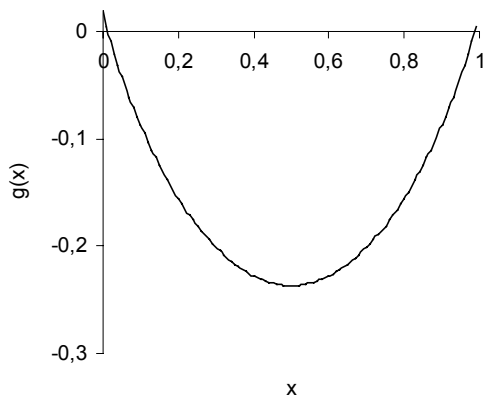
$\varepsilon=0$ ($T>0$):



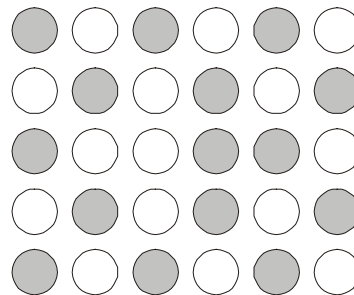
Integration



$\varepsilon<0$ ($T>0$):



leicht gestörte Partnerschaft



8.2 Phasendiagramme der heterogenen Materie

Gibbsches Phasengesetz

Sei P : Zahl der Phasen
 K : Zahl der Komponenten
 F : Zahl der frei wählbaren Variablen (Freiheitsgrade)

Dann gilt das Gibbsche Phasengesetz

$$\underline{P + F = K + 2}$$

1. Eine Phase in heterogener Materie

Nach dem Gibb'schen Phasengesetz gilt in homogenen, binären Systemen:

$$F = K - P + 2 = 3$$

Man hat also 3 Freiheitsgrade: den Druck p , die Temperatur T und den Anteil x der Komponente B.

In der Praxis hält man eine Variable konstant (meist $p = p_0$), damit man nur mit 2 Variablen rechnen muß (T, x). Natürlich gilt auch hier:

$$g(x) = h_{AA} + (h_{BB} - h_{AA})x + \varepsilon \cdot x(1-x) + kT[x \ln x + (1-x)\ln(1-x)]$$

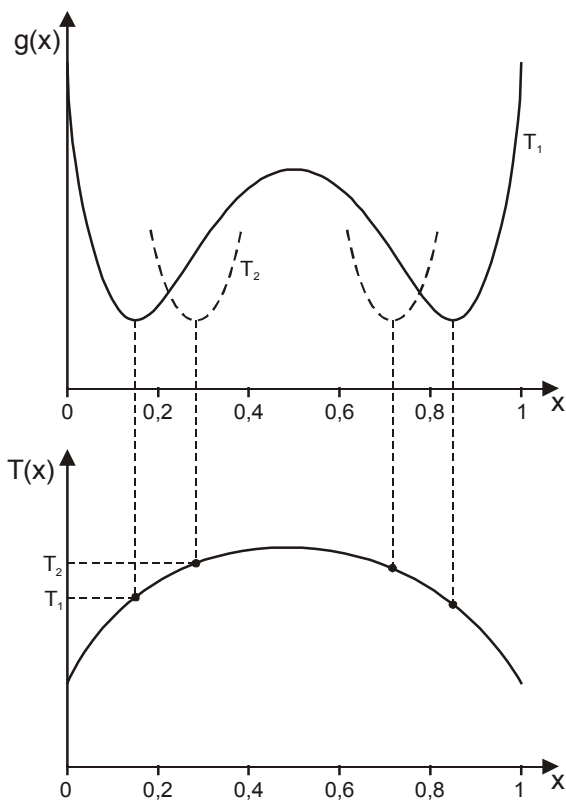
Die Bedingung für das Einnehmen einer bestimmten Phase ist ein Minimum für G, d.h. die 1. Ableitung von g(X) muß gleich Null sein. Daraus folgt:

$$0 = \frac{\partial g}{\partial x} = \varepsilon(1-2x) + kT[\ln x - \ln(1-x)]$$

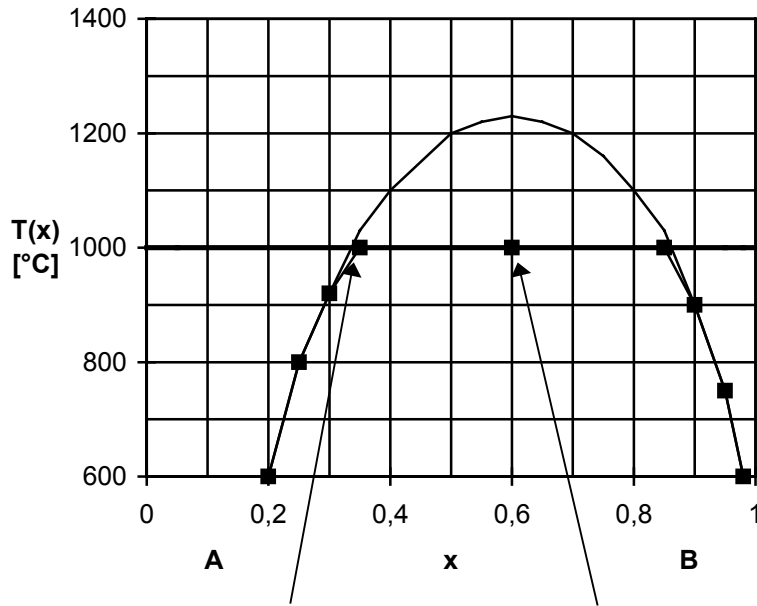
nach T(x) aufgelöst ergibt sich:

$$T(x) = -\frac{\varepsilon(1-2x)}{k[\ln x - \ln(1-x)]} \geq 0$$

Diese Formel gilt nur für $\varepsilon > 0$, da die Temperatur nur positive Werte annehmen kann. Aufgetragen in einem Diagramm erhält man folgende Kurve, an der man ablesen kann, welche Temperatur mindestens nötig ist, um ein ideales Gemisch zu erhalten. Dabei verschiebt sich die Lage der Minima im Graphen der freien Enthalpie mit der Änderung der Temperatur: Aus diesen läßt sich das Phasendiagramm konstruieren:



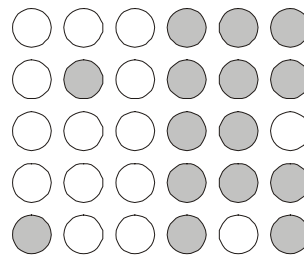
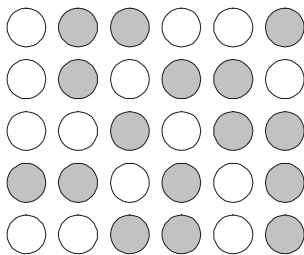
Beispiel: Gold-Platin-Gemisch



①



②



Au-Pt Legierung: Phasendiagramm $T(x)$ einer Gold-Platin bei $T_0 = 1000^\circ\text{C}$ als Funktion des Platiningehaltes x .

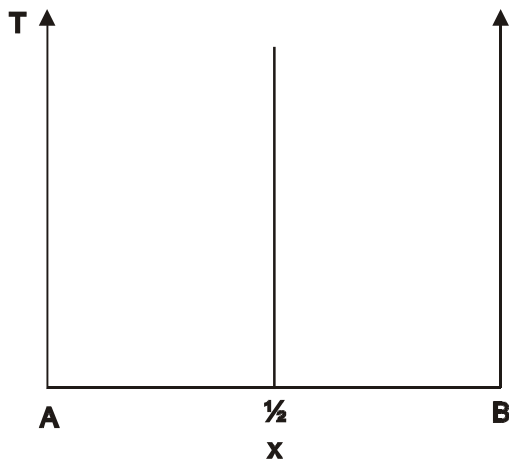
- ① Entlang der Kurve $T(x)$ ist die Legierung ideal gemischt, die Oberfläche (links) ist hell und weitgehend homogen.
- ② Unterhalb der Kurve zerfällt die Legierung in eine helle gold- und eine dunkle platinreiche Phase. Die Oberfläche ist inhomogen (rechts).

Für $\epsilon < 0$ (Ordnung), also wenn die Bindung zwischen ungleichen Nachbarn höher ist, liefert die Formel

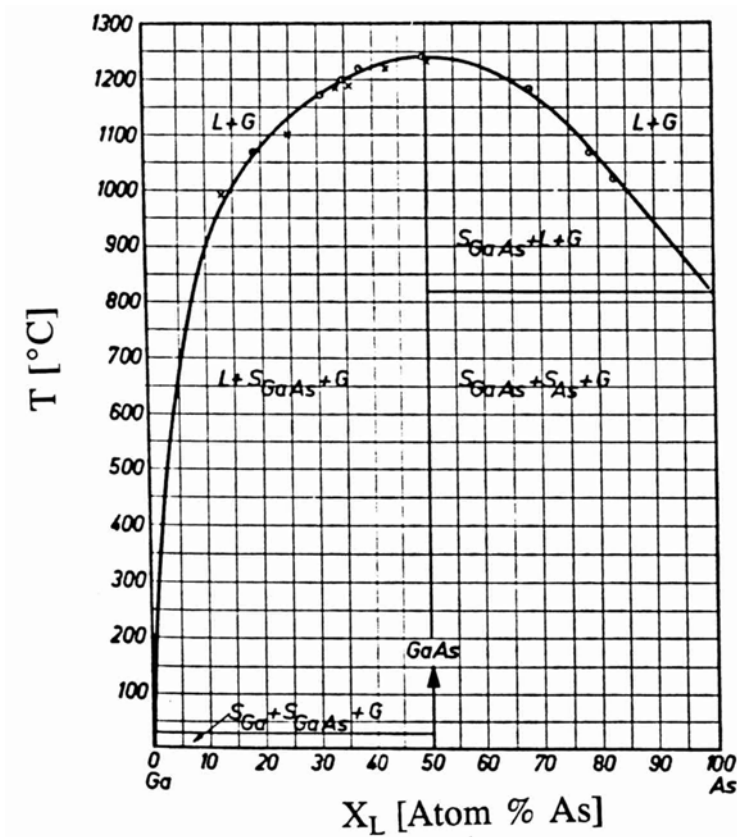
$$\frac{\partial g}{\partial x} = \epsilon(1 - 2x) + kT[\ln x - \ln(1 - x)] = 0$$

zwei Lösungen:

- a) $T < 0$, offensichtlich keine Lösung, da $T < 0$ nicht existiert
- b) $x = \frac{1}{2}$ für alle T



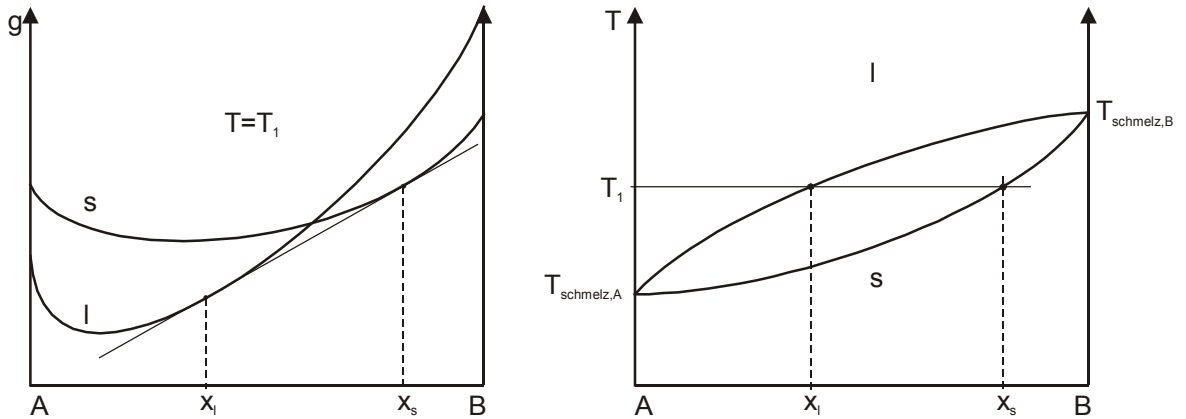
Beispiel: Zustandsdiagramm von Galliumarsenid



2. Zwei Phasen in heterogener Materie

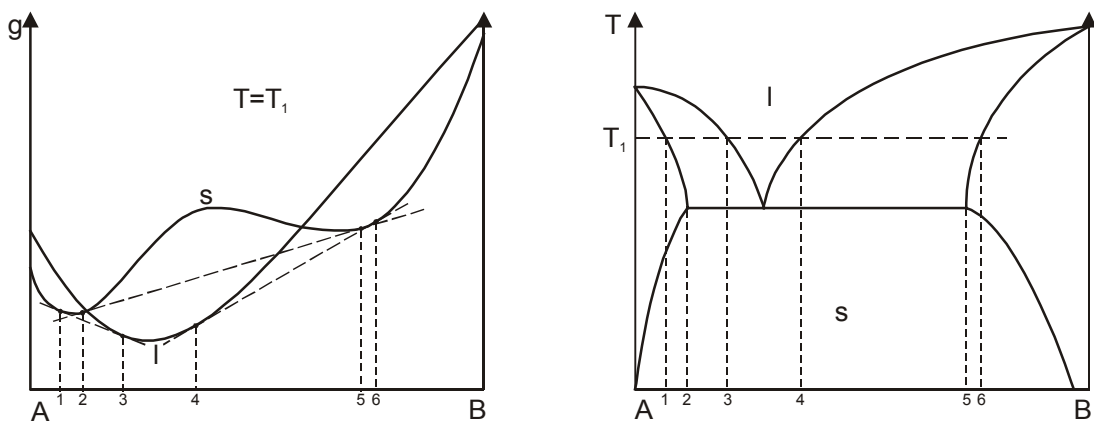
Für $P=2$, $K=2$ gibt es nach Gibbs 2 Freiheitsgrade, z.B. x und p .
 Hält man nun p konstant ($p=p_0$), so lässt sich aus den freien Enthalpien $g(x)$ der einzelnen Phasen das Phasendiagramm konstruieren.

a) liquidus und solidus: $\varepsilon=0$



Im ersten Diagramm sind die freien Enthalpien der festen (solidus) und der flüssigen (liquidus) Phase einer bestimmten Temperatur aufgetragen. Diese schneiden sich bei einer bestimmten Zusammensetzung x . Nun wird eine gemeinsame Tangente angelegt, die den Weg der minimalen freien Enthalpie beschreibt. Somit lassen sich drei Bereiche definieren: $x < x_1$, $x_1 < x < x_s$ und $x > x_s$. Im ersten Bereich $x < x_1$ ist das System eine homogene Flüssigkeit, im dritten Bereich $x > x_s$ ein homogener Festkörper. Im mittleren Bereich besteht das System aus einem Zweiphasengemisch. Das Phasendiagramm wird aus den jeweiligen Kurven der freien Enthalpien für die verschiedenen Temperaturen konstruiert.

b) liquidus: $\varepsilon=0$, solidus: $\varepsilon>0$



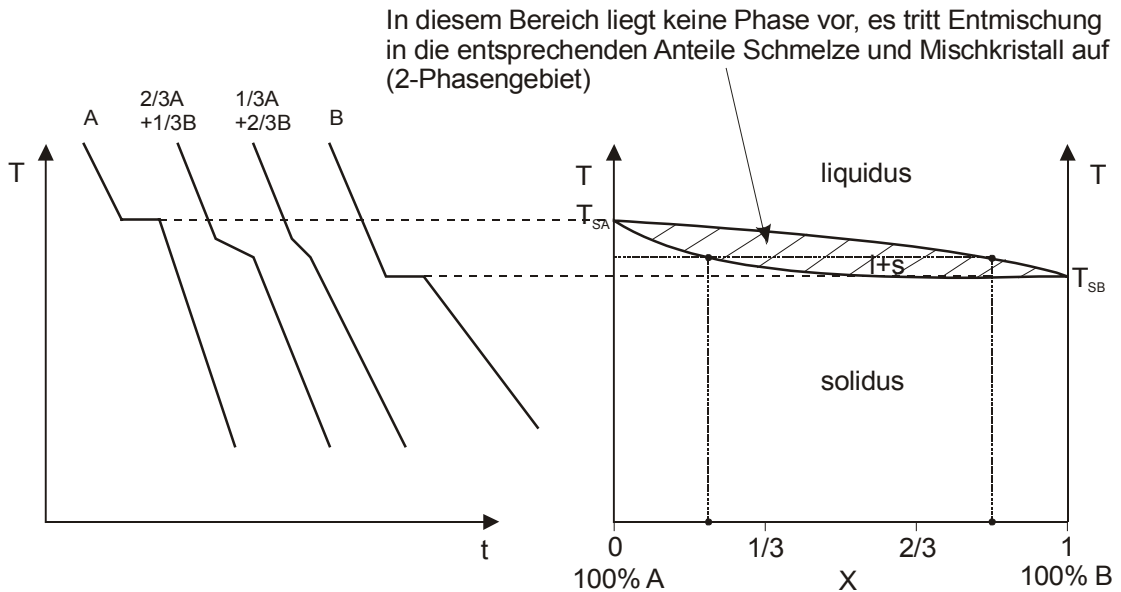
Hierbei lassen sich mehrere Tangenten anlegen, da die Solidus-Kurve aufgrund $\varepsilon>0$ zwei Tiefpunkte hat. Daraus lässt sich wiederum das Phasendiagramm konstruieren. Dabei geben die Tangenten zwischen Solidus und Liquidus-Kurve (1,3 und 4,6) die beiden Mischbereiche an, die Tangente an den Tiefpunkten der Solidus-Kurve (2,5) den Bereich der festen Phase.

8.3 Experimentelle Bestimmung der Phasendiagramme $T(x)$

Wird nun ein binäres System mit Komponenten A und B betrachtet, so lassen sich experimentell folgende Möglichkeiten der Mischbarkeit unterscheiden:

- A und B flüssig und fest mischbar (ideal)
- A und B flüssig und fest nicht mischbar
- A und B flüssig mischbar, fest nicht mischbar
- A und B flüssig mischbar, fest beschränkt mischbar

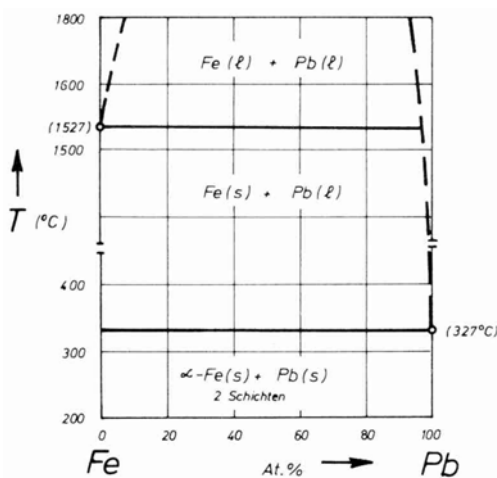
a. Flüssig und fest ideal mischbar



Abkühlungskurven und Zustandsdiagramm

Beim Erstarren der Schmelze bleibt der Lösungszustand voll erhalten und es bilden sich Mischkristalle. Im 2-Phasengebiet tritt Entmischung auf, wobei sich die Konzentration der jeweiligen Komponenten in der Schmelze und im Mischkristall ändert. Ein Beispiel sind Legierungen auf Nickel-Kupfer-Basis (z.B. Konstantan).

b. Flüssig und fest nicht mischbar

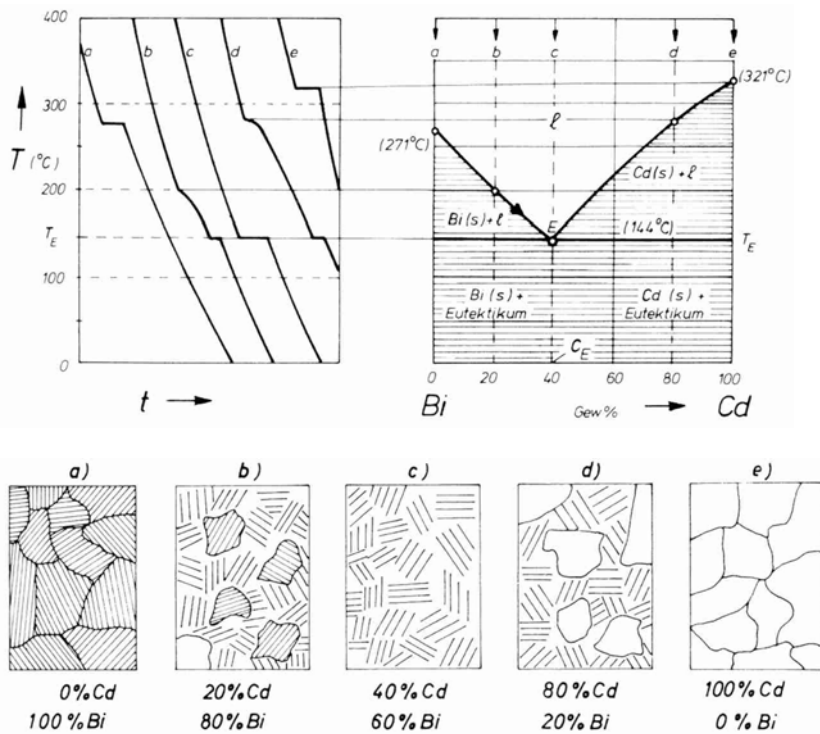


Hierbei sind die Komponenten erst im Gaszustand mischbar (z.B. Eisen-Blei). An der gestrichelten Linie kann man allerdings erkennen, daß für sehr hohe Konzentrationen von Fe bzw. Pb eine Mischung möglich ist, wenn die entsprechende Komponente in der flüssigen Phase vorliegt.

Eine Verbindung derartiger Materialien kann aber z.B. durch Verpressen von Pulvern und anschließendes Sintern erzeugt werden.

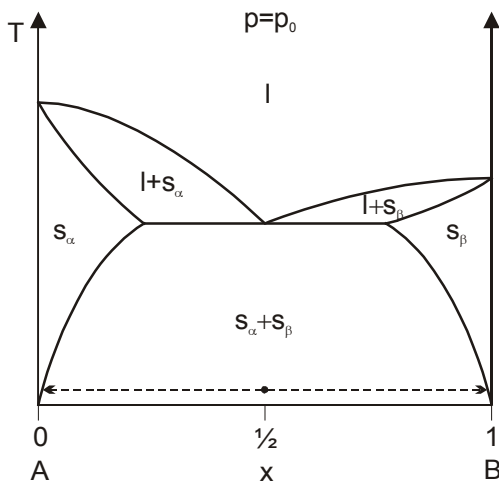
c. Flüssig mischbar und fest nicht mischbar

Das folgende Bild stellt die Abkühlungskurven und das Zustandsdiagramm für das System Wismut-Cadmium dar. Darunter ist schematisch das Legierungsgefüge für die unterschiedlichen Konzentrationen abgebildet.



Betrachtet man die Abkühlung einer Legierung mit 20% Cd (Kurve b), so trifft man bei 200°C auf die Liquiduslinie. Ab hier kristallisieren sich reine Wismutkristalle, weshalb in der Restschmelze der Cd-Gehalt ansteigt. Man läuft also die Liquiduslinie in Pfeilrichtung entlang bis zum eutektischen Punkt E , an welchem die eutektisch zusammengesetzte Restschmelze als Ganzes erstarrt. Das entstandene Gefüge (Bild b) besteht also aus reinen Wismutkristallen, die von einem Eutektikum umhüllt sind, welches seinerseits aus einem fein verteiltem Gemenge von Bi- und Cd-Kristallen in einem Mischungsverhältnis von 40% Cd und 60% Bi besteht.

d. Flüssig mischbar und fest beschränkt mischbar



Dieses Phasendiagramm ist im wesentlichen mit dem obigen identisch. Bei diesen Mischungen werden aber bei geringen Zusätzen der anderen Komponente noch Mischkristalle gebildet, bei größeren Zusätzen findet Entmischung statt und es entsteht ein heterogenes Phasengemisch mit Eutektikum.