

KAPITEL V

Thermodynamik der Phasenübergänge

V.1	Stabilität eines thermodynamischen Systems	54
V.1.1	Lokale Stabilität und globale Stabilität	54
V.1.2	Phasentrennung und Phasenübergang	56
V.1.3	Rolle der Fluktuationen	57
V.2	Phasenübergänge 1. Ordnung in Ein-Komponenten-Systemen	57
V.2.1	Beispiel: van der Waals-ähnliche Zustandsgleichung	58
V.2.2	Stetige und unetstige Größen bei Phasenübergängen 1. Ordnung	60
V.2.3	Phasendiagramm	62
V.3	Phasenübergänge 1. Ordnung in Mehr-Komponenten-Systemen	65
V.4	Kontinuierliche Phasenübergänge	65

Im § IV.2.2 wurde ein allgemeines Verhalten von Materialien am Beispiel des van der Waals-Fluids illustriert: bei gegebenen Werten der Molekülanzahl N (oder äquivalent der Molzahl n) und der intensiven Zustandsvariablen T und \mathcal{P} können das Volumen \mathcal{V} oder die freie Enthalpie G manchmal nicht eindeutig bestimmt sein. Dieses Kapitel befasst sich mit der physikalischen Bedeutung dieses Phänomens, und zwar der Existenz unterschiedlicher Phasen für das Material.

Zuerst wird in Abschn. V.1 die Stabilität von thermodynamischen Systemen unter der Veränderung von intensiven, von außen gesteuerten Zustandsgrößen diskutiert. Insbesondere wird die Möglichkeit, dass das thermodynamische Potential den gleichen Wert für zwei unterschiedliche Werte einer extensiven Zustandsgrößen annimmt, als Signal der Existenz zwei Phasen mit unterschiedlichen Eigenschaften anerkannt. Zwischen jenen Phasen kann dann ein Phasenübergang stattfinden. Je nachdem, ob einige extensiven Zustandsgrößen beim Übergang unetstetig sind oder nicht, werden Phasenübergänge als erster Ordnung (Abschn. V.2 und V.3) oder kontinuierlich (Abschn. V.4) genannt, mit unterschiedlichen jeweiligen Eigenschaften.

V.1 Stabilität eines thermodynamischen Systems

Im vorigen Kapitel wurde ausgeführt, wie sich der thermodynamische Gleichgewichtszustand eines makroskopischen Systems durch ein Extremalprinzip charakterisieren lässt: Je nach den von außen vorgegebenen physikalischen Bedingungen ist das passende thermodynamische Potential (innere Energie, freie Energie, freie Enthalpie. . .) im Gleichgewicht minimal, während die Entropie maximal ist. Dieser Abschnitt befasst sich mit der Verschiebung des Gleichgewichtszustands, die aus einer Veränderung der von außen gesteuerten Zustandsvariablen des Systems folgt.

V.1.1 Lokale Stabilität und globale Stabilität

Ein thermodynamisches System sei beschrieben durch Zustandsvariablen X_1, X_2, \dots und das Potential \mathcal{G} , wobei X_1 extensiv und X_2 intensiv ist.⁽⁹⁾ Hiernach bleiben die nicht-spezifizierten Zu-

⁽⁹⁾Im „natürlichsten“ Fall ist χ_2 konjugiert zu χ_1 , dies spielt aber hier keine Rolle.

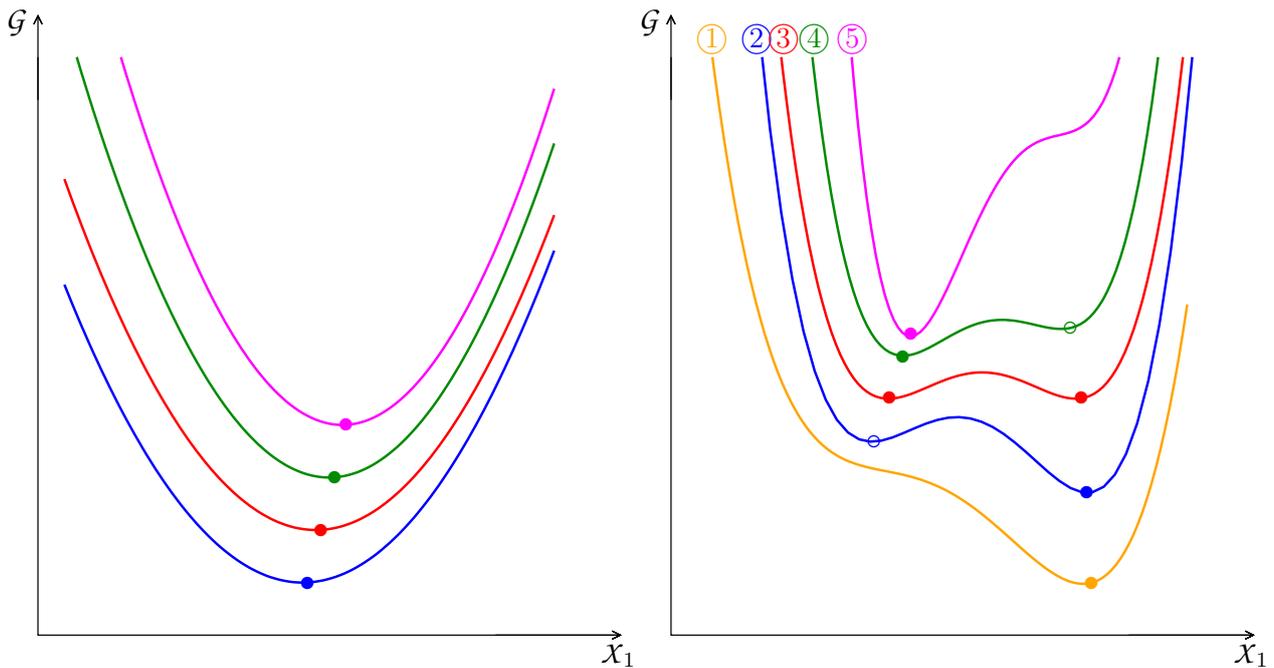


Abbildung V.1 – Schematische Darstellungen des Verlaufs des thermodynamischen Potentials eines Systems in Abhängigkeit einer dessen Variablen X_1 für verschiedene Werte einer anderen Variablen.

standsvariablen $X_{k \geq 3}$ fest, während X_2 die Rolle eines abstimmbaren „Kontrollparameters“ spielt: bei gegebener X_2 nimmt X_1 im Gleichgewicht den Wert $X_{1,\min}$ an, der das thermodynamische Potential \mathcal{G} minimiert. Dann führt eine Veränderung von X_2 üblicherweise zu einer entsprechenden Veränderung der Minimumstelle $X_{1,\min}$ von \mathcal{G} und somit zu einer Verschiebung des Gleichgewichtszustands.

Dieses Verhalten wird in Abb. V.1 veranschaulicht, die den Verlauf von \mathcal{G} in Abhängigkeit von X_1 für verschiedene Werte der Kontrollvariablen X_2 zeigt. Der linke Bereich der Abbildung zeigt den einfachsten Fall, in dem \mathcal{G} für alle Werte von X_2 , entsprechend den vier Kurven, überall konvex in X_1 ist: dann hat \mathcal{G} eine einzige Minimumstelle $X_{1,\min}$, die durch einen Punkt hervorgehoben wird, und den Gleichgewichtszustand bestimmt. Dazu verschiebt sich diese Minimumstelle $X_{1,\min}$ stetig, wenn X_2 kontinuierlich verändert wird.

Eine andere Möglichkeit wird im rechten Bereich der Abb. V.1 dargestellt: dort ist das thermodynamische Potential \mathcal{G} nicht überall konvex in X_1 . Je nach dem Wert der Kontrollvariable X_2 kann $\mathcal{G}(X_1)$ in diesem Fall eine oder mehrere Minimumstellen haben. Somit hat $\mathcal{G}(X_1)$ entweder ein einziges Minimum bei größerem bzw. kleinerem X_1 (Kurve ① bzw. ⑤), oder ein mit einem gefüllten Punkt dargestelltes *globales* Minimum bei größerem X_1 und ein *lokales* (ungefüllter Punkt) bei kleinerem X_1 (Kurve ②) oder umgekehrt (Kurve ④), oder gar zwei entartete Minima (Kurve ③).

Physikalisch bestimmt das globale Minimum des thermodynamischen Potentials den (absolut) stabilen Gleichgewichtszustand des Systems, in Übereinstimmung mit dem Extremalprinzip. Ein lokales Minimum von \mathcal{G} hingegen entspricht einem *metastabilen Zustand* des Systems. Dabei handelt es sich um einen Zustand, in dem das System möglicherweise lange (auf einer makroskopischen Zeitskala) bleiben kann, der aber nicht absolut stabil ist und in einen stabileren Zustand des Systems „zerfallen“ kann.

Bemerkung: Mathematisch lässt sich das Extremalprinzip zur Bestimmung des Gleichgewichts des Systems mithilfe der Beziehungen

$$\left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial X_1} \right)_{\{X_{k \neq 1}\}} = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial X_1^2} \right)_{\{X_{k \neq 1}\}} > 0$$

bestimmen. Dabei ist aber zu bemerken, dass solche Bedingungen nur Auskunft über die Existenz und Stelle eines *lokalen* Minimums geben, während der stabile Gleichgewichtszustand eines Systems durch das *globale* Minimum des thermodynamischen Potentials \mathcal{G} festgelegt wird. Die Ermittlung dieses globalen Minimums erfordert also die Kenntnis des ganzen Verhaltens von \mathcal{G} , was sich ziemlich aufwendig gestalten kann.

V.1.2 Phasentrennung und Phasenübergang

Dieses Paragraph befasst sich mit dem Verhalten eines einkomponentigen Systems beschrieben durch das thermodynamische Potential \mathcal{G} des rechten Bereichs der Abb. V.1, wenn die Kontrollvariable X_2 kontinuierlich vom Wert entsprechend dem Verlauf ① zu dem assoziiert mit der Kurve ⑤ verändert wird. Der Kürze halber werden die verschiedenen Werte der betrachteten Zustandsgrößen als $X_j(\textcircled{i})$ mit $j \in \{1, 2\}$ und $i \in \{1, \dots, 5\}$ geschrieben.

Beginnt man mit dem Wert $X_2(\textcircled{1})$, so wird der Gleichgewichtszustand des Systems durch das zugehörige Minimum von $\mathcal{G}(X_1)$ gegeben, d.h. die extensive Zustandsgröße $X_1(\textcircled{1})$ nimmt einen „großen“ Wert $X_{1,\min}$ an. Die Veränderung des Kontrollparameters X_2 bis zum Wert assoziiert mit Kurve ② führt zu einer Verschiebung des Gleichgewichts des Systems, und X_1 nimmt einen neuen, etwa kleineren Gleichgewichtswert $X_{1,\min}(\textcircled{2})$ an.

Wird die Kontrollvariable X_2 weiter in die gleiche Richtung verändert, so erreicht sie den Wert entsprechend der Kurve ③ und das System weist den zugehörigen großen Wert von X_1 aus, bei dem $\mathcal{G}(X_1)$ minimal ist. Jetzt wird aber möglich, dass sich das System spontan (mehr dazu in § V.1.3) in zwei Teile trennt, wobei ein Teilsystem durch den großen und das andere durch den kleineren Wert von X_1 charakterisiert ist, während alle andere intensiven Zustandsgrößen den gleichen Wert in beiden Teilsystemen annehmen. Dabei handelt es sich um eine *Phasentrennung* bzw. ein *Phasengleichgewicht* und die stabilen Teilsysteme mit unterschiedlichen X_1 bilden unterschiedliche *Phasen* des Systems.

Schließlich wird bei weiteren Veränderungen von X_2 (Kurven ④ und ⑤) das Gleichgewicht des Systems so verschoben, dass die Variable X_1 jetzt einen kleinen Wert $X_{1,\min}$ hat.

Solange das globale Minimum des thermodynamischen Potentials nicht entartet ist, entspricht der stabile Zustand einem Ein-Phasen-System, das *homogen* ist — alle intensiven Größen sowie alle Dichten der extensiven Größen (Massendichte, Energiedichte...) nehmen den gleichen Wert im ganzen System an. Dagegen führt die Entartung von \mathcal{G} in Abb. V.1 rechts zur Entstehung eines stabilen *heterogenen* Zwei-Phasen-System, in dem die Dichten nicht überall den gleichen Wert annehmen.

Bemerkung: In der Praxis ist es auch oft möglich, ein thermodynamisches System als Ein-Phasen-System von Werten größer als dem (Schwellen)Wert für einen Phasenübergang zu Werten unterhalb der Schwelle — oder umgekehrt — zu steuern. Dabei erreicht das System einen metastabilen Zustand. Somit könnte man mit dem System von Abb. V.1 rechts im Gleichgewichtszustand $X_{1,\min}(\textcircled{5})$ anfangen und X_2 so variieren lassen, dass, wenn die Kontrollvariable den Wert $X_2(\textcircled{2})$ hat, das System noch den mit einem ungefüllten Kreis markierten Wert von X_1 annimmt, der dem lokalen Minimum der Kurve.

Beispiele dieses Phänomens sind die Unterkühlung einer Flüssigkeit, wobei deren Erstarrung nicht bei der „normalen“ Temperatur stattfindet, oder deren Siedeverzug, wobei die Flüssigkeit über die zugehörige Siedetemperatur erhitzt wird, ohne dass sich Dampfblasen bilden.

Klassifizierung der Phasenübergänge

In der gerade diskutierten kontinuierlichen Veränderung des Kontrollparameters X_2 ändert sich der Gleichgewichtswert $X_{1,\min}$ der Zustandsgröße X_1 stetig von ① bis ③ und dann von ③ bis ⑤. Bei dem Phasenübergang entsprechend Kurve ③ „springt“ $X_{1,\min}$ von einem großen zu einem kleinen Wert, d.h. $X_{1,\min}$ ist unstetig.

Allgemeiner finden *Phasenübergänge* in einem System dann statt, wenn das geeignete zugehörige thermodynamische Potential, betrachtet als Funktionen der intensiven Zustandsgrößen, keine analytische Funktion ist, so dass eine dessen Ableitungen von beliebiger Ordnung entweder einen Sprung aufweist oder sogar unendlich wird.

Wenn die Singularität bei einer Ableitung erster Ordnung des thermodynamischen Potentials auftritt, d.h. bei einer extensiven Zustandsgröße, dann handelt es sich immer um einen Sprung. Dabei spricht man von einem *Phasenübergang erster Ordnung*.

Beim Sprung koexistieren zwei (oder mehr) Phasen mit unterschiedlichen Werten der unstetigen extensiven Zustandsvariable. Dazu spiegelt sich die Diskontinuität in Sprünge der Entropie sowie anderer thermodynamischer Potentiale wider. Diesem Entropiesprung wird eine latente Wärme zugeordnet [s. Gl. (V.6)], so dass Phasenübergänge erster Ordnung auch als solche, die mit latenter Wärme verknüpft sind, charakterisiert werden können.

Die restlichen (thermodynamischen) Phasenübergänge werden als *kontinuierliche Phasenübergänge* bezeichnet.

Bemerkung: In der alten Klassifikation von Ehrenfest^(ac) [13] waren Phasenübergänge bezüglich des Verhaltens der partiellen Ableitungen der freien Enthalpie G eingeordnet: bei einem Phasenübergang n -ter Ordnung ist G und alle deren partiellen Ableitungen bis zur $n - 1$ -ten Ordnung stetig, während (mindestens) eine der n -ten Ableitungen unstetig ist.

Dabei wird die Singularität des thermodynamischen Potentials aber nicht präzise genug charakterisiert: insbesondere fallen divergente Ableitungen außerhalb des Rahmens.

V.1.3 Rolle der Fluktuationen

Wie wir in der Statistischen Physik sehen werden, ist die in den vorigen Paragraphen betrachtete extensive thermodynamische Zustandsgröße X_1 in der Tat der Erwartungswert einer Observablen. Somit kann der Wert von X_1 fluktuieren und der Gleichgewichtswert $X_{1,\min}$ entspricht dem wahrscheinlichsten Wert.

Die Fluktuationen der Größe um diesen Gleichgewichtswert spielen eine wichtige physikalische Rolle. Somit folgt das Erreichen eines (neuen) Gleichgewichtszustands aus deren Existenz, die dem System „erlaubt“, unterschiedliche Parametersätze zu „probieren“, um das Minimum des thermodynamischen Potentials zu finden. Dies gilt insbesondere, wenn das System sich in einem metastabilen Zustand befindet. Dann sind es die Fluktuationen der thermodynamischen Zustandsgrößen, die den Zerfall in einen stabileren Zustand ermöglichen.

Wenn zwei (oder mehr) Minima des thermodynamischen Potentials entartet sind und das System in einem davon, also in einer einzigen Phase, präpariert wird, dann sind die Fluktuationen verantwortlich für die Entstehung von Bereichen, wo das System sich im anderen Minimum befindet, d.h. wo die andere Phase auftaucht.

Streng genommen können aber die Fluktuationen der thermodynamischen Größen und somit die Kinetik der Phasenübergänge nur im Rahmen der Statistischen Mechanik beschrieben werden.

^(ac)P. EHRENFEST, 1880–1933