

# Notiz über die Phasentheorie in der Thermionik

Von

Otto Halpern

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Das Gleichgewicht zwischen heißen Metallen und dem Elektronengas wird bekanntlich geregelt durch die Formel

$$\rho = AT^3/2e^{-\frac{\chi}{kT}}$$

Hierin bedeuten  $\rho$  die Dichte des Elektronengases unmittelbar an der Oberfläche des betrachteten Metalls,  $A$  und  $\chi$  sind für das Metall charakteristische Konstanten, von denen  $A$  vielleicht universell ist; die physikalische Bedeutung von  $\chi$  ist der Energieunterschied zwischen einem Elektron im Metall und im Gas am absoluten Nullpunkt. Das Verhältnis der Grenzdichten an zwei verschiedenen gleichtemperierten Metallen ist dann gegeben durch

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{A_1}{A_2} e^{-\frac{\chi_1 - \chi_2}{kT}}$$

Da zwischen den Metallen die Voltasche Potentialdifferenz  $V_{12}$  herrscht, so ergibt sich für  $\frac{\rho_1}{\rho_2}$  nach dem Boltzmannschen Theorem analog der Barometerformel der Ausdruck

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = e^{-\frac{V_{12}}{kT}}$$

Über  $V_{12}$  besitzen wir keine verlässlichen theoretischen Informationen. Versuche von Goetz<sup>1</sup> haben im besonderen zu zeigen getrachtet, daß am Schmelzpunkt eines Metalls kein Sprung in der Elektronengrenzdichte besteht, was  $V_{12} = 0$  zur Folge hätte. In diesem Punkte griff nun eine theoretische Untersuchung von Laue ein, die sich als Ziel setzte, ganz allgemein als Konsequenz des zweiten Hauptsatzes zu beweisen, daß zwei im thermodynamischen Gleichgewicht stehende metallische Phasen keine Kontaktpotentialdifferenz aufweisen können.

Der Beweis wird durch folgenden isothermen Kreisprozeß geführt: Zwei Körper gleichen Metalls befinden sich am Umwandlungspunkte, durch einen (in seinen thermischen Wirkungen vernachlässigbaren) Draht verbunden und von einer gemeinsamen Hülle umschlossen. Der Körper  $A$  wird nun von innen heraus isotherm reversibel bei bestehender leitender Verbindung zur Gänze geschmolzen. Wenn nun zwischen den beiden Phasen eine Poten-

<sup>1</sup> Physikal. Zt.-chr. 1923, S. 514.

tialdifferenz besteht, so müssen sich beide Körper gegeneinander aufladen. Nach Entfernung der leitenden Verbindung, die arbeitslos möglich ist, wird der geschmolzene Körper erstarren gelassen. Jetzt ist der Anfangszustand wieder hergestellt, mit dem Unterschied, daß bei diesem reversibel-isothermen Kreisprozesse ein elektrisches Feld, das ist freie Energie, geschaffen wurde. Nehmen wir im besonderen die beiden Körper in Gestalt von Kugeln an, so ist ihre Energie proportional zu  $V_{12}^2 a$  ( $a$  Kugelradius). Dieser Gewinn von Arbeit ist nach dem zweiten Hauptsatze verboten, das Auftreten einer Potentialdifferenz damit als im Widerspruch zur Thermodynamik erkannt.

Der hier geführte Kreisprozeß ist ohne Berücksichtigung einer Gasphase beschrieben worden, doch zeigte L a u e, daß man auch bei Anwesenheit einer (geladenen oder ungeladenen) Gasphase einen analogen Prozeß führen kann. Während also sonst die Bedingung für den Schmelzpunkt gegeben war durch

$$\mu_1^A = \mu_1^I + \mu_1^E = \mu_2^A = \mu_2^I + \mu_2^E$$

( $\mu^A$  = spezifisches thermodynamisches Potential des Atoms, ebenso  $\mu^I$  und  $\mu^E$  des Ions bzw. des Elektrons), gilt für Metalle nach L a u e die zusätzliche Bedingung

$$\mu_1^E = \mu_2^E, \mu_1^I = \mu_2^I,$$

was  $V_{12} = \mu_1 - \mu_2 = 0$  zur Folge hat.

Experimente über das Kontaktpotential an Umwandlungspunkten sind uns nicht bekannt. Hingegen haben spätere Versuche von Wehnelt und Seiliger<sup>2</sup> einerseits, Goetz<sup>3</sup> andererseits eindeutig gezeigt, daß am Schmelzpunkt entgegen den ersten Untersuchungen ein Sprung in der Grenzdichte auftritt. Die Allgemeingültigkeit des geschilderten Kreisprozesses macht es nun notwendig, die Betrachtung einer Revision zu unterziehen, um diesen Widerspruch aufzuklären.

Der Sachverhalt liegt unserer Auffassung nach folgendermaßen: Bei strenger Behandlung handelt es sich bei jedem Metall um ein mindestens zweikomponentiges System (Ionen und Elektronen). Ein solches ist im Gleichgewicht mit einer zweiten festen Phase in seiner Konzentration vollkommen durch die Angabe der Temperatur bestimmt. Ein solches System schmilzt aber nur in ganz singulären Fällen bei konstanter Temperatur, nämlich dann, wenn sich seine Zusammensetzung während des Schmelzprozesses nicht ändert. Das heißt, auf unseren Fall übertragen: isothermes Schmelzen findet nur dann statt, wenn keine Ladungsverschiebungen auftreten.

Diese Bemerkungen gelten für jedes zweikomponentiges System. Wir haben es im speziellen mit einem System zu tun, bei dem die Konzentrationen, mit Ausnahme der Oberfläche, auf der Ladungen auftreten, praktisch konstant bleiben. (Wir könnten

<sup>2</sup> Ztschr. Physik 38, 1926.

<sup>3</sup> Physikal. Ztschr. 1927.

eventuell der systematischen Beschreibung wegen eine neue Phase und auch einen neuen Parameter, die Oberfläche, einführen, wodurch die Zahl der Freiheiten nicht geändert würde.) Wir dürfen aber dann bei Auftreten dieser Oberflächenschichten nicht mehr von Haus aus annehmen, daß sie bei der gleichen Temperatur schmelzen wie der ungeladene Körper. Im besonderen ist es nicht mehr erlaubt, den Druck als von der Ladung unabhängig anzusetzen. Zwar ist die Druckänderung  $\Delta p$  nach der Elektrostatik proportional  $\frac{1}{a^2}$  und auch die Temperaturänderung  $\Delta T \sim \Delta p \sim \frac{1}{a^2}$ , während die gewonnene Energie proportional  $\alpha$  ist. Damit wäre der Kreisprozeß gegen jeden Einwand sichergestellt, wenn es sich bei ihm immer um eine konstante Wärmemenge handeln würde. Denn dann wäre nach der Formel

$$\int dU - \int T dS = \int dA$$

die Abweichung der linken Seite von 0 vermöge des Gliedes  $\int T dS$  von der Größenordnung  $\frac{1}{a^2}$ . Nun ist aber in Wirklichkeit  $dS \sim a^3$ , da immer die gesamte Kugel bis zur Oberfläche geschmolzen werden muß, der Wert der linken Seite ist also proportional  $\alpha$ , das ist von derselben Größenordnung wie die resultierende elektrische Energie. Die Temperatur muß also schärfer konstant gehalten werden als bis auf Glieder von der Größenordnung  $\frac{1}{a^2}$ .

Wir erinnern daran, daß ein bekannter Satz der Elektrochemie die Konstanz der elektromotorischen Kraft galvanischer Ketten aussagt, bei denen eine Elektrode eine isotherme Umwandlung erleidet. Dies hängt damit zusammen, daß für die Arbeit der Ketten nur die Differenz der thermodynamischen Potentiale der neutralen Atome maßgebend ist, nicht aber, wie in dem hier betrachteten Fall, die Differenz der thermodynamischen Potentiale der Elektronen.

Zusammenfassend können wir also sagen, daß die Thermodynamik und im besonderen die Phasentheorie durchaus das Auftreten eines Voltapentials an Umwandlungspunkten gestattet, wie es die Experimente ergeben haben.