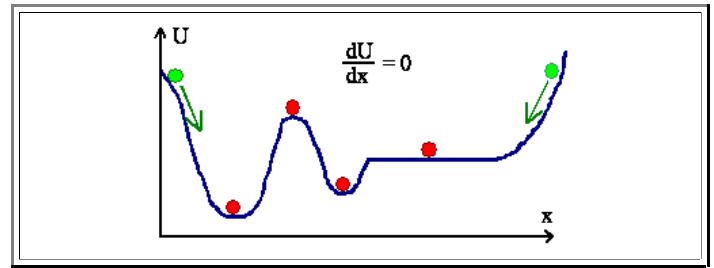


## 5.6 Zusammenfassung / Merkpunkte zu Kapitel 5: Thermodynamisches Gleichgewicht

Ein Teilchen, oder auch ein ganzes System von Teilchen, befindet sich im **Gleichgewicht**, falls sich "nichts" mehr ändert.

- Bei einem klassischen "System" aus nur einem Teilchen ("Massenpunkt") herrscht Gleichgewicht, falls sich das Teilchen im Minimum der potentiellen Energie befindet und jede Bewegung durch Reibung beendet ist.
- "**Treibende Kraft**" in Richtung Gleichgewicht ist dabei die Minimierung der Energie.



Systeme **vieler** miteinander wechselwirkender mikroskopischer Teilchen müssen durch geeignete makroskopische (meßbare) Größen oder **Zustandsvariablen** beschrieben werden, die das System hinreichend charakterisieren.

- Im umfassenden **thermodynamischen Gleichgewicht** ändern sich diese **Zustandsvariablen** nicht mehr.
- Treibende Kraft in Richtung Gleichgewicht ist nicht nur die Minimierung der Energie, sondern auch die Maximierung von "Unordnung".

**Zustandsvariable** sind beispielsweise:

- Temperatur
- Druck
- Teilchenzahl

**Thermisches** Gleichgewicht bedingt dieselbe Temperatur **T**, **mechanisches** Gleichgewicht denselben Druck **p** überall im System.

**Chemisches** Gleichgewicht bedeutet, dass sich die Teilchenzahlen  $n_i$  nicht mehr ändern.

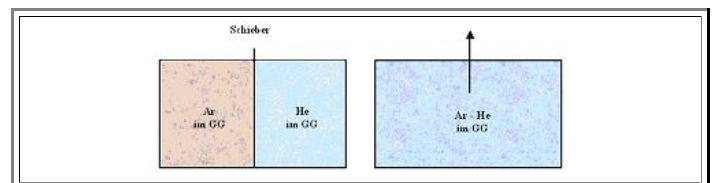
- Beispiele:
  - Zwei Gase mischen sich bis die (mittlere) Teilchenzahl überall dieselbe ist.
  - Salz löst sich in Wasser - bis "Sättigung", d.h. chemisches Gleichgewicht erreicht ist. Die Zahl der gelösten Ionen ändert sich nicht mehr.
- Ein "Teilchen" kann dabei vielerlei sein, z.B. ein Atom, Ion oder Molekül; aber auch ein Elektron, Photonen, Phonon, Defektelektron (= "Loch"), usw.

Der Begriff **chemisches** Gleichgewicht ist deshalb etwas mißdeutig; besser wäre "Teilchenzahlgleichgewicht".

Was wir brauchen ist ein **thermodynamisches Potential**  $F = F(\text{Zustandsvariablen})$  in Analogie zum rein mechanischen Potential.

- Thermodynamisches Gleichgewicht liegt dann vor, falls **F** ein Minimum hat

**Mechanisches und thermisches und chemisches Gleichgewicht = thermodynamisches Gleichgewicht**



**Gleichgewichtsbedingung für thermodynamisches Gleichgewicht:**

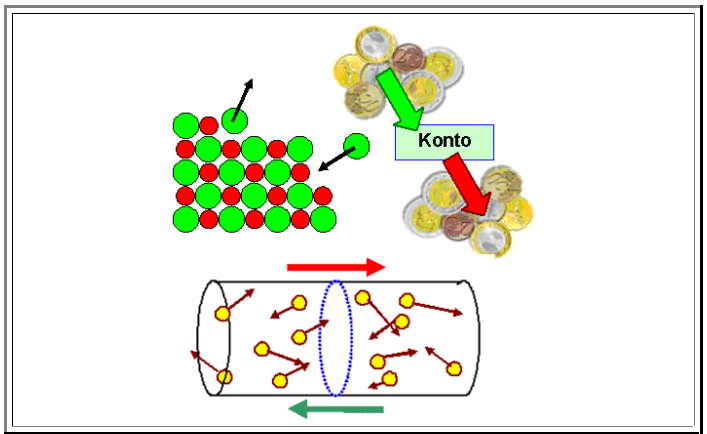
$$\Delta F = \frac{\partial F}{\partial n_1} \cdot \Delta n_1 + \frac{\partial F}{\partial n_2} \cdot \Delta n_2 + \frac{\partial F}{\partial n_3} \cdot \Delta n_3 + \dots = 0$$

Das Gleichgewicht in einem Systeme vieler Teilchen ist ein *dynamisches* Gleichgewicht.

Nur *makroskopisch* ändert sich nichts, *mikroskopisch* kann es trotzdem große Änderungen geben, die sich aber (im Mittel) exakt kompensieren.

Beispiele:

- Salzauflösung: Zahl der  $\text{Na}^+$  Ionen die in Lösung gehen = Zahl der  $\text{Na}^+$  Ionen, die sich am Kristall binden.
- Girokonto: Abhebungen = Einzahlungen.
- Strom: Elektronenfluß nach rechts = Elektronenfluß nach links.



$$dU = dQ - dW$$

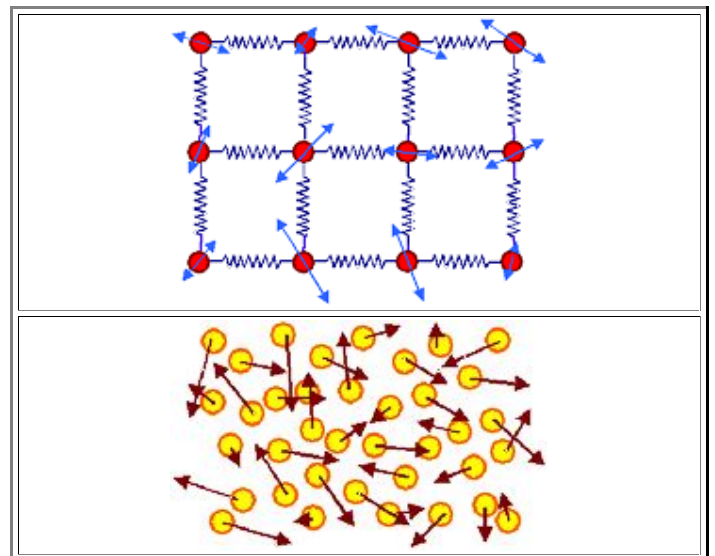
Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik ist der *Energieerhaltungssatz* inklusive der Wärme  $Q$  als Energieform.

In differentieller Form besagt er, dass die Änderung der inneren Energie  $U$  des betrachteten Systems gleich ist der (differentiellen) zugeführten Wärme  $Q$  abzüglich der nach außen geleisteten (differentiellen) Arbeit  $W$ .

Atomistisch betrachtet bestehen alle Systeme aus Teilchen; thermodynamische Parameter oder *Zustandsvariable* wie *Druck* und *Temperatur* entstehen aus statistischen Betrachtungen von Teilcheneigenschaften.

Die innere Energie ist nichts weiter als die in den energetischen *Freiheitsgraden*  $f$  residierende kinetische und potentielle Energie.

Freiheitsgrade für kinetische Energie sind z.B. die Translation, Vibrationen, Rotationen.



$$U = \frac{1}{2} \cdot f \cdot kT$$

Die Fundamentalfornel, die die Temperatur  $T$  auf ein Maß für die innere Energie  $U$  zurückführt lautet:

Führt man bei *konstantem* Druck nur Wärme  $dQ$  zu, wird trotzdem Arbeit durch die Volumenausdehnung  $dV$  geleistet.

$$dW = p \cdot dV$$

Da bei Festkörpern i.d.R. die Bedingung konstanter Druck vorliegt, und die Effekte der Wärmeausdehnung meist nicht interessieren, führt man als Maß für die innere Energie eine neue Größe ein, die *Enthalpie*  $H$ .

Damit gilt sehr einfach  $dH = dQ$ .

$$H := U + p \cdot V$$

Eine erste sehr weitreichende Konsequenz ergibt sich für die spezifischen Wärmen  $c$  aller Materialien.

- Insbesondere für Festkörper / Kristalle muß gelten, dass sie alle **dieselbe konstante** molare spezifische Wärme  $R$  (=Gaskonstante) haben **müssen**.
- Experimentell ist das nur für "hohe" Temperaturen erfüllt. Dieses, in der klassischen Physik unlösbare Dilemma, wird erst durch die Quantentheorie beseitigt.

$$c_v = \frac{1}{M} \cdot \frac{dU}{dT}$$

$$c_p = \frac{1}{M} \cdot \frac{dH}{dT}$$

$$c_{\text{Krist, mol}} = c_{p, \text{ mol}} = \frac{1}{2} \cdot 6 \cdot R = 3R$$

Der 1. Hauptsatz verlangt nur die Erhaltung der Energie, d.h. verbietet ein **Perpetuum mobile 1. Art**.

- Er verbietet aber z.B. nicht, dass Arbeit nach außen geleistet wird, indem sich das System abkühlt ( $-dQ$ ); d.h. erlaubt ein **Perpetuum mobile 2. Art**.
- Das ist nicht in Einklang mit dem Experiment - wir brauchen einen 2. Hauptsatz, der ein **Perpetuum mobile 2. Art** ausschließt.

**Naturgesetz:** Von allen nach dem 1. Hauptsatz erlaubten **Makrozuständen** sind im **thermodynamischen Gleichgewicht** immer nur die **"unordentlichsten"** realisiert.

- Als quantitatives Maß für die Unordnung in einem System wird die **Entropie S** definiert.
- Naturgesetz:** Mit zunehmender Temperatur nimmt die Unordnung und damit **S** zu.

Die beiden "Naturgesetze" lassen sich durch die Definition von **thermodynamischen Potentialen** zusammenfassen und quantifizieren. Gleichgewicht liegt vor, falls das passende Potential ein Minimum hat.

- Die freie Energie **F** beschreibt den Fall konstanten Volumens.
- Die freie Enthalpie **G** beschreibt den Fall konstanten Drucks und ist deshalb für Festkörper wichtig.

Für spontan (= in Richtung Gleichgewicht **vorwärts** in der Zeit) ablaufende Vorgänge gilt:

- Im Gleichgewicht ist **dG = 0**.
- Dies ist die einzige Grundgleichung der Physik, die eine **Richtung der Zeit** enthält!

Fast immer gelten gleichzeitig Nebenbedingungen, die berücksichtigt werden müssen.

- Beispiel:** Die Auflösung von Salz in Wasser hat als Nebenbedingung eine Verknüpfung der Zahl an **Na<sup>+</sup>**, **Cl<sup>-</sup>** und **NaCl** Teilchen.

$$F = U - T \cdot S$$

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

$$dG(n_i, T, ..) =$$

$$\sum_i \frac{\partial G}{\partial n_i} \cdot dn_i + \frac{\partial G}{\partial T} \cdot dT + \dots < 0$$



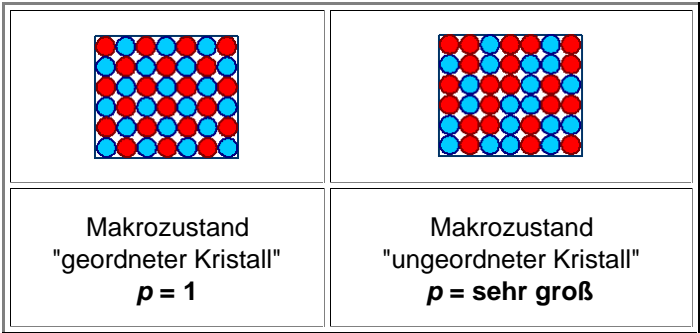
$$dn_{\text{NaCl}} = - dn_{\text{Na}} = - dn_{\text{Cl}}$$

Die partielle Ableitung  $\partial G / \partial n_i$  eines thermodynamischen Potentials nach einer Teilchenzahl heißt das **chemische Potential**  $\mu_i$  des betreffenden Teilchens Nr.  $i$ .

$$\frac{\partial G}{\partial n_i} = \mu_i = \text{chem. Potential}$$

Die Gleichgewichtsbedingung mit Hilfe eines thermodynamischen Potentials erlaubt sofort ein tiefes Verständnis von temperaturgetriebenen Vorgängen (z.B. Gefrieren / Schmelzen); auch schon ohne quantitative Definition der Entropie.

Die Entropie eines Makrozustandes kann dann als Wahrscheinlichkeit des Vorliegens dieses Makrozustandes angesehen bzw. sogar definiert werden.



Zur Berechnung der Entropie  $S$  müssen wir "nur" die Zahl der der möglichen **Mikrozustände**  $p_i$  wissen, mit denen sich der Makrozustand Nr.  $i$  realisieren lässt.

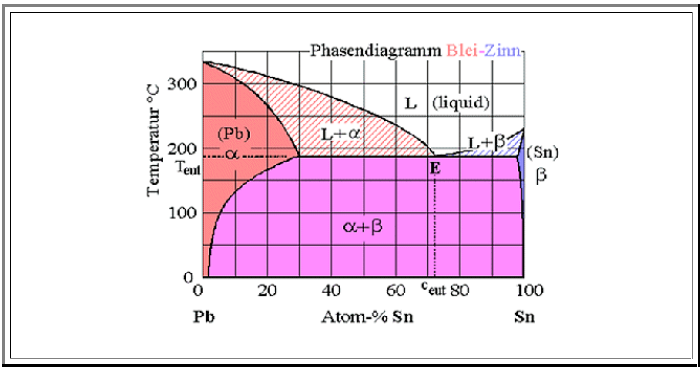
Beispiel:  $n$  Leerstellen in Kristall mit  $N$  Atomen definiert **Makrozustand**. Zahl Anordnungsmöglichkeiten = Zahl Mikrozustände.

$$S = k \cdot \ln p_i$$

Die Entropie ist dann durch die nebenstehende "Boltzmannformel" definiert.

Man kann statt  $p_i$  auch die Wahrscheinlichkeit  $w_i = p_i / \sum p_i$  eines Zustandes nehmen, das verschiebt jedoch nur den unbestimmten Nullpunkt der Skala.

Ein Phasendiagramm gibt für jeden Punkt im Temperatur - Zusammensetzungsdiagramm an, welche Phase oder Phasen **im Gleichgewicht** vorliegen

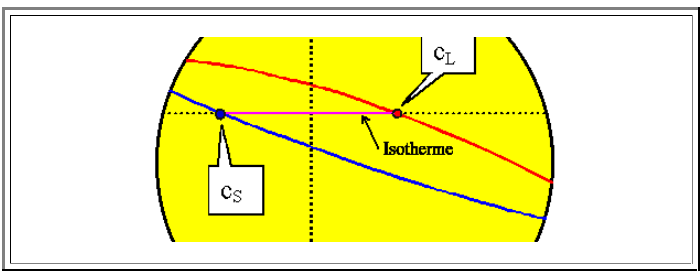


Zwischen der Zahl der Komponenten  $C$  (hier **Pb** und **Sn**), die Zahl der Phasen  $P$  die vorliegen, und der Zahl  $F$  der Freiheitsgrade (hier Temperatur und Komposition) die möglich sind besteht eine fundamentale Beziehung, die **Gibbsche Phasenregel**

$$F = C - P + 1$$

Für ein **binäres** Phasendiagramm (d.h.  $C = 2$ ) und **zwei** Freiheitsgrade  $f = 2$  gibt es dann nur **eine** mögliche Phase.

**Zwei-Phasen Gebiete** oder **Mischphasen** im Phasendiagramm bestehen deshalb immer aus Phasen fester Komposition:  $\alpha + \beta$ ,  $L + \alpha$ , oder  $L + \beta$ .



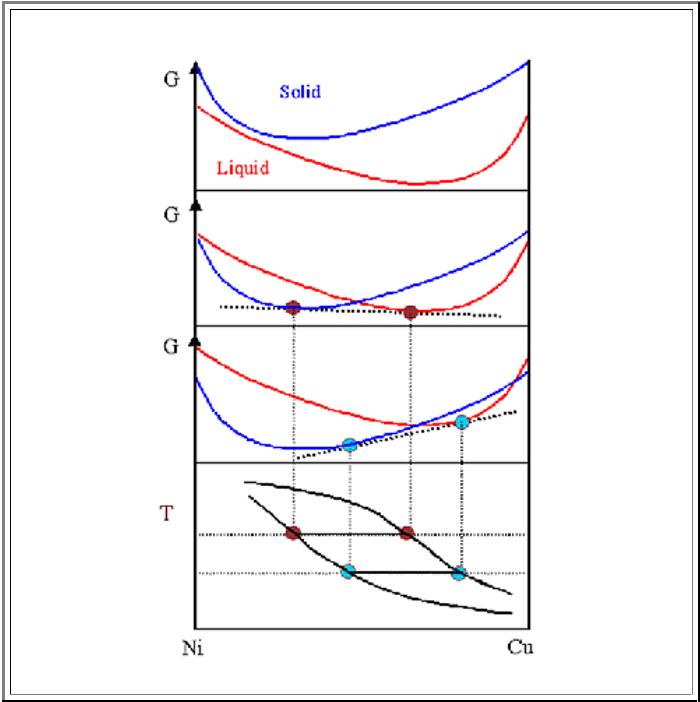
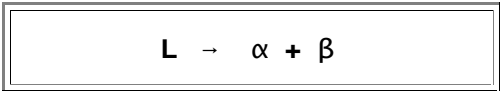
Die beiden Kompositionen ergeben sich aus den Schnittpunkten der **Isotherme** mit den das Mischphasengebiet begrenzenden Linien.

Der jeweilige Anteil  $f_\alpha$  und  $f_\beta$  der beiden Phasen ergibt sich aus dem **Hebelgesetz**

$$\frac{f_{\alpha}}{f_L} = \frac{c_0 - c_L}{c_{\alpha} - c_0}$$

Phasendiagramme erhält man durch Vergleich der freien Enthalpien möglicher konkurrierende Phasen.

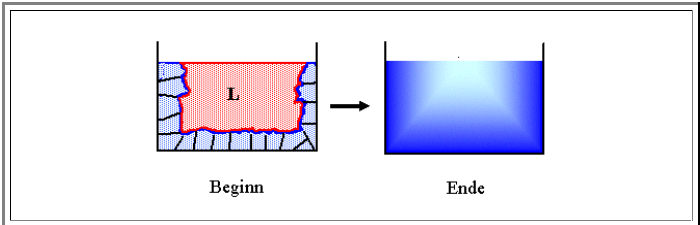
- Qualitativ relativ einfach, quantitativ aber schwer.
- Unmittelbare Konsequenz: Es gibt keine einfachen Phasendiagramme - Mischphasen sind häufig.
- Bei Eutektika gibt es einen **Punkt** ( $T, C$ , d.h.  $f = 0$ ), in dem drei Phasen ( $L =$  flüssig + feste  $\alpha$  und  $\beta$ ) im Gleichgewicht stehen
- Im obersten Bild gibt der Punkt "E" die eutektische Komposition, die waagrechte Linie die eutektische Temperatur.
- Die zugehörige **invariante Reaktion** (invariant = keine Freiheitsgrade) lautet



- Weiter invariante Reaktionen führen zu peritektischen, eutektoiden und peritektoiden Typen von Phasendiagrammen.

Bei gegebener Komposition und Phasendiagramm lassen sich weitreichende Schlüsse auf das zu erwartende **Gefüge** ziehen.

- Insbesondere wird unmittelbar klar, daß eine homogene einphasige Schmelze nach dem Erstarren i.a. keine homogene Zusammensetzung mehr haben wird.
- Ausnahme: Invariante Reaktion, d.h. eutektische Komposition.



Bei vermeintlich einfachen Techniken wie Gießen, Schweißen oder Kristallziehen, laufen in Wahrheit komplexe Vorgänge ab.

- Die unmittelbare Anwendungen dieser Verfahren ist oft nicht möglich oder bedarf erheblicher "Tricks".

**Fragebogen**  
Multiple Choice Fragen zu 5.