

**Seminar zur Theorie der Teilchen und
Felder**
**Thermodynamische Betrachtung von
Phasenübergängen**

Philipp Maichrowitz

6. Dezember 2009

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| 1 Einleitung | 3 |
| 2 Phasenübergänge bei gasförmigen Systemen | 4 |
| 2.1 Was bezeichnet man als Phasenübergang? | 4 |
| 2.2 Ehrenfestklassifikation von Phasenübergängen | 4 |
| 2.2.1 Einkomponentiges System | 4 |
| 2.2.2 Die Ehrenfestklassifikation | 5 |
| 2.3 Geometrische Betrachtung von Phasenübergängen | 6 |
| 2.3.1 Mathematische Grundlagen | 7 |
| 2.3.2 Physikalische Grundlagen | 7 |
| 2.3.3 Qualitativer Verlauf der freien Energie und freien Enthalpie | 8 |
| 2.3.4 Skizze des Verlaufs der freien Energie und der freien Enthalpie ohne Phasenübergang (Konstruktionsverfahren) | 10 |
| 2.3.5 Skizze des Verlaufs der freien Energie und der freien Enthalpie bei einem Phasenübergang 1. Ordnung | 11 |
| 3 Magnetische Systeme | 13 |
| Literaturverzeichnis | 15 |

1 Einleitung

Diese Arbeit stellt einen Einstieg in die theoretische Behandlung von Phasenübergängen dar. Die Betrachtung erfolgt aus Sicht der phänomenologischen Thermodynamik. Zunächst werden gasförmige Systeme betrachtet. Im Mittelpunkt steht die Ehrenfestklassifikation, wonach Phasenübergangspunkte in der freien Enthalpie ausgezeichnet sind. Sie wird an Hand der Betrachtung eines einkomponentigen Systems motiviert. Danach werden geometrische Aussagen über die freie Enthalpie G und freie Energie F hergeleitet, mit deren Hilfe es möglich ist den Verlauf derselben bei einem Phasenübergang zu skizzieren. Am Schluss wird noch kurz auf Phasenübergänge von magnetischen Systemen eingegangen.

2 Phasenübergänge bei gasförmigen Systemen

In diesem Kapitel werden N-Teilchen-Systeme betrachtet, die lediglich Volumenarbeit leisten. Für magnetische Systeme lassen sich analoge Aussagen machen. Diese werden im darauf folgenden Kapitel kurz behandelt.

2.1 Was bezeichnet man als Phasenübergang?

Die möglichen, unterschiedlichen Zustandsformen eines makroskopischen Systems werden als **Phasen** bezeichnet. Man beobachtet, dass sie durch Änderung der Zustandsvariablen ineinander überführt werden können. Dieser Vorgang wird als **Phasenübergang** bezeichnet.

2.2 Ehrenfestklassifikation von Phasenübergängen

2.2.1 Einkomponentiges System

Man betrachte N Teilchen gleicher Sorte in einem abgeschlossenen Gefäß, welches sich in einem Wärmebad befindet. Außerdem soll der Druck p von Außen vorgegeben werden. Man nehme an, dass sich das N-Teilchen-System in zwei Subsysteme, d.h. zwei Phasen, unterteilen lässt. Jedes Teilchen kann dann eine der beiden Phasen zugeordnet werden. Im Folgenden werden die beiden unterschiedlichen Phasen mit α und β bezeichnet.

Gesucht ist eine thermodynamische Größe, die Auskunft darüber gibt, wie viele Teilchen sich in der α -, bzw. β -Phase befinden.

Dazu betrachte man die freie Enthalpie G , wobei p, T und N , wie oben beschrieben, von Außen vorgegeben sind. Die freie Gesamtenthalpie ist extensiv und setzt sich deshalb aus den freien Enthalpien der Subsysteme zusammen:

$$G = G_\alpha + G_\beta \quad (2.1)$$

Mit der Gibbs-Duhem-Relation ($G(p, T, N) = N \cdot \mu(p, T)$) und der Randbedingung $N = N_\alpha + N_\beta$ folgt:

$$G = N \cdot \mu_\beta + N_\alpha \cdot (\mu_\alpha - \mu_\beta) \quad (2.2)$$

Die freie Gesamtenthalpie G wird unter den vorgegebenen Randbedingungen minimal. Man kann also die Teilchenzahl N_α im Gleichgewicht durch lösen des Extremwertproblems „ $G(N_\alpha)$ minimal“ erhalten. Da $G(N_\alpha)$ (s. (2.2)) eine Gerade beschreibt, wird das

Extremwertproblem entweder auf dem Rand gelöst, oder, falls $G = \text{const}$, überall. Welcher Fall vorliegt, hängt von der Steigung ($\mu_\alpha - \mu_\beta$) ab:

$\mu_\alpha < \mu_\beta$: Alle Teilchen befinden sich in der α -Phase. D.h. $N_\alpha = N$

$\mu_\alpha = \mu_\beta$: Es ist keine Teilchenzahl ausgezeichnet. D.h. $N_\alpha \in \{0, 1, \dots, N\}$

$\mu_\alpha > \mu_\beta$: Alle Teilchen befinden sich in der β -Phase. D.h. $N_\alpha = 0$

Ob sich das System bei gegebenem Druck p und Temperatur T in der α -, β - oder Koexistenzphase befindet, hängt also von den chemischen Potentialen $\mu_\alpha(p, T)$ und $\mu_\beta(p, T)$ ab. Prinzipiell kann man aus $\mu_\alpha(p, T) = \mu_\beta(p, T)$ eine Koexistenzlinie $p_k = p_k(T)$ erhalten, durch welche die pT -Ebene in Phasengebiete unterteilt wird.

Nun wird auf naive Weise das Verhalten der freien Enthalpie G des Gesamtsystems für einen Phasenübergang skizziert: Man nehme an, dass die chemischen Potentiale, der am Übergang beteiligten Phasen, bekannt und stetig sind. Der Phasenübergang soll hier bei konstantem Druck und Erhöhung der Temperatur vollzogen werden. In Abb. 2.1 sind beispielsweise die freien Enthalpien der einzelnen Phasen skizziert (farbig). Aus der obigen Betrachtung schließt man, dass man den Verlauf der Gesamtenthalpie erhält, indem man immer der tiefer liegenden Kurve folgt (schwarz gestrichelt). Für $T < T_0$ befinden sich alle Teilchen in der α -Phase. Für $T = T_0$ koexistieren beide Phasen. Erhöht man die Temperatur weiter, so befinden sich alle Teilchen in der β -Phase. Insbesondere sieht man, dass die Gesamtenthalpie am Übergangspunkt T_0 nicht differenzierbar ist. D.h. das $(\frac{\partial G}{\partial T})_p$ in T_0 unstetig ist. Diese Beobachtung motiviert die von Ehrenfest formulierte Klassifikation von Phasenübergängen, die im nächsten Abschnitt behandelt wird.

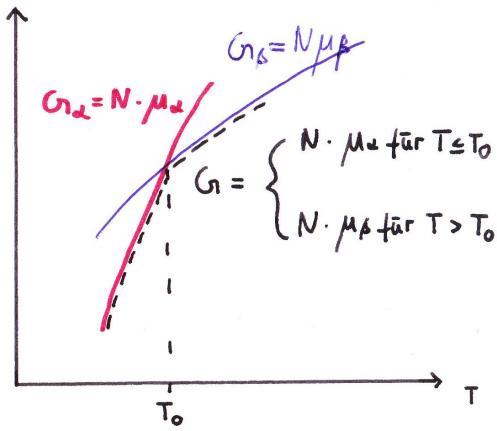


Abb. 2.1: Konstruktion der Gesamtenthalpiekurve für einen Phasenübergang bei gegebenen Enthalpiekurven der beiden am Übergang beteiligten Phasen α und β .

2.2.2 Die Ehrenfestklassifikation

Die erste Klassifikation von Phasenübergängen wurde von Ehrenfest um 1930 formuliert. Sie lautet:

Sei $n \geq 1$ und $0 \leq m \leq n - 1$. Sei dann $G(p, T)$ die freie Gesamtenthalpie des Systems, so sagt man: Es findet im Punkt (p_o, T_o) ein Phasenübergang n -ter Ordnung statt, falls gilt:

1. $(\frac{\partial^m G}{\partial T^m})_{p_o}(T_o)$ und $(\frac{\partial^m G}{\partial p^m})_{T_o}(p_o)$ stetig
2. $(\frac{\partial^n G}{\partial T^n})_{p_o}(T_o)$ und $(\frac{\partial^n G}{\partial p^n})_{T_o}(p_o)$ unstetig

Im Laufe dieses Jahrhunderts, im Zuge der Entwicklung der Quantenmechanik, wurde Kritik an dieser Klassifikation laut. Zum einen ist die Frage berechtigt, ob es überhaupt sinnvoll ist zwischen Phasenübergängen beliebig hoher Ordnung zu unterscheiden. Zum anderen wurden nahezu keine Systeme gefunden, bei denen sich ein Phasenübergang zweiter Ordnung im strengen Ehrenfestschen Sinn vollzieht. Statt Unstetigkeiten werden Singularitäten in der zweiten Ableitung beobachtet. Man unterscheidet heute größer zwischen kontinuierlichen und diskontinuierlichen Phasenübergängen. Als ***kontinuierlichen*** Phasenübergang bezeichnet man einen Phasenübergang, der nach Ehrenfest mit "Phasenübergang erster Ordnung" bezeichnet wird. Als ***diskontinuierlich*** bezeichnet man Phasenübergänge, die nach Ehrenfest eine Ordnung $n \geq 2$ haben, wobei neben Unstetigkeiten auch Singularitäten zugelassen werden (s. Abb. 2.2). Diskontinuierliche Phasenübergänge treten typischer Weise bei einer kritischen Temperatur T_c auf. Z.B. im Van der Waals-Modell oder beim Modell des Weißschen Ferromagneten. Ist $(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2})_{p_o}(T_o)$ diskontinuierlich, so auch C_V und κ_T (bei den Beweisen in Abschn. 2.3.3 wird dies ersichtlich).

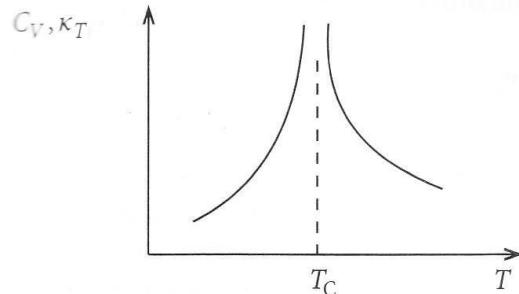


Abb. 2.2: Schematische Illustration eines Phasenübergangs zweiter Ordnung [Nol6]

2.3 Geometrische Betrachtung von Phasenübergängen

Nach den Überlegungen des letzten Kapitels sind Phasenübergänge am Verhalten der freien Enthalpie zu erkennen. Auf Grund des engen mathematischen Zusammenhangs der thermodynamischen Potentiale sind Phasenübergangspunkte natürlich auch in den anderen thermodynamischen Potentialen ausgezeichnet. Deswegen wird in diesem Abschnitt neben der freien Enthalpie G auch die freie Energie F betrachtet. Es wird in

Abschnitt 2.3.3 und 2.3.4 gezeigt, dass sich der qualitative Verlauf der freien Enthalpie und freien Energie leicht skizzieren lässt. Insbesondere wird ein Phasenübergang erster Ordnung skizziert.

2.3.1 Mathematische Grundlagen

Definition Konvexität

Sei $\lambda \in [0, 1]$, f eine Funktion (f auch unstetig) und seien x_1, x_2 beliebig. So gilt:

$$f(x) \text{ konvex} \Leftrightarrow f(x_2 + \lambda(x_1 - x_2)) \leq f(x_2) + \lambda(f(x_1) - f(x_2))$$

Anschaulich: Die Sehne, die zwei Punkte von f verbindet, liegt immer über oder auf dem Graphen (s. Abb. 2.3).

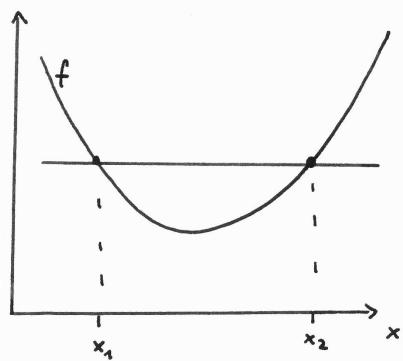


Abb. 2.3: Veranschaulichung einer konvexen Funktion

Satz zur Konvexität

Sei f zweimal diffb.. So gilt: $f(x)$ konvex $\Leftrightarrow \frac{d^2f}{dx^2} \geq 0$

Definition Konkavität

f konkav $\Leftrightarrow -f$ konvex

Satz zur Konkavität

Sei f zweimal diffb.. So gilt: $f(x)$ konkav $\Leftrightarrow \frac{d^2f}{dx^2} \leq 0$

2.3.2 Physikalische Grundlagen

Freie Energie

$$F = U - TS$$

Die natürlichen Variablen von F sind V und T

$$-S = (\frac{\partial F}{\partial T})_V; -p = (\frac{\partial F}{\partial V})_T$$

Freie Enthalpie

$$G = F + pV$$

Die natürlichen Variablen von G sind p und T

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

Responsefunktionen

Wärmekapazität: $C_x = (\frac{\partial Q}{\partial T})_x$ mit $x = V, T$

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

2.3.3 Qualitativer Verlauf der freien Energie und freien Enthalpie

Aus der statistischen Mechanik lässt sich folgern, dass $C_x, \kappa_T \geq 0$ gilt. Die strengen Beweise werden hier ausgelassen, doch lassen sich die Aussagen wie folgt motivieren:

1. $C_x < 0 \leftrightarrow (\frac{\partial Q}{\partial T})_x < 0 \rightarrow$ Wärmezufuhr führt zu Temperaturrückgang.
2. $\kappa_T < 0 \leftrightarrow (\frac{\partial V}{\partial p})_T > 0 \rightarrow$ Volumenvergrößerung führt zu Druckerhöhung

Aus $C_x, \kappa_T \geq 0$ lässt sich beweisen, dass G ist konkav in T und p und F ist konkav in T und konvex in V sind. Hier wird der Beweis für den Fall gezeigt, dass G und F zweimal diffb. sind:

G ist konkav in T

$$(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2})_p = -(\frac{\partial S}{\partial T})_p = -\frac{1}{T} \cdot (\frac{\partial Q}{\partial T})_p = -\frac{C_p}{T} \leq 0$$

Mit dem „Satz zur Konkavität“ folgt: G ist konkav in T.

Anm.: Im zweiten Umformungsschritt wurde der 2. Hauptsatz für reversible Prozesse ausgenutzt ($T \cdot \partial S = \partial Q$).

G ist konkav in V

$$(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2})_T = (\frac{\partial V}{\partial p})_T = -V \cdot \kappa_T \leq 0$$

Mit dem „Satz zur Konkavität“ folgt: G ist konkav in p.

F ist konkav in T

$$(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2})_V = -(\frac{\partial S}{\partial T})_V = -\frac{1}{T} \cdot (\frac{\partial Q}{\partial T})_V = -\frac{C_V}{T} \leq 0$$

Mit dem „Satz zur Konkavität“ folgt: F ist konkav in T.

Anm.: Im zweiten Umformungsschritt wurde der 2. Haupsatz für reversible Prozesse ausgenutzt ($T \cdot \partial S = \partial Q$).

F ist konvex in V

$$(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2})_T = -(\frac{\partial^2 p}{\partial^2 V})_T = \frac{1}{V \kappa_T} \geq 0$$

Mit dem „Satz zur Konvexität“ folgt: F ist konvex in V.

2.3.4 Skizze des Verlaufs der freien Energie und der freien Enthalpie ohne Phasenübergang (Konstruktionsverfahren)

In Abb. 2.4 ist der Verlauf der freien Enthalpie und freien Energie ohne Phasenübergang bei konstanter Temperatur skizziert. Wie man darauf kommt, wird im Folgenden erklärt.

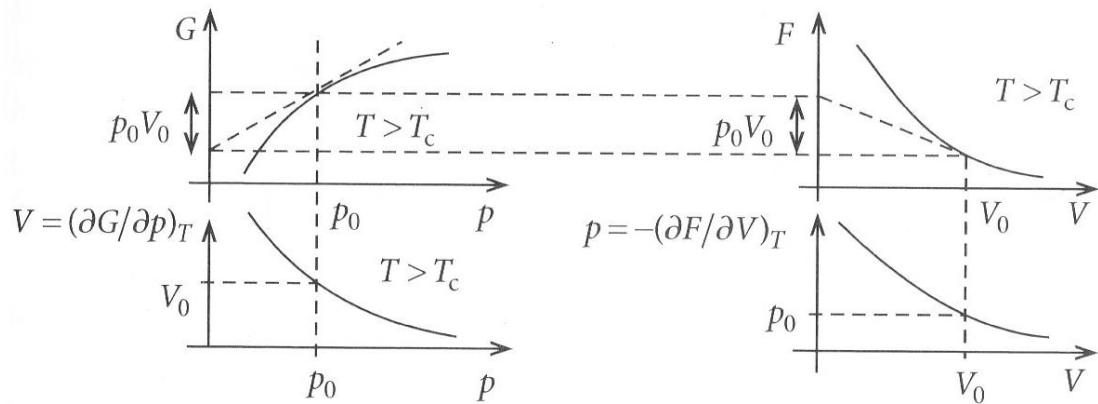


Abb. 2.4: Geometrische Konstruktion der freien Energie und ihrer Volumenableitung aus der freien Enthalpie und ihrer Druckableitung im Fall fehlender Phasenübergänge [Nol4]

Verlauf der freien Enthalpie G

Ohne Phasenübergang bedeutet, dass die freie Enthalpie stetig diffb. ist (s. Abschn. 2.2.2). Aus $V > 0$ folgt, dass G streng monoton steigend ist (da $V = (\frac{\partial G}{\partial p})_T$). Außerdem haben wir im letzten Abschnitt gezeigt, dass G konkav in V ist. Damit ist der Verlauf von G (oben links in Abb. 2.4) erklärt.

Konstruktion von F aus G

Es gilt: $F = G - pV$. Da die Tangente von G in V_0 die Steigung p_0 besitzt, hat der Schnittpunkt derselben mit der y-Achse den y-Wert $G(p_0) - p_0 V_0$, was $F(V_0)$ entspricht. So lässt sich F aus G konstruieren.

2.3.5 Skizze des Verlaufs der freien Energie und der freien Enthalpie bei einem Phasenübergang 1. Ordnung

In Abb. 2.5 ist der Verlauf der freien Enthalpie und der freien Energie für einen Phasenübergang 1. Ordnung bei konstanter Temperatur skizziert. Dieser ergibt sich aus unseren Überlegungen wie folgt:

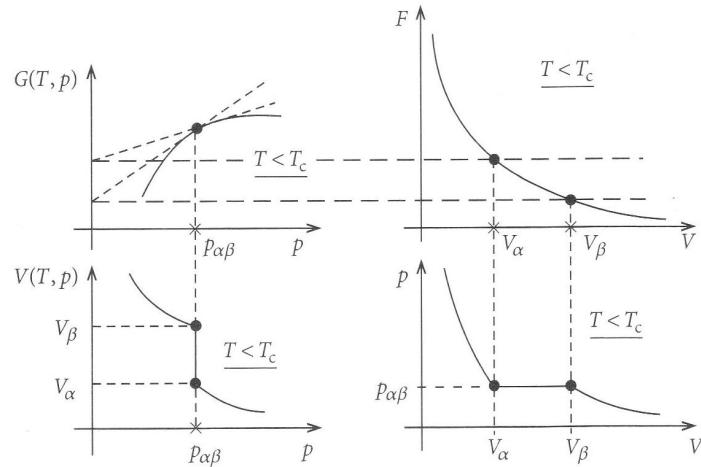


Abb. 2.5: Verlauf der freien Enthalpie und der freien Energie für einen Phasenübergang 1. Ordnung bei konstanter Temperatur [Nol4]

Verlauf der freien Enthalpie G und des Volumens V

Phasenübergang 1. Ordnung bedeutet, dass V im Phasenübergangspunkt einen endlichen Sprung macht. Dies bedeutet, dass die Links- und Rechtsseitige Ableitung von G im Phasenübergangspunkt nicht gleich sind. In der Skizze sind die rechts- und die linksseitige Tangente eingezeichnet. Außerdem steigt G monoton, da $V \geq 0$ gelten muss.

Verlauf der freien Energie F und des Drucks p

Die Konstruktion von F aus G geht genau wie im letzten Abschnitt. Allerdings ist die Steigung von G im Phasenübergangspunkt nicht eindeutig. $V(p_{\alpha\beta}) = [V_\alpha, V_\beta]$. Man erhält $F(V')$, $V' \in V(p_{\alpha\beta})$, indem man den Schnittpunkt der Geraden, die durch $G(p_{\alpha\beta})$ geht und die Steigung V' besitzt mit der y -Achse bildet. Daraus folgt direkt, dass die Steigung von F zwischen V_α und V_β konstant ist.

Anmerkung

Betrachte den Verlauf von p in Abb. 2.5. Er zeigt qualitativ den Verlauf der **Van der Waals-Gleichung** mit Maxwellkonstruktion für eine Temperatur $T < T_c$, wobei T_c die kritische Temperatur bezeichnet. Er wurde hier ohne Verwendung von mikroskopischen

Eigenschaften des Systems hergeleitet.

In Abb. 2.6 ist der Verlauf von G bei konstantem p skizziert. Als Funktion von T verhalten sich F und G sehr ähnlich, da $-S = (\frac{\partial F}{\partial T})_V = (\frac{\partial G}{\partial T})_p$ gilt, und beide konkav sind. Im Phasenübergangspunkt macht die Entropie einen endlichen Sprung $\Delta S = S_\beta - S_\alpha$. Dies ist nach dem zweiten Hauptsatz einer Wärmemenge äquivalent: $\Delta Q = T_{\alpha\beta} \cdot \Delta S$. ΔQ wird **Umwandlungswärme** genannt.

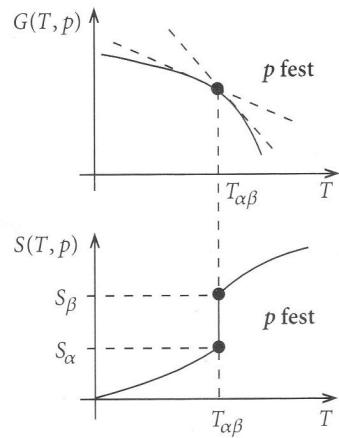


Abb. 2.6: Verhalten der Entropie bei einem Phasenübergang 1. Ordnung [Nol4]

3 Magnetische Systeme

Die Beschreibung magnetischer Systeme läuft analog zu der Beschreibung der Gas-Systme. Der Übergang wird hier vollzogen, indem p durch H und V durch -M ersetzt wird (M: Magnetisierung; H: magnetische Feldstärke). Wenn man Diamagnetismus ausschließt, so kann man mit Hilfe der statistischen Mechanik zeigen, dass die Responsefunktionen des magnetischen Systems, d.h. die Wärmekapazitäten C_M und C_H , sowie die Suszeptibilität χ_T , größer als Null sind. Daraus folgt dann, dass F und G die gleichen geometrischen Eigenschaften wie bei den Gasförmigen Systemen haben. D.h. G ist konkav in T und H und F ist konkav in T und konvex in M.

In Abb.3.1 sind G und F ohne Phasenübergang skizziert. Man erhält sie analog zu Abschnitt 2.3.4, wobei hier $F = G + MH$ gilt. In Abb. 3.2 sieht man F und G für einen Phasenübergang 1. Ordnung.

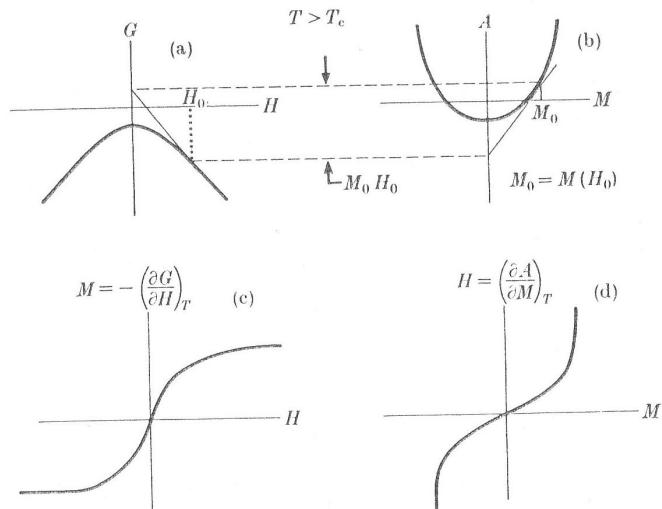


Abb. 3.1: Verlauf der freien Enthalpie G und der freien Energie A ohne Phasenübergang für ein magnetisches System bei konstanter Temperatur[Stan]

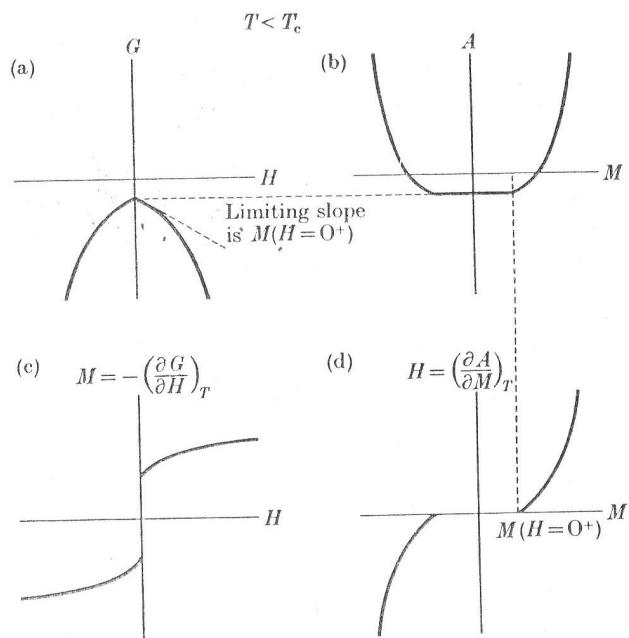


Abb. 3.2: Verlauf der freien Enthalpie G und der freien Energie A für einen Phasenübergang 1. Ordnung für ein magnetisches System bei konstanter Temperatur [Stan]

Literaturverzeichnis

- [Nol4] Theoretische Physik 4, Nolting, 6. Auflage, Springer 2005
- [Nol6] Theoretische Physik 6, Nolting, 6. Auflage, Springer 2007
- [Jel] Theoretische Physik 6, Jelitto, AULA-Verlag 1985
- [Stan] Introduction to phase transition and critical phenomena, Stanley