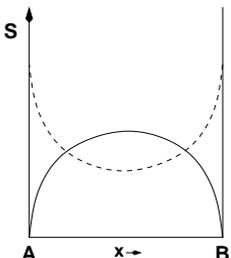


# 1

## Thermodynamik von Legierungen

Ein System verändert sich solange, bis es das thermodynamische Gleichgewicht erreicht hat, wobei die Einstellung des Gleichgewichtes kinetisch möglich sein muß. Das thermodynamische Gleichgewicht ist erreicht, wenn die Entropie ein Maximum einnimmt. Die Entropie entspricht der Zahl von mikroskopischen Realisierungsmöglichkeiten. Das Eta-Theorem (Boltzmann) beschreibt diesen Zusammenhang. Die Entropie bei einer gegebenen Energie ist  $S = k \ln \omega$ . Hierin ist  $k$  - Boltzmann-Konstante;  $\omega$  - Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten. Damit ist die Entropie ein Zustand der Unordnung.

Entropie  $S = k \ln \omega$


$$\omega = \frac{N!}{N_A! N_B!}$$
$$S = k \ln \left[ -\frac{N_A}{N} \ln \frac{N_A}{N} - \frac{N_B}{N} \ln \frac{N_B}{N} \right]$$

mit  $x = \frac{N_B}{N}$  und  $\frac{N_A}{N} = (1 - x)$

$$S = -k [(1 - x) \ln(1 - x) + x \ln x]$$

solange das Argument  $\leq 1$  ist  
ist  $\ln[ ] \leq 0$

Legierungen sind im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn die Entropie maximal wird. Dies bedeutet die größte Zahl an Realisierungsmöglichkeiten beziehungsweise die größtmögliche Unordnung. Das thermodynamische Gleichgewicht bei Legierungen stellt sich meist bei konstanter Temperatur  $T$ , das heißt im Kontakt mit einem Wärmebad, oder bei konstantem Druck  $p$  ein. Wegen  $G = U + pV - TS$  wird in diesem Fall die freie Enthalpie  $G$  (auch Gibbs'sche freie Energie) ein Minimum.

Zur Erinnerung:

freie Energie	$F = U - TS$	isotherme Prozesse (ersetzt $G$ wenn $p = \text{konst.}$ )
Enthalpie	$H = U + pV$	isobare Prozesse
freie Enthalpie	$G = U - TS + pV$	isotherme und isobare Prozesse
großkanonisches Potential	$\Phi = U - TS - \mu N$	isotherme Prozesse mit konstanter Teilchenzahl

Hierin ist:  $U$  - innere Energie;  $T$  - Temperatur;  $S$  - Entropie;  $p$  - Druck;  
 $V$  - Volumen;  $\mu$  - chemisches Potential;  $N$  - Teilchenzahl

Die innere Energie  $U$  im Festkörper setzt sich aus mehreren Bestandteilen zusammen:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Bindungsenergie} \\ \text{Kristallbaufehler} \end{array} \right\} \text{potentiell}$$
$$\left. \begin{array}{l} \text{Atomschwingungen} \\ \text{Rotationsenergie} \end{array} \right\} \text{kinetisch}$$

→ Gleichgewichtsbedingung

$$\begin{aligned}
 G &= \min \\
 dG &= 0 \\
 dG &= dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \\
 &\quad \text{mit } T, p = \text{konst.} \\
 dG &= dU - TdS + \underbrace{pdV}_{\text{vernachlässigbar in FK}} \\
 &= dU - TdS = 0
 \end{aligned}$$

tiefe  $T$  :  $dU$  wichtig → Festkörper stabil

hohe  $T$  :  $TdS$  wichtig → Unordnung dominiert; flüssig, gasförmig

In Legierungen laufen Reaktionen ab, bis  $dG = 0$  ist.

$$G = \sum_i \mu_i n_i \Rightarrow dG = \sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad (1.1)$$

Die Änderung erfolgt um die Zahl  $n$  von Atomen der Komponente  $i$ .  $\mu_i$  ist das chemische Potential der Komponente  $i$ . Bis das Gleichgewicht erreicht ist werden Atome der Komponente  $i$  hinzugefügt oder weggenommen und dabei das chemische Potential geändert.

Für ein Zweistoffsystem ist die freie Enthalpie  $G = \sum_i \mu_i x_i n$  ( $x_i = n_i/n$  gibt die Konzentration der Teilchen an;  $n$  - totale Teilchenzahl)

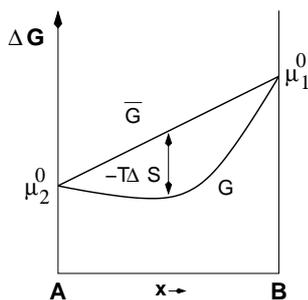
$$\begin{aligned}
 G &= (\mu_1 x_1 + \mu_2 x_2) n \quad \text{mit } x_2 = 1 - x_1 \\
 G &= [\mu_1 x_1 + \mu_2 (1 - x_1)] n
 \end{aligned}$$

Dabei sind  $\mu_1$  und  $\mu_2$  Funktionen von  $T$ ,  $p$ , und  $x$ . Fügt man bei konstanter Temperatur und Druck eine Komponente 1 mit dem chemischen Potential  $\mu_1^0$  und eine Komponente 2 mit  $\mu_2^0$  in ein durch  $x$  gegebenes Verhältnis zusammen und es passiert sonst nichts, so ergibt sich die freie Enthalpie  $\bar{G}(x)$  einfach summarisch

$$\bar{G}(x) = [\mu_1^0 x_1 + \mu_2^0 x_2] n \quad (1.2)$$

sodaß  $\bar{G}(x)$  in einem Diagramm durch eine Gerade zwischen  $\mu_1^0$  und  $\mu_2^0$  dargestellt wird.

Werden beide Komponenten jedoch vermischt ineinander aufgelöst, also zu einer Phase vereinigt, dann treten sie miteinander in Wechselwirkung, weshalb für die freie Enthalpie  $G = H - TS$  ein zusätzlicher Term zu berücksichtigen ist.



$$G = \bar{G} + \underbrace{\Delta G^M}$$

beruht auf der Mischungsenthalpie als auch auf -Entropie

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M \quad (1.3)$$

$$G = \bar{G} + \Delta H^M - T\Delta S^M \quad (1.4)$$

Mischungen, die der Voraussetzung genügen, daß die Wechselwirkung zwischen den Komponenten denen in den reinen Komponenten entsprechen, sodaß sich die innere Energie des Systems durch Mischung nicht ändert ( $\Delta U^M = 0$ ) heißen **ideale Mischung** (ideale Lösung). Es wird also nicht impliziert, daß es in idealen Mischungen keine Wechselwirkungen zwischen den Komponenten gibt.

## 1.1 Wahrscheinlichkeit und Entropie

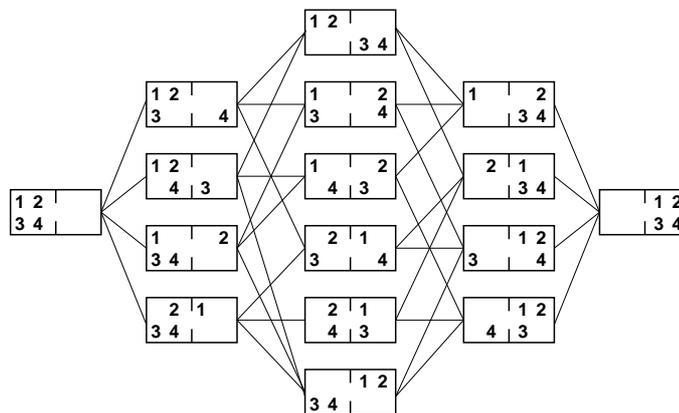
Gegeben seien vier Teilchen. Werden diese auf zwei Volumina verteilt, so ergibt dies 16 verschiedene Realisierungsmöglichkeiten, auch Mikrozustände genannt. Man erhält die Anzahl aus der Aufsummierung

der Binomialkoeffizienten (Gl. 1.5) für jede Verteilung.

$$\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!} \quad (1.5)$$

$$\begin{aligned} \binom{4}{0} + \binom{4}{1} + \binom{4}{2} + \binom{4}{3} + \binom{4}{4} &= \\ 2\binom{4}{0} + 2\binom{4}{1} + \binom{4}{2} &= \sum_{k=0}^4 \binom{4}{k} \\ &= 2^4 = 16 \end{aligned} \quad (1.6)$$

Diese Mikrozustände treten alle gleich häufig auf. Allgemein gilt für die Anzahl der Mikrozustände  $k^n$ , wobei  $n$  - Anzahl der Teilchen, die auf  $k$  - Anzahl der Zustände verteilt werden. Die 16 eben beschriebenen Mikrozustände sind in Abbildung 1.1 zusammen angeführt.



**Abbildung 1.1:** Möglichkeiten vier Teilchen auf zwei Teilvolumina zu verteilen. Dabei tritt eine gleichmäßige Verteilung über beide Teilvolumina viel häufiger auf, als eine ungleichmäßige. Dies liegt daran, daß die gleichmäßige Verteilung die größtmögliche Anzahl von Realisierungsmöglichkeiten aufweist.

Ein Makrozustand hingegen ergibt sich aus einer verschiedenen Anzahl von Mikrozuständen. Zunächst einmal wird in einem Makrozustand nicht mehr unterschieden welches Teilchen sich wo befindet, sondern lediglich wieviele Teilchen in welchem Volumen sind. Damit ergeben sich für das vorherige Beispiel folgende Makrozustände: 4:0; 3:1; 2:2; 1:3 und 0:4 aus den Mikrozuständen. Der mittlere Zustand 2:2 ist mit sechs Mikrozuständen der wahrscheinlichste.

**Grad der Unordnung:**

Die Zahl der möglichen Mikrozustände zu einem Makrozustand ist ein quantitatives Maß für den Grad der Unordnung dieses Zustands.

Fazit: Das sämtliche Teilchen sich in nur einem Teilvolumen aufhalten ist zwar prinzipiell möglich, aber sehr unwahrscheinlich. Noch deutlicher wird dieser Zusammenhang bei einer noch größeren Teilchenzahl, z.B.  $N = 100$ .

Sind alle 100 Teilchen in einer Hälfte des Volumens, so gibt es dafür nur einen Mikrozustand. Sind hingegen die Teilchen gleichmäßig auf beide Volumina verteilt (je 50), so gibt es für diesen Makrozustand  $1 \cdot 10^{29}$  Realisierungsmöglichkeiten (Mikrozustände). Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 1.2 verdeutlicht.

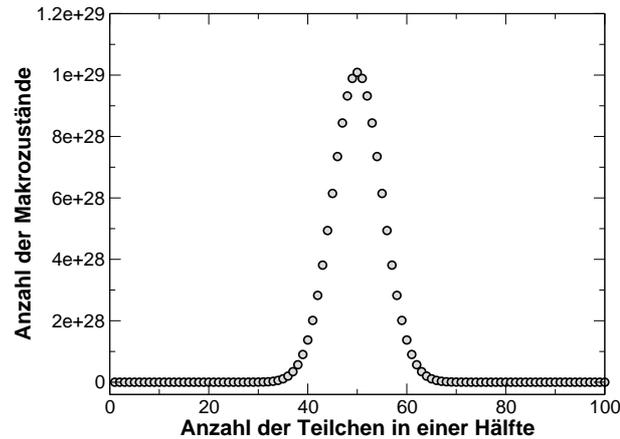


Abbildung 1.2: Die Anzahl der Mikrozustände eines Systems mit 100 Teilchen in Abhängigkeit von der Teilchenzahl in einer bestimmten Hälfte des Volumens.

### Beispiel: Expansion eines Gases

Ein Gas (Volumen 1 l) befindet sich in einem Gefäß, das mit einem Zweiten über ein Ventil und einem Rohr verbunden ist. Solange das Ventil geschlossen bleibt befinden sich alle Moleküle in dem Gefäß. In dem zweiten Gefäß befindet sich ein Vakuum. Sobald das Ventil geöffnet wird expandiert das Gas und erfüllt beide Gefäße mit dem selben Druck.

Zustand 1: alle Moleküle im ersten Gefäß

Zustand 2: Moleküle in beiden Gefäßen gleichmäßig verteilt

#### Wieviel wahrscheinlicher ist der Zustand 2?

Zustand 1 hat lediglich einen Makrozustand. Es sind ja alle Moleküle im ersten Gefäß. Die Anzahl der Mikrozustände richtet sich nach der Anzahl der Teilchen in dem Gefäß. Nach der Öffnung des Ventils verteilen sich die Teilchen gleichmäßig auf beide Gefäße. Nach  $k^n$  und der Tatsache, daß in 1 l Luft etwa  $10^{23}$  Teilchen enthalten sind, gilt dann für die Anzahl der Mikrozustände:

$$k^n = 2^{10^{23}} = 2^{230} \quad (1.7)$$

Die Wahrscheinlichkeit ist der Quotient aus den gewünschten Mikrozuständen zu der Gesamtzahl aller Mikrozustände. Damit ist die Wahrscheinlichkeit den Zustand 1 nach Öffnung des Ventils (und Expansion des Gases) anzutreffen gleich  $1/k^n = 2^{-230}$ . Die Wahrscheinlichkeit für den Zustand 2 ist per Definition gleich 1. Dieser Zustand beschreibt das thermodynamische Gleichgewicht und muß daher vorhanden sein.

#### ZUM NACHDENKEN:

- Wie stark nimmt die Entropie zu, wenn sich die Verteilung der Teilchen von zunächst 45% auf einer Seite zu 50% auf beiden Seiten ausgleicht, bei einer Gesamtzahl von  $N = 6 \cdot 10^{23}$ ?  
Hinweis: Verwenden Sie die Stirling-Formel

Völlig anders würde es sich darstellen, wenn die Wahrscheinlichkeit für den Zustand mit gleichmäßiger Verteilung der Moleküle, also für den Zustand mit jeweils exakt der Hälfte der Teilchen in jedem Teilvolumen bestimmt werden sollte. Die Wahrscheinlichkeit der Verteilung, genauer der Binomialverteilung  $P(x|p, n)$  mit  $n$  - Anzahl der Moleküle,  $x$  - Anzahl der Teilvolumina und  $p$  der konstanten Ereigniswahrscheinlichkeit, berechnet sich dann zu:

$$\begin{aligned} P(x|p, n) &= \binom{n}{x} p^x (1-p)^{n-x} \\ &= \frac{n!}{x!(n-x)!} p^x (1-p)^{n-x} \\ &= \frac{n!}{\frac{n!}{2!} (n-\frac{n}{2})!} 0,5^{\frac{n}{2} + n - \frac{n}{2}} = \frac{n!}{\frac{n!}{2!} \frac{n!}{2!}} 0,5^n \end{aligned} \quad (1.8)$$

Mit Hilfe der Stirling-Formel kann die Fakultät einer sehr grossen Zahl genähert werden. Die Stirling-Formel lautet:

$$n! \simeq \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n \exp\left[\frac{\Theta}{12n}\right] \quad (1.9)$$

Hierin gilt  $0 \leq \Theta \leq 1$ . Unter Voraussetzung von grossen Teilchenzahlen, was bei einem Gas immer gerechtfertigt ist und durch Einsetzen von Gleichung 1.9 in Gleichung 1.8 folgt:

$$\frac{n!}{\frac{n}{2}! \frac{n}{2}!} 0.5^n \simeq \frac{\sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n}{\sqrt{2\pi \frac{n}{2}} \sqrt{2\pi \frac{n}{2}} \left(\frac{n}{2e}\right)^{\frac{n}{2}} \left(\frac{n}{2e}\right)^{\frac{n}{2}}} 0.5^n$$

Die Exponential-Terme aus Gl. 1.9 fehlen hier bereits, da  $\lim_{n \rightarrow \infty} \exp\left[\frac{\Theta}{12n}\right] \rightarrow 1$

$$\begin{aligned} \frac{n!}{\frac{n}{2}! \frac{n}{2}!} 0.5^n &\simeq \frac{\left(\frac{n}{e}\right)^n}{\left(\frac{n}{2e}\right)^{\frac{n}{2}} \left(\frac{n}{2e}\right)^{\frac{n}{2}}} 0.5^n = \frac{\sqrt{2} \left(\frac{n}{e}\right)^n}{\sqrt{\pi n} \left(\frac{n}{2e}\right)^n} 0.5^n \\ &= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi n}} \frac{1}{\left(\frac{1}{2}\right)^n} 0.5^n = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi n}} \end{aligned} \quad (1.10)$$

Der in Gleichung 1.10 für die Wahrscheinlichkeit für eine Verteilung von jeweils exakt der Hälfte der Moleküle in jedem Teilvolumen geht für große Molekül-Anzahlen gegen Null  $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi n}} \rightarrow 0$ . Dies ist leicht einzusehen, da es im thermodynamischen Gleichgewicht immer Fluktuationen gibt, die das Gleichgewicht zwar nicht verschieben, wohl aber einen Austausch zulassen, der durch die Voraussetzung zu dieser Berechnung aber untersagt war.

Dieser Zustand 2 ist dennoch wahrscheinlicher, als der Zustand 1, da es zu diesem Zustand mehrere Mikrozustände gibt. Die Anzahl der Mikrozustände berechnet sich nach Gleichung 1.5 zu (s. auch Gl. 1.10):

$$\binom{n}{n/2} \simeq \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi n}} \frac{1}{\left(\frac{1}{2}\right)^n}$$

Dies umformen und mit der Anzahl der Mikrozustände von Zustand 1 vergleichen führt auf:

$$\frac{\sqrt{2} 2^n}{\sqrt{\pi n}} > 1$$

### Lösung

Der Zustand 2 ist  $\binom{n}{n/2}$  (konkret  $\binom{2^{230}}{(2^{230})/2}$ ) -mal wahrscheinlicher. Ein Zustand geht von selbst nur in einen gleichwahrscheinlichen, oder einen wahrscheinlicheren über. Anders ausgedrückt: Die Entropie eines Systems kann nie abnehmen.

### ZUM NACHDENKEN:

- Was ist der Unterschied zwischen einem Makro- und einem Mikrozustand?
- Warum kann die Entropie eines Systems nicht ohne Energieaufwand kleiner werden?