

Thermodynamik

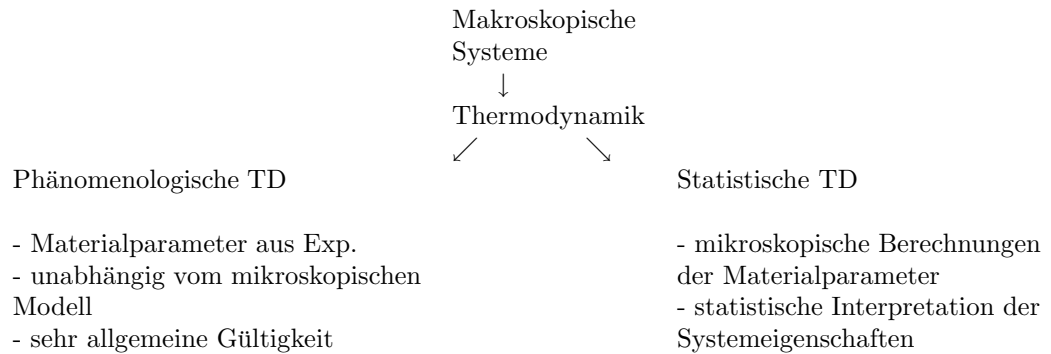
7. November 2009

Inhaltsverzeichnis

1	Grundbegriffe	3
2	Der 0. Hauptsatz der Thermodynamik	5
3	Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik	7
3.1	Energiebilanz \triangleq 1. HS	7
3.2	pVT-Systeme	8
3.3	Ideales Gas als pVT-System	11
3.4	Arbeit des idealen Gases bei polytropem Prozeß	12
3.5	Gay-Lussac-Experiment	13
4	Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik	14
4.1	Der Carnot-Prozeß	14
4.2	Nichtexistenz eines perpetuum mobile 2. Art	16
4.3	Entropiesatz	18
4.4	Absolute und empirische Temperatur	20
4.5	Reversible Ersatzprozesse	21
5	Thermodynamische Potentiale	22
5.1	Die Gibbssche Fundamentalgleichung	22
5.2	Potentialfunktionen	23
5.3	pVT-Systeme	24
6	Der 3. Hauptsatz der Thermodynamik	27
7	Systeme mit variabler Teilchenzahl	29
7.1	Chemisches Potential	29
7.2	pVT-Systeme	31
7.3	Homogene Mischungen	32
7.3.1	Mischung idealer Gase	32
7.3.2	Reale Mischungen	34
8	Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen	36
8.1	Phasengleichgewicht eines pVT-Systems	37
8.2	Stabilitätsbedingungen für ein pVT-System	38
8.3	Gibbssche Phasenregel	39
9	Phasenübergänge	41
9.1	Phasenübergang 1. Art	41
9.2	Phasenübergänge höheren Ordnung	44
10	Magnetismus	46

1 Grundbegriffe

Thermodynamische Systeme sind makroskopisch, d.h. enthalten in der Größenordnung von ca. 10^{23} Teilchen. Gegenstand der Thermodynamik: Untersuchung makroskopischer Systemeigenschaften und ihrer Verknüpfungen.



Zustand eines thermodynamischen Systems: Gesamtheit der makroskopischen Eigenschaften des Systems zu einem **festen Zeitpunkt**. Diese Eigenschaften werden als Zustandsgrößen bezeichnet. Sie hängen nicht von Vorgeschichte des Systems ab.

Zustandsgrößen müssen durch Messung des Systems zu einem gegebenen Zeitpunkt ermittelbar sein.

Unterscheiden zwischen:

1. äußeren Zustandsgrößen (durch Umgebung bestimmt) wie z.B.

- Volumen
- Felder

und

2. inneren Zustandsgrößen (durch innere Wechselwirkung bestimmt) wie z.B.

- Druck, Dichte, Temperatur
- innere Energie, Polarisierung, Magnetisierung

Ein kleinstmöglicher Satz von Zustandsgrößen, der zur vollständigen Charakterisierung des Systems notwendig ist, heißt vollständiger Satz von Zustandsgrößen.

Zustandsgrößen des vollständigen Satzes sind offensichtlich unabhängige Zustandsgrößen.

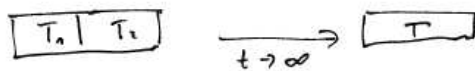
Die Anzahl der unabhängigen Zustandsgrößen ist gleich der Anzahl der makroskopischen Freiheitsgrade des Systems. Alle anderen Zustandsgrößen sind abhängige Zustandsgrößen. Auswahl im allgemein willkürlich, nach Zweckmäßigkeitsgründen.

Grundpostulat der Thermodynamik (Erfahrungstatsache):

Nach hinreichend langer Zeit geht ein sich selbst überlassenes System in einem Gleichgewichtszustand über, den es von selbst nicht mehr verläßt.

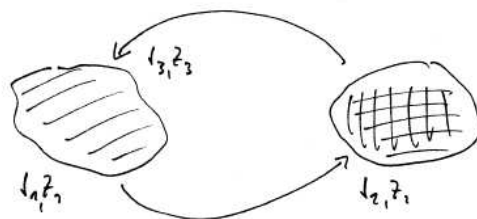
Gleichgewichtszustände sind gegenüber Nichtgleichgewichtszuständen dadurch ausgezeichnet, daß sie durch eine kleinere Zahl von Zustandsgrößen vollständig charakterisiert werden können.

Bsp.:



Prozesse können unterteilt werden in reversible und irreversible Prozesse.

Ein Prozeß $z_1 \rightarrow z_2$ heißt irreversibel, wenn bei dem Prozeß $z_2 \rightarrow z_3 = z_1$ in der Umgebung Veränderungen zurückbleiben (sonst reversibel).



- Grundsätzlich sind alle Prozesse in der Natur irreversibel. Reversible Prozesse sind nur näherungsweise realisierbar.

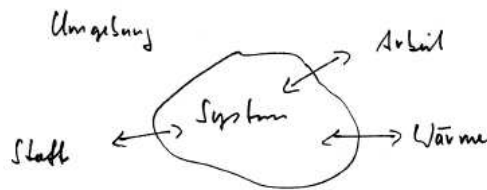
- Im Grenzfall reversibler Prozesse werden nur Gleichgewichtszustände durchlaufen, d.h. sie verlaufen unendlich langsam, quasistatisch (\triangleq Änderung der äußeren Bedingungen langsam im Vergleich zu den mikroskopischen Zeitskalen. Mikroskopische Objekte folgen Änderung der äußeren Bedingungen adiabatisch, d.h. momentan).

Phasen: Physikalisch und chemisch homogene Bereiche eines thermodynamischen Systems, dort hängen die Zustandsgrößen nicht vom Ort ab.

Extensive Zustandsgrößen sind Zustandsgrößen, die proportional zu den Substanzmengen (z.B.: Masse) der jeweiligen Phase sind, zB.: Volumen, Energie.

Intensive Zustandsgrößen sind Zustandsgrößen, die unabhängig von Substanzmenge sind. z.B.: Temperatur, Druck.

Wechselwirkung System \Leftrightarrow Umgebung



Austausch von	System heißt
Energie (W&A) und Stoff	offen
Energie, aber kein Stoff	geschlossen
keine Energie, kein Stoff	abgeschlossen

2 Der 0. Hauptsatz der Thermodynamik

Axiomatische Einführung der Temperatur \triangleq 0. Hauptsatz.

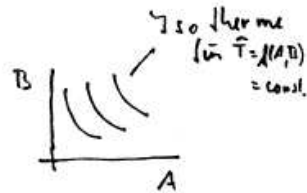
Für jedes thermodynamisches System existiert eine intensive Zustandsgröße, die Temperatur genannt wird. Ihre Gleichheit ist eine notwendige und hinreichende Voraussetzung für das thermodynamische Gleichgewicht zweier Systeme oder zweier Teile des gleichen Systems.

\implies Zwei Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht mit einem dritten System sind auch untereinander im Gleichgewicht, d.h. sie haben die gleiche Temperatur.

daraus läßt sich sofort eine Vorschrift Temperaturmessung ableiten:

betrachten zwei Systeme $S \ll S'$ bestimmt durch Zustandsgrößen A, B_i mit $i=1,2,\dots$

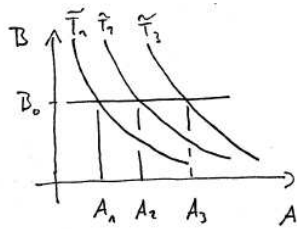
Temperatur ist eine Zustandsgröße, d.h. $\tilde{T} = f(A, B_i)$



Thermodynamisches Gleichgewicht zwischen S und $S' \Rightarrow \tilde{T}' = \tilde{T} = f(A, B_i)$

$S \ll S'$ (d.h. S' ändert sich durch die Messung nicht, Gleichgewicht stellt sich schnell ein.)

halten $B_i = B_{0i}$ fest $\rightarrow \tilde{T} = \tilde{T}(A)$



A repräsentiert jetzt eine thermometrische Eigenschaft.

- legen willkürlich lineare Skale fest, d.h. $\tilde{T}(A) = cA$.
- Konvention: Tripelpunkt des Wassers als Fixpunkt, willkürlich Temperatur von $273,16\text{ K}$ zugeordnet.

mit $\tilde{T}_{\text{tripel}} = 273,16\text{ K} = cA_{\text{tripel}}$ folgt dann

$$\tilde{T} = 273,16\text{ K} \frac{A}{A_{\text{tripel}}} \quad (1)$$

einige Beispiele:

A	Thermometer
V	Gasthermometer, p konstant
p	Gasthermometer, V konstant
Länge	Hg-Thermometer
elektrischer Widerstand	Widerstandsthermometer
elektrische Spannung	Thermoelement

Meßwerte, die mit verschiedenen Thermometern gemessen werden, variieren. Geringste Unterschiede treten bei Gasthermometern mit stark verdünnten Gas auf.

Definieren deshalb die ideale Gastemperatur:

$$T = 273,16 \text{ K} \cdot \lim_{p_{\text{tripel}} \rightarrow 0} \left(\frac{p}{p_{\text{tripel}}} \right) \Big|_{V=\text{konstant}}$$

(Später: entspricht der absoluten thermodynamischen Temperatur.)

3 Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

3.1 Energiebilanz \triangleq 1. HS

Jedes thermodynamisches System besitzt eine extensive Zustandsgröße U , die innere Energie. Sie wächst durch Zufuhr von Arbeit (δW) und Wärme (δQ).

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (2)$$

Abgeschlossene Systeme: $\delta Q = \delta W = 0 \Rightarrow U$ ist konstant, $dU = 0$

Wärme und Arbeit sind keine Zustandsgrößen $\Rightarrow \delta W$ und δQ sind keine vollständigen Differentiale.

$\delta Q > 0 \Rightarrow$ dem System wird Wärme zugeführt.

$\delta W > 0 \Rightarrow$ am System wird Arbeit verrichtet.

Äquivalente Formulierung des 1. HS:

Es ist unmöglich ein perpetuum mobile 1. Art zu konstruieren, d.h. eine periodisch arbeitende Maschine, die Arbeit abgibt, ohne Energie in irgendeiner Form aufzunehmen.

Beispiele für Arbeitsterme:

mechanische Arbeit: $\delta W = -p dV$

magnetische Arbeit: $\delta W = \vec{H} d\vec{M}$

elektrische Arbeit: $\delta W = \vec{E} d\vec{P}$

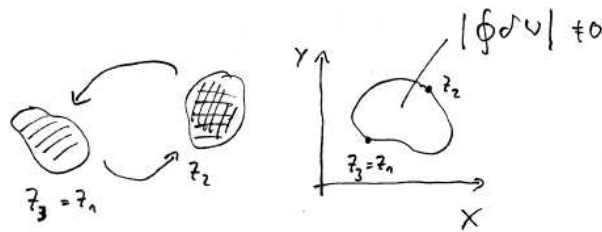
Allgemein gilt:

$$\delta W = - \sum_i y_i dX_i \quad (3)$$

mit X_i =extensive und y_i =intensive Zustandsgrößen.

Neben den X_i gehört mindestens noch die Temperatur zum vollständigen Satz von Zustandsgrößen $\Rightarrow \delta W$ kein vollständiges Differential, da es kein Differential der Temperatur enthält.

D.h. speziell für Kreisprozesse:



3.2 pVT-Systeme

pVT-Systeme sind bez. ihres makroskopischen Zustands durch Druck (p), Volume (V) und Temperatur (T) vollständig beschrieben.

Die Erfahrung besagt, daß ein vollständiger Satz von Zustandsgrößen für solche Systeme durch zwei Größen gebildet wird, die dritte Zustandsgröße wird über die

Thermische Zustandsgleichung, (TZG):

$$f(p, V, T) = 0 \quad (4)$$

festgelegt.

Die innere Energie solcher Systeme muß daher als eine Funktion von 2 Zustandsgrößen darstellbar sein. In der speziellen Form

$$U = U(V, T) \quad (5)$$

wird dies als Kalorische Zustandsgleichung (KZG) bezeichnet.

Änderung der inneren Energie: $\delta W = -p dV \Rightarrow^{1. HS} dU = \delta Q - p dV$

Wärmekapazität C definiert über $\delta Q = C dT$

C ist prozeßabhängig

$C_v \rightarrow \delta Q$ wird bei konstantem Volumen zugeführt.

$C_p \rightarrow \delta Q$ wird bei konstantem Druck zugeführt.

TZG und KZG werden z.B. aus dem Experiment bestimmt, erlauben dann die Berechnung weiterer Größen, z.B.

C_v und C_p aus TZG und KZG:

1. Hauptsatz:

$C dT = dU + p dV$ und KZG: $U=U(V,T)$

$$C dT = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + p dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \quad (*)$$

Speziell: $dV=0$

$$\Rightarrow C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (6)$$

TZG im Form: $V=V(p,T)$, d.h.

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT$$

eingesetzt in (*) liefert:

$$C dT = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left[\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT\right] =$$

$$\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right\} dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_p dp$$

$$\text{Speziell: } dp=0 \Rightarrow C_p = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_v} + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$C_p = C_v + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (7)$$

Differenz $C_p - C_v$ bei Kenntnis von KZG & TZG vollständig bestimmt!

C_v, C_p sind als Funktion von Zustandsgrößen selbst Zustandsgrößen.

Wichtige Prozesse:

1. Isothermer Prozeß: $T=\text{konstant}$

2. Isochorer Prozeß: $V = \text{konstant}$

3. Isobarer Prozeß: $p = \text{konstant}$

4. Polytroper Prozeß: $C = \text{konstant}$ (Speziell: $C=0 \rightarrow$ thermisch isoliert ablaufender Prozeß, $\delta Q = 0$).

1-3 sind klar, betrachten jetzt polytropen Prozeß, nach (*) gilt allgemein

$$C dT = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \quad (*)$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (**)$$

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (***)$$

$$\text{aus } (*/**) \text{ folgt: } (C - C_v) dT = \underbrace{\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]}_{(C_p - C_v) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^{-1}} dV \quad (***)$$

$$\Rightarrow (C - C_v) dT = (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV$$

damit **Polytropengleichung** für $T(V)$:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{C_p - C_v}{C - C_v} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \quad (8)$$

Differentialgleichung zur Bestimmung von $T(V)$, wenn $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$ über TZG ausgedrückt wird.

Man kann auch die Differentialgleichungen für $p(V)$ und $p(T)$ gewinnen:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp \text{ aus der TZG.}$$

einsetzen in Polytropengleichung für $T(V)$:

$$(C - C_v) \left[\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp\right] = (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV$$

$$(C - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp = (C_p - C_v + C_v - C) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \frac{dp}{dV} = - \underbrace{\frac{C_p - C}{C_v - C}}_{\delta} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$$

Mit $\delta =$ Polytropenkoeffizient

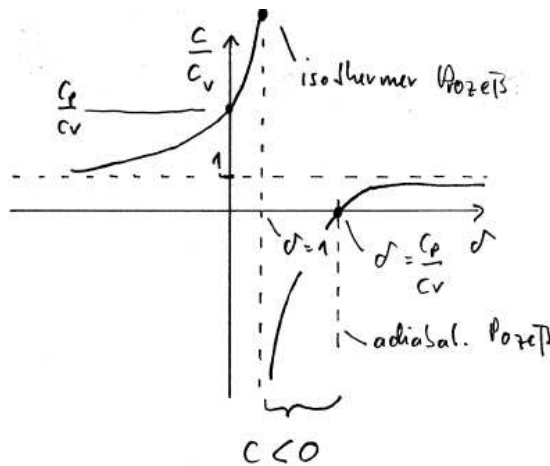
damit Polytropengleichung für $p(V)$:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \frac{dp}{dV} = -\delta \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \quad (9)$$

(eliminieren partielle Ableitungen über TZG und rechnen dann z.B. für den speziellen Fall eines adiabatisch (thermisch isolierter) Prozesses, d.h. für $C=0$, d.h. $\delta = \frac{C_p}{C_v}$ damit die Volumenabhängigkeit des Drucks aus)

Untersuchen jetzt C als Funktion von δ , d.h. $C = C(\delta) = \frac{\delta C_v - C_p}{\delta - 1}$ ($C_p > C_v$)

$\delta = 1 \Rightarrow C = \frac{\delta Q}{dT} \rightarrow \infty$ (isothermer Prozeß, $dT=0$), Kurvendiskussion liefert folgendes Bild:



C negativ zwischen Isotherme und Adiabate! Zuführung von Wärme ist mit Absenkung der Temperatur verbunden. System leistet Arbeit auf Kosten der inneren Energie.

3.3 Ideales Gas als pVT-System

TZG: $pV = NkT$

auch bekannt als **Boyle-Mariotte-Gesetz**

KZG: $U = C_v T + \text{const.}$; $C_v = \text{const.}$;

auch bekannt als **Gay-Lussac-Gesetz**

$$\text{Früher (3.2) } C_p - C_v = \left[\underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}_{=0 \text{ KZG}} + p \right] \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}_{= \frac{Nk}{p} \text{ TZG}}$$

$$\Rightarrow C_p - C_v = Nk \quad (10)$$

d.h. neben C_v auch C_p konstant.

Auf Teilchenzahlen normierte Wärmekapazitäten:

$$\bar{c}_v = \frac{C_v}{N}; \quad \bar{c}_p = \frac{C_p}{N}$$

$$\bar{c}_p - \bar{c}_v = k \rightarrow \text{universelle Gaskonstante}$$

Mikroskopische Interpretation:

$$\bar{c}_v = \frac{1}{2}fk; \quad f = \text{Anzahl der mikroskopischen Freiheitsgrade}$$

f=3: 1-atomiges Gas

f=5: 2-atomiges Gas (+2 Rotation dabei)

f=7: 2-atomiges Gas (+kinetische und potentielle Energie der Schwingungen)

C_v, C_p sind konstant, d.h. für C=konstant (polytroper Prozeß) ist auch δ konstant.

\Rightarrow können die Polytropengleichung für p(V) integrieren:

$$\underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}_{=\frac{V}{Nk} \text{ TZG}} dp = -\delta \underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p}_{=\frac{p}{Nk} \text{ TZG}} dV$$

$$\Rightarrow V dp = -\delta p dV$$

$$\frac{dp}{p} = -\delta \frac{dV}{V}$$

$$\ln p = -\delta \ln V + \text{const.}$$

$$\Rightarrow pV^\delta = \text{const.} = p_0V_0^\delta \tag{11}$$

aus $pV \sim T$ (TZG) folgt $pVV^{\delta-1} \sim TV^{\delta-1} = \text{const.}$

bzw. $pV^\delta \sim p\left(\frac{T}{p}\right)^\delta = \text{const.}$

3.4 Arbeit des idealen Gases bei polytropem Prozeß

$$W_{12} = - \underbrace{\int_1^2 p dV}_{\text{wegen } pV^\delta = \text{const.} = p_1V_1^\delta = p_2V_2^\delta (*)} = - \text{const.} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\delta} =$$

$$= - \text{const.} \frac{1}{1-\delta} (V_2^{1-\delta} - V_1^{1-\delta}) = (*) = - \frac{1}{1-\delta} (p_2V_2^\delta V_2^{1-\delta} - p_1V_1^\delta V_1^{1-\delta}) =$$

$$-\frac{1}{1-\delta} \left(\underbrace{p_2 V_2}_{NkT_2} - \underbrace{p_1 V_1}_{NkT_1} \right) = (C_v - C)(T_2 - T_1)$$

$$-\frac{1}{1 - \frac{C_p - C}{C_v - C}} \left(\frac{C_p - C}{C_v - C} \right)^{-1} = -\frac{C_p - C}{C_p - C_v} = -\frac{C_p - C}{Nk}$$

$$W_{12} = (C_v - C)(T_2 - T_1) \tag{12}$$

Speziell: $C=0$ (adiabatischer Prozeß): $W_{12} = C_v(T_2 - T_1) = U_2 - U_1$

D.h. adiabatische Kompression erhöht die Temperatur. $W_{12} > 0 \rightarrow T_2 > T_1$

Vergleich mit isothermem Prozeß:

$$W_{12} = -\int_1^2 p \, dV = -NkT \int_1^2 \frac{dV}{V} = NkT \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = (C_p - C_v)T \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

Isotherme Kompression ($V_1 > V_2$) erfordert Arbeit am System ($W_{12} > 0$). Für isothermen Prozeß eines pVT-Systems gilt laut 1. Hauptsatz:

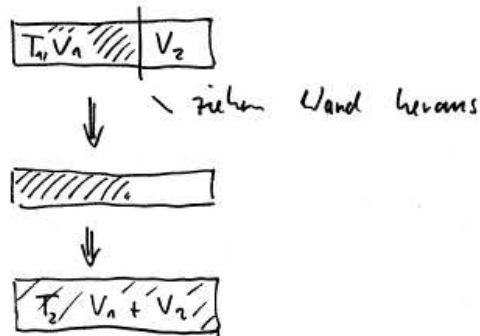
$$\delta Q = -\delta W + dU = -\delta W + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

KZG des idealen Gases: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

$$\delta Q = -\delta W$$

D.h. die bei isothermer Kompression (Expansion) zugeführte (gewonnene) Arbeit wird vollständig als Wärme abgeführt (zugeführt).

3.5 Gay-Lussac-Experiment



Keine Arbeit verrichtet, keine Wärme zugeführt. D.h. $\delta Q = \delta W = 0 \Rightarrow dU = 0$

$$U(T_1, V_1) = U(T_2, V_1 + V_2)$$

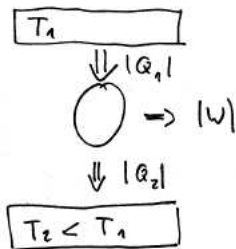
Exp. Befund: $T_1 = T_2 = T$; $U(T, V_1) = U(T, V_1 + V_2)$
 Gilt für beliebige Volumina V_1, V_2 .

⇒ Die innere Energie hängt nicht vom Volumen ab; $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$ (KZG)

4 Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

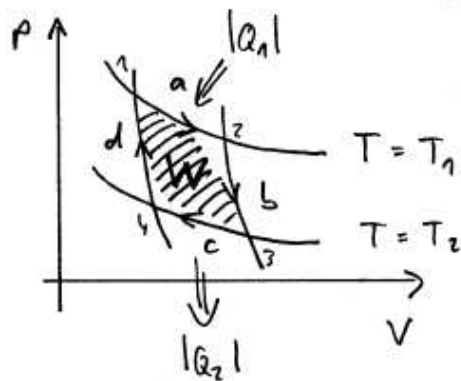
4.1 Der Carnot-Prozeß

Der Carnot-Prozeß findet zwischen 2 Wärmebädern statt, es gibt 4 Teilprozesse.



1. Isotherme Expansion $T=T_1$
2. Adiabatische Expansion $T_1 \rightarrow T_2$
3. Isotherme Kompression $T=T_2$
4. Adiabatische Kompression $T_2 \rightarrow T_1$

Reversibler Kreisprozeß; Wahl der Arbeitssubstanz: (zunächst) ideales Gas.



1. $W_1 = -NkT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$ (vgl. 3.4)
 $U = U(T) \Rightarrow dU = 0 \Rightarrow Q_1 + W_1 = 0$
2. $W_2 = -C_v(T_1 - T_2)$ (vgl. 3.4)
3. $W_3 = NkT_2 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$
 $Q_2 + W_3 = 0$
4. $W_4 = C_v(T_1 - T_2)$

Gesamtarbeit:

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = W_1 + W_3 = -NkT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + NkT_2 \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)$$

mit Polytropengleichung aus (3.3) gilt:

$$T_1 V_1^{\delta-1} = T_2 V_4^{\delta-1}; 4 \rightarrow 1$$

$$T_1 V_2^{\delta-1} = T_2 V_3^{\delta-1}; 2 \rightarrow 3$$

weil beide polytrop sind, damit folgt

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \Rightarrow \text{damit } W = -Nk(T_1 - T_2) \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

D.h. für $T_1 > T_2$ ist $W < 0$, Carnot-Maschine leistet Arbeit $-W = |W|$

$$Q_1 = -W_1 = NkT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\text{Wirkungsgrad } \eta_c = -\frac{W}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (13)$$

Bemerkungen:

- η_c umso größer, je kleiner $\frac{T_2}{T_1}$, d.h. wächst mit Temperaturdifferenz
- $T_1 = T_2 \Rightarrow \eta_c = 0$, keine Arbeit
- Keine vollständige Umwandlung von Wärme in Arbeit
- Carnot-Prozeß ist reversibel, kann auch umgekehrt ablaufen (Wärmepumpe)

4.2 Nichtexistenz eines perpetuum mobile 2. Art

1. Hauptsatz sagt: beliebige Energieumwandlung möglich, z.B. vollständige Umwandlung von Wärme in Arbeit bei Kreisprozessen $\Delta U = \oint dU = 0 = \Delta Q + \Delta W \Rightarrow \Delta Q = \Delta W$

Der Carnot-Prozeß erfordert für die Abgabe von Arbeit die Beteiligung von mindestens 2 Wärmereservoirs. Die Erfahrung besagt, daß dies nicht nur für Carnot-Prozeß gilt. Diese Erfahrungstatsache entspricht dem

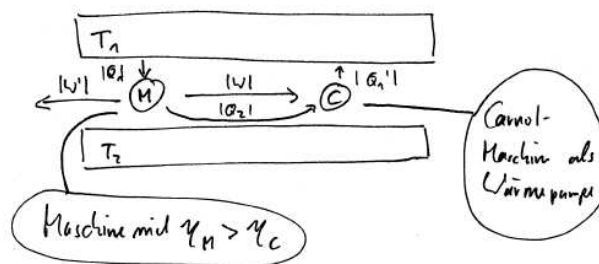
2. Hauptsatz (Plancksche Formulierung):

Es ist unmöglich ein perpetuum mobile 2. Art zu konstruieren, d.h. eine periodisch arbeitende Maschine, die nichts weiter bewirkt als das Heben einer Last und die Abkühlung eines Reservoirs.

2 wichtige Folgerungen:

1. Alle reversiblen Kreisprozesse zwischen 2 Wärmereservoirs, bei denen unter Abgabe von Arbeit dem Reservoir mit $T_1 > T_2$ Wärme entzogen und dem Reservoir mit $T_2 < T_1$ (teilweise) zugeführt wird, besitzen den Wirkungsgrad: $\eta = \eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$.

Beweis: indirekt, d.h. Annahme \exists Maschinen mit $\eta_M > \eta_c$



klar nach Skizze: Beide Maschinen zusammen leisten Arbeit W unter Abkühlung des Reservoirs 1, d.h. Widerspruch zum 2. Hauptsatz.

$$\eta = \eta_M = \eta_c$$

2. Jeder irreversible Kreisprozeß zwischen 2 Wärmereservoirs hat Wirkungsgrad $\eta < \eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

Beweis: indirekt:

a) Annahme $\eta > \eta_c \Rightarrow$ siehe oben, Widerspruch zum 2. Hauptsatz.

b) Annahme $\eta = \eta_c$

Kombination mit Carnot-Prozeß liefert Maschine, die keine Änderungen in der Umgebung zurücklässt. Widerspruch zur Irreversibilität.

Fazit: $\eta \leq \eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

$$\eta = -\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} \leq -\frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (14)$$

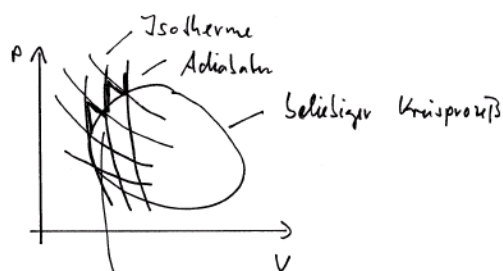
Speziell für reversible Prozeßführung:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad \text{Clausiuscher Wärmesummesatz}$$

$\frac{Q}{T}$ = reduzierte Wärmemenge

Für beliebige reversible Kreisprozesse: $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$

Beweis:



Jedes Viereck entspricht einem Carnot-Prozeß

Für Carnot gilt Clausiuscher Wärmesummesatz; alle Wärmemengen innerhalb des Kreises heben sich auf, da sie einmal zu - und beim darunterliegenden

Carnotprozeß wieder abgeführt werden.

Übrig bleiben Beiträge von dem Isothermen entlang der Bahnkurve:

$$\sum_n \frac{\delta Q_n}{T_n} = 0 \rightarrow_{n \rightarrow \infty} \oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

4.3 Entropiesatz

$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \rightarrow \frac{\delta Q}{T}$ ist ein vollständiges Differential

Es existiert eine Zustandsgröße **S**, die Entropie, deren vollständiges Differential sich gemäß $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ ergibt, wobei δQ_{rev} die reversibel ausgetauschte Wärme bei der Temperatur **T** bezeichnet.

Betrachten Kreisprozeß zwischen 2 Zuständen bei Temperatur **T**.

$Z_1 \rightarrow Z_2$: Aufnahme von δQ aus Wärmebad (nicht notwendigerweise reversibel)

$Z_2 \rightarrow Z_1$: Reversible Abgabe von δQ_{rev} an Wärmebad

mit $T_1 = T_2 = T$ und $Q_1 = \delta Q > 0$ und $Q_2 = -\delta Q_{rev} < 0$

$$\text{gilt: } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \frac{\delta Q}{T} - \underbrace{\frac{\delta Q_{rev}}{T}}_{=dS} \leq 0$$

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (15)$$

mit :=reversibler Wärmeaustausch und >: irreversibler Wärmeaustausch

Speziell: abgeschlossene Systeme: $\delta Q = 0 \rightarrow dS \geq 0$

d.h. die Entropie eines abgeschlossenen Systems kann nicht abnehmen.

2. Hauptsatz (Sommerfeldsche Formulierung):

Jedes thermodynamisches System besitzt eine extensive Zustandsgröße **S**, die Entropie. Ihre Änderung bei reversiblen Prozessen berechnet man, indem man die zugeführte Wärmemenge δQ durch **T** (ideale Gastemperatur) dividiert. Bei allen irreversiblen Zustandsänderungen wird im Inneren des Systems Entropie produziert.

In Formeln: $dS = dS_e + dS_i$

$$dS_e = \frac{\delta Q}{T}; dS_i \geq 0$$

abgeschlossene Systeme: $dS_e = \frac{\delta Q}{T} = 0 \rightarrow dS = dS_i \geq 0$

Solange im abgeschlossenen System noch Prozesse von allein ablaufen, wird Entropie produziert. Wenn der Gleichgewichtszustand erreicht ist, hört Entropieproduktion auf. Entropie hat ihr Maximum erreicht.

2. Hauptsatz charakterisiert die Richtung spontaner (natürlicher) Prozesse!

Anwendung auf Wärmekraftmaschinen:

Betrachten Kreisprozeß zwischen 2 Wärmereservoirs:

$$\begin{aligned} 1. \text{ Hauptsatz } &\Rightarrow 0 = \oint dU = \oint \delta W + \oint \delta Q \\ &\Rightarrow Q_1 + Q_2 + W = 0 \Rightarrow -W = Q_1 + Q_2 \end{aligned}$$

$Q_1 > 0$ zugeführt; $Q_2 < 0$ abgegeben; $W < 0$ Arbeit (abgegeben)

$$2. \text{ Hauptsatz } 0 = \oint dS \geq \oint \frac{\delta Q}{T}, \text{ d.h.}$$

$$\begin{aligned} \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} &\leq 0 \\ \frac{T_2}{T_1} + \frac{Q_2}{Q_1} &\leq 0, \text{ damit} \end{aligned}$$

$$\eta = -\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \underbrace{\frac{T_2}{T_1}}_{\eta_c} + \underbrace{\frac{T_2}{T_1} + \frac{Q_2}{Q_1}}_{\leq 0}$$

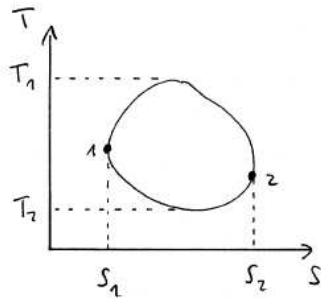
$$\Rightarrow \eta \leq \eta_c$$

Wirkungsgrad jeder periodisch arbeitenden Maschine zwischen 2 Wärmebädern kann nicht größer sein als η_c

Betrachten reversiblen Kreisprozeß, bei dem Wärmeaustausch nicht bei konstanter Temperatur erfolgt:

$1 \rightarrow 2$: Q_1 wird reversibel zugeführt bei $T \leq T_1$

$2 \rightarrow 1$: Q_2 wird reversibel entzogen bei $T \geq T_2$



$$Q_{rev1} = \int_1^2 \delta Q_{rev} = \int T dS = \bar{T}_1(S_2 - S_1)$$

$$Q_{rev2} = \int_2^1 \delta Q_{rev} = \int_2^1 T dS = \bar{T}_2(S_1 - S_2)$$

$\bar{T}_{1,2}$: mittlere Temperatur

$$\frac{T_1}{T_1} \geq 1; \frac{T_2}{T_2} \leq 1; \Rightarrow \frac{T_2}{T_2} - \frac{T_1}{T_1} \leq 0 \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} - \frac{\bar{T}_2}{\bar{T}_1} \leq 0$$

$$\frac{Q_{rev1}}{T_1} + \frac{Q_{rev2}}{T_2} = 0 \rightarrow \frac{Q_{rev2}}{Q_{rev1}} = -\frac{\bar{T}_2}{\bar{T}_1},$$

$$\text{damit } \eta_{rev} = \frac{Q_{rev1} + Q_{rev2}}{Q_{rev1}} = 1 + \frac{Q_{rev2}}{Q_{rev1}} = 1 - \frac{\bar{T}_2}{\bar{T}_1} =$$

$$= 1 - \underbrace{\frac{T_2}{T_1}}_{\eta_c} + \underbrace{\frac{T_2}{T_1} - \frac{\bar{T}_2}{\bar{T}_1}}_{\leq 0, \text{ siehe oben}}$$

$$\Rightarrow \eta_{rev} \leq \eta_c$$

D.h. Nichtkonstanz der Temperatur reduziert den Wirkungsgrad eines reversiblen Kreisprozesses bez. eines Prozesses zwischen jeweils min. und max. Temperatur.

4.4 Absolute und empirische Temperatur

Für Carnot-Prozess gilt: $\frac{T_1}{T_2} = \frac{|Q_1|}{|Q_2|}$ mit T_1, T_2 ideale Gastemperatur.

$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1} \leq 1 \Rightarrow T_2 \geq 0$$

D.h. die tiefere Temperatur der beiden Wärmebäder kann nicht negativ werden, d.h. Nullpunkt der Kelvin-Skala entspricht der tiefsten Temperatur, bzw. dem absoluten Nullpunkt!

Temperaturmessung lässt sich auf Messung von Wärmemengen zurückführen mittels Carnot-Maschine:

$$T = \frac{|Q|}{|Q_{ref}|} T_{ref} \quad ; \quad T_{ref} = 273,16 \text{ K (über Tripelpunkt des Wassers)}$$

Meßvorschrift unabhängig von Materialeigenschaften, damit
Absolute oder thermodynamische Temperatur!

Benutzung einer Carnot-Maschine zur Temperaturmessung unbequem \Rightarrow
 benutzen empirische Temperaturskala, die auf absolute Temperatur umgerechnet wird.

4.5 Reversible Ersatzprozesse

Entropie ist Zustandsgröße, d.h. Entropieänderung $\Delta S = S_2 - S_1$ bei einem Prozeß zwischen Z_1 und Z_2 ist prozeßunabhängig.

\Rightarrow Können beliebigen reversiblen Prozeß (sogenannten Ersatzprozeß) anstatt des tatsächlichen Prozesses betrachten, um die Entropieänderung zu berechnen.

Entropieänderung des reversiblen Ersatzprozesses durch Kombination aus 1. und 2. Hauptsatz bestimmbar:

Beispiel: pVT-System

$$dU = TdS - pdV \rightarrow dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

d.h. $S=S(U,V)$ mit KZG $\rightarrow U=U(T,V)$ folgt
 $S=S(T,V)$ mit TZG $\rightarrow T=T(p,V)$ folgt
 $S=S(p,V)$

Berechnung als Übungsaufgaben:

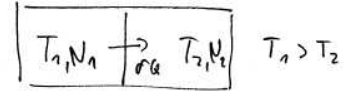
- Irreversible Gasexpansion (vgl. Gay-Lussac-Experiment, Kap. 3.5)



$$\Delta S = Nk \ln\left[1 + \frac{\Delta V}{V}\right] \geq 0$$

Zunahme der Entropie \rightarrow irreversibel, haben Arbeit verschenkt.
 Herstellung des Ausgangszustandes kostet Arbeit (z.B. isotherme Kompression)

- Wärmeleitung zwischen geschlossenen Systemen



$$T_1 > T_2$$

$$\Delta S = C_v \ln \left[(n_1 + n_2 \frac{T_2}{T_1})^{n_1} (n_1 \frac{T_1}{T_2} + n_2)^{n_2} \right] \geq 0 \text{ mit } n_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2}$$

Temperatenausgleich immer mit Entropiezunahme verbunden.

5 Thermodynamische Potentiale

5.1 Die Gibbsche Fundamentalgleichung

1. Hauptsatz: $\delta Q + \delta W = dU \Rightarrow \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} dU - \frac{1}{T} \delta W$

2. Hauptsatz: $dS = dS_i + \frac{\delta Q}{T}$; $dS_i \geq 0$

1. & 2. Hauptsatz: $dS = dS_i + \frac{1}{T} dU - \frac{1}{T} \delta W$; $dS_i \geq 0$

jetzt speziell reversible Zustandsänderung, d.h. $dS_i = 0$

Gibbsche Fundamentalgleichung (GFG):

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{1}{T} \sum_i y_i dX_i \quad (16)$$

GFG: Beziehung zwischen vollständigen Differentialen gibt Entropie als Funktion von U und den Zustandsgrößen X_i

$$S = S(U, \{X_i\}).$$

vgl. mit $dS = (\frac{\partial S}{\partial U})_{\{X_i\}} dU + \sum_i (\frac{\partial S}{\partial X_i})_{U, X_j, j \neq i} dX_i$

liefert $(\frac{\partial S}{\partial U})_{\{X_i\}} = \frac{1}{T}$ und $(\frac{\partial S}{\partial X_i})_{U, X_j} = \frac{y_i}{T}$

$$\Rightarrow T = T(U, \{X_i\})$$

$$\Rightarrow y_i = y_i(U, \{X_i\})$$

d.h. S, T, und alle y_i sind Funktionen von $(U, \{X_i\})$

$\Rightarrow (U, \{X_i\})$ bilden einen speziellen vollständigen Satz von Zustandsgrößen.

Wenn S als Funktion von $(U, \{X_i\})$ bekannt ist, kennen wir auch KZG und TZG, denn

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{\{X_i\}} \Rightarrow T = T(U, \{X_i\}) \Rightarrow U = U(T, \{X_i\}) \text{ (KZG)}$$

$$\frac{y_i}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial X_i}\right)_{U, \{X_i\}} \Rightarrow y_i = T f_i(U, \{X_j\}) \text{ mit } U=U(T, \{X_i\}) \text{ (KZG von oben)}$$

$$\Rightarrow y_i = y_i(T, \{X_j\}) \text{ (TZG)}$$

(Anzahl der Terme im TZG = Anzahl der Terme in GFG)

D.h. $S=S(U, \{X_i\})$ bestimmt TZG und KZG, damit alle th.-dyn. Information über System enthalten, d.h.

$S(U, \{X_i\})$ wird als **thermodynamisches Potential** bezeichnet

Sind TZG&KZG voneinander unabhängig?

$$\text{KZG} \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\{X_i\}} dT + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial X_i}\right)_{T, \{X_j\}} dX_i \text{ mit } j \neq i$$

damit in GFG:

$$dS = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\{X_i\}} dT + \sum_i \left[\left(\frac{\partial U}{\partial X_i}\right)_{\{X_j\}, T} + y_i \right] dX_i \right\}$$

damit $S=S(T, \{X_j\})$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\{X_i\}} dT + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial X_i}\right)_{T, \{X_j\}} dX_i$$

$$\text{Koeffizientenvgl.: } \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\{X_i\}} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\{X_i\}} \Rightarrow \frac{\partial^2 S}{\partial X_i \partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial X_i \partial T} \text{ (*)}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X_i}\right)_{T, \{X_j\}} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial X_i}\right)_{T, \{X_i\}} + y_i \right] \Rightarrow \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial X_i} = -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial X_i}\right)_{T, \{X_j\}} + y_i \right] + \frac{1}{T} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial X_i} + \frac{\partial y_i}{\partial T} \right] \text{ (**)}$$

$$(*)/(**) \Rightarrow T \left(\frac{\partial y_i}{\partial T}\right)_{\{X_i\}} = \left(\frac{\partial U}{\partial X_i}\right)_{T, \{X_j\}} + y_i ; \text{ Maxwell-Relation}$$

KZG&TZG miteinander verknüpft!

5.2 Potentialfunktionen

$S(U, \{X_i\})$ ist ein thermodynamisches Potential in den Variablen $(U, \{X_i\})$

$$\text{GFG: } dS = \frac{1}{T} dU + \frac{1}{T} \sum_i y_i dX_i$$

$\Rightarrow U = U(S, \{X_i\})$ thermodynamisches Potential in $(S, \{X_i\})$

$$dU = TdS - \sum_i y_i dX_i$$

weitere Maxwell-Relationen aus $\frac{\partial^2 U}{\partial X_i \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial X_i}$

$$\text{d.h. } \left(\frac{\partial T}{\partial X_i}\right)_{S, \{X_j\}} = -\left(\frac{\partial y_i}{\partial S}\right)_{\{X_j\}}$$

$$\text{analog liefert } \frac{\partial^2 U}{\partial X_i \partial X_j} = \frac{\partial^2 U}{\partial X_j \partial X_i} \Rightarrow \left(\frac{\partial y_i}{\partial X_j}\right)_{S, \{X_j\}} = \left(\frac{\partial y_j}{\partial X_i}\right)_{S, \{X_i\}}$$

Problem: Zustandsgröße S direkter Messung schwer zugänglich, schlecht zu kontrollieren.

→ $U = U(S, \{X_i\})$ als thermodynamisches Potential in der Praxis oft ungeeignet

→ eliminieren S durch Legendre-Transformation

→ führen **freie Energie** $F = U - TS$ ein.

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - \sum_i y_i dX_i;$$

$$(\text{GFG ausgenutzt: } \Rightarrow dU = TdS - \sum_i y_i dX_i)$$

$$\Rightarrow F = F(T, \{X_i\}) \quad (17)$$

d.h. F ist th.-dyn. Potential in den Variablen $(T, \{X_i\})$

Physikalische Interpretation?

$$\text{sei } T = \text{const.} \Rightarrow dT = 0 \Rightarrow dF = -\sum_i y_i dX_i; \sum_i y_i dX_i = \delta W$$

d.h. Bei konstanter Temperatur entspricht die Änderung der freien Energie gerade der geleisteten Arbeit.

5.3 pVT-Systeme

Maxwell-Relation aus $S(U, \{X_i\})$ (vgl. 5.1)

$$T\left(\frac{\partial y_i}{\partial T}\right)_{\{X_i\}} = \left(\frac{\partial U}{\partial X_i}\right)_{T, \{X_j\}} + y_i$$

vereinfacht zu

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \Leftrightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right)\right)_V$$

für pVT-Systeme. Damit Zusammenhang zwischen TZG&KZG für pVT-Systeme.

Bsp. ideales Gas:

$$\text{TZG: } pV = NkT$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right)\right) = T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{Nk}{V}\right)\right) = 0$$

⇒ die innere Energie kann nicht vom Volumen abhängen!

Kompressibilität:

$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp}$ offensichtlich prozeßabhängig

- Isotherm: $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$
- Adiabatisch (isentropisch): $\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S}$$

Erinnerung Polytropengleichung für p(V) aus (3.2)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \frac{dp}{dV} = -\frac{C_p - C}{C_v - C} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$$

jetzt adiabatische Prozeßführung (C=0):

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\frac{C_p}{C_v} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S^{-1} = -\frac{C_p}{C_v} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p / \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \text{ damit}$$

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = -\frac{C_p}{C_v} \underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T / \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}_{=-1, \text{ siehe Nachtrag unten}}$$

damit schließlich:

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{C_p}{C_v} \tag{18}$$

Nachtrag zum Beweis: TZG $f(p, T, V) = 0$

$$\Rightarrow df = \frac{\partial f}{\partial p} dp + \frac{\partial f}{\partial V} dV + \frac{\partial f}{\partial T} dT = 0$$

⇒ Speziell:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)}{\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)}{\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)}{\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -1$$

Weitere wichtige Potentiale:

bisher: **Innere Energie** $U=U(S,V)$; $dU=T dS -p dV$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V; -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

Gleichsetzen der 2. Ableitungen \triangleq Maxwell-Relation $\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$

Freie Energie

$F=U-TS$; $dF = dU -T dS -S dT = T dS -p dV -T dS -S dT = -S dT -p dV$

$$\Rightarrow F = F(T, V) \Rightarrow -S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V; -p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

Maxwell-Relation: $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

Änderung der freien Energie entspricht der isotherm am System verrichteten Arbeit.

Chemische Reaktionen verlaufen oft bei konstantem Druck z.B. Luftdruck, wohingegen sich das Volumen ändert.

\Rightarrow Eliminieren Volumenabhängigkeit in den Inneren Energie durch Legendre-Transformation.

Kommen damit zur **Enthalpie**: $H = U + pV$

$dH = dU +p dV +V dp = T dS -p dV +p dV +V dp = T dS +V dp$

$$\Rightarrow H = H(S, p) \Rightarrow T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p; V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$$

Maxwell-Relation: $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$

Änderung der Enthalpie entspricht Energieänderung bei isobaren Prozessen \rightarrow Bsp. Chemie

Problem: Entropie als Zustandsvariable unbequem.

\rightarrow eliminieren Entropieabhängigkeit in der Enthalpie durch Legendre-Transformation.

Freie Enthalpie: $G = H - TS = U + pV - TS \Rightarrow dG = dU +p dV +V dp -T dS -S dT$

$$\Rightarrow dG = T dS -p dV +p dV +V dp -T dS -S dT = V dp -S dT \Rightarrow G = G(p, T)$$

Für viele praktischen Zwecke ideal, da (p,T) für alle homogenen Teile ei-

nes zusammengesetzten Systems im Gleichgewicht gleich sind.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S ; \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

$$\text{Maxwell-Relation: } \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Bemerkung: Guggenheim-Quadrat als Merkhilfe
(**SUV Hilft Physikern bei Großen Taten**)

$\begin{array}{c} \longrightarrow + \\ \text{S} \quad \text{U} \quad \text{V} \\ \text{H} \quad \quad \text{F} \\ \text{p} \quad \text{G} \quad \text{T} \\ \longleftarrow - \end{array}$

Enthält th.-dyn. Potential (Mitte) jeweils in korrekter Abhängigkeit von den Zustandsgrößen (Ecken), Wert der partielle Ableitungen jeweils in gegenüberliegender Ecke, mit Vorzeichen je nach Pfeilrichtung, vgl. Beispiele:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \text{ und } \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$$

Beispiele für konkrete Th.-dyn. Potentiale: U und F für das ideale Gas
(Beweis: Übungsaufgabe)

$$U = U(S, V) = U_0 + C_v T_0 \left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-Nk/C_v} \exp\left[\frac{S-S_0}{C_v}\right] - 1 \right]$$

$$F = F(V, T) = C_v(T - T_0) + U_0 - T \ln \left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{C_v} \left(\frac{V}{V_0}\right)^{Nk} \right] - T S_0$$

6 Der 3. Hauptsatz der Thermodynamik

1./2. Hauptsatz $\Rightarrow \exists$ absoluter Nullpunkt, absolute Temperatur (def. über Carnot-Prozeß)

Nernstsches Wärmetheorem \triangleq 3. Hauptsatz

Bei Annäherung von T an dem absoluten Nullpunkt ($T \rightarrow 0$) hört die Entropie eines beliebigen Gleichgewichtsystems auf, von irgendeiner anderen thermodynamischen Zustandsgrößen Z_k abzuhängen und nimmt einen konstanten Wert an.

D.h. $\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0 = \text{const.}$

mit $\Delta S = S - S_0$ folgt $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial Z_k} \right)_{T, \{Z_i\}, i \neq k} = 0$$

$S_0 = \text{const.}$, hängt nicht von Zustandsgrößen ab. \Rightarrow o.V.a.A. $S_0 = 0$

2. & 3. Hauptsatz \Rightarrow Absoluter Nullpunkt ist unerreichbar.

Beweis:

Annahme: $T=0$ erreichbar

Lassen Carnot-Prozeß zwischen $T_1 > 0$ und $T_2=0$ laufen.

$$\oint dS = 0 \Rightarrow \Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} = 0$$

$$1 \rightarrow 2: \text{Isotherme Expansion } \Delta S_{12} = \frac{Q}{T}; Q \neq 0$$

$$2 \rightarrow 3: \text{Adiabatische Expansion } \Delta S_{23} = 0$$

$$3 \rightarrow 4: \text{Isotherme Kompression } \Delta S_{34} = 0 \text{ (3. Hauptsatz } S=\text{konstant)}$$

$$4 \rightarrow 1: \text{Adiabatische Kompression } \Delta S_{41} = 0$$

$$\text{D.h. } \Delta S_{12} = 0 \Rightarrow \text{Widerspruch zu } Q \neq 0$$

w.z.b.w.

Bem.

- Carnot Prozeß zwischen $T_1 = T > 0$ und $T_2=0$ wäre ein perpetuum mobile 2. Art.
- Umkehrung möglich, d.h. können Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts als 3. Hauptsatz formulieren.
- Thermodynamische Koeffizienten für $T \rightarrow 0$:
Freie Energie $F = F(T, \{X_i\})$; $dF = -S dT - \sum_i y_i dX_i$

$$\text{gelten Maxwell-Relationen: } \left(\frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{T, \{X_j\}} = \left(\frac{\partial y_i}{\partial T} \right)_{\{X_j\}} \text{ mit } i \neq j$$

$$T \rightarrow 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{T, \{X_j\}} = 0 \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial y_i}{\partial T} \right)_{\{X_j\}} = 0$$

(wegen 3. HS)

D.h. th.-dyn. Koeffizienten $\frac{\partial y_i}{\partial T}$ gehen mit Anstieg Null auf konstanten Wert bei Annäherung an $T=0$.

7 Systeme mit variabler Teilchenzahl

Bsp.:

- Flüssigkeit im Gleichgewicht mit ihrem gesättigten Dampf; Teilchenzahlen in beiden Phasen temperatur- und druckabhängig
- Chemische Reaktionen

7.1 Chemisches Potential

Thermodynamisches System mit N_α Teilchen in verschiedenen Phasen oder Teilchen verschiedenen Sorten

Innere Energie hängt von Teilchenzahlen in den jeweiligen Phasen oder der jeweiligen Sorten ab

$U = U(S, \{X_i\}, \{N_\alpha\})$: Thermodynamisches Potential, d.h. darstellbar als vollst. Differential

$$dU = T dS - \sum_i y_i dX_i + \sum_\alpha \mu_\alpha dN_\alpha \quad (19)$$

$$\text{mit } \mu_\alpha := \left(\frac{\partial U}{\partial N_\alpha} \right)_{S, \{X_i\}, \{N_\beta\}_{\beta \neq \alpha}} \quad (20)$$

μ_α wird **chemisches Potential** genannt

können durch Legendre-Trafo zu thermodynamischen Potentialen übergehen, die nicht von Teilchenzahlen, sondern von den chemischen Potentialen abhängen:

$$\text{früher: } F = U - TS ; dF = -S dT - \sum_i y_i dX_i + \sum_\alpha \mu_\alpha dN_\alpha$$

Legendre-Transformation zum **Großkanonischen Potential** Ω

$$\Omega = F - \sum_\alpha \mu_\alpha N_\alpha$$

$$\begin{aligned} d\Omega &= dF - \sum_\alpha \mu_\alpha dN_\alpha - \sum_\alpha N_\alpha d\mu_\alpha \text{ mit } dF = \\ &= -S dT - \sum_i y_i dX_i + \sum_\alpha \mu_\alpha dN_\alpha \end{aligned}$$

folgt daraus:

$$d\Omega = -S dT - \sum_i y_i dX_i - \sum_\alpha N_\alpha d\mu_\alpha \quad (21)$$

$$\text{d.h. } \Omega = \Omega(T, \{X_i\}, \{\mu_\alpha\})$$

$$\text{abzulesen: } N_\alpha = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_\alpha} \right)_{T, \{X_i\}, \{\mu_\beta\}_{\beta \neq \alpha}}$$

Innere Energie und Entropie sind extensive Zustandsgrößen, d.h.

$$U(\lambda S, \{\lambda X_i\}, \{\lambda N_\alpha\}) = \lambda U(S, \{X_i\}, \{N_\alpha\})$$

können somit

Satz von Euler:

$$f(\lambda X_k) = \lambda^n f(X_k) \Rightarrow \sum_k X_k \frac{\partial f}{\partial X_k} = n f(X_k)$$

anwenden

hier n=1, d.h.:

$$S \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{\{X_i\}, \{N_\alpha\}}}_T + \sum_i X_i \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial X_i}\right)_{S, \{X_j\}, \{N_\alpha\}}}_{-y_i} + \sum_\alpha N_\alpha \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial N_\alpha}\right)_{S, \{X_i\}, \{N_\beta\}}}_{\mu_\alpha} = U$$

mit $\beta \neq \alpha, i \neq j$

$$\Rightarrow U = TS - \sum_i y_i X_i + \sum_\alpha \mu_\alpha N_\alpha \quad (22)$$

freie Enthalpie eingeführt als $G = F + \sum_i y_i X_i$

$$G = U - TS + \sum_i y_i X_i = G(T, \{y_i\}, \{N_\alpha\}) = \sum_\alpha \mu_\alpha N_\alpha \quad (23)$$

Betrachten 1-phasiges System:

$$G = \mu N \Rightarrow \mu = \frac{G(T, \{X_i\}, N)}{N} = \mu(T, \{y_i\})$$

d.h. chemisches Potential ist freie Enthalpie pro Teilchen!

Chemische Potentiale sind Differentialquotienten zweier extensiver Größen:

($\mu_\alpha := \frac{\partial U}{\partial N_\alpha}$) \Rightarrow chemische Potentiale sind intensive Größen!

$$\text{D.h.: } \mu_\alpha(T, \{y_i\}, \{\lambda N_\beta\}) = \mu_\alpha(T, \{y_i\}, \{N_\beta\})$$

Eulerscher Satz für n=0 liefert:

$$\sum_\beta N_\beta \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial N_\beta}\right)_{T, \{y_i\}, \{N_\alpha\}} = 0 \quad \text{mit } \alpha \neq \beta$$

D.h. Änderungen der chemische Potentiale sind nicht voneinander unabhängig, beeinflussen sich gegenseitig.

7.2 pVT-Systeme

$$U = U(S, V, \{N_\beta\}) \Rightarrow dU = T dS - p dV + \sum_\alpha \mu_\alpha dN_\alpha$$

$$F = U - TS \Rightarrow dF = -S dT - p dV + \sum_\alpha \mu_\alpha dN_\alpha$$

$$H = U + pV \Rightarrow dH = T dS + V dp + \sum_\alpha \mu_\alpha dN_\alpha$$

$$G = H - TS \Rightarrow dG = -S dT + V dp + \sum_\alpha \mu_\alpha dN_\alpha$$

abzulesen

$$\mu_\alpha = \left(\frac{\partial U}{\partial N_\alpha}\right)_{S,V,\{N_\beta\}} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_\alpha}\right)_{T,V,\{N_\beta\}} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_\alpha}\right)_{S,p,\{N_\beta\}} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_\alpha}\right)_{T,p,\{N_\beta\}} \\ (\beta \neq \alpha)$$

Thermodynamische Potentiale sind extensiv, d.h.:

$$U = U(S, V, N) = U\left(N\frac{S}{N}, N\frac{V}{N}, N\right) = NU\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}, 1\right)$$

föhren spezifische GröÖen ein:

$$\bar{s} = S/N \dots \text{Entropie pro Teilchen}$$

$$\bar{v} = V/N \dots \text{Volumen pro Teilchen}$$

$$\bar{u} = U/N \dots \text{innere Energie pro Teilchen}$$

damit

$$U = N\bar{u}(\bar{s}, \bar{v}), \text{ analog } F = N\bar{f}(T, \bar{v}) \text{ und } H = N\bar{h}(\bar{s}, p) \text{ und } G = N\bar{g}(T, p)$$

$$\text{andererseits vorhin } \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{p,T} \Rightarrow \mu = \bar{g}$$

$$\text{D.h. } N\mu = G = U + pV - TS \Rightarrow U = TS - pV + \mu N \text{ (**)}$$

U, F, H, G besitzen Teilchenzahl als unabhängige Variable.
Legendre-Transformation zum Großkanonischen Potential:

$$\Omega = U - TS - \mu N \text{ (*)}$$

$$d\Omega = -S dT - p dV - N d\mu \quad (7.1)$$

$$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

jetzt ausnutzen, daß aus (*) & (**) folgt $\Omega = -pV$ damit

$$N = V\left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

Anmerkung zu (**): für mehrere Teilchensorten verallgemeinerbar:

$$G(T, p, \{N_\alpha\}) = \sum_\beta \mu_\beta N_\beta \quad (24)$$

7.3 Homogene Mischungen

7.3.1 Mischung idealer Gase

Insgesamt N Teilchen im Volumen V .

TZG: $p\bar{v} = kT$ mit $\bar{v} = \frac{V}{N}$

N_α Teilchen der Komponente α genügen $p_\alpha \bar{v}_\alpha = kT$ mit $\bar{v}_\alpha = \frac{V}{N_\alpha}$
(dann spricht man von **echter Mischung**), d.h.

$$p_\alpha V = N_\alpha kT \quad (25)$$

Vergleich mit $pV = NkT \Rightarrow p_\alpha = \frac{N_\alpha}{N}p = \bar{n}_\alpha p$
d.h. Partialdruck \sim Konzentration

Aufsummieren \implies **Daltonsches Gesetz**:

$$\sum_{\alpha} p_\alpha = p \quad (26)$$

D.h. Gesamtdruck \triangleq Summe der Partialdrücke

Unechte Mischung: Komponenten nehmen nur Teilvolumen ein, stehen unter gleichem Druck: $p_\alpha = p$

TZG: $pV_\alpha = N_\alpha kT$

Vergleich mit $pV = NkT \Rightarrow V_\alpha = \frac{N_\alpha}{N}V$

$$\sum_{\alpha} V_\alpha = V \quad (27)$$

betrachten Übergang unechte Mischung \rightarrow echte Mischung

p	V_1	T	p	V_2	T
	N_1			N_2	

Diffusion
 \rightarrow irreversible Vermischung

Entropie ist additiv

$$\Delta S = S_1(T, V, N_1) + S_2(T, V, N_2) - S_1(T, V_1, N_1) - S_2(T, V_2, N_2)$$

Brauchen Entropie des idealen Gases, gilt (GFG+KZG+TZG):

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{Nk}{V} dV$$

$$\Rightarrow S - S_0 = C_v \ln \frac{T}{T_0} + Nk \ln \frac{V}{V_0}$$

jetzt anwenden auf beide Teilsysteme:

$$\begin{aligned} \text{damit Entropieänderung } \Delta S &= N_1 k \ln \frac{V}{V_1} + N_2 k \ln \frac{V}{V_2} \\ \text{gilt } \frac{V}{V_1} &= \frac{N}{N_1} \text{ und } \frac{V}{V_2} = \frac{N}{N_2} \Rightarrow \Delta S = N \left\{ \frac{N_1}{N} k \ln \frac{N}{N_1} + \frac{N_2}{N} k \ln \frac{N}{N_2} \right\} \\ \text{d.h. } \Delta S &= -Nk \{ \bar{n}_1 \ln \bar{n}_1 + \bar{n}_2 \ln \bar{n}_2 \} \end{aligned}$$

Verallgemeinerung auf mehrere Komponenten:

Mischungsentropie idealer Gase:

$$\Delta S = -Nk \sum_{\alpha} \bar{n}_{\alpha} \ln \bar{n}_{\alpha} \quad (28)$$

Offensichtlich $\Delta S > 0$, d.h. Mischung ist irreversibel.

(Man beachte, daß $\bar{n}_{\alpha} = N_{\alpha}/N$ der Wahrscheinlichkeit P_{α} entspricht, zufällig ein Teilchen der Sorte α herauszugreifen. Die spezifische Mischungsentropie ist folglich $-k \sum_{\alpha} P_{\alpha} \ln P_{\alpha} = -k \ln \bar{P}$. Das ist eine der sehr wenigen Stellen der phänomenologischen Th.-Dyn., die einen deutlichen Hinweis auf die statistische Interpretation der Entropie erlaubt!)

Untersuchen Änderung der spezifischen Größen durch Mischen:

$$\begin{aligned} \frac{S}{N} &= \bar{s}(T, p, \{\bar{n}_{\alpha}\}) = \sum_{\alpha} \bar{n}_{\alpha} \underbrace{\bar{s}_{\alpha}(T, p)}_{A1} - k \sum_{\alpha} \bar{n}_{\alpha} \ln \bar{n}_{\alpha} = \\ &= \sum_{\alpha} \bar{n}_{\alpha} \underbrace{\bar{s}_{\alpha}(T, p, \{\bar{n}_{\alpha}\})}_{A2} \\ &\quad \underbrace{\bar{s}_{\alpha} - k \ln \bar{n}_{\alpha}}_{A2} \end{aligned}$$

mit A1 = spezifische Entropie der α -Komponente vor der Mischung.
und A2 = partielle spezifische Entropie nach der Mischung.

berechnen spezifische freie Enthalpie der Mischung:

$$\begin{aligned} \bar{g}(T, p, \bar{n}_{\alpha}) &= \bar{u} - T\bar{s} + p\bar{v} = \sum_{\alpha} \left\{ \frac{N_{\alpha}}{N} \frac{U}{N_{\alpha}} - T\bar{n}_{\alpha} \bar{s}_{\alpha} + p \frac{N_{\alpha}}{N} \frac{V_{\alpha}}{N_{\alpha}} \right\} \\ &\text{(dabei beachtet, daß } \bar{v} = V/N; V = \sum_{\alpha} V_{\alpha}) \\ &= \sum_{\alpha} \{ \bar{n}_{\alpha} \bar{u}_{\alpha} - T\bar{n}_{\alpha} \bar{s}_{\alpha} + p\bar{n}_{\alpha} \bar{v}_{\alpha} \} \\ &=: \sum_{\alpha} \bar{n}_{\alpha} \tilde{g}_{\alpha} \end{aligned}$$

$$\text{mit } \tilde{g}_{\alpha}(T, P, \bar{n}_{\alpha}) = \bar{u}_{\alpha} + p\bar{v}_{\alpha} - T\bar{s}_{\alpha} = \underbrace{\bar{u}_{\alpha} + p\bar{v}_{\alpha} - T\bar{s}_{\alpha}}_{\bar{g}_{\alpha}(T, P) \dots \text{spez. freie Enth. vor Misch.}} + kT \ln \bar{n}_{\alpha}$$

Früher (7.2): $G = \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} N_{\alpha}$

Jetzt: $\bar{g} = \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \frac{N_{\alpha}}{N} = \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \bar{n}_{\alpha}$

damit:

$$\mu_{\alpha}(T, p, \bar{n}_{\alpha}) = \bar{g}_{\alpha}(T, p) + kT \ln \bar{n}_{\alpha} \quad (29)$$

D.h. die chemischen Potentiale sind konzentrationsabhängig!

Bemerkung: gleiche Teilchensorten

$$\begin{aligned} \Delta S &= S(T, V, N) - S(T, V_1, N_1) - S(T, V_2, N_2) \\ &= N \bar{s}(\bar{v}, T) - N_1 \bar{s}\left(\frac{V_1}{N_1}, T\right) - N_2 \bar{s}\left(\frac{V_2}{N_2}, T\right) \end{aligned}$$

TZG für „gleiche“ pVT-Systeme: $p = f\left(\frac{V}{N}, T\right) = f\left(\frac{V_1}{N_1}, T\right) = f\left(\frac{V_2}{N_2}, T\right)$

$$\Rightarrow \frac{V}{N} = \frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2} \Rightarrow \Delta S = 0$$

7.3.2 Reale Mischungen

Wechselwirkung der Teilchen untereinander \Rightarrow partielle spezifische Zustandsgrößen \tilde{z}_{α} hängen nicht nur von \bar{n}_{α} , sondern auch von Konzentration der übrigen Stoffe ab. Insbesondere setzt sich die innere Energie nicht additiv aus den spez. Energien der freien Komponenten, sondern aus i.allg. davon verschiedenen, partiellen spezifischen Energien \tilde{u}_{α} multipliziert mit der jeweiligen Stoffmenge zusammen.

Tangentenregel zur Bestimmung der \tilde{u}_{α} :

betrachten binäres Gemisch ($\alpha=1,2$)

$$\begin{aligned} U(T, P, N_1, N_2) &= N_1 \tilde{u}_1 + N_2 \tilde{u}_2 \\ \bar{u}(T, P, N_1, N_2) &= \bar{n}_1 \tilde{u}_1 + \bar{n}_2 \tilde{u}_2 \end{aligned}$$

Bestimmung der \tilde{u}_1 und \tilde{u}_2 ?

Früher (7.1): $\sum_{\beta} N_{\beta} \frac{\partial \tilde{z}_{\beta}}{\partial N_{\alpha}} = 0$ (Eulerscher Satz für partielle spezifische Zustandsgröße)

hier anwenden:

$$\begin{aligned} \Rightarrow N_1 \left(\frac{\partial \tilde{u}_1}{\partial N_1}\right)_{T, P, N_2} + N_2 \left(\frac{\partial \tilde{u}_2}{\partial N_1}\right)_{T, P, N_1} &= 0 \\ \Leftrightarrow \bar{n}_1 \frac{\partial \tilde{u}_1}{\partial \bar{n}_1} + \bar{n}_2 \frac{\partial \tilde{u}_2}{\partial \bar{n}_1} &= 0 \end{aligned}$$

berechnen unter Ausnutzung von $\bar{n}_2 = 1 - \bar{n}_1$:

$$\frac{\partial}{\partial \bar{n}_1} \bar{u}(T, P, N_1, N_2) = \frac{\partial}{\partial \bar{n}_1} (\bar{n}_1 \tilde{u}_1 + \bar{n}_2 \tilde{u}_2) =$$

$$= \tilde{u}_1 + \bar{n}_1 \frac{\partial \tilde{u}_1}{\partial \bar{n}_1} + \bar{n}_2 \frac{\partial \tilde{u}_2}{\partial \bar{n}_1} - \tilde{u}_2$$

$$= 0 \text{ (siehe oben)}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{n}_1} = \tilde{u}_1 - \tilde{u}_2, \text{ außerdem } \bar{u} = \bar{n}_1 \tilde{u}_1 + \bar{n}_2 \tilde{u}_2$$

\Rightarrow messen Konzentrationsabhängigkeit von \bar{u}
 \rightarrow Können \tilde{u}_1 und \tilde{u}_2 bestimmen!

Mischungswärme:

vor Mischung: $H_0(T, p, \{N_\alpha\}) = \sum_\alpha N_\alpha \bar{h}_\alpha(T, p)$

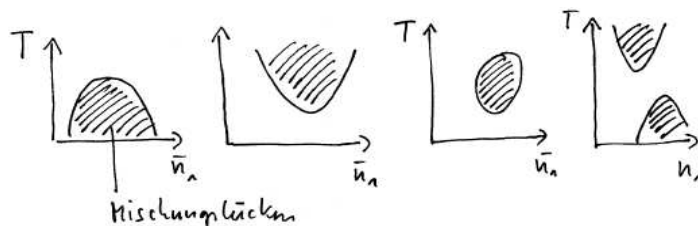
nach Mischung: $H(T, p, \{N_\alpha\}) = \sum_\alpha N_\alpha \tilde{h}_\alpha(T, p)$

$$\Rightarrow \Delta H = H - H_0 = \sum_\alpha N_\alpha (\tilde{h}_\alpha - \bar{h}_\alpha)$$

$$\Rightarrow q_m = \frac{\Delta H}{N} = \sum_\alpha \bar{n}_\alpha (\tilde{h}_\alpha - \bar{h}_\alpha)$$

Das Auftreten von (konzentrationsabhängigen) Mischungswärmen bedeutet offensichtlich Wechselwirkung zwischen den mikroskopischen Teilchen in der Mischung (für isobare Prozesse und feste Gesamtstoffmenge des System ist bekanntlich $dH = \delta Q$ bzw. $dh = \delta q$).

- Mischungen idealer Gase immer stabil
- Flüssigkeiten können mischbar & nicht mischbar sein, abhängig von Temperatur und Konzentration. So ist es möglich, daß bei gegebenem Druck oberhalb oder unterhalb einer kritischen Entmischungstemperatur zwei Flüssigkeiten in jedem Verhältnis mischbar sind. Unterhalb bzw. oberhalb der kritischen Temperatur zerfällt dann die Mischung für bestimmte Konzentrationsverhältnisse in zwei nebeneinander existierende üssige Phasen. Die Instabilitätsgebiete (schraffierte Flächen in der Abbildung) werden auch als Mischungslücken bezeichnet. Es gibt Mischungen, die nur eine obere oder untere kritische Temperatur oder auch zwei kritische Temperaturen besitzen. Im Fall zweier kritischer Temperaturen kann die Mischungslücke aus einem Gebiet oder auch aus zwei getrennten Gebieten bestehen.



8 Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen

Für ein abgeschlossenes System kann die Entropie nicht abnehmen. $dS \geq 0$

Im Gleichgewicht: $dS = 0$; $S = S_{\max}$

D.h. Gleichgewicht entspricht Lösung eines Extremalproblems mit Nebenbedingung der Abgeschlossenheit

Bsp.: pVT-System mit Masse M

Nebenbedingung: $U = \text{const.}$; $V = \text{const.}$ und $M = \text{const.}$

Gleichgewichtsbedingung:

$$\delta S = \sum_i \frac{\partial S}{\partial y_i} \delta y_i = 0$$

wobei die δy_i virtuelle Verrückungen der Zustandsgröße y_i sind, die mit $\delta U = \delta V = \delta M = 0$ konsistent sind.

kurz, die Gleichgewichtsbedingung ist

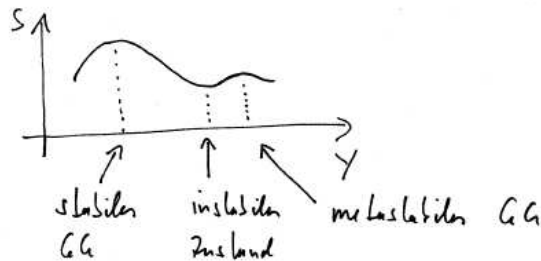
$$(\delta S)_{U,V,M} = 0 \quad (30)$$

Gleichgewichtsbedingung \rightarrow Extremalwert der Entropie. Speziell Maximum für

$$(\delta^2 S)_{U,V,M} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 S}{\partial y_i \partial y_j} \delta y_i \delta y_j < 0 \quad (31)$$

Das ist die Stabilitätsbedingung.

Sie sichert Stabilität bzw. Metastabilität (Bsp.: überhitzte Flüssigkeit)



Oft sind Systeme im Gleichgewicht mit Umgebung interessant, dann ist die Abgeschlossenheit des Systems nicht gegeben. Wir kombinieren 1. und 2. Hauptsatz. Speziell für pVT-Systeme folgt

$$T dS \geq \delta Q = dU + p dV$$

1. System abgeschlossen, d.h. $dU = 0, dV = 0 \Rightarrow dS \geq 0$ (siehe oben)
2. Prozesse bei konstanter Entropie und konstantem Volumen,
d.h. $dS = 0, dV = 0 \Rightarrow dU \leq 0$
Gleichgewichts- und Stab.-bedingung:
 $(\delta U)_{S,V,M} = 0; (\delta^2 U)_{S,V,M} > 0$
3. Prozesse bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen,
d.h. $dT = 0, dV = 0$
 $T dS \geq \delta Q = dU + p dV = dF + T dS + S dT + p dV$
 $\Rightarrow 0 \geq dF + \underbrace{S dT}_{=0} + \underbrace{p dV}_{=0} \Rightarrow dF \leq 0$
Gleichgewichts- und Stab.-bedingung:
 $(\delta F)_{T,V,M} = 0; (\delta^2 F)_{T,V,M} > 0$
4. Prozesse bei konstanter Entropie und konstantem Druck,
d.h. $dS = 0, dp = 0$
 $\underbrace{T dS}_{=0} \geq \delta Q = dU + p dV = dH - p dV - V dp + p dV$
 $\Rightarrow dH \leq 0$
Gleichgewichts- und Stab.-bedingung:
 $(\delta H)_{S,p,M} = 0; (\delta^2 H)_{S,p,M} > 0$
5. (besonders wichtig!) Prozesse bei konstanter Temperatur und konstantem Druck, d.h. $dT=0, dp=0$
 $T dS \geq \delta Q = dU + p dV = dG + T dS + S dT - p dV - V dp + p dV$
 $\Rightarrow dG \leq 0$
Gleichgewichts- und Stab.-bedingung:
 $(\delta G)_{p,T,M} = 0; (\delta^2 G)_{p,T,M} > 0$

D.h. keine universell gültigen Gleichgewichts- & Stabilitätsbedingungen! Experimentelle Randbedingungen legen adäquates thermodynamisches Potential fest, welches ein Minimum (bzw. Maximum) annimmt!

8.1 Phasengleichgewicht eines pVT-Systems

pVT-System mit 2 Phasen:

$$\boxed{U_1, V_1, N_1 \quad | \quad U_2, V_2, N_2}$$

$$\begin{aligned} U &= U_1 + U_2 \\ V &= V_1 + V_2 \\ N &= N_1 + N_2 \end{aligned}$$

$$S = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2) = S(U_1, V_1, N_1, U_2, V_2, N_2)$$

$$\underbrace{\delta S}_{=0} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \delta U_1 + \frac{\partial S_1}{\partial V_1} \delta V_1 + \frac{\partial S_1}{\partial N_1} \delta N_1 + \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \delta U_2 + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \delta V_2 + \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \delta N_2$$

Nebenbedingungen: $\delta U = \delta U_1 + \delta U_2 = 0$

$\delta V = \delta V_1 + \delta V_2 = 0$

$\delta N = \delta N_1 + \delta N_2 = 0$

$$\text{damit: } \left(\underbrace{\frac{\partial S_1}{\partial U_1}}_{= \frac{1}{T_1}} - \underbrace{\frac{\partial S_2}{\partial U_2}}_{= \frac{1}{T_2}} \right) \delta U_1 + \left(\underbrace{\frac{\partial S_1}{\partial V_1}}_{= \frac{p_1}{T_1}} - \underbrace{\frac{\partial S_2}{\partial V_2}}_{= \frac{p_2}{T_2}} \right) \delta V_1 + \left(\underbrace{\frac{\partial S_1}{\partial N_1}}_{= -\frac{\mu_1}{T_1}} - \underbrace{\frac{\partial S_2}{\partial N_2}}_{= -\frac{\mu_2}{T_2}} \right) \delta N_1 = 0$$

δU_1 beliebig $\Rightarrow T_1 = T_2$ (thermisches Gleichgewicht)

δV_1 beliebig $\Rightarrow p_1 = p_2$ (mechanisches Gleichgewicht)

δN_1 beliebig $\Rightarrow \mu_1 = \mu_2$ (chemisches Gleichgewicht)

Alternative Möglichkeit, starten von $S = S_1 + S_2; V = V_1 + V_2; N = N_1 + N_2$

$U = U_1(S_1, V_1, N_1) + U_2(S_2, V_2, N_2)$

$$\underbrace{\delta U}_{=0} = \left(\underbrace{\frac{\partial U_1}{\partial S_1}}_{= T_1} - \underbrace{\frac{\partial U_2}{\partial S_2}}_{= T_2} \right) \delta S_1 + \left(\underbrace{\frac{\partial U_1}{\partial V_1}}_{= -p_1} - \underbrace{\frac{\partial U_2}{\partial V_2}}_{= -p_2} \right) \delta V_1 + \left(\underbrace{\frac{\partial U_1}{\partial N_1}}_{= \mu_1} - \underbrace{\frac{\partial U_2}{\partial N_2}}_{= \mu_2} \right) \delta N_1$$

wie oben folgt

$$T_1 = T_2$$

$$p_1 = p_2$$

$$\mu_1 = \mu_2$$

Stabilitätsbedingung:

$$\begin{aligned} (\delta^2 U)_{S,V,N} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U_1}{\partial S_1^2} + \frac{\partial^2 U_2}{\partial S_2^2} \right) (\delta S_1)^2 + \\ &\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U_1}{\partial V_1^2} + \frac{\partial^2 U_2}{\partial V_2^2} \right) (\delta V_1)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U_1}{\partial N_1^2} + \frac{\partial^2 U_2}{\partial N_2^2} \right) (\delta N_1)^2 + \\ &\left(\frac{\partial^2 U_1}{\partial S_1 \partial V_1} + \frac{\partial^2 U_2}{\partial S_2 \partial V_2} \right) (\delta S_1 \delta V_1) + \\ &\left(\frac{\partial^2 U_1}{\partial S_1 \partial N_1} + \frac{\partial^2 U_2}{\partial S_2 \partial N_2} \right) (\delta S_1 \delta N_1) + \\ &\left(\frac{\partial^2 U_1}{\partial V_1 \partial N_1} + \frac{\partial^2 U_2}{\partial V_2 \partial N_2} \right) (\delta V_1 \delta N_1) > 0. \end{aligned}$$

8.2 Stabilitätsbedingungen für ein pVT-System

Überlegung aus (8.1) gelten auch für 2 beliebige Teile eines einphasigen pVT-Systems.

$\Rightarrow T, p, \mu$ konstant innerhalb eines Systems im Gleichgewicht

Homogenität des Systems sichert: $\frac{\partial^2 U_1}{\partial V_1^2} = \frac{\partial^2 U_2}{\partial V_2^2}$ usw., d.h. können Indizes generell weglassen und Stabilitätsbedingungen vereinfachen zu

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right) (\delta S)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right) (\delta V)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial N^2} \right) (\delta N)^2 + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right) (\delta S \delta V) + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial N} \right) (\delta S \delta N) + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial N} \right) (\delta V \delta N) > 0$$

D.h. partielle Ableitungen bilden eine positiv definite, quadratische Form,

$$\sum_{n,m} A_{nm} \lambda_n \lambda_m > 0$$

was bekanntermaßen voraussetzt

$$A_{nn} > 0 \quad \forall n \\ A_{nn} A_{mm} - A_{nm}^2 > 0 \quad \forall n, m \quad (n \neq m)$$

D.h. speziell hier folgt z.B.:

- $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{V,N} > 0$;
mit $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V,N} = \frac{T}{C_v}$ folgt (weil $T > 0$) $C_v > 0$
d.h. stabiler Gleichgewichtszustand erfordert positives $C_v \Rightarrow$ Zuführung von Wärme führt zu Temperaturerhöhung.
- $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{S,N} > 0$;
mit $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{S,N} = \left(-\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{S,N}$ folgt $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{S,N} < 0$
d.h. Vergrößerung des Drucks bei konstanter Entropie (d.h. adiabatisch) verringert das Volumen stabiler Systeme.

8.3 Gibbsche Phasenregel

System aus P Phasen und K Komponenten (Stoffsarten). Annahme: keine Stoffumwandlungen.

(8.1) Gleichgewicht durch gemeinsame Temperatur T und gemeinsamen Druck p gekennzeichnet.

\Rightarrow freie Enthalpie $G(T, p, \{N_\alpha\})$ adäquates thermodynamisches Potential.

(7.2) $G = \sum_\alpha^K \sum_i^P \mu_\alpha^i N_\alpha^i$; K = Anzahl der Komponenten, P = Anzahl der Phasen und N_α^i = Anzahl der Teilchen der Komponenten α in Phase i.

Suchen Minimum von G unter der Nebenbedingung der Teilchenzahlerhaltung

$$N_\alpha = \sum_i N_\alpha^i \quad \text{mit } \alpha = 1 \dots K$$

Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren:

$$\delta(G - \sum_{\alpha} \sum_i \lambda_{\alpha} N_{\alpha}^i) = 0$$

$$\Rightarrow \sum_{\alpha} \sum_i \left[\underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial N_{\alpha}^i} \right)_{T, p, N_{\beta}^i}}_{\mu_{\alpha}^i} - \lambda_{\alpha} \right] \delta N_{\alpha}^i = 0 \text{ mit } \beta \neq \alpha$$

$$\Rightarrow \sum_{\alpha} \sum_i (\mu_{\alpha}^i - \lambda_{\alpha}) \delta N_{\alpha}^i = 0 \Rightarrow \mu_{\alpha}^i - \lambda_{\alpha} = 0$$

$$\begin{array}{ccccccc} \mu_1^1 & = & \mu_1^2 & = & \mu_1^3 & = & \dots & = & \mu_1^P \\ \text{D.h. (*)} & & \vdots & & & & & & \vdots \\ \mu_k^1 & = & & \dots & & & & & = \mu_k^P \end{array}$$

wobei gilt $\mu = \mu(p, T, \{n_{\alpha}^i\})$

In einer Phase i können nur K-1 Konzentrationen voneinander unabhängig sein, d.h. jedes μ hängt von $2 + (K - 1)$ unabhängigen Variablen ab, d.h. die insgesamt mögliche Anzahl der unabhängigen Variablen ist $2 + P(K - 1)$

Gleichungssystem (*) hat $K(P - 1)$ Gleichungen.
 Lösbarkeit erfordert daher $K(P - 1) \leq 2 + P(K - 1)$
 \Rightarrow **Gibbssche Phasenregel**

$$P \leq K + 2 \tag{32}$$

D.h. in einem System mit K Komponenten können sich nicht mehr als K+2 Phasen im Gleichgewicht befinden.

Bsp.: einkomponentiges System K=1 $\Rightarrow P \leq 3$
 \Rightarrow maximal 3 Phasen im Gleichgewicht.

$f := K + 2 - P \triangleq$ Anzahl der thermodynamischen Freiheitsgrade.

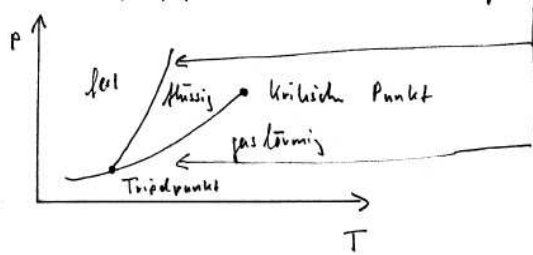
- K=1, P=1 (1 Komponente, 1 Phase) \Rightarrow 2 Freiheitsgrade (f=2)
 können z.B. p, T vorgeben, V steht dann fest
- K=1, P=2 (1 Komponente, 2 Phasen) \Rightarrow f=1
 können z.B. T vorgeben, V und p stehen dann fest
- K=1, P=3 (1 Komponente, 3 Phasen) \Rightarrow f=0
 V, T und p stehen fest, keine Variationsmöglichkeit (Bsp.: Tripelpunkt)

9 Phasenübergänge

Früher (8.1): 2 Phasen eines pVT-Systems (einkomponentig) im Gleichgewicht für: $T_1 = T_2 = T$; $p_1 = p_2 = p$; $\mu_1 = \mu_2 = \mu$

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$$

liefert $p = p(T)$ bzw. $T = T(p)$ d.h. Grenzkurve zwischen den Phasen im p-T-Diagramm

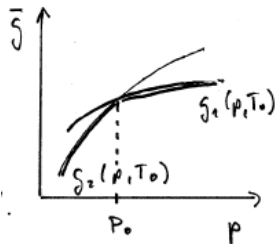


Kritischer Punkt: kein Unterschied zwischen flüssiger und gasförmiger Phase.

Kritische Punkte existieren nur für Phasen, die sich rein quantitativ unterscheiden (z.B. in der Stärke der molekularen Wechselwirkung), nicht für qualitative Unterschiede (z.B. zwischen Flüssigkeit und kristallinen Festkörpern).

9.1 Phasenübergang 1. Art

Annahme: 2 Phasensystem: $\mu_1 = g_1(T, p)$ und $\mu_2 = g_2(T, p)$, setzen $T = T_0 = \text{const.}$



p_0 : bei $T = T_0$ sind die Phasen für p_0 im Gleichgewicht

$p < p_0$: Phase 2 stabil

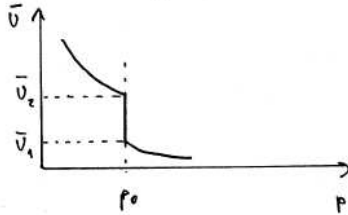
$p > p_0$: Phase 1 stabil

(früher, (5.3)):

$$\left(\frac{\partial \bar{g}}{\partial p}\right)_T = \bar{v}$$

Offensichtlich hat die Ableitung von \bar{g} nach p bei $p=p_0$ eine Unstetigkeit.

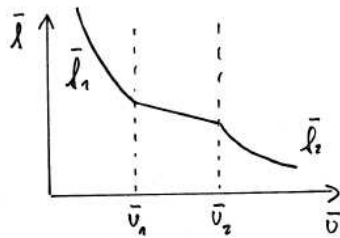
$\bar{v} = \left(\frac{\partial \bar{g}}{\partial p}\right)_T$ hat einen Sprung bei $p = p_0$



Betrachten spezifische freie Energie $\bar{f} = \bar{g} - p\bar{v}$

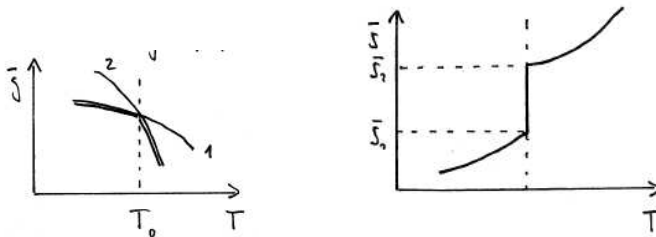
Bei Koexistenz der beiden Phasen gilt $p = p_0 = \text{const.}$

$\bar{g}_1(p_0) = \bar{g}_2(p_0) \Rightarrow \bar{f}$ fällt linear ab



Analoge Überlegung für spezifische Entropie

$\bar{s} = -\left(\frac{\partial \bar{g}}{\partial T}\right)_p$, springt am Phasenübergang



$$\bar{h} = \bar{g} + T\bar{s} \Rightarrow \bar{q}_{12} = \bar{h}_2 - \bar{h}_1 = T_0(\bar{s}_2 - \bar{s}_1);$$

(\bar{g} ist konstant am Punkt der Phasenkoexistenz);

\bar{q}_{12} ist die **Übergangswärme, Umwandlungswärme**

Koexistenz 2er-Phasen $\Rightarrow \mu_1 = \bar{g}_1 = \bar{g}_2 = \mu_2$

$$d\bar{g}_1(T, p) = -\bar{s}_1 dT + \bar{v}_1 dp = d\bar{g}_2(T, p) = -\bar{s}_2 dT + \bar{v}_2 dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\bar{s}_2 - \bar{s}_1}{\bar{v}_2 - \bar{v}_1}$$

damit **Clausius-Clapeyronsche-Gleichung** (für $T = T_0$)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{s} T}{\Delta \bar{v} T} = \frac{q_{12}}{T(\bar{v}_2 - \bar{v}_1)} \quad (33)$$

Bsp.: Übergang flüssig \rightarrow gasförmig, d.h. $\bar{v}_2 \gg \bar{v}_1$; $q_{12} > 0 \Rightarrow \frac{dT}{dp} > 0$
d.h. bei Druckzunahme erhöht sich der Siedepunkt.

jetzt quantitativ für den Fall flüssig - gasförmig:

$$\bar{v}_2 \gg \bar{v}_1 \Rightarrow \frac{dp}{dT} \approx \frac{q_{12}}{T\bar{v}_2}$$

Approximation ideales Gas: $p\bar{v} = kT$

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{q_{12} p}{kT^2}$$

$$\Rightarrow \frac{d \ln p}{dT} \approx \frac{q_{12}}{kT^2}$$

brauchen Übergangswärme q_{12}

$$\frac{dq_{12}}{dT} = \frac{d}{dT}(\bar{h}_2 - \bar{h}_1) = \left(\frac{\partial \bar{h}_2}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \bar{h}_2}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial \bar{h}_1}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \bar{h}_1}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}$$

$$d\bar{h} = T d\bar{s} + \bar{v} dp$$

$$dp = 0 \Rightarrow \bar{h} = \delta q \Rightarrow \left(\frac{\partial \bar{h}}{\partial T}\right)_p = \bar{c}_p$$

$$\text{damit } \frac{dq_{12}}{dT} = \bar{c}_{p2} - \bar{c}_{p1} + \left[\left(\frac{\partial \bar{h}_2}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \bar{h}_1}{\partial p}\right)_T \right] \frac{dp}{dT}$$

betrachten $\bar{h}(T, p)$ als $\bar{h} = \bar{h}(p, \bar{s}(T, p))$

$$\text{dann } \left(\frac{\partial \bar{h}}{\partial p}\right)_T = \underbrace{\left(\frac{\partial \bar{h}}{\partial p}\right)_{\bar{s}}}_{= \bar{v}} + \underbrace{\left(\frac{\partial \bar{h}}{\partial \bar{s}}\right)_p}_{= T} \left(\frac{\partial \bar{s}}{\partial p}\right)_T =$$

$$\bar{v} + T \left(\underbrace{\frac{\partial \bar{s}}{\partial p}} \right)_T$$

$$= -\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T}\right)_p \quad \text{Maxwell-Relation}$$

$$= \bar{v} - T \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T}\right)_p$$

damit

$$\frac{dq_{12}}{dT} = \bar{c}_{p2} - \bar{c}_{p1} + \left[\bar{v}_2 - \bar{v}_1 - T \left(\frac{\partial(\bar{v}_2 - \bar{v}_1)}{\partial T}\right)_p \right] \frac{dp}{dT}$$

mit $\bar{v}_2 \gg \bar{v}_1$

$$\approx \bar{c}_{p2} - \bar{c}_{p1} + [\bar{v}_2 - T \underbrace{\left(\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial T} \right)_p]_{\frac{dp}{dT}} \approx \Delta \bar{c}_p$$

$$\underbrace{\frac{k}{p} \text{ (TZG id. Gas)}}_{\approx 0 \text{ (TZG id. Gas)}}$$

Annahme Temperaturabhängigkeit von $\Delta \bar{c}_p$ ist schwach, integrieren $\int dT$
 $\Rightarrow \bar{q}_{12} = \Delta \bar{c}_p (T - T_0) + q_{12}^{(0)}$

damit:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta \bar{c}_p}{kT} + \frac{q_{12}^{(0)} - \Delta \bar{c}_p T^{(0)}}{kT^2}$$

Lösung dieser Differentialgleichung führt auf

$$\frac{p}{p^{(0)}} = \left(\frac{T}{T^{(0)}} \right)^{(\Delta \bar{c}_p/k)} \exp \left[\frac{q_{12}^{(0)} - \Delta \bar{c}_p T^{(0)}}{kT^{(0)}T} (T - T^{(0)}) \right] \quad (34)$$

D.h. Siedepunktserhöhung bei Druckzunahme

9.2 Phasenübergänge höherer Ordnung

Bisher: stetiger Übergang von \bar{g} , Sprünge in den Ableitungen

$$\bar{s} = -\left(\frac{\partial \bar{g}}{\partial T} \right)_p; \bar{v} = \left(\frac{\partial \bar{g}}{\partial p} \right)_T$$

Es gibt Phasenübergänge, bei denen auch die Ableitungen von \bar{g} an der Phasengrenze stetig übergehen, z.B.

- Strukturelle Phaseübergänge, wie α -Quarz \rightarrow β -Quarz
- Ordnungs/Unordnungsübergänge in Legierungen
- Normal- \rightarrow Supraleitung (hier $\bar{g} = \bar{g}(T, H)$ mit H mag. Feldstärke)

Das sind Phasenübergänge höherer Ordnung.

Def.: Phasenübergang n-ter Ordnung:

$$\left(\frac{\partial^k \bar{g}_1}{\partial T^k} \right)_p = \left(\frac{\partial^k \bar{g}_2}{\partial T^k} \right)_p; \left(\frac{\partial^k \bar{g}_1}{\partial p^k} \right)_T = \left(\frac{\partial^k \bar{g}_2}{\partial p^k} \right)_T \text{ für } k \leq n-1$$

$$\text{und } \left(\frac{\partial^k \bar{g}_1}{\partial T^k} \right)_p \neq \left(\frac{\partial^k \bar{g}_2}{\partial T^k} \right)_p; \left(\frac{\partial^k \bar{g}_1}{\partial p^k} \right)_T \neq \left(\frac{\partial^k \bar{g}_2}{\partial p^k} \right)_T \text{ für } k=n$$

Bsp.: Phasenübergang 2. Ordnung

$$\text{gilt: } \bar{g}_1(T, p) = \bar{g}_2(T, p)$$

$$\underbrace{\left(\frac{\partial \bar{g}_1}{\partial T} \right)_p}_{-\bar{s}_1(T,p)} = \underbrace{\left(\frac{\partial \bar{g}_2}{\partial T} \right)_p}_{-\bar{s}_2(T,p)}; \underbrace{\left(\frac{\partial \bar{g}_1}{\partial p} \right)_T}_{\bar{v}_1(T,p)} = \underbrace{\left(\frac{\partial \bar{g}_2}{\partial p} \right)_T}_{\bar{v}_2(T,p)}$$

$$\Rightarrow \bar{s}_1(T, p) = \bar{s}_2(T, p)$$

$$\Rightarrow \underbrace{\left(\frac{\partial \bar{s}_1}{\partial T}\right)_p}_{\frac{\bar{c}_{p1}}{T}} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial \bar{s}_1}{\partial p}\right)_T}_{-\left(\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial T}\right)_p} dp = \underbrace{\left(\frac{\partial \bar{s}_2}{\partial T}\right)_p}_{\frac{\bar{c}_{p2}}{T}} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial \bar{s}_2}{\partial p}\right)_T}_{-\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial T}} dp$$

mit $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ = isobarer Ausdehnungskoeffizient
 folgt: $\underbrace{\bar{c}_{p2} - \bar{c}_{p1}}_{\Delta \bar{c}_p} = T \frac{dp}{dT} \left[\underbrace{\bar{v}_2}_{=\bar{v}_1=\bar{v}} \alpha_2 - \bar{v}_1 \alpha_1 \right]$

1. Ehrenfestsche Gleichung:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{c}_p}{T \bar{v} \Delta \alpha} \quad (35)$$

(Analogon zur Clausius-Clapeyron-Gleichung)
 aus $\bar{v}_2 = \bar{v}_1$ folgt in analoger Art:

2. Ehrenfestsche Gleichung:

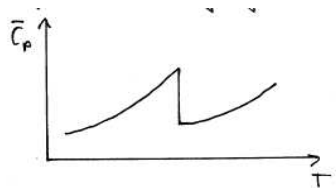
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \alpha}{\Delta \kappa_T} \quad (36)$$

mit κ_T = isotherme Kompressibilität.

Wir können $\frac{dp}{dT}$ in 1. und 2. Ehrenfestscher Gleichung eliminieren

$$\Rightarrow \Delta \bar{c}_p = T \bar{v} \frac{(\Delta \alpha)^2}{\Delta \kappa_T} \quad (37)$$

Typisches Sprungverhalten der Wärmekapazitäten
 für Phasenübergänge 2. Ordnung:



Bemerkung: Können oft Ordnungsparameter finden

- z.B. Magnetisierung $M = \frac{S_{\uparrow} - S_{\downarrow}}{S_{\uparrow} + S_{\downarrow}}$ bei Ferromagneten
- oder strukturelle Ordnung bei Festkörpern.

die ebenfalls eine Klassifizierung von Phasenübergängen erlauben:

Phasenübergänge 1. Ordnung \rightarrow Ordnungsparameter ändert sich unstetig (Schmelzen eines Festkörpers)

2. Ordnung \rightarrow Ordnungsparameter ändert sich stetig (z.B. Magnetisierung bei Ferromagneten)

10 Magnetismus

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M}$$

mit \vec{B} : Magnetische Induktion, \vec{H} : Magnetischer Feldstärke und \vec{M} : Magnetisierung

$$\text{Magnetisches Moment } \vec{M} = \int \vec{M}(\vec{r}) d^3\vec{r}$$

zur Vereinfachung im folgenden nur skalare Größen

Arbeit um magnetisches Moment eines Stoffes im externen Magnetfeld um dM zu ändern:

$$\delta W = H dM$$

Volumen der Probe bleibe konstant

$$dU = \delta Q + H dM$$

$$dF = dU - T dS - S dT = -S dT + H dM$$

$H = \left(\frac{\partial F}{\partial M}\right)_T$: TZG für magnetische Substanzen

entspricht: $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$: TZG für pVT-System

D.h. wir können alle bisher abgeleiteten thermodynamischen Relationen für pVT-Systeme auf magnetisierbare Stoffe übertragen durch eine einfache Ersetzung:

$$p \rightarrow -H$$

$$V \rightarrow M$$

$$\text{z.B.: } C_M = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_M; C_H - C_M = -T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$$

$$\text{Beziehung zwischen TZG\&KZG: } \left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T = H - T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M \quad (*)$$

- **Diamagnetismus:**

Das magnetische Moment wird durch äußeres H-Feld induziert.

$M = \mu_0 \chi_M H$ mit $\chi_M < 0$, magnetische Suszeptibilität, konstant, d.h. nicht von Temperatur abhängig

$$\left(\frac{\partial C_M}{\partial M}\right)_T = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial M} = (*)$$

$$\frac{\partial}{\partial T}(H - T(\frac{\partial H}{\partial T})_M)_M = -T(\underbrace{\frac{\partial^2 H}{\partial T^2}}_{=0})_M = 0$$

→ C_M ist unabhängig von M !

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dU - H dM}{T} = \frac{1}{T} \left\{ (\frac{\partial U}{\partial T})_M dT + (\frac{\partial U}{\partial M})_T dM - H dM \right\} = (*) \\ &= \frac{1}{T} \left\{ \underbrace{(\frac{\partial U}{\partial T})_M}_{C_M} dT + H dM - T \underbrace{(\frac{\partial H}{\partial T})_M}_{=0} - H dM \right\} \end{aligned}$$

⇒ $dS = \frac{C_M}{T} dT$ ⇒ Entropie nur von Temperatur abhängig!

D.h. bei adiabatischer reversibler Änderung des magnetischen Moments der Probe wird die Temperatur nicht geändert.

• **Paramagnetismus:**

Atome/Moleküle haben ein eigenes magnetisches Moment, das sich im äußeren Feld ausrichtet. Die Ausrichtung ist umso stärker, je stärker das Feld und je niedriger die Temperatur.

TZG (Curiesches Gesetz):

$$M = \frac{C}{T} H \quad (C..const.) \quad (38)$$

$$(\frac{\partial U}{\partial M})_T = H - T(\underbrace{\frac{\partial H}{\partial T}}_{\frac{M}{C}})_M = 0 \quad (*)$$

D.h. innere Energie hängt nicht vom magnetischen Moment ab

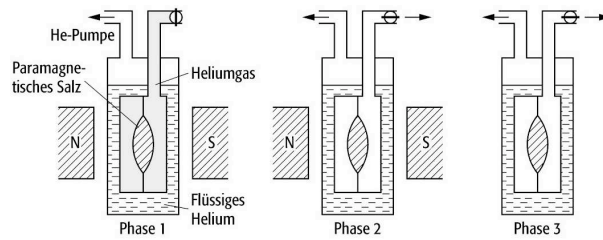
$$dS = \frac{dU - H dM}{T} = \frac{C_M}{T} dT - \frac{M}{C} dM$$

reversible adiabatische Prozesse: $dS=0$

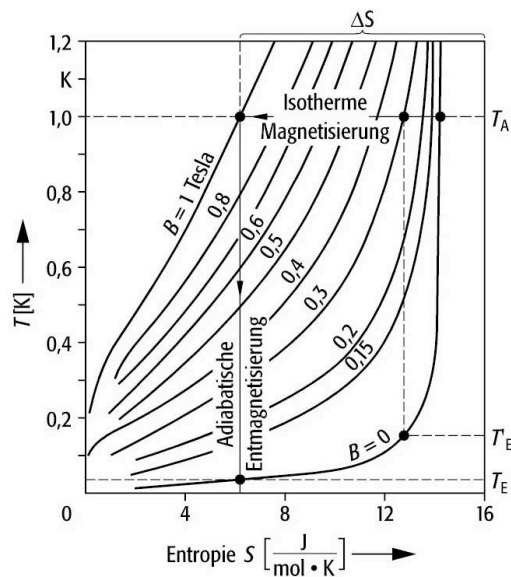
$$\Rightarrow \frac{C_M}{T} dT = \frac{M}{C} dM$$

⇒ Erzeugung tiefer Temperature durch adiabatische Entmagnetisierung:
 In einem ersten Schritt (isotherme Magnetisierung) bringt man dabei eine paramagnetische Substanz unter den Einfluß eines Magnetfeldes, so daß die Elementarmagnete in diesem Feld ausgerichtet werden. In einem zweiten Schritt, der eigentlichen adiabatischen Entmagnetisierung, wird nach thermischer Isolierung der Substanz das Magnetfeld langsam abgeschaltet. Nach Abschalten des Feldes sind die Elementarmagnete bestrebt, wieder die statistische Unordnung anzunehmen. Da die Entropie aber bei der adiabatischen Zustandsänderung konstant bleibt, ist die Erniedrigung des Ordnungsgrades, die an sich einer Entropieerhöhung entsprechen würde, mit einer Verringerung der Temperatur der Substanz

verbunden.



Schema für den Ablauf der adiabatischen Entmagnetisierung. Phase 1: isotherme Magnetisierung; Phase 2: thermische Isolierung durch Abpumpen des Heliumgases; Phase 3: Entmagnetisierung nach Abschalten des Magnetfeldes.



T,S-Diagramm eines paramagnetischen Salzes (Eisen-Ammonium-Alaun). Der Kühlprozeß besteht aus einer Isotherme und einer Adiabaten (genauer: Isentropen).

- **Ferromagnetismus:**
starke Kopplung zwischen den magnetischen Momenten der einzelnen Atome.

Für $T > \Theta$, mit Θ = Curie-Temperatur

TZG (Curie-Weißches Gesetz)

$$M = \frac{C}{T - \Theta} H \quad (39)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T = (*) = H - T \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M}_{\frac{M}{C}} = -\frac{\Theta}{C} M$$

d.h. innere Energie hängt von Magnetisierung ab!

Analogie zum realen/idealen Gas!

Für $T < \Theta \Rightarrow$ Hysterese \Rightarrow kompliziert