PC V: Physikalische Chemie der Festkörper
WS 2009/10

1. **Einführung**
Kristallsymmetrie und physikalische Eigenschaften, Neumannsches Prinzip

2. **Thermodynamik fester Körper**
Phänomenologische Thermodynamik (Potentiale, Flüsse, Kräfte, Suszeptibilitäten), Thermodynamik des elastischen Festkörpers im elektrischen Feld, thermodynamische Behandlung von Phasenumwandlungen, Kritik der Ehrenfestschen Klassifikation

3. **Dielektrische Eigenschaften**
Polarisierbarkeit, Dipolmoment, induzierte Polarisation (inneres Feld, Clausius-Mosotti-Beziehung, Debye-Gleichung), Dispersion und Absorption (quasi-elastisch gebundenes Elektron, Debye-Relaxation, Orientierungs-, Atom- und elektronische Polarisation, dielektrische Spektroskopie, Kramers-Kronig-Relation), spontane Polarisation (Piezo-, Pyro- und Ferroelektrika, Landau-Theorie ferroelektrischer Phasenumwandlungen)

4. **Grenzflächeneigenschaften**
Thermodynamik der Grenzflächen, Oberflächenspannung, Kontaktwinkel und Benetzung, 2D-Oberflächenfilme, Adsorption an Oberflächen (Physi- und Chemisorption, Langmuir-, Freundlich- und BET-Isotherme, isostere Adsoptionsenthalpie)

*5. Festkörperelektrochemie: Phasengrenzen, Doppelschichten, Elektrokapilarität, Ionenleitung in Festelektrolyten, Impedanzspektroskopie, Protonenleitung, Brennstoffzellen

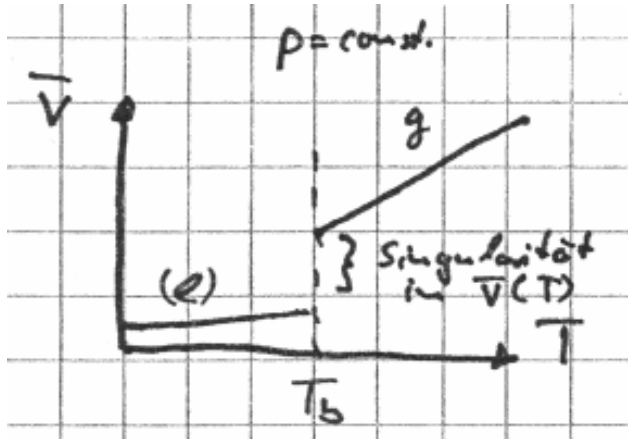
2.3 Phasenumwandlungen

Phasenumwandlung reiner Stoffe sind durch singuläre Änderungen

- in der molekularen Ordnung / Struktur sowie
- der entsprechenden makroskopischen Eigenschaften

gekennzeichnet.

• Flüssigkeit $\xrightleftharpoons{T_b}$ Gas



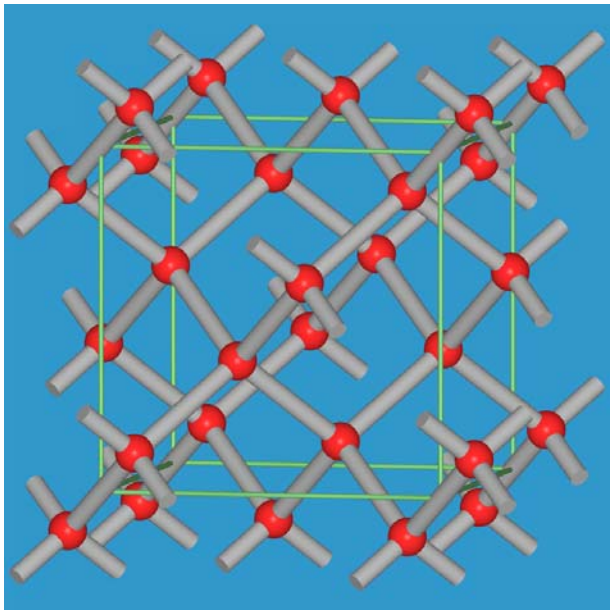
2.3 Phasenumwandlungen

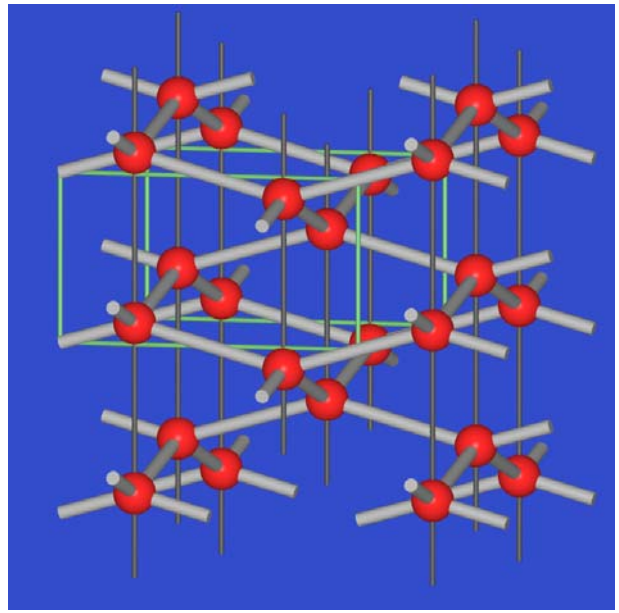
Phasenumwandlung reiner Stoffe sind durch singuläre Änderungen

- in der molekularen Ordnung / Struktur sowie
- der entsprechenden makroskopischen Eigenschaften

gekennzeichnet.

- Flüssigkeit $\underset{}{\overset{T_b}{\rightleftarrows}}$ Gas
- α-Sn (kubisch, grau) $\overset{286\,K\,/\,1\,atm}{\rightleftarrows}$ β-Sn (tetragonal, weiß)





2.3 Phasenumwandlungen

Beispiel : Nature Physics (2008)

ARTICLES NATURE PHYSICS DOI: 10.1038/NPHYS1148

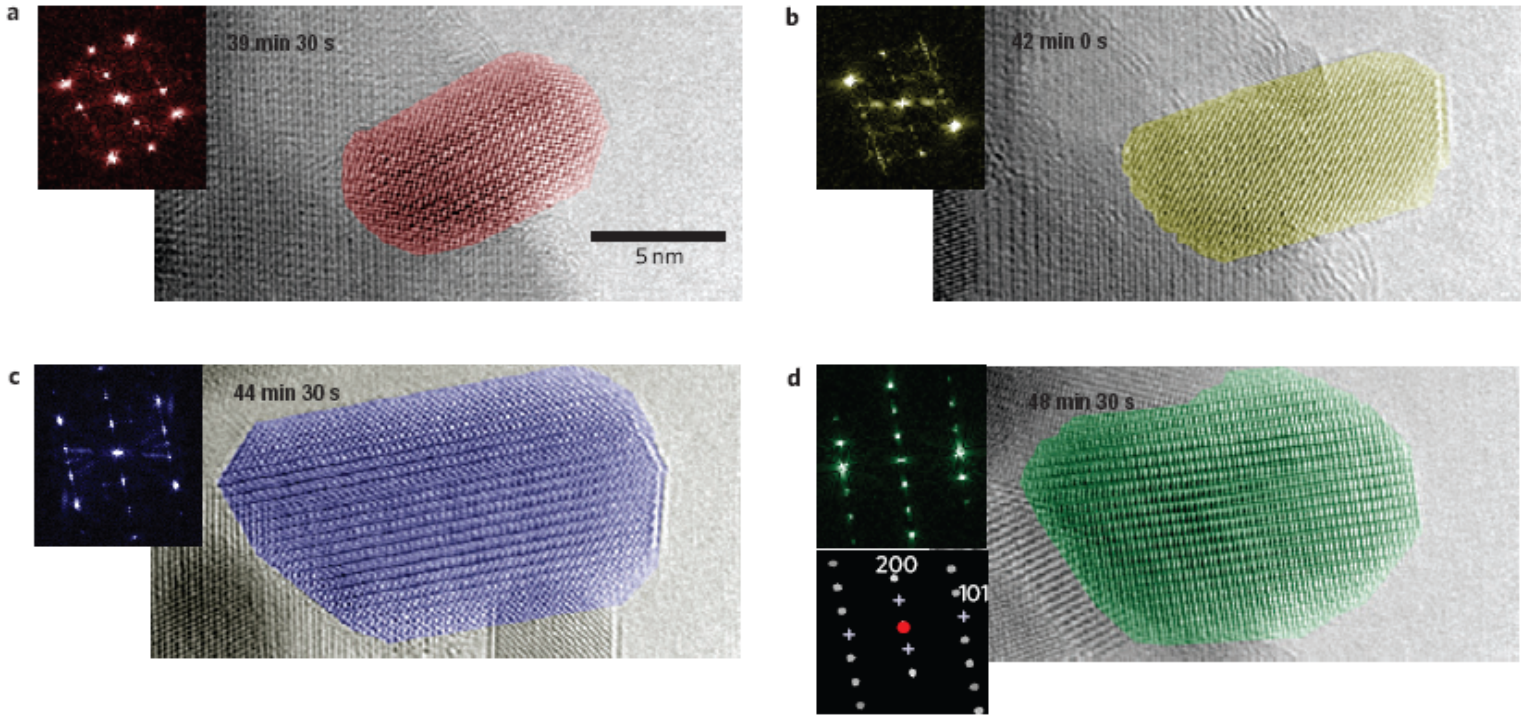


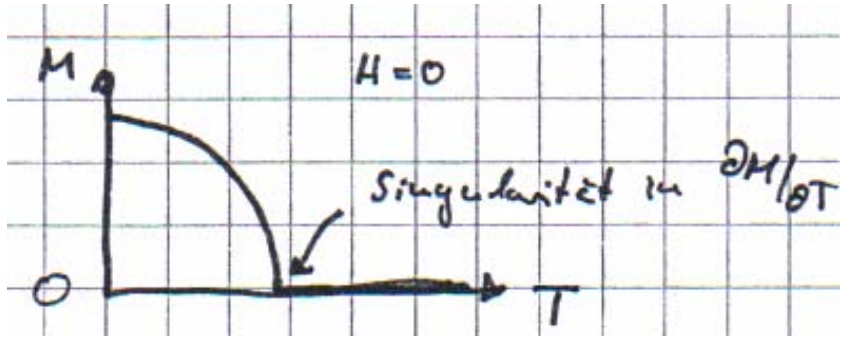
Figure 5 | Extra series of *in situ* HREM images of another $LiFePO_4$ nanocrystal at 450 °C. a–d, HREM images and corresponding FFTs presented in different colours to discriminate the different crystal structures consistently, as shown in Fig. 2. The FFT of the final state (green) shown in **d** represents a pattern that is identical to the simulated electron diffraction pattern of $LiFePO_4$ in the [010] projection, confirming that the final state is of the olivine structure. The simulation was carried under a dynamical condition. Plus signs in the simulated pattern denote nearly invisible spots with low intensity.

2.3 Phasenumwandlungen

Phasenumwandlung reiner Stoffe sind durch singuläre Änderungen
- in der molekularen Ordnung / Struktur sowie
- der entsprechenden makroskopischen Eigenschaften

gekennzeichnet.

• Ferromagnet $\xrightleftharpoons{T_c}$ Paramagnet



• Superfluid $\xrightleftharpoons{T_\lambda}$ Fluid
(^{4}He-II) (^{4}He-I)

2.3 Phasenumwandlungen

Phasenumwandlung reiner Stoffe sind durch singuläre Änderungen
- in der molekularen Ordnung / Struktur sowie
- der entsprechenden makroskopischen Eigenschaften

gekennzeichnet.

Thermodynamisches Gleichgewicht zweier Phasen am Umwandlungspunkt:

$$\mu'(p,T) = \mu''(p,T) \quad \textbf{bzw.} \quad d\mu'(p,T) = d\mu''(p,T)$$

(a) Alle Umwandlungen sind stetig im chemischen Potential
(b) Singularitäten sind auf die 1. oder höhere Ableitungen von $\mu(T)$ beschränkt.

→ **Ehrenfest-Klassifikation** (1933, später verallgemeinert):

Bei einer Unstetigkeit ab der n-ten Ableitung von $\mu(p,T)$ am Umwandlungspunkt spricht man von "Umwandlung n-ter Ordnung"

2.3 Phasenumwandlungen

2.3.1 Umwandlungen 1. Ordnung

Definition:

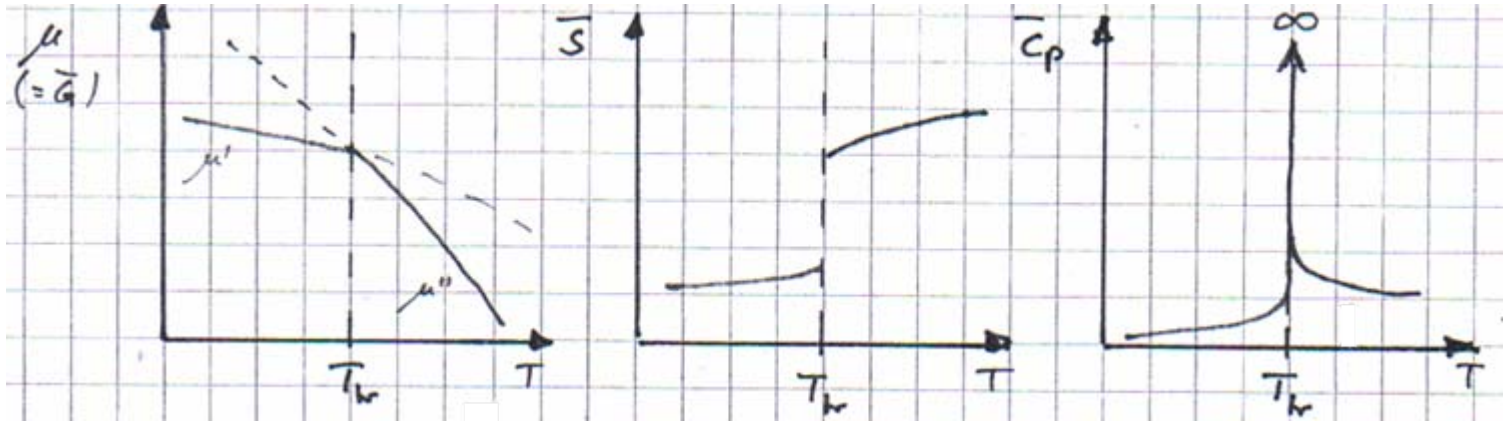
$$\frac{\partial \mu'}{\partial T} \neq \frac{\partial \mu''}{\partial T} \quad \rightarrow \quad \bar{S}' \neq \bar{S}'' \quad d.h.\ \Delta_{tr}\bar{S} \neq 0 \qquad \textit{Umwandlungsentropie}$$

$$\rightarrow \Delta_{tr}\bar{H} = T\Delta_{tr}\bar{S} \neq 0 \quad \textit{Umwandlungsenthalpie}$$

$$\textit{"latente Wärme"}$$

$$\frac{\partial \mu'}{\partial p} \neq \frac{\partial \mu''}{\partial p} \quad \rightarrow \quad \bar{V}' \neq \bar{V}'' \quad d.h.\ \Delta_{tr}\bar{V} \neq 0 \qquad \textit{Volumen-bzw.}$$

$$\textit{Dichtesprung}$$



neg. Steigung: $\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T}\right) = -\bar{S} < 0$

$$\left(\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial T^2}\right) = -\frac{\bar{c}_p}{T} < 0$$

Wärmekapazität $\bar{c}_p \rightarrow \infty$

Kompressibiliät $\kappa_T \rightarrow \infty$

therm. Ausdehnungskoeffizient $\alpha_T \rightarrow \infty$

$\Big\}\ \bar{S}$ *bzw.* $\bar{V}$ *– Sprung*

2.3 Phasenumwandlungen

2.3.1 Umwandlungen 1. Ordnung

Koexistenzlinie (Phasendiagramm) aus

$\mu'(p,T) = \mu''(p,T)$ bzw. $\mathbf{d\mu'(p,T) = d\mu''(p,T)}$

$$\bar{S}'dT - \bar{V}'dp = \bar{S}''dT - \bar{V}''dp$$

$$\left(\bar{S}'' - \bar{S}'\right)dT = \left(\bar{V}'' - \bar{V}'\right)dp$$

$$mit\ \Delta_{tr}\bar{H} = T\Delta_{tr}\bar{S}$$

folgt:

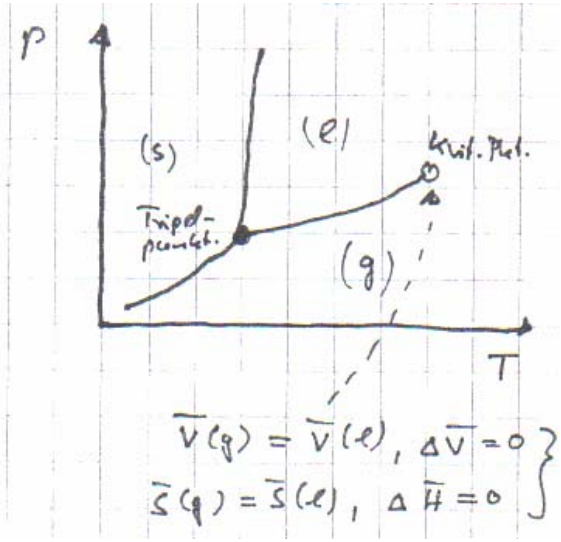
$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{Koex.} = \frac{\Delta_{tr}\bar{H}}{T \bullet \Delta_{tr}\bar{V}} \quad Clausius - Clapeyron\ Gleichung$$

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{Koex.} = \frac{\Delta_{v}\bar{H}}{RT^2} \quad [nur\ \ für\ ideales\ Gas]$$

2.3 Phasenumwandlungen

2.3.1 Umwandlungen 1. Ordnung

Koexistenzlinie (Phasendiagramm) aus $\mu'(p,T) = \mu''(p,T)$ bzw. $d\mu'(p,T) = d\mu''(p,T)$



- stabile Koexistenzlinien unterscheidbarer Phasen

$$\bar{S}' \neq \bar{S}'', \quad \bar{V}' \neq \bar{V}''$$

- Steigung jeweils aus Claus.Clap.Glg.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{Koex.} = \frac{0}{0}$$

nicht definiert, "kritischer Endpunkt"

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{Koex.} = \frac{\Delta_{tr}\bar{H}}{T \bullet \Delta_{tr}\bar{V}} \quad Clausius - Clapeyron\ Gleichung$$

2.3 Phasenumwandlungen

2.3.2 Umwandlungen **2. Ordnung**

1. Ableitung stetig →

$$\frac{\partial \mu'}{\partial T} = \frac{\partial \mu''}{\partial T} \quad \rightarrow \quad \bar{S}' = \bar{S}'' \quad d.h.\ \Delta_{tr}\bar{S} = 0 \qquad \textit{keine Umwandlungsentropie}$$

$$\rightarrow \quad \Delta_{tr}\bar{H} = T\Delta_{tr}\bar{S} = 0 \quad \textit{keine "latente Wärme"}$$

$$\Delta_{tr}\bar{V} = 0 \qquad \underline{\textit{keine Volumenänderung}}$$

2.3 Phasenumwandlungen

2.3.2 Umwandlungen 2. Ordnung

1. Ableitung stetig

2. Ableitung unstetig

$$\underbrace{\frac{\partial^2 \mu'}{\partial T^2}}_{-\frac{1}{T}\bullet \bar{c}_p'} \neq \underbrace{\frac{\partial^2 \mu''}{\partial T^2}}_{-\frac{1}{T}\bullet \bar{c}_p''} \quad \rightarrow \quad \bar{c}_p' \neq \bar{c}_p'' \;\; bzw. \; \Delta_{tr}\, \bar{c}_p \neq 0$$

$$\underbrace{\frac{\partial^2 \mu'}{\partial p^2}}_{\bar{V}'\kappa_T'} \neq \underbrace{\frac{\partial^2 \mu''}{\partial p^2}}_{\bar{V}''\kappa_T''} \quad \rightarrow \quad \Delta_{tr}\, \kappa_T \neq 0$$

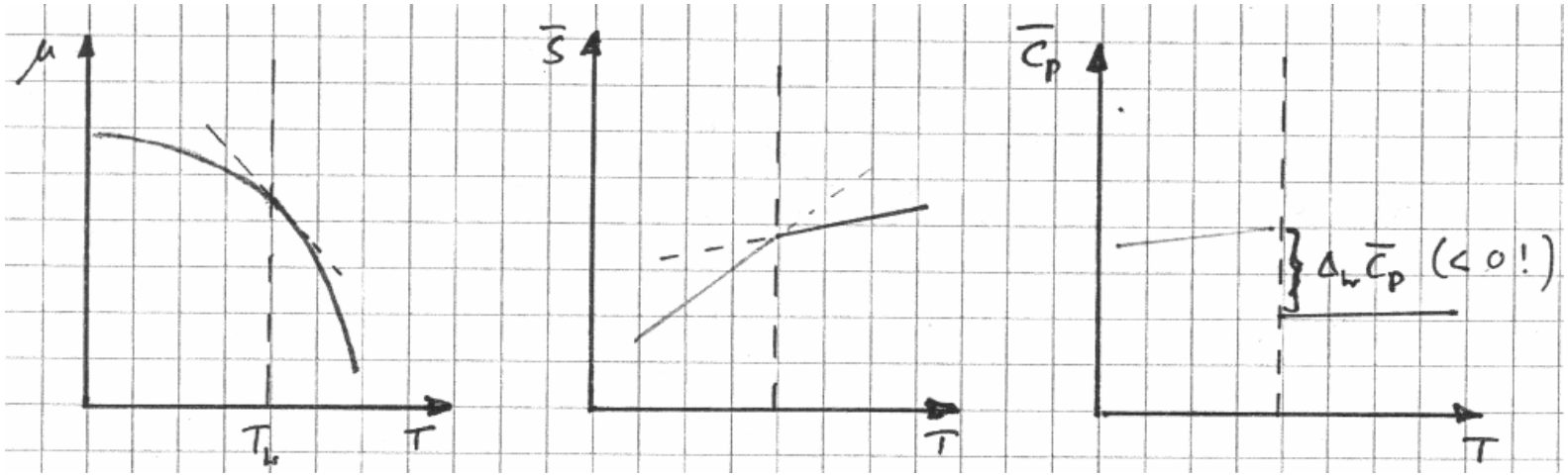
$$\frac{\partial^2 \mu'}{\partial T \partial p} \neq \frac{\partial^2 \mu''}{\partial p \partial T} \quad \rightarrow \Delta_{tr} \alpha_p \neq 0$$

Diskontinuierliche Suszeptibilitäten

2.3 Phasenumwandlungen

2.3.2 Umwandlungen 2. Ordnung

1. Ableitung stetig: $\Delta_{tr}\bar{H}$, $\Delta_{tr}\bar{V}$ =0
2. Ableitung unstetig



Clausius-Clapeyron Glg. ist wg. $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{Koex.} = \frac{0}{0}$ nicht definiert.

→ Ehrenfest' sche Glg.

2.3 Phasenumwandlungen

2.3.2 Umwandlungen 2. Ordnung

Ehrenfest'sche Gleichungen

→ aus der Stetigkeit der Entropie folgt:

$$d\bar{S}'(p,T) = d\,\bar{S}''(p,T)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{S}'}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial \bar{S}'}{\partial T}\right)_p dT = \left(\frac{\partial \bar{S}''}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial \bar{S}''}{\partial T}\right)_p dT$$

Maxwell

$$-\left(\frac{\partial \bar{V}'}{\partial T}\right)_p = -\bar{V}'\alpha_p' \frac{\bar{c}_p'}{T} - \bar{V}''\alpha_p'' \frac{\bar{c}_p''}{T}$$

$\bar{V}' = \bar{V}'' = \bar{V}$ aufgrund der Stetigkeit des Volumens

$$\underbrace{\left(\alpha_p'' - \alpha_p'\right)}_{\Delta_{tr}\alpha_p}\bar{V}dp = \frac{1}{T}\underbrace{(\bar{c}_p'' - \bar{c}_p')}_{\Delta_{tr}\bar{c}_p}dT$$

→ $$\boxed{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{Koex.} = \frac{\Delta_{tr}\bar{c}_p}{T\bar{V}\bullet\ \Delta_{tr}\alpha_p}}$$ 1. Ehrenfest'sche Gleichung

2.3 Phasenumwandlungen

2.3.2 Umwandlungen 2. Ordnung

Ehrenfest'sche Gleichungen

analog aus der Stetigkeit von $\overline{V}$ am Übergang

$$d\overline{V}'(p,T) = d\overline{V}''(p,T)$$

$$\rightarrow\rightarrow \quad \boxed{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{Koex.} = \frac{\Delta_{tr}\alpha_p}{\Delta_{tr}\kappa_p}}$$

2. Ehrenfest'sche Gleichung

Kombination: $$\frac{\Delta_{tr}\overline{c}_p}{T\overline{V}\bullet\ \Delta_{tr}\alpha_p} = \frac{\Delta_{tr}\alpha_p}{\Delta_{tr}\kappa_p}$$

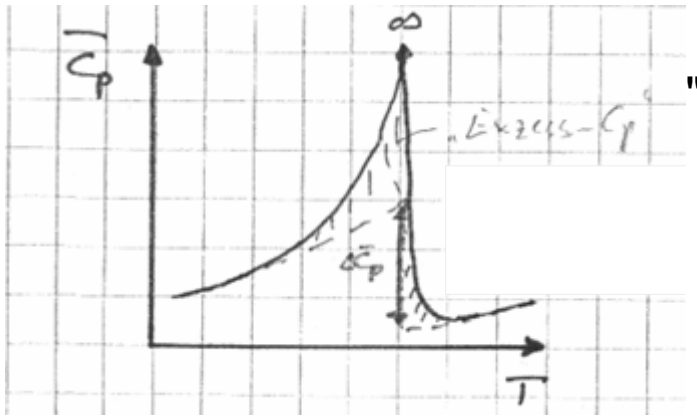
$$\boxed{\Delta_{tr}\overline{c}_p = \frac{T\overline{V}\left(\Delta_{tr}\alpha_p\right)^2}{\Delta_{tr}\kappa_p}}$$

- allg. Beziehung zwischen "Sprunggrößen" am Übergang 2. Ordnung
- exp. Überprüfung schlägt fehl für die meisten Übergänge, die nicht 1. Ordnung sind.

2.3 Phasenumwandlungen

Kritik der Ehrenfest' schen Klassifikation

(1) λ-Übergänge: Übergänge, die nicht erster Ordnung sind, erweisen sich oft als "λ-Übergänge", d.h. $\overline{c}_p \to \infty \quad statt\ \Delta_{tr}\overline{c}_p\ \ Sprung$



"Excess-c_p"

(2) endliche $\Delta\overline{c}_p,\ \Delta\alpha_T,\ \Delta\kappa_T$ Sprünge sind nicht definiert
$\rightarrow$ Ehrenfest Glg. nicht anwendbar

(3) Übergänge höherer Ordnung: formal möglich, nie exp. gefunden

2.3 Phasenumwandlungen

Moderner Gebrauch der Ehrenfest' schen Klassifikation

(M. E. Fischer, 1967)

- Übergänge, unstetig in $\bar{S}$, $\bar{V}$, *usw.* → "1. Ordnung"

- Übergänge, stetig in $\bar{S}$, $\bar{V}$, *usw.* → "2. Ordnung"

2.3 Phasenumwandlungen

2.3.3 Umwandlungen 2. Ordnung als kritisches Phänomen

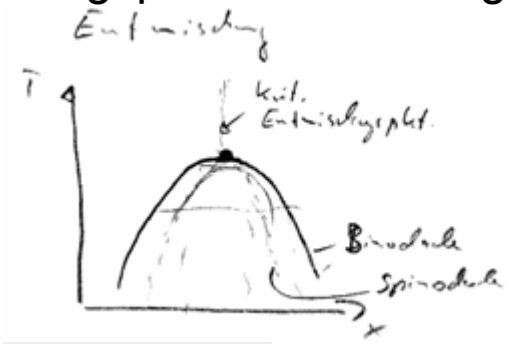
Bedingungen am Umwandlungspunkt 2. Ordnung

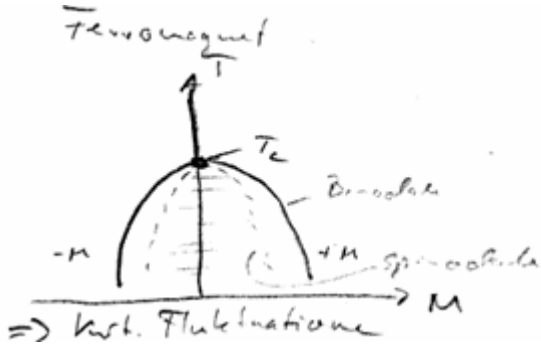
- thermisches GG	T'=T"	beide Phasen am Umwandlungspunkt identisch bzw. ununterscheidbar
- mechanisches GG	p'=p"	
- chemisches GG	μ'=μ"	
zusätzlich (2.Ord.)	V'=V"	
	S'=S"	

Folgerungen

(1) System am Umwandlungspunkt homogen, d.h. ohne Phasengrenzen
→ einphasiger kontinuierlicher Übergang

(2) Umwandlungspunkt 2. Ordnung ist stets ein kritischer Punkt





(3) keine Metastabilität: Überhitzung/Unterkühlung ist ausgeschlossen, da sich Binodale und Spinodale im kritischen Punkt berühren

(4) auch bei Mischungen keine Zweiphasengebiete

2.3 Phasenumwandlungen

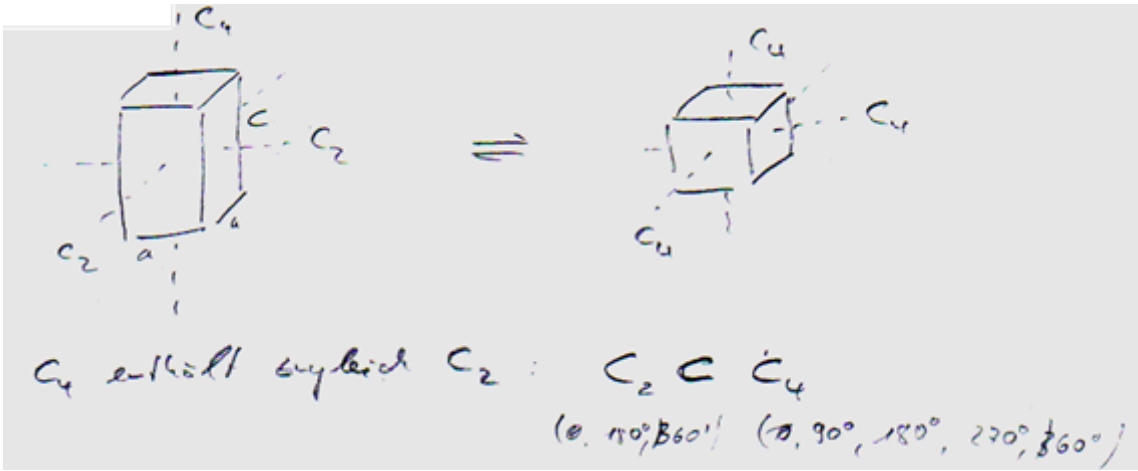
2.3.3 Umwandlungen 2. Ordnung als kritisches Phänomen

Symmetriebetrachtungen (Landau 1937)

(1) *Symmetrieänderung /-brechung* am Übergangspunkt zwingend notwendig
→Symmetriewechsel stets singulär

(2) Symmetrieelemente der geordneten Phase sind *Untergruppen* der Symmetrieelemente der ungeordneten Phase
→Zustand am Umwandlungspunkt muß wg. der Ununterscheidbarkeit stets Symmetrieelemente beider Phasen aufweisen

Beispiel 1: Übergang tetragonal (4 2 2) ↔ kubisch



→ Übergang 2. Ordnung erlaubt

2.3 Phasenumwandlungen

2.3.3 Umwandlungen 2. Ordnung als kritisches Phänomen

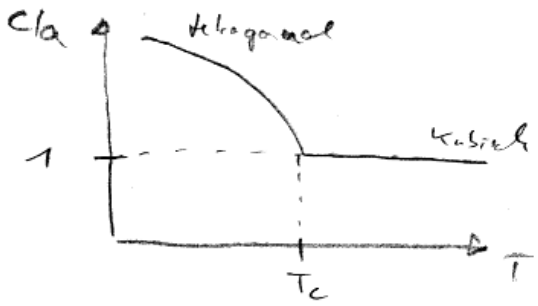
Symmetriebetrachtungen (Landau 1937)

(1) *Symmetrieänderung /-brechung* am Übergangspunkt zwingend notwendig
→Symmetriewechsel stets singulär

(2) Symmetrieelemente der geordneten Phase sind *Untergruppen* der Symmetrieelemente der ungeordneten Phase
→Zustand am Umwandlungspunkt muß wg. der Ununterscheidbarkeit stets Symmetrieelemente beider Phasen aufweisen

Beispiel 1: Übergang tetragonal (4 2 2) ↔ kubisch

=> für c→a werden tetragonale und kubische Phase ununterscheidbar



2.3 Phasenumwandlungen

2.3.3 Umwandlungen 2. Ordnung als kritisches Phänomen

Symmetriebetrachtungen (Landau 1937)

(1) *Symmetrieänderung /-brechung* am Übergangspunkt zwingend notwendig
→Symmetriewechsel stets singulär

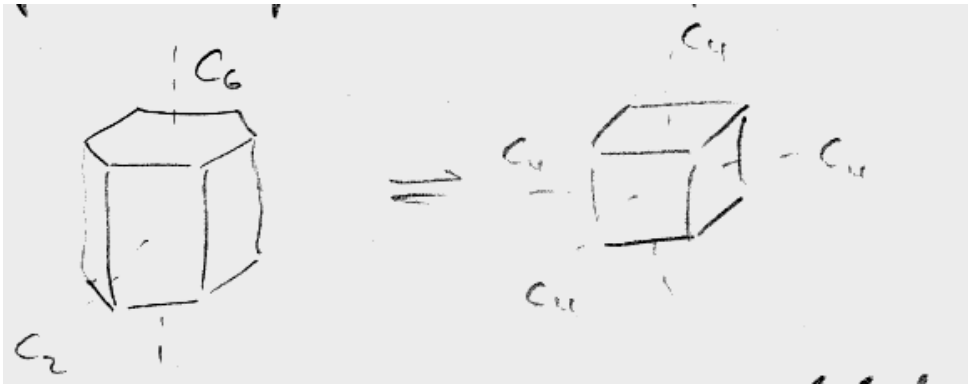
(2) Symmetrieelemente der geordneten Phase sind *Untergruppen* der Symmetrieelemente der ungeordneten Phase
→Zustand am Umwandlungspunkt muß wg. der Ununterscheidbarkeit stets Symmetrieelemente beider Phasen aufweisen

Beispiel 2: Übergang hexagonal ↔ kubisch

6- und 4 zählige Drehachsen schießen einander aus

=> Übergang 2. Ordnung ist verboten

=> nur Übergänge 1. Ordnung erlaubt



(60°, 120°, 180°, 240°, 300°, 360°)

$$C_4 \not\subset C_6$$

Eigenschaften von Phasenübergängen 1. und 2. Ordnung

Phasenumwandlung	**1. Ordnung**	**2. Ordnung**
Thermodynamik	$\Delta_{tr}\overline{H} \neq 0$ (Umwandlungsenthalpie)	$\Delta_{tr}\overline{H} = 0$ und: $\Delta_{tr}\overline{C}_p \neq 0$ (Ehrenfest $\Delta_{tr}\overline{C}_p \to \infty$ (λ-Umw.)
Phasenkoexistenz	räumliche Koexistenz unterscheidbarer Phasen: $\to$ Phasengrenzen $\to$ zweiphasig	Phasen am Umwandlungspunkt *un*unterscheidbar (kritischer Punkt): $\to$ keine Phasengrenzen $\to$ einphasig
Ordnungsparameter	unstetig "diskontinuierlicher Übergang"	stetig "kontinuierlicher Übergang"
Metastabilität	Überhitzung bzw. Unterkühlung möglich	Überhitzung bzw. Unterkühlung nicht möglich
Symmetrie (Landau-Regeln)	Symmetrieänderung am Übergang nicht notwendig, aber möglich	Symmetrieänderung am Übergang notwendig, Symmetrieelemente einer Phase sind Teilmenge (Untergruppe) der Symmetrieelemente der anderen Phase