

1 Einleitung

Thermodynamik:

- Alte, klassische Disziplin der theoretischen Physik, jedoch kein Teil der Klassischen Physik. Sie trifft auf *alle* physikalischen Systeme zu, vorausgesetzt dass sie groß und komplex genug sind.
- Thermodynamik wird phänomenologisch (\approx axiomatisch) aufgebaut. Die Axiome ("Hauptsätze") beruhen auf experimentellen Erkenntnissen.
- Aus der Thermodynamik stammen solche wichtigen Begriffe wie: Physikalisches System, Physikalische Größe, Zustand, Prozess, Energie, Entropie. Das Wort "Modell" wird aber kaum zu treffen.

Untersucht werden Systeme mit *sehr vielen* mikroskopischen Freiheitsgraden; man interessiert sich für makroskopische Beschreibung durch wenige relevante Größen kollektiver Natur (Zustandsgrößen).

Klassifikation thermodynamischer Systeme:

- **Isolierte Systeme:** – keine Wechselwirkung (WW) mit der Umgebung
- **Abgeschlossene Systeme:** – kein Teilchenaustausch mit der Umgebung
- **Offene Systeme.**

2 Die Hauptsätze der Thermodynamik

2.1 Zustandsfunktionen und 0. Hauptsatz.

Erfahrungstatsache: Jedes von der Umgebung isolierte System geht nach hinreichend langer Zeit in einen Zustand über, den es spontan nicht mehr verlässt (Gleichgewichtszustand, GG). Dieser Zustand wird durch wenige *Zustandsvariablen* beschrieben.

Thermodynamisches Gleichgewicht zweier Systeme.

Zwei Systeme \boxed{A} und \boxed{B} werden in Kontakt gebracht: $\boxed{A|B}$. Das Gesamtsystem $\boxed{A|B}$ geht ins Gleichgewicht über. Dieses Gleichgewicht wird nicht zerstört wenn der Kontakt für einige Zeit aufgehoben und dann wieder hergestellt wird:

$$\boxed{A|B} \longrightarrow \boxed{A} \boxed{B} \longrightarrow \boxed{A|B} \dots$$

(d.h. nach dem Kontakt keine Änderungen der Zustandsvariablen festzustellen sind).

Wenn nach dem Kontakt zweier vorher isolierter Systeme A und B keine Zustandsänderungen stattfinden, dann waren (und sind) diese Systeme im Thermodynamischen Gleichgewicht miteinander. Die Zustandsvariablen (od. *Zustandsfunktionen*) sind die Messgrößen, die für jedes thermodynamische Gleichgewicht eindeutig definierten Wert haben.

0. Hauptsatz: Zwei Systeme die sich in thermodynamischen Gleichgewicht mit einem dritten System befinden, sind auch untereinander in thermodynamischen Gleichgewicht.

Es existiert eine skalare Größe, die bei Systemen im TD GG gleich ist: die Temperatur T . Im GG von A und B ist $T_A = T_B$.

Bemerkung: T ist eine *nichtmechanische* Größe.

Intensive und Extensive Größen. A und B waren im Gleichgewicht und werden ausser Kontakt gebracht. Nun sind A und B isoliert:

$$\boxed{A|B} \longrightarrow \boxed{A} \boxed{B}.$$

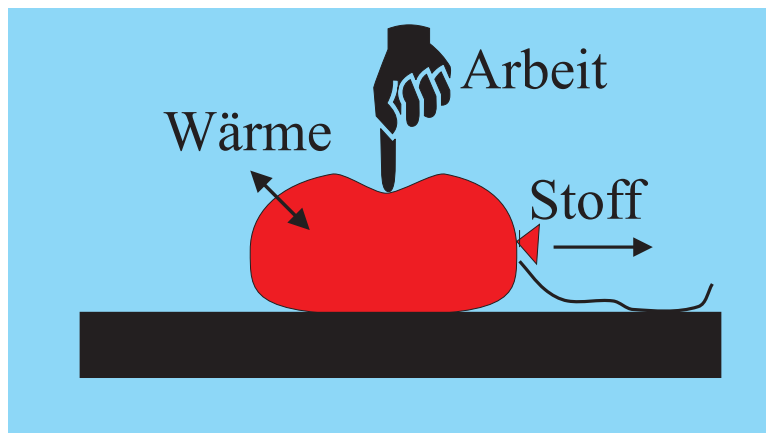
Nach der Trennung bleiben A und B im Gleichgewicht. Das Gleichgewicht eines homogenen Systems ist seine interne Eigenschaft, und hängt nicht von der Größe des Systems ab. Er ist durch Zustandsfunktionen definiert, die nicht von der Systemgröße abhängig sind: dies sind die *intensiven* Größen. Beispiele: Temperatur T , Druck p .

Die Größen, deren Werte proportional zur Masse oder Volumen des Systems sind, sind *extensiv*. Beispiele: Volumen, $V = \sum_i V_i$, Masse $M = \sum_i M_i$, Energie $E = \sum_i E_i$.

Bemerkung: Jeder Quotient zweier extensiven Größen ist intensiv, so z.B. die Dichte $\rho = M/V$.

Man unterscheidet auch zwischen von aussen festgelegten *externen* Größen (Parameter) und *internen* Grössen, die ihre Werte als *Antwort* auf die Parameter(änderungen) einstellen.

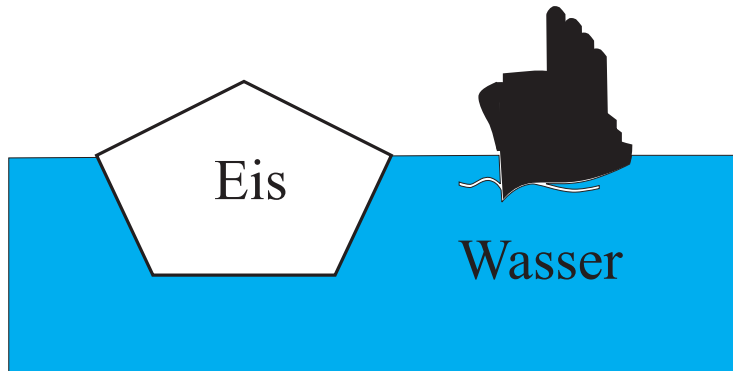
Man betrachtet oft Situationen, bei denen ein kleineres System (ferner als System bezeichnet) sich im Kontakt und im Gleichgewicht mit einem viel größeren System (*Bad*, d.h. Wärmebad, Teilchenbad) befindet. Das Bad bleibt in einem vorgegebenen Gleichgewichtszustand unabhängig von den Zustandsänderungen des Systems. Das Gesamtsystem (System + Bad, das “Komposit”) ist als isoliert anzusehen.



Ein in physikalischer und chemischer Hinsicht homogener Bereich eines thermodynamischen Systems wird *Phase* genannt. Innerhalb einer Phase hängen die intensiven Zustandsvariablen nicht vom Ort ab. Verschiedene Phasen sind voneinander durch *Grenzflächen* getrennt.

2.2 Prozesse und Zustandsänderungen

Die Thermodynamik betrachtet nur die Änderungen, in deren Anfangs- und Endzuständen thermodynamische Zustände sind, d.h. entweder die Gleichgewichtszustände des ganzen Systems, oder wenigstens Gesamtzustände eines Systems bestehend aus mehreren Subsystemen, von deren jedes Subsystem in seinem Gleichgewichtszustand ist (die Subsysteme müssen jedoch nicht unbedingt miteinander im Gleichgewicht sein).



Die Zwischenzustände können beliebig kompliziert sein. Diese Zwischenzustände sind nur dann die Gleichgewichtszustände, wenn der Prozess langsam genug geführt wird (*quasistatisch*). Wenn der Prozess von Zustand A nach B auch in umgekehrte Richtung geführt werden kann, und die gleiche Abfolge von Zwischenzuständen durchgeht, nennt man den Prozess *reversibel*.

Quasistatische Prozesse in abgeschlossenen Systemen (keine Teilchen- und Energieaustausch, nur Arbeit) heißen quasistatische *adiabatische* Prozesse. Die Prozesse bei $T = \text{const}$ (Energieaustausch möglich) sind *isotherm*, bei $p = \text{const}$ *isobar*, bei $V = \text{const}$ *isochor*.

Kreisprozesse. Bei einem Kreisprozess sind der Anfangs- und der Endzustand gleich. Für einen quasistatischen, reversiblen Prozess gilt für jede Zustandsfunktion F

$$\oint_L dF(l) = 0.$$

F ist ein totales Differential!

$$F(x, y) \quad dF = \underbrace{\frac{\partial F}{\partial x}}_{A(x, y)} dx + \underbrace{\frac{\partial F}{\partial y}}_{B(x, y)} dy$$

$A(x, y)$ und $B(x, y)$ sind nicht unabhängig, es gilt:

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} = \frac{\partial B}{\partial x}.$$

Für eine beliebige Differenzialform $\delta\phi = C(x, y)dx + D(x, y)dy$ gilt:

$$\delta\phi \text{ totales Differential} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial C}{\partial y} = \frac{\partial D}{\partial x}$$

und

$$\int_A^B \delta\phi \text{ wegunabhängig} \quad \Leftrightarrow \quad \delta\phi - \text{totales Differential.}$$

Das kann zu beliebiger Anzahl der Variablen verallgemeinert werden.

2.3 1. Hauptsatz.

Die wichtigste (und offensichtlichste) Zustandsfunktion ist die *Energie*. Die Energie eines abgeschlossenen Systems kann durch Verrichtung der Arbeit oder durch Zufuhr bzw. Abfuhr von Wärme geändert werden:

$$E_2 - E_1 = A + Q$$

Weder die Arbeit noch die Wärme sind Zustandsfunktionen, d.h. sie hängen von dem Protokoll des Prozesses ab. Die dem System zugeführte Wärme zählen wir positiv; das gleiche mit der Arbeit. Die Energie E eines Systems im Gleichgewicht ist die Summe der *mechanischen Energie* des Systems als Ganzen und der *inneren Energie* U . Wir betrachten vor allem die Fälle bei denen die mechanische Energie konstant bleibt: $E \rightarrow U$.

Differentiale Form:

$$dU = \delta A + \delta Q.$$

Wenn das System nicht abgeschlossen ist, muss man noch die Energieänderung durch Stoffaustausch mit berücksichtigen. Der 1. Hauptsatz ist die auf thermodynamische Systeme speziell zugeschnittene Form des Energiesatzes, oft als Satz über die Unmöglichkeit der Existenz eines *Perpetuum mobile I Art* formuliert ¹.

¹**periodisch arbeitende** Maschine, die Arbeit abgibt, ohne die Energie in irgendeiner Form aufzunehmen

Arbeitsdifferenziale

Phys. Prozess	intensive Zustandsvariable	extensive Zustandsvariable	δA
Kompression/ Expansion in Fluiden i.a. bei elastischen Deformation	Druck p Spannungs- tensor $\sigma_{\alpha,\beta}$	Volumen V Deformations- tensor $\epsilon_{\alpha,\beta}$	$-pdV$ $\sum_{\alpha,\beta} \sigma_{\alpha,\beta} d\epsilon_{\alpha,\beta}$
Oberflächen- vergrößerung -verkleinerung	Oberflächen- Spannung σ	Fläche F	σdF
Ladungstransport	Potential φ	Ladung q	φdq
El. Polarisierung	Feldstärke \mathbf{E}	Polarisierung \mathbf{P}	$\mathbf{E}d\mathbf{P}$
Magnetisierung	Feldstärke \mathbf{H}	Magnetisierung \mathbf{M}	$\mathbf{H}d\mathbf{M}$

Beispiel: Leiten wir z.B. das Arbeitsdifferential eines Dielektrikums her.

Das elektrische Feld in einem Medium kann durch die Ladungen auf irgendeinem Leiter erzeugt werden. Um diesen Leiter zu laden, braucht man die mechanische Arbeit für den Ladungstransport:

$$\delta W = \varphi \delta q = \int \varphi \delta \rho dV.$$

Aus der Maxwell-Gl. für die dielektrische Verschiebung $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$ (\mathbf{P} – Polarisierung), $\text{div} \mathbf{D} = \rho$ (ρ ist die Dichte der äußeren Ladungen) bekommen wir

$$\varphi \delta \rho = \varphi \text{div} \delta \mathbf{D} = \text{div}(\varphi \delta \mathbf{D}) - \nabla \varphi \cdot \delta \mathbf{D}.$$

Daher

$$\delta W = \int \mathbf{E} \delta \mathbf{D} dV + \int \text{div}(\varphi \delta \mathbf{D}) dV.$$

Den 2. Summand wird mit Hilfe des Gauß'schen Satzes in ein Oberflächenintegral überführt, welches (da $\varphi(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0$) verschwindet.

δW ist die Änderung der Energie des durch das Stoff gefüllten räumlichen Gebiets. Wir interessieren uns aber für die Änderung der inneren Energie des Dielektrikums. Diese ist der Unterschied zwischen der Arbeit δW in Anwesenheit des Stoffes und $\delta W' = \epsilon_0 \int \mathbf{E} \delta \mathbf{E} dV$ bei Abwesenheit desselbigen:

$$\delta A = \delta W - \delta W' = \int \mathbf{E} \delta \mathbf{P} dV.$$

In einem homogenen Feld mit der Gesamtpolarisierung $\tilde{\mathbf{P}} = \int \mathbf{P}dV$ ist $\delta A = \mathbf{E}\delta\tilde{\mathbf{P}}$. Im Weiteren werden wir diese (integrale) Gesamtpolarisierung als \mathbf{P} bezeichnen.

Bemerkung: Es ist stets $\delta A = (\textit{intensiv}) \times d(\textit{extensiv})$ d.h. $\delta A = x_i dX_i$. Intensive Variablen x_i nennt man *thermodynamische Kräfte* (von Typ i), über extensive sagt man, dass diese zur Kraft x_i konjugiert sind. i.A.

$$dE = \delta Q + \sum_i x_i dX_i.$$

2.4 Entropie und 2. Hauptsatz

Das Postulat über die Existenz des Gleichgewichtes in jedem (isolierten) System setzt die Existenz einer physikalischen Größe voraus, die bei der Annäherung an das Gleichgewicht monoton wächst, und im Gleichgewicht ihr Maximum erreicht². Daher gilt:

- Es gibt eine **extensive** Zustandsgröße $S(U, V, N, \dots)$, die *Entropie*, die den Ablauf der Prozesse regelt.
- In einem isolierten System kann die Entropie nicht abnehmen, $dS \geq 0$.

Im thermodynamischen Gleichgewicht erreicht S ihr Maximum unter den vorgegebenen Randbedingungen.

Die adiabatischen Prozesse mit $dS = 0$ sind reversibel (alle Zustände sind Gleichgewichtszustände, kein irreversibler Übergang). Die adiabatische Prozesse mit $dS > 0$ sind irreversibel.

$$\begin{array}{|c|c|} \hline U_1 & U_2 \\ \hline N_1 & N_2 \\ \hline V_1 & V_2 \\ \hline \end{array} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{|c|} \hline U_1 + U_2 \\ \hline N_1 + N_2 \\ \hline V_1 + V_2 \\ \hline \end{array}$$

Wand Wand entfernt

Bemerkung: In der statistischen Physik werden wir sehen, dass die Entropie ein Maß für die Unschärfe unseren Kenntnis über den mikroskopischen Zustand des Systems darstellt. Unsere Kenntnis über den genauen Mikrozustand ist zur Zeit der Präparation des Systems am größten, im Laufe der

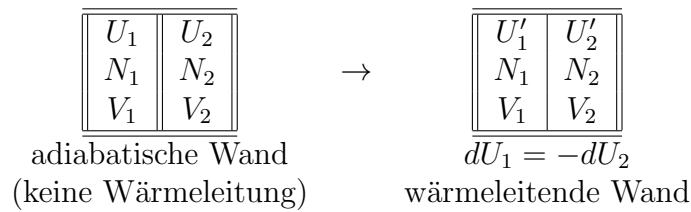
²THOMSON (1851), CLAUSIUS (1867)

Zeit, wenn das System equilibriert, verliert ein Teil dieser Kenntnis ihr Relevanz: Die Entropie wächst an. Da einige Größen (z.B. E oder die Masse M) erhalten bleiben bzw. von aussen vorgegeben sind (wie V), und die Kenntnis darüber nie verloren wird, ist die Entropie eine Funktion von diesen. Das ist die statistische *Interpretation* der Entropie, nicht ihre Definition!

Die Entropie ist die Zentrale Größe der Thermodynamik und statistischen Physik. Sie ist eine *nicht-mechanische* Größe. Alle andere nicht-mechanischen Größen (δQ , T , ...) können aus der Entropie hergeleitet werden.

2.4.1 Entropie und Temperatur

Zwei Systeme in thermischen Kontakt



Die Gesamtentropie $S = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2)$. Daher

$$dS = \frac{\partial S_1(U_1, V_1, N_1)}{\partial U_1} dU_1 + \frac{\partial S_2(U_2, V_2, N_2)}{\partial U_2} dU_2.$$

Im Gleichgewicht (stabiler Gleichgewichtszustand) gilt: $dS = 0$. Da $dU_1 = -dU_2 = dU$ muss gelten

$$0 = dS = \left(\frac{\partial S_1(U_1, V_1, N_1)}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2(U_2, V_2, N_2)}{\partial U_2} \right) dU.$$

Da das einzige Eigenschaft beider Systeme ist, die bei thermischen Kontakt gleich sein muss, ist die Temperatur

$$T_1 = T_2,$$

$\partial S / \partial U$ eine Funktion der Temperatur. Die *Temperatur* wird in der Thermodynamik wie folgt definiert:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}.$$

Bemerkung: Die Temperatur war natürlich viel früher definiert als die Entropie. Als Absoluttemperatur nimmt man die Temperatur die durch ein Thermometer mit einem idealen Gas als Arbeitsmedium gemessen wird, d.h. durch Messung des Drucks in einem Gefäß, welches mit einem sehr verdünnten Gas gefüllt wird. Für sehr kleine Dichten verhalten sich alle Gase gleich, so dass

$$T = \frac{pV}{\nu R} = \frac{pV}{Nk}.$$

Hier sind ν bzw. N die Molzahl des Gases bzw. Anzahl der Moleküle, $R = 8.314510 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ist die universale Gaskonstante, k die Boltzmann-Konstante, $k = 1.380658 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$. k oder R sind Konstanten, die die mechanische Einheiten p und V in Einklang mit der Temperatureinheit "Grad" bringen. Die Dimension der Entropie ist daher J/K. Diskussion später.

Wärme. Der Wärmeaustausch bei einem reversiblen Prozess beschreibt den Energieaustausch ohne das Arbeit geleistet wird. Dabei gilt

$$dS = \frac{1}{T}dU = \frac{1}{T}\delta Q$$

(D.h., dass T^{-1} ein universelles integrierendes Multiplikator für jede erlaubte Differentialform von δQ ist. Genau so wurde Entropie von Clausius eingeführt!). \Rightarrow

$$\delta Q = TdS.$$

Die Entropie des Gleichgewichtszustandes 2, welcher aus dem Gleichgewichtszustand 1 durch einen reversiblen Prozess erreicht werden kann ist

$$S_2 = S_1 + \int \frac{\delta Q}{T}.$$

Bei dem irreversiblen Prozess ist auch das spontane Anwachsen der Entropie mit zu berücksichtigen, so dass

$$\delta Q \leq TdS.$$

Die Entropie wird im Inneren des Systems *produziert* (d.h. die Entropie kann nur produziert aber nicht vernichtet werden!). Diese Ungleichung ist eine der möglichen Formulierungen des 2. Hauptsatzes.

Richtung des Energieflusses bei $T_1 \neq T_2$.

$$\frac{\partial S_1}{\partial U_1} = \frac{1}{T_1}, \quad \frac{\partial S_2}{\partial U_2} = \frac{1}{T_2}, \quad dU_1 + dU_2 = 0$$

$$0 < dS = \frac{dU_1}{T_1} + \frac{dU_2}{T_2} = dU_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

\Rightarrow für $T_2 > T_1$ hat man $dU_1 > 0$: die Wärme wird von wärmeren zum kälteren System übertragen.

2.5 Gibbs'sche Fundamentalgleichung

Aus der differentiellen Formulierung des 1. Hauptsatzes

$$dU = \delta Q + \delta A$$

und der Entropieänderung bei reversiblen Prozessen

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

bekommt man die *Gibbs'sche Fundamentalgleichung*:

$$dU = TdS + \sum_i x_i dX_i.$$

Für ein fluides System (Gas, Flüssigkeit) lautet sie z.B.

$$dU = TdS - pdV$$

Für so ein System gilt dann

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

Bemerkung: Für Systeme mit veränderlicher Teilchenzahl N

$$dU = TdS - pdV + \mu dN,$$

wobei μ der *chemische Potential* ist (Änderung der inneren Energie bei Einführung eines neuen Teilchens).

Bemerkung: Die unabhängigen Veränderlichen S, V, N wovon die innere Energie abhängt (man spricht auch von ihren *natürlichen Variablen*) sind alle extensiv.

Aus der Gibbs'schen Fundamentalgleichung folgt die differentielle Form für die Entropie $S(U, X_i)$ (für ein fluides System $S(U, V, N)$):

$$dS = \frac{dU}{T} - \sum_i \frac{x_i}{T} dX_i$$

2.6 Der 3. Hauptsatz

Dieses Paragraph ist ganz kurz.

Die Entropie eines chemisch homogenen Körpers endlicher Dichte strebt bei $T \rightarrow 0$ einen endlichen Wert an, der von p, ρ (und anderen intensiven Größen) nicht abhängt (NERNST). Man nimmt

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0.$$

Diskussion später.

3 Kalorische und thermische Zustandsgleichungen

Oft ist nicht $U(S, V, N)$ (od. i.a. $U(S, X_i)$) bekannt, sondern $U(T, X_i)$. Die Abhängigkeit $U = U(T, X_i)$ nennt man *kalorische Zustandsgleichung* des Systems. Die Abhängigkeit(en) $x_i = x_i(T, X_i)$ nennt man *thermische Zustandsgleichung(en)*, insgesamt so viele wie unabhängige extensive Variablen X_i für das Beschreibung des System nötig sind. Die kalorische und thermischen Zustandsgleichungen für verschiedenen Systeme sind entweder experimentell ermittelt, oder folgen aus der statistischen Physik.

3.1 Beispiel: Einatomiges Idealgas.

- Kalorische Zustandsgleichung

$$U = \frac{3}{2} NkT$$

(k - die Boltzmann-Konstante)

- Thermische Zustandsgleichung

$$p = \frac{NkT}{V}.$$

3.1.1 Entropie eines einatomigen Idealgases.

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV = \frac{3}{2}Nk\frac{dU}{U} + Nk\frac{dV}{V}$$

Die Integration dieses Ausdrucks ergibt³

$$S = S_0 + \frac{3}{2}Nk \ln \left(\frac{U}{U_0} \right) + Nk \ln \left(\frac{V}{V_0} \right).$$

Folgerung: Die Adiabatangleichung eines Idealgases

$$\ln(U^{3/2}V) = \text{const.}$$

Unter Benutzung der kalorischen und thermischen Zustandsgleichungen bekommen wir die andere Formen, wie

$$T^{3/2}V = \text{const}$$

oder

$$pV^{5/3} = \text{const.}$$

I.A., löst man die kalorische Zustandsgleichung nach T auf, $T = T(U, X_i)$, ersetzt man T in thermischen Zustandsgleichung durch $T(U, X_i)$ und benutzt man die Gibbs'sche Fundamentalgleichung, somit erhält man

$$dS = \frac{1}{T(U, X_i)}dU - \frac{1}{T(U, X_i)} \sum_i x_i(T(U, X_i), X_i)dX_i.$$

Aus dieser Gl. bekommt man $S(U, X_i)$ durch Integration, bis zu einer additiven konstante.

³Hier entsprechen S_0 , U_0 und V_0 der Parameter eines Referenzzustandes. Deren Kombination ist einfach die Integrationskonstante. Der Grund, die getrennt einzuführen, ist es, dass die Argumente der Logarithmen dimensionslos sein müssen.

3.1.2 Gleichheit des Temperatur des idealen Gases und der Absoluttemperatur.

Die Temperatur, die durch Gasthermometer gemessen wird, ist die empirische Temperatur T_G :

$$pV = NkT_G, \quad U = \frac{3}{2}NkT_G.$$

Die "richtige" thermodynamische Temperatur ist $T = f(T_G)$. Wir zeigen, dass sich T nur durch eine Messeinheit von T_G unterscheiden kann.

Aus

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$$

folgt

$$\left(\frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{p}{T} \right) \right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \right) \right)_U.$$

Für ideale Gase ist $T = f(T_G) = f(2U/3Nk)$ volumenunabhängig. Daher

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \right) \right)_U = 0$$

und

$$0 = \left(\frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{p}{T} \right) \right)_V = \frac{Nk}{V} \left(\frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{T_G}{T} \right) \right)_V = \frac{2}{3V} \left(\frac{\partial}{\partial T_G} \left(\frac{T_G}{T} \right) \right)_V.$$

Das bedeutet:

$$\frac{\partial}{\partial T_G} \left(\frac{T_G}{f(T_G)} \right) = 0$$

und

$$T_G = \text{const} \cdot T.$$

Die Konstante wird so fixiert, dass der Tripelpunkt des Wassers per Definition bei $T = 273.16\text{K}$ liegt.

3.2 Abhängigkeit zwischen kalorischer und thermischer Zustandsgleichung

Die kalorische und die thermische Zustandsgleichungen sind nicht unabhängig. Aus den Integrabilitätsbedingungen für S als Zustandsfunktion folgt

$$\frac{\partial}{\partial X_i} \left(\frac{1}{T} \right) = \frac{\partial^2 S}{\partial X_i \partial U} = \frac{\partial}{\partial U} \left(-\frac{x_i}{T} \right).$$

Für beliebige Fluide (unabhängigen Variablen T und V) aus der kalorischen Zustandsgleichung folgt

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV.$$

Aus der Fundamentalgleichung $dU = TdS - pdV$ folgt demnach

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{1}{T}pdV = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV.$$

Betrachten wir nun S als Funktion von T und V ,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

so bekommen wir

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right].$$

Bilden wir die Kreuzableitungen, so sehen wir dass

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right] = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \right\},$$

woraus folgt dass

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

(die zweite Ableitungen $\partial^2 U / \partial V \partial T$ in beiden Seiten der Gl. kreuzen sich weg!). Z.B. für das ideale Gas

$$pV = NkT$$

hat man

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

d.h.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{bzw.} \quad U = U(T).$$

Diskussion: Der Gay-Lussac-Versuch.

3.2.1 Einige thermische Zustandsgleichungen

Hier sind einige oft benutzte thermische Zustandsgleichungen zusammengefasst:

System	Zustandsgleichung
Ideales Gas	$pV = NkT = \nu RT$
Van der Waals Gl. für reales Gas	$\left(p + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - bN) = NkT$ a, b – Eigenschaften des Stoffes
Hohlraumstrahlung	$p = \frac{4\sigma}{3c}T^4$ c - Lichtgeschwindigkeit, σ – Stefan-Boltzmann Konstante*.
Paramagnetika	$\mathbf{M} = \frac{C}{T}\mathbf{H}$ C – Materialkonstante
Ferromagnetika	$\mathbf{M} = \frac{C}{T - T_c}\mathbf{H}$ T_c – Krit. Temperatur, $T > T_c$.
Ferroelektrika	$\mathbf{P} = \frac{C}{T - T_c}\mathbf{E}$

* $\sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15h^3 c^2} = 5.67051 \cdot 10^{-8} \text{Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$.

3.3 Wichtige thermodynamische Größen

Die wichtigsten Typen von Prozessen wurden schon diskutiert:

$$\begin{aligned}
 p = \text{const} &\rightarrow dp = 0 && \text{isobar} \\
 V = \text{const} &\rightarrow dV = 0 && \text{isochor} \\
 T = \text{const} &\rightarrow dT = 0 && \text{isotherm}
 \end{aligned}$$

In magnetischen Systemen unterscheidet man zusätzlich noch Prozesse bei konstantem Feld und bei konstanter Magnetisierung.

Wichtige (direkt messbare) thermodynamische Größen sind

- Spezifische Wärme

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

(Wärme die benötigt wird um die Temperatur umgerechnet um 1 Grad zu erhöhen). Die spezifische Wärme eines Systems bei konstantem Volumen ist z.B.

$$C_V = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V,$$

die spezifische Wärme bei konstant gehaltenem Druck ist

$$C_p = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p.$$

Spezifische Wärmen sind extensiv. Oft definiert man die molaren Wärmen c_V und c_p (intensive Größen).

- Kompressibilitäten

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \quad (\text{adiabatisch})$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (\text{isotherm})$$

- Ausdehnungskoeffizient

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

- Magnetische Suszeptibilität

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T.$$

Alle diese Größen sind die Ableitungen der extensiven Größen nach intensiven Größen, oft als verallgemeinerte Suszeptibilitäten bezeichnet.

3.4 Mathematischer Einschub: Variablenwechsel leichtgemacht

Wie ändert sich das Verhalten ein und desselben Systems bei unterschiedlicher Prozessführung (unterschiedene Variablen ändern sich bzw. werden

festgehalten)? Welche Schlußfolgerungen kann man z.B. aus dem Verhalten bei isochorer Prozessführung für das Verhalten bei isobaren Prozessführung machen? Hierbei vollzieht man folgenden Variablenwechsel

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p.$$

Anders: wie kann man aus $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ die Form von $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T$ ausrechnen? Solche Arten der Variablenwechsel geben die Zusammenhänge zwischen den oben definierten thermodynamischen Größen an.

Jakobi-Determinanten (Funktionaldeterminanten). Gegeben seien zwei Funktionen $f(x, y)$ und $g(x, y)$. Definition

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = \det \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} & \frac{\partial g}{\partial x} \\ \frac{\partial f}{\partial y} & \frac{\partial g}{\partial y} \end{pmatrix} = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial g}{\partial y} - \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial g}{\partial x}.$$

Rechenregeln:

- Es gilt:

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(f, g)}{\partial(y, x)}$$

(Beweis aus der Definition)

- Es gilt:

$$\frac{\partial(f, y)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$$

(Beweis aus der Definition)

- Seien $x = x(u, v)$ und $y = y(u, v)$. Es gilt:

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(u, v)} = \frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)}$$

(”Kettenregel”) Beweis folgt aus der ”normalen” Kettenregel:

$$\begin{aligned}
 \det \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial u} & \frac{\partial g}{\partial u} \\ \frac{\partial f}{\partial v} & \frac{\partial g}{\partial v} \end{pmatrix} &= \det \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial u} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial u} & \frac{\partial g}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial u} + \frac{\partial g}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial u} \\ \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial v} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial v} & \frac{\partial g}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial v} + \frac{\partial g}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial v} \end{pmatrix} \\
 &= \det \left[\begin{pmatrix} \frac{\partial x}{\partial u} & \frac{\partial y}{\partial u} \\ \frac{\partial x}{\partial v} & \frac{\partial y}{\partial v} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} & \frac{\partial g}{\partial x} \\ \frac{\partial f}{\partial y} & \frac{\partial g}{\partial y} \end{pmatrix} \right] \\
 &= \det \begin{pmatrix} \frac{\partial x}{\partial u} & \frac{\partial y}{\partial u} \\ \frac{\partial x}{\partial v} & \frac{\partial y}{\partial v} \end{pmatrix} \cdot \det \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} & \frac{\partial g}{\partial x} \\ \frac{\partial f}{\partial y} & \frac{\partial g}{\partial y} \end{pmatrix}.
 \end{aligned}$$

Anwendungsbeispiel: Die Ableitungen der extensiven Größen nach intensiven Größen sind nicht unabhängig; die Zusammenhänge zwischen solchen Größen gehören zu den wichtigsten thermodynamischen Beziehungen. Wir zeigen z.B. dass

$$C_p = C_V \frac{\kappa_T}{\kappa_S}.$$

Beweis:

$$\begin{aligned}
 C_p &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = T \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)} = T \frac{\partial(S, p)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(T, p)} \\
 &= \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \cdot T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S^{-1} \cdot T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \\
 &= \kappa_S^{-1} C_V \kappa_T, \quad \text{q.e.d.}
 \end{aligned}$$

4 Kreisprozesse.

Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine.

Kreisprozesse: die Prozesse bei denen Anfangs- und Endzustand gleich sind. Der Arbeitszyklus jeder periodisch arbeitenden Wärmekraftmaschine ist ein Kreisprozess. Das Betrachten der ”möglichen” und ”unmöglichen” Wärmekraftmaschinen ist ein wichtiger Mittel der Beweisführung in der Thermodynamik.

Carnot-Zyklus: Eine Maschine, die zwischen zwei Reservoiren mit den Temperaturen T_1 und T_2 ($T_1 > T_2$) arbeitet. Der Arbeitszyklus besteht aus 2 Isothermen (bei Temperaturen T_1 und T_2) und 2 Adiabaten. Als Beispiel kann man solche Maschine mit einem idealen Gas betrachten, für welchen

$$p = \frac{NkT}{V}.$$

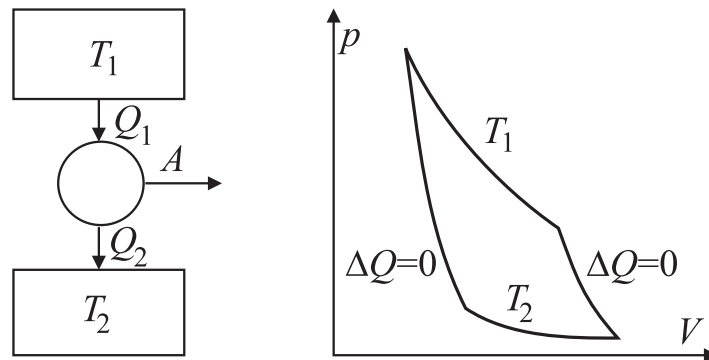


Abbildung 1: Carnot-Maschine und das dazugehörige p - V -Diagramm

- Arbeitsvorgang reversibel $\Rightarrow \oint dS = 0$.

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

(Q_1 - vom Reservoir 1 aufgenommene Wärme, Q_2 - dem Reservoir 2 abgegebene Wärme).

- Energieerhaltung: Maschine arbeitet zyklisch $\Rightarrow \oint dU = 0$ und

$$A = Q_1 - Q_2.$$

- Wirkungsgrad $\eta = A/Q_1 \Rightarrow$

$$\eta_{\text{revers}} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Bemerkung: Die Carnot-Maschine ist reversibel auch in dem Sinne, das sie als eine Wärmepumpe benutzt werden kann.

Für eine irreversible Maschine wird die zusätzliche Entropie $\Delta S_{\text{irrevers}} > 0$ produziert. Allerdings, gilt bei eine zyklisch arbeitenden Maschine $\oint dS = 0$ immer noch. Nehmen wir an, dass die abgenommene Wärmemenge Q_1 die gleiche ist. Die produzierte Entropie muss dann dem 2. Reservoir mit der Wärme abgegeben werden:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \Delta S_{\text{irrevers}} - \frac{Q'_2}{T_2} = 0$$

$\Rightarrow Q'_2 > Q_2$ und $A' = Q_1 - Q'_2 < A$. Daher

$$\eta_{\text{irrevers}} < \eta_{\text{revers}}.$$

Wirkungsgrad der Carnot-Maschine \iff 2 Hauptsatz.

4.1 Andere Formulierungen des 2. Hauptsatzes

Es existieren andere Formulierungen des 2. Hauptsatzes. Die sehen unterschiedlich aus, aber es kann gezeigt werden, das sie alle gleichwertig sind! Diejenigen, die sich der Sprache der “Maschinen” bedienen sind oft sehr hilfreich.

- Es existiert kein *Perpetuum mobile II Art*, d.h. keine periodisch arbeitende Maschine, die Wärme aus nur einem Wärmebad in Arbeit umwandelt.

Die Maschine durchläuft eines Kreisprozess und ist im Kontakt mit dem Bad mit der Temperatur T . \Rightarrow

$$\oint dS = \oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \oint \delta Q = 0 \quad \Rightarrow \quad \oint \delta Q = 0$$

(unabhängig davon, ob das System ständig im Kontakt mit dem Bad bleibt, oder zeitlich auch abgekoppelt wird).

$$\oint dU = \oint \delta A + \oint \delta Q = 0 \quad \Rightarrow \quad \oint \delta A = 0,$$

keine Arbeit produziert.

- Variante nach KELVIN: Es gibt keine Prozesse, bei denen die Wärme in die Arbeit übergeht, ohne irgendwelche anderen dauernden Änderungen im System hervorzurufen.
- Formulierung von CLAUDIUS. Es existiert keine periodisch arbeitende Maschine, die keine andere dauernde Veränderung hervorruft, als dass bei einer Temperatur einem Wärmebad die Wärme entnommen und die gleiche Wärmemenge einem anderen Wärmebad bei höheren Temperatur zugeführt wird

Äquivalenz dieser Formulierungen kann mit der Hilfe der "Maschinen" bewiesen werden.

Eine Kombination aus "Clausius-Pumpe" und Carnot-Maschine verletzt den 2. Hauptsatz in der Formulierung von Kelvin. Die Kombination aus "Kelvin-Maschine" und die Carnot-Maschine, die als Wärmepumpe arbeitet, verletzt der 2. HS in der Formulierung von Clausius.

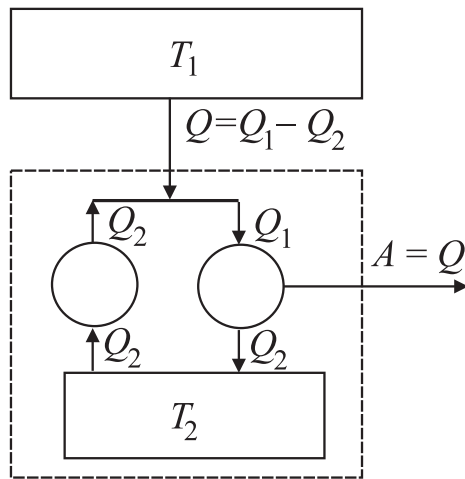


Abbildung 2: Ein Aggregat aus "Clausius-Pumpe" (d.h. einer hypothetischen Vorrichtung, die die Wärme von der kälteren zur wärmeren Reservoir überträgt, ohne dafür die Arbeit zu benötigen) und einer Carnot-Maschine verletzt die Formulierung des 2. Hauptsatzes nach Kelvin: Es wäre ein Perpetuum-Mobile II Art.

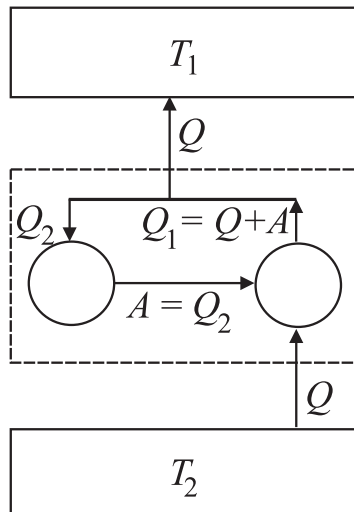


Abbildung 3: Ein Aggregat aus dem Perpetuum Mobile II Art und einer als Wärmepumpe benutzten Carnot-Maschine verletzt die Formulierung des 2. Hauptsatzes nach Clausius: Es wäre ein System, das die Wärme von kälteren zu wärmeren Reservoir überträgt, ohne irgendwelche dauernden Veränderungen hervorzurufen.

Es gibt andere, mathematisch ausgerichtete Formulierungen des 2. Hauptsatzes, wie z.B. die von CARATHEODORI:

- In der Nähe jeder TD Zustandes eines homogenen Systems existiert ein anderer Zustand (mit beliebig kleinen Abweichungen von den Werten der Zustandsvariablen), der nicht aus dem ersten Zustand durch einen reversiblen adiabatischen Prozess erreicht werden kann.

Diskussion: Siehe R. Kubo *Thermodynamics: An Advanced Course with Problems and Solutions*, Elsevier, 1968, oder M. Baily, *A Survey of Thermodynamics*, AIP, 1994, und auch E.H. Lieb und J. Yngvason, "The Physics and Mathematics of the Second Law of Thermodynamics", *Physics Reports* **310**, 1-96 (1999).

5 Thermodynamische Potentiale

5.1 Formale Einführung der Potentiale

Es ist möglich, die extensiven Zustandsfunktionen (mit der Dimension der Energie) zu bilden, die die anderen Variablen als S, V, N u.s.w. als natürliche Variablen haben. Das geschieht mit der Hilfe der Legendre-Transformation. Wir führen sie zunächst formal ein.

5.1.1 Allgemeines Schema.

$U(Y_i)$ (mit $Y_i = S, V, N$ usw., alle extensiv), Y_i (d.h. S, V, N u.s.w.) und $y_i = (\partial U / \partial Y_i)_{Y_j, j \neq i}$ (d.h. T, p, μ u.s.w.) sind die Zustandsfunktionen. Daher sind $y_i Y_i$ und $P_i = U - y_i Y_i$ auch Zustandsfunktionen. Die Funktionen

$$P_i = U - y_i Y_i = U - \left(\frac{\partial U}{\partial Y_i} \right)_{Y_j} Y_i$$

sind die *Thermodynamischen Potentiale*. Die Transformation

$$U \rightarrow P - \left(\frac{\partial U}{\partial Y} \right) Y$$

ist die Legendre-Transformation (analog zur Transformation $H = \sum_k p_k \dot{q}_k - L$ in der Mechanik). Es gilt:

$$\begin{aligned} dP &= dU - d(y_i Y_i) = \sum_j y_j dY_j - y_i dY_i - Y_i dy_i \\ &= \sum_{j \neq i} y_j dY_j - Y_i dy_i. \end{aligned}$$

Die natürlichen Variablen von P sind demnach Y_i mit $i \neq j$ und y_i . P hat daher als natürliche Variablen die extensiven Variablen Y_i mit $i \neq j$ und die intensiven Variablen y_i . Man kann die entsprechende Prozedur mehrmals wiederholen, um die Potentiale mit mehreren intensiven natürlichen Variablen zu bekommen. Die wichtigsten thermodynamischen Potentiale sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Potential	Definition	Gibbs'sche Fundamentalgl.
Innere Energie $U(S, V, N)$	–	$dU = TdS - pdV + \mu dN$
Freie Energie $F(T, V, N)$	$F = U - TS$	$dF = -SdT - pdV + \mu dN$
Enthalpie $H(S, p, N)$	$H = U + pV$	$dH = TdS + VdP + \mu dN$
Freie Enthalpie (Gibbs'sches Potential) $G(T, p, N)$	$G = F + pV$ $= H - TS$ $= E + pV - TS$	$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$
Großes Potential $\Omega(T, V, \mu)$	$\Omega = F - \mu N$ $= E - TS - \mu N$	$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$

Bemerkung: Alle TD Potentiale enthalten die gleiche Information über das System. Es ist eine Frage der Zweckmässigkeit, welches davon benutzt wird (Zum Informationsverlust bei beliebigen Transformationen siehe z.B. G.Adam, O. Hittmair “Wärmetheorie”, §3.23).

Mnemonicische Regel (für $N = const$): Das Guggenheim-Quadrat.

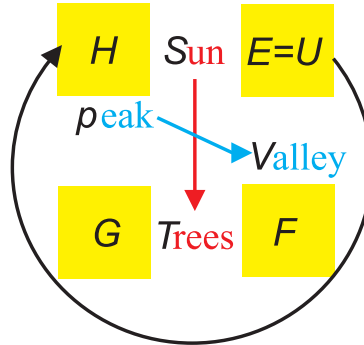


Abbildung 4: English

5.1.2 Bedeutung der Potentiale

Wenn bei der Prozessführung irgendeine Zustandsvariable z konstant gehalten wird, lohnt es sich bei der Beschreibung des Prozesses, ein Potential zu wählen, das z als natürliche Variable hat. Dann wird $dz = 0$, und die Anzahl der relevanten Variablen verringert sich. Für die Beschreibung spezieller Prozesse sind folgende Potentiale besonders geeignet:

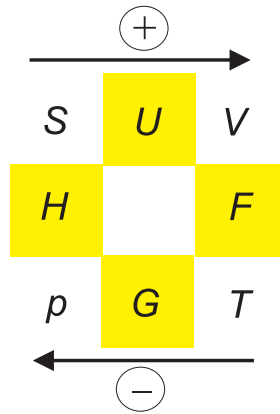


Abbildung 5: Englisch: “Good physicists Have Studied Under Very Fine Teachers”.

- Isotherme Prozesse: F .

$dF = \underbrace{SdT}_{=0} - pdV + \mu dN$: F ist der Anteil der Gesamtenergie, der (bei $N = \text{const}$) für Arbeitsleistung benutzt werden kann.

- Isobare Prozesse: H .

$dH = d(U + pV) = \delta Q + \mu dN - pdV + pdV + \underbrace{Vdp}_{=0} = \delta Q$: Daher, bei $N = \text{const}$

$$C_p = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p,$$

allerdings ist T keine natürliche Variable von H .

- Isotherm-Isobare Prozesse: G .

Typisch für chemische Reaktionen, die bei konstantem Druck geführt werden, d.h. wenn die Expansionsarbeit nicht zur Verfügung steht.

$dG(T, p, N) = d(U - TS + pV)$, $dU = \delta A + TdS = \delta W - pdV + TdS$, $-pdV$ ist die Expansionsarbeit, und δW sonstige Form der Arbeit (Arbeit unter Abzug der Expansionsarbeit). Dann ist

$$\begin{aligned} dG(T, p, N) &= \delta W - pdV + TdS - TdS - \underbrace{SdT}_{=0} + pdV - \underbrace{Vdp}_{=0} \\ &= \delta W. \end{aligned}$$

5.2 Die Maxwell-Beziehungen

Die Integrabilitätsbedingungen für die obengenannten Potentiale liefern die Maxwell-Beziehungen. Zum Beispiel (für $N = \text{const}$)

aus U	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$
aus F	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$
aus H	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$
aus G	$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

5.2.1 Anwendungsbeispiel: der Joule-Thomson-Prozess

Bei diesem Prozess handelt es sich um eine irreversible Strömung durch ein poröses Medium (Drossel) bei konstanter Druckdifferenz. Da das Fluid im porösen Medium gebremst wird, kann kinetische Energie vernachlässigt werden. Das Ganze ist wärmeisoliert.

$$dU = dU_1 + dU_2 = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2 = -d(p_1 V_1) - d(p_2 V_2)$$

da die Drücke festgehalten werden. Daher

$$d(U_1 + p_1 V_1) + d(U_2 + p_2 V_2) = 0,$$

die Enthalpie bleibt konstant.

Der Prozess entspricht der isenthalpischen Bewegung der vorgegebenen Masse der Fluides (oder vorgegebenen Teilchenzahl N) durch eine Drossel. Man kann sich vorstellen, dass am Anfang die ganze Masse sich in dem linken Teil des Behälters befindet, am Ende befindet sich die ganze Masse in dem rechten Teil. Bei diesem Vorgang kann die Temperatur des Fluides sich ändern. Das Druckdifferenz $\Delta p = p_2 - p_1 < 0$ wird als klein angenommen, die mögliche Temperaturdifferenz ist auch klein, daher sind die Volumina des Fluides am Anfang und am Ende praktisch die gleiche.

Von Interesse ist der Joule - Thompson - Koeffizient

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} \simeq \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{H,N} = K_{JT}.$$

Diese ist

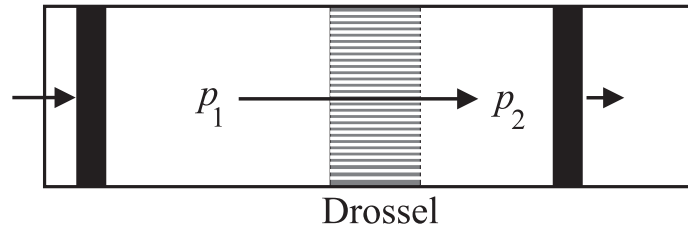


Abbildung 6: Der Joule-Thomson-Prozess.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{\partial(T, H)}{\partial(p, H)} = \frac{\partial(T, H)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(p, H)} = - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T / \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p.$$

mit

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p.$$

T ist keine natürliche Variable von H . Aus der Fundamentalgleichung

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

Aus der Integrabilitätsbeziehung (Maxwell-Beziehung) für G folgt

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

so dass

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

und

$$K_{JT} = \frac{V(T\alpha - 1)}{C_p}.$$

Im Versuch ist Δp negativ (Druckverminderung) \Rightarrow

$K_{JT} > 0$	Temperaturabnahme
$K_{JT} < 0$	Temperaturzunahme

Für das Ideale Gas

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T}$$

und $K_{JT} = 0$. Für ein van der-Waals Gas ist K_{JT} eine Funktion von T und p und verschwindet i.A. nicht. Die Kurve in (p, T) -Koordinaten, so dass $K_{JT}(p, T) = 0$ heißt die Inversionskurve des Gases. Sie ist durch

$$T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V = 0$$

gegeben (Hausaufgabe).

5.2.2 Weitere Anwendungsbeispiele.

- Abhängigkeit spezifischer Wärmen von Volumen bzw. Druck

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T &= \left\{ \frac{\partial}{\partial V} \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right] \right\}_T = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right]_V \\ &= T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right]_V \quad (\text{Maxwellbeziehung aus } F) \\ &= T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V. \end{aligned}$$

Für das Van-der-Waals Gas

$$p = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2}$$

hat man

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{Nk}{V - Nb}, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V = 0.$$

Daher ist für dieses Gas C_V volumenunabhängig. Gleichermassen gilt

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p.$$

- Mit der Hilfe von Maxwell-Beziehungen kann die folgende Identität bewiesen werden (Hausaufgabe):

$$(C_p - C_V) \frac{\partial^2 T}{\partial p \partial V} + \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p - \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = 1$$

Da auf der linken Seite nur die unmittelbar messbaren Größen stehen, hat man diese Beziehung zum Nachprüfen der Hauptsätze benutzt.

5.3 Thermodynamische Potentiale als homogene Funktionen

Das Differential der inneren Energie

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

ist ein totales Differential. Die innere Energie U und ihre natürlichen Variablen S, V und N sind allesamt extensiv. Somit gilt, dass

$$U(\alpha S, \alpha V, \alpha N) = \alpha U(S, V, N)$$

($\alpha > 0$). Anhand des Euler'schen Satzes über die homogenen Funktionen,

- Wenn $f(\alpha x_1, \dots, \alpha x_n) = \alpha^r f(x_1, \dots, x_n)$ so gilt

$$\sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = r f$$

(Beweis: Nach α differenzieren und dann $\alpha = 1$ setzen, siehe **Hausaufgabe**). In unserem Fall ist $r = 1$.

Daraus folgt für die innere Energie:

$$U = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} V + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{V,S} N = TS - pV + \mu N.$$

Das heißt dass im Gleichgewicht insgesamt gilt:

$$\begin{aligned} U(S, V, N) &= TS - pV + \mu N \\ F(T, V, N) &= E - TS = -pV + \mu N \\ H(S, p, N) &= E + pV = TS + \mu N \\ G(T, p, N) &= E - TS + pV = \mu N \\ \Omega(T, V, \mu) &= F - \mu N = -pV \end{aligned} \tag{1}$$

Bemerkung 1: Obwohl $G = \mu N$ oder $\Omega = -pV$ recht einfach aussehen, sind für ihre Benutzung die Kenntnisse von $\mu(T, p, N)$ als Funktion der natürlichen

Variablen (T, p, N) bzw. $p(T, V, \mu)$ als Fkt. der natürlichen Variablen (T, V, μ) erforderlich. Die thermische Zustandsgleichung legt aber p als Funktion von (T, V, N) fest.

Bemerkung 2: Wenn man es versucht, ein thermodynamischen Potential zu bilden, das nur von intensiven Variablen abhängt, $P(T, p, \mu)$ so erhält man

$$P = U - TS + pV - \mu N = TS - pV + \mu N - TS + pV - \mu N \equiv 0 :$$

es gibt nämlich keine solche.

5.3.1 Gibbs-Duhem-Beziehung

Da

$$U(S, V, N) = TS - pV + \mu N$$

so gilt es

$$dU = d(TS - pV + \mu N) = TdS + SdT - pdV - Vdp + \mu dN - Nd\mu.$$

Andererseits,

$$dU = TdS - pdV + \mu dN.$$

Das heisst, dass im Gleichgewicht

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0, \tag{2}$$

die Gibbs-Duhem-Beziehung.

Bemerkung 1: Gl.(2) ist die differentielle Formulierung. Sie ist äquivalent zu Gl.(1), $G = \mu N$, die man oft als integrale Gibbs-Duhem-Beziehung bezeichnet.

Bemerkung 2: Die Gibbs-Duhem-Beziehung ist eigentlich die Fundamentalgleichung für unser hypothetisches Potential $P(T, p, \mu)$.

Bemerkung 3: Aus der Gibbs-Duhem Beziehung folgen einige bemerkenswerte Zusammenhänge wie $(\partial p / \partial \mu)_T = N/V$ (Teilchendichte) oder $(\partial p / \partial T)_\mu = S/V$ (Entropiedichte).

5.3.2 Schlussfolgerungen aus dem 3. Hauptsatz.

Der 3. Hauptsatz ist bei unserer ersten Begegnung etwas kurz gekommen. Jetzt können wir den Satz und seine Folgen etwas genauer betrachten.

Die Entropie eines homogenen realen Stoffes strebt gegen 0 bei $T \rightarrow 0$ unabhängig von Volumen, Druck, Phase, u.s.w.:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(V, T) = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} S(p, T) = 0.$$

Das ist ein empirisches Prinzip (NERNST), deren Erklärung mit der Annahme des unentarteten quantenmechanischen Grundzustand des Systems gegeben ist. Für intrinsisch klassische Modelle wie dem Idealen Gas, wird dieses Prinzip verletzt.

Bemerkung: Es gibt reale Systeme, die bei niedrigen Temperaturen ihr Gleichgewicht aus dynamischen Gründen nicht erreichen können, d.h. ihre Relaxationszeiten sind größer als die Lebenszeit des Universums (die Gläser). Für solche Systeme ist $S(0) \neq 0$ (sie besitzen eine Restentropie).

Folgerungen aus dem 3. Hauptsatz:

- Satz gilt für alle V und p , somit

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = 0.$$

- Seien C_ξ die spezifischen Wärmen (ξ ist V od. p), $C_\xi = T (\partial S / \partial T)_\xi$. Entlang eines reversiblen Weges gilt:

$$S(\xi, T) = \int_0^T C_\xi(T') \frac{dT'}{T'} + \underbrace{S(\xi, 0)}_{=0}.$$

Da $\lim_{T \rightarrow 0} S(\xi, T) = 0$ muss $\lim_{T \rightarrow 0} C_\xi(T') = 0$ gelten. Das heißt

$$C_V(T = 0) = C_p(T = 0) = 0.$$

- Es gilt auch

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} \alpha &= \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ &= - \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = 0 \end{aligned}$$

(in der 2. Zeile wird die Maxwell-Beziehung aus G benutzt). Weiterhin gilt

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{C_p - C_V}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} \left[- \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = 0$$

Bemerkung: Die Gleichung kann folgendermaßen bewiesen werden:

$$\frac{C_p - C_V}{T} = \frac{1}{T} \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right]$$

Das erste Glied in Klammern schreibt man unter Annahme $S = S(T, V(p, T))$ wie folgt um:

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Unter Benutzung der Maxwell-Beziehung aus G bekommt man

$$\frac{C_p - C_V}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T.$$

- Der absolute Nullpunkt ist unerreichbar, es ist nur eine asymptotische Annäherung möglich. Da die verallgemeinerten Antwortfunktionen (Suszeptibilitäten) eines Systems bei $T \rightarrow 0$ verschwinden, kommen nur die adiabatischen Prozesse in Frage (und, wie wir sehen werden, sind auch diese uneffektiv). Betrachten wir z.B. die adiabatische Expansion (das gleiche gilt für die Entmagnetisierung eines paramagnetischen

Stoffes u.s.w.)

$$\begin{aligned} 0 &= TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right) dp = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \\ &= C_p dT - \alpha V T dp. \end{aligned}$$

(in der 1. Zeile: Maxwell-Beziehung aus G). Daher:

$$\Delta T = \frac{\alpha V T}{C_p} \Delta p.$$

Da $C_p(T=0) = 0$, nehmen wir an, dass $C_p(T) \simeq T^x$ ($x > 0$) für kleine T . Daraus folgt (siehe oben): $S(T) \simeq T^x$ und $\alpha V \simeq -T^x$. Somit strebt $\alpha V/C_p$ gegen eine negative Konstante, und

$$\frac{\alpha V T}{C_p} \propto T \rightarrow 0.$$

Die Kühlwirkung des adiabatischen Prozesses verschwindet, und die absolute Null bleibt (wenigstens auf diesem Wege) unerreichbar.

- Da $F = U - TS$ und $S \rightarrow 0$ hat man $F \rightarrow U$ für $T \rightarrow 0$. Die innere und die freie Energie streben bei $T \rightarrow 0$ gegen den gleichen Limes $E = U(0, V)$. Dabei ist bei endlichen Temperaturen $U > E$ und $F < E$. Beweis:

$$U(T, V) = E + \underbrace{\int_0^T C_V(T') dT'}_{>0}$$

(wie wir es sehen werden sind die spezifische Wärmen stets nicht-negativ);

$$\begin{aligned} F(T, V) &= U(T, V) - TS(T, V) \\ &= E + \int_0^T C_V(T') dT' - T \int_0^T \frac{C_V(T')}{T'} dT' \\ &= E - T \int_0^T \left[\frac{C_V(T')}{T'} - \frac{C_V(T')}{T} \right] dT' < E. \end{aligned}$$

5.4 Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen

5.4.1 Extremaleigenschaften der Potentiale

Die Hauptsätze der Thermodynamik lauten

$$dU = \delta Q - pdV + \mu dN + \sum_j x_j dX_j,$$

wobei X_j alle andere relevante extensive Variablen darstelle, die wir im Weiteren vernachlässigen werden (das Erste) und

$$\delta Q \leq TdS$$

(das Zweite). Daher gilt

$$dU \leq TdS - pdV + \mu dN.$$

In einem abgeschlossenen System bei konstantem Volumen und Entropie ($dS = 0$, $dV = 0$, $dN = 0$) gilt daher

$$dU \leq 0.$$

- Die innere Energie nimmt bei irreversiblen Prozessen ab und erreicht im Gleichgewicht ihr Minimum.

Die Situation trifft bei Kontakt zweier Systeme auf:

$$\begin{array}{|c|c|} \hline S_1 & S_2 \\ \hline N_1 & N_2 \\ \hline V_1 & V_2 \\ \hline \end{array} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{|c|c|} \hline S'_1 & S'_2 \\ \hline N'_1 & N'_2 \\ \hline V'_1 & V'_2 \\ \hline \end{array}$$

$$U_a = U(S_1, V_1, N_1) + U(S_2, V_2, N_2) \quad U_b = U(S'_1, V'_1, N'_1) + U(S'_2, V'_2, N'_2)$$

Wenn, nach dem Ersetzen der adiabatischen Wand durch einer Wand, dass Wärme-, Arbeit- oder Teilchenaustausch erlaubt die Gesamtwerte der Entropie, Volumen und Teilchenzahl festgehalten werden, $S_1 + S_2 = S'_1 + S'_2$, $V_1 + V_2 = V'_1 + V'_2$, $N_1 + N_2 = N'_1 + N'_2$, ist die innere Energie U_b in einem neuen Zustand kleiner oder gleich solcher im Ausgangszustand, U_a .

Diese Zusammenhang ist theoretisch wichtig, praktisch aber unhandlich wegen der Notwendigkeit Entropie festzuhalten.

Also in jedem beliebigen (Gleichgewichts- oder Nichtgleichgewichts-) Zustand, der gleiche Werte von $S, V, N...$ wie der entsprechende Gleichgewichtszustand haben, ist $\delta U = 0$ (mit δU die Änderung von U bei beliebigen Prozessen, die nicht weit aus dem Gleichgewicht führen). Die zweite Variation $(\delta^2 U)_{S,V,\dots} \geq 0$ ist stets nicht-negativ (der Fall $\delta^2 U = 0$, sprich neutrales Gleichgewicht ist mathematisch nicht verboten, trifft aber physikalisch selten ein: Wir nehmen an, dass der GG-Zustand eindeutig definiert ist und in endlicher Zeit erreichbar ist). Gleiche Überlegungen treffen auch für die anderen Potentiale zu.

Aus unserer Grundgleichung

$$0 \geq -TdS + dU + pdV - \mu dN + \dots$$

folgt bei konstant gehaltenen Druck p , Entropie S und Teilchenzahl N

$$0 \geq dU + pdV = d(U + pV),$$

da bei der auferlegten Nebenbedingung $dp = 0$. Daher $dH \leq 0$.

Bei konstanten T, V und N folgt

$$0 \geq -TdS + dU = d(U - TS),$$

so dass $dF \leq 0$, u.s.w.

In Gleichgewicht gilt $dU = 0, dH = 0, dF = 0$ u.s.w. (wegen die Extensivität der Potentiale), und bei Annäherung an das Gleichgewicht aus einem Nichtgleichgewichtszustand nehmen die thermodynamische Potentiale ab.

- Die thermodynamischen Potentiale erreichen im Gleichgewicht ihre einfachen Minima.

Nun nehmen wir an, dass die entsprechenden Potentiale nahe am Gleichgewicht die hinreichend glatte Funktionen der Parameter sind. Dann

$$\begin{aligned} (\delta U)_{S,V,N} &= 0 & (\delta^2 U)_{S,V,N} &\geq 0, \\ (\delta H)_{S,p,N} &= 0 & (\delta^2 H)_{S,p,N} &\geq 0, \\ (\delta F)_{T,V,N} &= 0 & (\delta^2 F)_{T,V,N} &\geq 0, \\ (\delta G)_{T,p,N} &= 0 & (\delta^2 G)_{T,p,N} &\geq 0, \\ (\delta \Omega)_{T,V,\mu} &= 0 & (\delta^2 \Omega)_{T,V,\mu} &\geq 0. \end{aligned}$$

(was konstant gehalten wird sind die Parameter des Gesamtsystems).

Zustzlich bemerken wir dass

- Für adiabatische Übergänge (relevante Zustandsfunktion $S(U, V, N)$) gilt

$$(\delta S)_{U,V,N} = 0 \quad (\delta^2 S)_{U,V,N} \leq 0 :$$

Die Entropie erreicht im GG ihr Maximum.

Folgerungen: Betrachten wir, wie immer, unser System als aus 2 Teilen bestehend. Am Anfang war das System im GG-Zustand. Nehmen wir an, dass wegen des Wärmetransports von links nach rechts (z.B. fluktuationsbedingt) die Entropien der Hälften sich geändert haben $\delta S_1 = -\delta S_2$ (δS ist hier die Variation), wobei die Volumen und die Teilchenzahlen konstant geblieben sind V_1, V_2, N_1, N_2 u.s.w. bleiben konstant.

$$\begin{array}{|c|c|} \hline S_1 & S_2 \\ \hline V_1 & V_2 \\ \hline N_1 & N_2 \\ \hline \end{array} \rightarrow \begin{array}{|c|c|} \hline S'_1 & S'_2 \\ \hline V_1 & V_2 \\ \hline N_1 & N_2 \\ \hline \end{array} .$$

Dabei gilt:

$$\Delta U = \delta^{(2)}U = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S_1^2} \right)_{V_1, N_1} (\delta S_1)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S_2^2} \right)_{V_2, N_2} (\delta S_2)^2 .$$

Nun ist

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{V, N} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V, N} = \frac{T}{C_V}$$

und $(\delta S_1)^2 = (\delta S_2)^2$. Daher

$$\delta^{(2)}U = \frac{1}{2} (\delta S_1)^2 \left(\frac{T_1}{C_{V_1}} + \frac{T_1}{C_{V_2}} \right) = (\delta S_1)^2 \frac{T}{C_V}$$

wenn wir annehmen, dass die beide Hälften des Systems gleich sind, und die gleiche Temperatur haben. Aus $\Delta^{(2)}U > 0$ folgt dann

$$\boxed{C_V > 0} .$$

Betrachten wir nun δH , so bekommen wir

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_{p, N} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{p, N} = \frac{T}{C_p} > 0 ,$$

d.h.

$$\boxed{C_p > 0}.$$

Gleichermassen geht es bei Volumenänderungen:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S,N} = -\frac{1}{(\partial V/\partial p)_{S,N}} = \frac{1}{V\kappa_S} > 0,$$

d.h. $\hat{a}\hat{a}$

$$\boxed{\kappa_S > 0}.$$

Gleichermassen, aus

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} = -\frac{1}{(\partial V/\partial p)_{T,N}} = \frac{1}{V\kappa_T} > 0,$$

d.h.

$$\boxed{\kappa_T > 0}.$$

Aus Ω und G bekommt man

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i}\right)_{S,V} \geq 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i}\right)_{T,p} \geq 0.$$

Alle diese Beispiele sind Spezialfälle des allgemeinen Satzes:

- Sei Φ ein thermodynamisches Potential (innere Energie oder eine Legendre-Transformation davon), als Funktion von natürlichen Variablen y_1, \dots, y_r (intensiv, d.h. $T, -p, \mu_j$ für mehrere Teilchensorten, x_i, \dots) und Y_{r+1}, \dots, Y_n (extensiv, d.h. S, V, N_j, X_i, \dots), so dass

$$d\Phi = \sum_{i=1}^r y_i dY_i - \sum_{i=r+1}^n Y_i dy_i.$$

Es gelten dann die Stabilitätskriterien

$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i}\right)_{\{y_j\}, \{Y_j\}, j \neq i} \geq 0.$$

oder, gleichwertig,

$$\left(\frac{\partial Y_k}{\partial y_k}\right)_{\{y_j\}, \{Y_j\}, j \neq k} \geq 0.$$

- Physikalische Deutung dieser Aussage ist das Prinzip von LE-CHÂTELIER: *Jede spontane Änderung des Systems aus dem Gleichgewicht führt zu Prozessen, die zur Herstellung des Gleichgewichts streben (direkte Reaktion).*

Zum Beispiel: Wärmezufuhr führt bei $C_V > 0$ zur lokalen Erhöhung der Temperatur, die (durch Wärmeleitung) zur Wärmeabfuhr führt, d.h. zum Temperatenausgleich.

5.4.2 Weitere thermodynamische Ungleichungen

- Die Zweite Variation der inneren Energie ist stets nicht-negativ. Betrachten wir nun beliebige Änderungen alle extensiven Parameter δY_i in beiden Subsystemen, wobei $\delta Y_{i,1} = -\delta Y_{i,2}$ gilt (da die Werte der Parameter Y_i des ganzen Systems fixiert bleiben).

$$\begin{aligned}\delta^{(2)}U &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 U}{\partial Y_i \partial Y_j} \delta Y_{i,1} \delta Y_{j,1} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 U}{\partial Y_i \partial Y_j} \delta Y_{i,2} \delta Y_{j,2} \\ &= \sum_{i,j} \frac{\partial^2 U}{\partial Y_i \partial Y_j} \delta Y_{i,1} \delta Y_{j,1} \geq 0.\end{aligned}$$

In jedem davon

$$\begin{aligned}\delta^{(2)}U &= \sum_{i,j} \frac{\partial^2 U}{\partial Y_i \partial Y_j} \delta Y_i \delta Y_j = \\ &= \sum_i \frac{\partial}{\partial Y_i} \left(\sum_j \underbrace{\frac{\partial U}{\partial Y_j}}_{y_j} \right) \delta Y_j \delta Y_i \tag{3} \\ &= \sum_j \left(\sum_i \frac{\partial y_j}{\partial Y_i} \delta Y_i \right) \delta Y_j = \sum_j \delta y_j \delta Y_j \geq 0.\end{aligned}$$

Z.B. $\delta T \delta S - \delta p \delta V + \sum_i \delta x_i \delta X_i + \sum_j \delta \mu_j \delta N_j \geq 0$. Das ist eine allg. Bedingung, wobei die intensive und die extensive Variablen gleichwertig vorkommen.

Die quadratische Form, Eq.(3) ist dann und nur dann nichtnegativ

definiert, wenn alle Hauptminoren der Matrix

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial^2 Y_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial Y_1 \partial Y_2} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial Y_1 \partial Y_n} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial Y_2 \partial Y_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial^2 Y_2} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial Y_2 \partial Y_n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial^2 U}{\partial Y_n \partial Y_1} & \cdots & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial^2 Y_n} \end{pmatrix}$$

nichtnegativ sind. Die im vorherigen Paragraph erwähnten einfachen Ungleichungen sind die für die diagonalen Elementen:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial^2 Y_k} = \left(\frac{\partial y_k}{\partial Y_k} \right)_{\{Y_m, m \neq k\}} \geq 0,$$

oder umgekehrt

$$\left(\frac{\partial Y_k}{\partial y_k} \right)_{\{Y_m, m \neq k\}} \geq 0.$$

Die 2. Minoren geben einen weiteren Satz der Ungleichungen, z.B.

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right)^2 = \frac{T}{C_V} \left(-\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S^2 \geq 0$$

(das 2. Glied folgt aus der Adiabatenagl.), u.s.w.

- Nehmen wir nun 2 verschiedene Variablensätze (d.h. 2 Potentiale, eins davon mit einer natürlichen Variable Y_k , extensiv, der anderen mit der entsprechenden intensiven Variable y_k . Alle weiteren Variablen sind gleich. Es gilt:

$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i} \right)_{y_k} < \left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i} \right)_{Y_k}$$

bzw.

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i} \right)_{Y_k} < \left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i} \right)_{y_k}$$

($k \neq i$). Das heisst, z.B.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V < \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \Rightarrow C_V < C_p$$

oder

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

(da $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S < 0$, $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T < 0$ und beachte dass $y = -p$).

Beweis:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i}\right)_{y_k} &= \frac{\partial(y_i, y_k)}{\partial(Y_i, y_k)} \\
 &= \frac{\partial(y_i, y_k)}{\partial(Y_i, Y_k)} \frac{\partial(Y_i, Y_k)}{\partial(Y_i, y_k)} \\
 &= \left[\left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i}\right)_{Y_k} \left(\frac{\partial y_k}{\partial Y_k}\right)_{Y_i} - \left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_k}\right)_{Y_i} \left(\frac{\partial y_k}{\partial Y_i}\right)_{Y_k} \right] \left(\frac{y_k}{Y_k}\right)_{Y_i}^{-1}
 \end{aligned}$$

Jetzt nutzen wir die Maxwell-Beziehung aus:

$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_k}\right)_{Y_i} = \left(\frac{\partial y_k}{\partial Y_i}\right)_{Y_k} = \frac{\partial^2 U}{\partial Y_i \partial Y_k}$$

und bekommen

$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i}\right)_{y_k} = \left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i}\right)_{Y_k} - \left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i}\right)_{Y_k}^2 \left(\frac{y_k}{Y_k}\right)_{Y_i}^{-1} \leq \left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i}\right)_{Y_k}$$

(das 2. Glied in dem mittleren Ausdruck ist nichtnegativ da $(\partial y_k / \partial Y_k)_{Y_i} = \partial^2 U / \partial Y_k^2 \geq 0$). Wie immer, physikalisch ist die Ungleichung normalerweise streng. Die Interpretation solcher Ungleichungen ist das Prinzip von LECHÂTELIER – BRAUN:

Wenn das System im GG einem äußeren Einfluß unterliegt, dann streben die indirekten Reaktionen des Systems dahin, die Wirkung des Einflusses zu mindern.

Zum Beispiel: Wärmezufuhr führt zu lokaler Erhöhung der Temperatur $T \rightarrow T + \Delta T$, die (durch Wärmeleitung) zur Wärmeabfuhr führt, d.h. zum Temperaturengleich. Das ist eine direkte Reaktion. Wenn das System sein Volumen ändern kann, z.B. wenn der Prozess bei konstantem Druck geführt wird, ändert sich das Volumen $V \rightarrow V + \Delta V$ so dass der Temperatureinstieg kleiner wird. Daher $(\Delta T)_V > (\Delta T)_p$ und $C_V < C_p$.

6 Heterogene Einkomponentensysteme

Heterogene Einkomponentensysteme können aus mehreren Phasen bestehen. Die Phasenbergänge und die Koexistenzbereiche werden in (p, T) oder (p, V) -Diagrammen sichtbar.

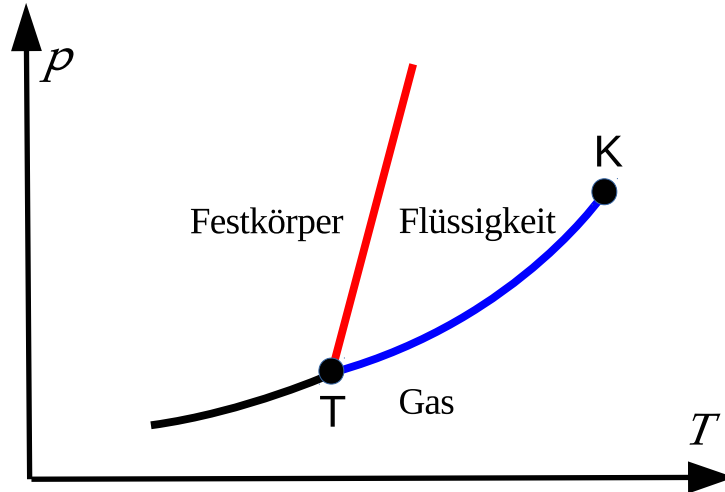


Abbildung 7: Phasendiagramm mit Koexistenzlinien in der (p, T) -Ebene. K – kritischer Punkt, T – Tripelpunkt.

Phasenkoexistenz in Systemen Gas-Flüssigkeit, Festkörper-Flüssigkeit und Festkörper-Gas. Typische Situation bei der Phasenumwandlung: die Werte von T , p und N sind vorgegeben (z.B. Eisschmelzen bei atmosphärischem Druck). Das TD-Potential, das im GG minimal ist, ist daher $G(T, p, N)$. Die Gesamtzahl N der Moleküle verteilt sich zwischen den 2 Phasen, z.B. N_1 Moleküle in Phase 1 und N_2 Moleküle in Phase 2, so dass

$$G(T, p, N_1, N_2) = G(T, p, N_1) + G(T, p, N_2) = N_1\mu_1(T, p) + N_2\mu_2(T, p)$$

Da T und p konstant bleiben und $\Delta N_1 = -\Delta N_2$, so ist im GG bei der Koexistenz der Phasen $\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$. Beim Überqueren der Linie der Phasenkoexistenz wird eine Phase mit kleinerem μ realisiert, da diese stabiler ist.

Führen wir nun $\Delta\mu(p, T) = \mu_2(T, p) - \mu_1(T, p)$. Im Gleichgewicht ist bei Phasenkoexistenz

$$\Delta\mu(p, T) = 0.$$

Daraus folgt die Temperatur der Phasenumwandlung $T = T(p)$ als Funktion

des Drucks.

Bei der Koexistenz dreier Phasen

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) = \mu_3(T, p).$$

Diese zwei Gleichungen können nur für einen Punkt (T_t, p_t) (*Tripelpunkt*) gleichzeitig erfüllt werden.

6.1 Clausius-Clapeyron-Gleichung

Betrachten wir ein Zweiphasensystem. Bei Änderung des Drucks

$$\left(\frac{\partial \Delta \mu}{\partial T}\right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial \Delta \mu}{\partial p}\right)_T \Delta p = 0.$$

Es wird angenommen, dass die entsprechenden Ableitungen *nicht verschwinden* (Phasenübergang 1. Art).

Nun ist

$$\left(\frac{\partial \Delta \mu}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{N_2} \frac{\partial G_2(T, p, N_2)}{\partial T} - \frac{1}{N_1} \frac{\partial G_1(T, p, N)}{\partial T} = -\frac{S_2}{N_2} + \frac{S_1}{N_1} = s_1 - s_2$$

($G_1(T, p, N)$ und $G_2(T, p, N)$ sind die freien Enthalpien für die entsprechenden reinen Phasen 1 und 2) und

$$\left(\frac{\partial \Delta \mu}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{N_2} \frac{\partial G_2(T, p, N_2)}{\partial p} - \frac{1}{N_1} \frac{\partial G_1(T, p, N)}{\partial p} = \frac{V_2}{N_2} - \frac{V_1}{N_1} = v_2 - v_1$$

(die rechten Seiten sind die Entropie und das Volumen pro Molekül in der entsprechenden Phase). Daher gilt:

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)} \quad (4)$$

wobei q die *Umwandlungswärme* oder *latente Wärme des Überganges* pro Molekül ist. Die ist bei Phasenübergängen 1. Art nicht Null.

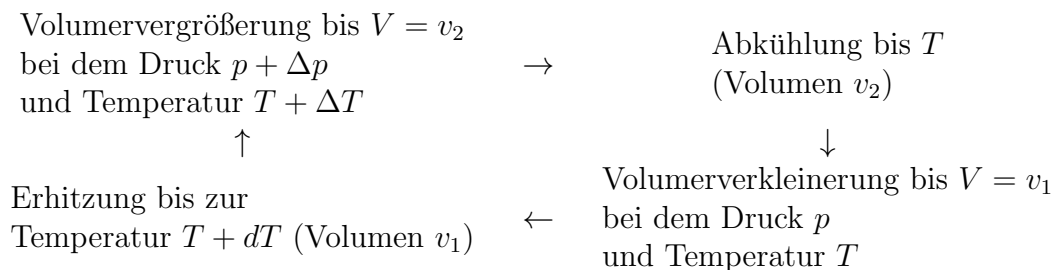
Man kann auch die molaren Größen benutzen, und q, v_1 und v_2 als die molare Umwandlungswärme und molare Volumen in entsprechenden Phasen interpretieren. Die G.(4) heißt **CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung**.

Anwendungsbeispiele:

- Schmelzen des Festkörpers. Phase 1: fest, Phase 2: flüssig. In der Regel $v_1 < v_2$ (wichtige Ausnahme: Eis / Wasser um 0°C) und $q > 0$ so dass $dp/dT > 0$: Die Schmelztemperatur nimmt mit dem Druck zu.
- POMERANCHUK-Effekt. Im ^3He (wegen Spineffekten) ist im Bereich um $p = 30\text{Bar}$ und $T = 1\text{K}$ die Umwandlungswärme $q < 0$ und $v_1 < v_2$. Daher $dp/dT < 0$. ^3He zeigt sehr ungewöhnliches Verhalten:
 - Flüssiges He wird durch Erwärmen fest
 - Durch adiabatische Kompression entsteht eine Kühlung des Systems (POMERANCHUK-Kühlung).
- Sieden. Phase 1: flüssig, Phase 2: Gas. $v_2 - v_1 \approx v_2 = RT/p$ (viel Gas, wenig Flüssigkeit). Daher

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{qp}{RT^2} \quad \text{oder} \quad p = p_0 \exp\left(-\frac{q}{RT}\right).$$

Bemerkung: Die Clausius-Clapeyron-Gleichung kann sofort aus dem Carnot-Wirkungsgrad für einen Kreisprozess mit 1 Mol eines Stoffes bestimmt werden, z.B. für den Flüssigkeit-Gas Übergang. Bei einem solchen Übergang bleibt der Druck konstant wenn das Volumen des Systems sich zwischen v_1 und v_2 ändert. Für $V < v_1$ hat man das Einphasensystem (Flüssigkeit), für $V > v_2$ ist das System gasförmig, für $v_1 < V < v_2$ haben wir ein Gemisch aus Gas und Flüssigkeit. Die Volumina v_1 und v_2 sind natürlich von der Temperatur und vom Druck abhängig, wobei aber diese Abhängigkeiten im Bereich zwischen T und $T + \Delta T$ und zwischen p und $p + \Delta p$ vernachlässigt werden können.



ΔT und Δp sind klein. $\delta A \approx (v_2 - v_1)\Delta p$. Die Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{\delta A}{q} = \frac{\Delta T}{T}$$

daher

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)}.$$

6.2 Modell zum Übergang Flüssig-Gas: Die Van-der-Waals-Gleichung

Einfache thermische Zustandsgleichung, die das "Eigenvolumen" und die anziehende Wechselwirkung zwischen der Molekülen berücksichtigt. Die Gleichung lautet:

$$(v - b)(p + a/v^2) = kT.$$

$v = V/N$ ist das Volumen pro Molekül (inverse Dichte des Gases), a und b sind Parameter.

Bei höheren Temperaturen sind die Isothermen $p(V, T)$ monoton fallende Funktionen von V . Bei niedrigeren T werden sie nicht-monoton. Die Übergang zwischen 2 Typen des Verhaltens findet bei der *kritischen Temperatur* T_c statt. Die kritische Isotherme enthält einen *kritischen Punkt* (p_c, v_c) so dass in diesem Punkt

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0, \quad \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0.$$

Dieser Punkt ist durch folgende Werte der Zustandsvariablen charakterisiert:

$$T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{kb}, \quad v_c = 3b \quad \text{und} \quad p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}.$$

Die dimensionslose Kombination

$$\frac{kT_c}{p_c v_c} = \frac{8}{3} \approx 2.67$$

für das VdW-Gas. Experimentell für viele reale Gasen $kT_c/p_c v_c = 3.2 \div 4.3$. Die Einführung der kritischen Parameter erlaubt es, die Gleichung in einer dimensionslosen, reduzierten Form zu schreiben:

$$\left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{v}^2} \right) (3\tilde{v} - 1) = 8\tilde{t}$$

mit $\tilde{p} = p/p_c$, $\tilde{v} = v/v_c$ und $\tilde{t} = T/T_c$ (Gesetz der korrespondierenden Zustände).

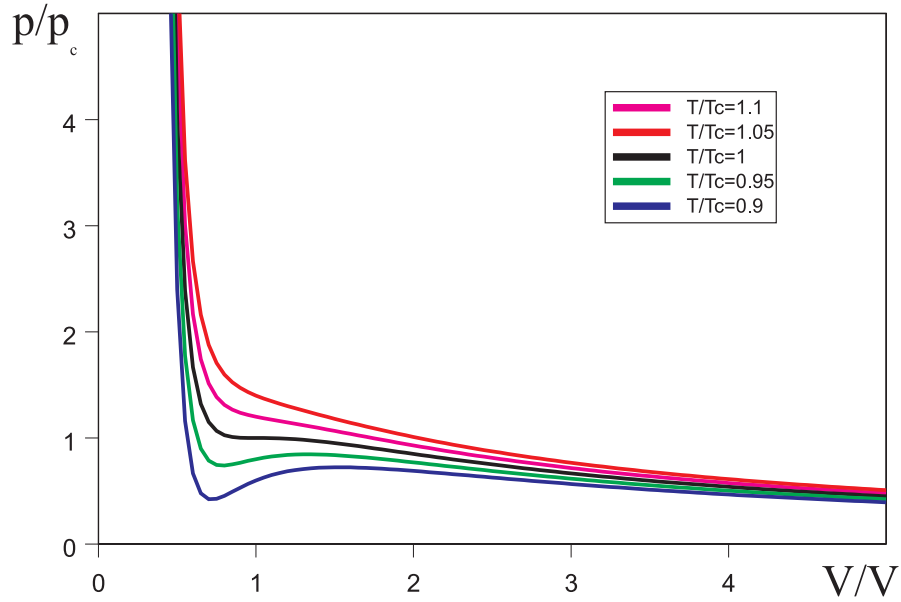


Abbildung 8: Isothermen eines Van der Waals Gases.

Koexistenzkurve und Spinodale Bei $T < T_c$ existiert der Volumenbereich $V_1 < V < V_2$ (oder $v_1 < v < v_2$) wobei das System aus 2 Phasen besteht. In solchem Zweiphasenzustand hängt der Druck im System nicht vom Volumen ab. Die Zusammensetzung des Systems hängt vom Volumen derart ab, dass der Anteil x der Moleküle zur Phase 1 (Flüssigkeit) und Anteil $1 - x$ zur Phase 2 (Gas) gehört. Diese Anteile sind volumenabhängig. Bei $V = V_1$ ist $x = 1$, bei $V = V_2$ hat man $x = 0$. Der Wert von x folgt aus der Minimierung der gesamten freien Energie, $F(T, V, N) = F_1(T, V_1, xN) + F_2(T, V_2, (1-x)N)$ über x unter Berücksichtigung der Gleichheit der Drücke in beiden Phasen,

$$\left. \frac{\partial F_1}{\partial V} \right|_{V=V_1} = \left. \frac{\partial F_2}{\partial V} \right|_{V=V_2}.$$

Hier sind $F_1(T, V, N)$ und $F_2(T, V, N)$ die Werte der freien Energien in den entsprechenden reinen Phasen 1 und 2.

Das Festlegen des Drucks p und der molaren Volumen v_1 und v_2 erfolgt durch die sog. MAXWELL-Konstruktion. Nehmen wir an, dass die von der VdW-Gl. beschriebene V -Abhängigkeit des Drucks uns erlaubt, die Freie Energie des homogenen System zu bestimmen, unabhängig davon, ob solche homogenen Systeme in der Natur als stabile Gleichgewichte realisierbar sind.

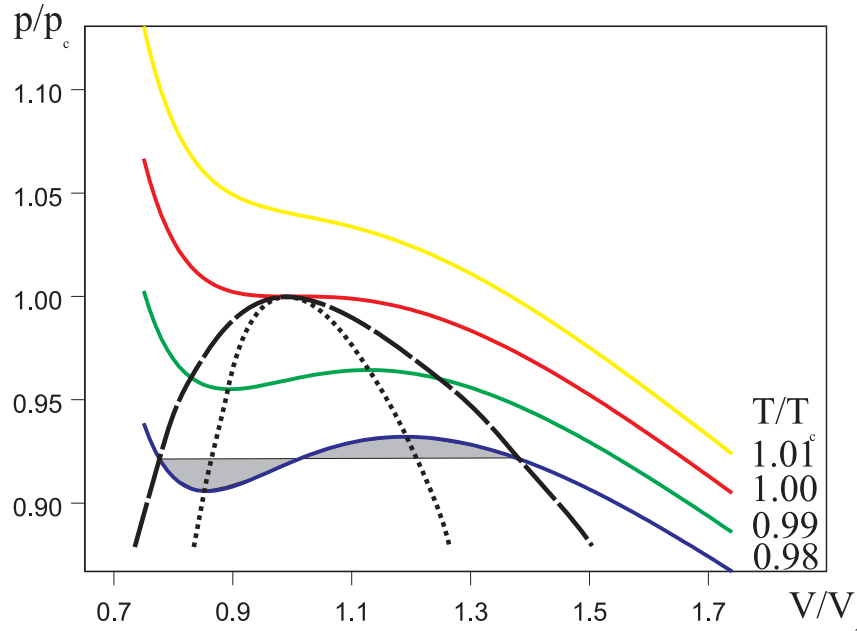


Abbildung 9: Maxwell-Konstruktion, Binodale (---) und Spinodale (···) eines VdW-Gases in der Nähe des kritischen Punktes.

Benutzen wir jetzt diese Abhängigkeit, um die freie Energie der reinen Phase 2 zu bestimmen,

$$F(T, v_2, N) = F(T, v_1, N) - \int_{v_1}^{v_2} p(V) dV.$$

Andererseits, da im richtigen Flüssigkeit-Gas-Gemisch der Druck $p(V) = p$ konstant bleibt gilt

$$F(T, v_2, N) = F(T, v_1, N) - \int_{v_1}^{v_2} p dV = F(T, v_1, N) - p(v_2 - v_1).$$

Die beiden müssen gleich sein. Auf dem Bild heisst das $\oint p dV = 0$.

Die Kurve (hier im (p, V) -Diagramm), die aus 2 im kritischen Punkt zusammenlaufenden Zweige $p(v_1(T))$, $p(v_2(T))$ besteht, ist die *Binodale*, oder die *Koexistenzkurve*, die den Phasenkoexistenzbereich abgrenzt.

Die Maxwell-Konstruktion entspricht der folgenden Eigenschaft des Graphen von $F(T, V, N)$ als Funktion von V : Die Drücke in Punkten 1 und 2

sind gleich:

$$p = - \left. \frac{\partial F(T, V, N)}{\partial V} \right|_{V=V_1} = - \left. \frac{\partial F(T, V, N)}{\partial V} \right|_{V=V_2}$$

d.h. dass die Steigungen der Tangenten zu $F(V)$ in Punkten 1 und 2 sind gleich. Andererseits, da $\mu_1 = \mu_2$ und das gesamte Teilchen (Teilchenzahl N) in Punkte 1 und 2 nur einer Phase angehört, ist $G(T, p, N) = \mu N$ in beiden Punkten gleich. Daher $F(V_1) + pV_1 = F(V_2) + pV_2$ und

$$p = - \frac{F(V_1) - F(V_2)}{V_1 - V_2}.$$

\Rightarrow Die Punkte 1 und 2 auf den Graphen von $F(V)$ haben eine gemeinsame Tangente.

Das Kriterium des stabilen Gleichgewichts fordert

$$\frac{\partial^2 F}{\partial^2 V} = - \frac{\partial p}{\partial V} > 0.$$

Die Abhängigkeit $p(V)$ ist aber für $T < T_c$ nichtmonoton, und zeigt ein Minimum bei $v'_1(T) < v_c$ und ein Maximum bei $v'_2(T) > v_c$. Die Kurve, die aus 2 im kritischen Punkt zusammenlaufenden Zweigen $p(v'_1(T))$, $p(v'_2(T))$ besteht, ist die *Spinodale*. Im Bereich des (p, V) -Diagramms innerhalb der Spinodale ist die Existenz des homogenen Stoffes unmöglich.

Das hinterfragt unsere vorherige Diskussion, da die Teile der Isothermen innerhalb der Spinodalen eigentlich nicht existieren. Die Maxwell-Konstruktion ist trotzdem korrekt. Wir betrachten jetzt einen Zugang, der Kenntniss über die nicht realisierbaren Zustände nicht voraussetzt.

Nehmen wir an, dass G in Punkt 1 bekannt ist. Da $G_1 = G_2$ gilt es

$$(U_2 - U_1) - T(S_2 - S_1) + p(V_2 - V_1) = 0.$$

Wir berechnen jetzt U_2 und S_2 entlang eines Weges W_{12} , der von 1 nach 2 führt, aber auf dem Abbildung 9 vollständig oberhalb der Binodale liegt.

$$\begin{aligned} U_2 - U_1 &= \int_{W_{12}} dU = \int_{W_{12}} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \right] \\ &= \int_{W_{12}} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV + \int_{W_{12}} C_V dT \\ &= \int_{W_{12}} \frac{N^2 a}{V^2} dV + 0 = N^2 a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right). \end{aligned}$$

(siehe Kap. 3.1). Das Integral von C_V verschwindet da für VdW-Gas C_V volumenunabhängig ist, und die Punkte 1 und 2 auf einer Isothermen liegen.

Die Volumenunabhängigkeit von C_V folgt aus der Definition $V_C = T(\partial S/\partial T)_V$ und der Maxwell-Beziehung $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$, so dass

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V.$$

Laut VdW Gleichung verschwindet diese zweite Ableitung da der Druck linear in Temperatur anwächst.

Gleichermassen bekommen wir

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &= \int_{W_{12}} dS = \int_{W_{12}} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT \right] \\ &= \int_{W_{12}} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV + \int_{W_{12}} \frac{C_V}{T} dT \\ &= \int_{W_{12}} \frac{Nk}{V - Nb} dV + 0 = Nk \ln \frac{V_2 - Nb}{V_1 - Nb}. \end{aligned}$$

Insgesamt erhalten wir

$$N^2 a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) - NkT \ln \frac{V_2 - Nb}{V_1 - Nb} + p(V_2 - V_1) = 0.$$

Da anhand der VdW-Gleichung gilt:

$$\begin{aligned} \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV &= \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{NkT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2} \right) dV \\ &= N^2 a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) - NkT \ln \frac{V_1 - Nb}{V_2 - Nb} \end{aligned}$$

bekommen wir die Bedingung für die Maxwell-Konstruktion

$$p(V_2 - V_1) = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV.$$

7 Mehrkomponentensysteme

7.1 Die Mischungsentropie

Der Prozess des Mischens zweier idealer Gase ist irreversibel. Somit wächst die Gesamtentropie des Systems bei einem solchen Mischvorgang an.

Diskussion. Betrachten wir zunächst 2 verschiedene ideale Gase (thermische Zustandsgleichung $pV = NkT$ oder $pV = nRT$, n – Molzahl) bei gleichem Druck p und bei gleicher Temperatur T in zwei zunächst getrennten Teilen eines Behälters vom Gesamtvolumen V . Es gibt insgesamt N_1 Moleküle des Gases 1 und N_2 Moleküle des Gases 2. Die Volumina der beiden Teile des Behälters sind demnach $V_1 = VN_1/(N_1 + N_2)$ und $V_2 = VN_2/(N_1 + N_2)$. Das Resultat der Mischung (anhand des Dalton'schen Gesetzes) ist ein homogenes Gemisch bei gleichem Druck p und gleicher Temperatur T . Beim Mischvorgang wurde keine Arbeit geleistet.

Die Reversibilität des Mischvorgangs würde bedeuten, dass dieses Gemisch *ohne Arbeitsleistung* wieder getrennt werden kann, z.B. mit der Hilfe einer hypothetischen Membran, die die Moleküle von der Sorte 1 nur von rechts nach links, und die Moleküle von der Sorte 2 nur von links nach rechts durchlässt. Die Existenz einer solchen Membrans verletzt aber den 2. Hauptsatz, da man dann durch einen Kreisprozess, der auf dem reversiblen Trennprozess und Osmose beruht, Arbeit aus nur einem Wärmereservoir gewinnen kann. Der Arbeitszyklus unseres Perpetuum mobile ist in der Abbildung dargestellt.

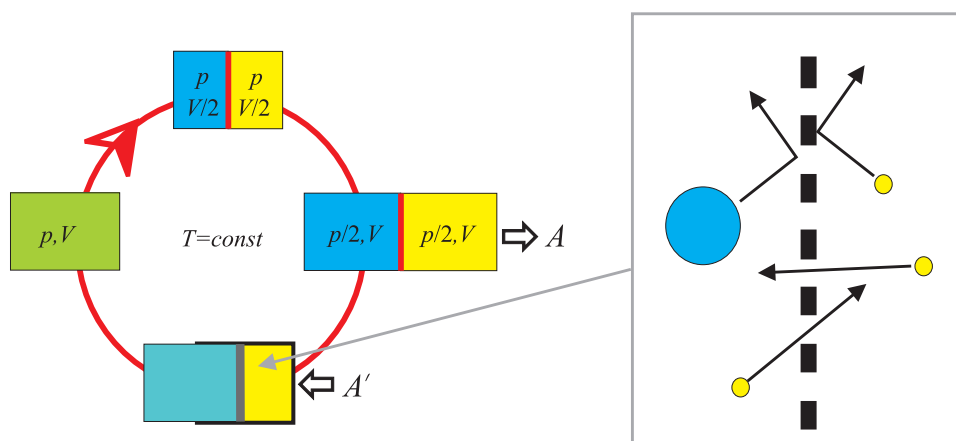


Abbildung 10: Links: Ein Perpetuum Mobile 2. Art basiert auf der reversiblen Entmischungsvorgang. Rechts: Eine semipermeable Membran.

Der Arbeitszyklus dieses Perpetuum Mobile 2. Art mit 1 Mol vom Gas 1 (blau) und 1 Mol vom Gas 2 (gelb) ist wie folgt:

1. Als Ausgangszustand liegt ein homogenes Gemisch der Gase 1 und 2 bei Temperatur T vor: Zustand 1.

2. Eine hypothetische Membran wird eingeführt. Diese ist asymmetrisch und lässt nur die Moleküle von Gas 1 (gelb) nach rechts und nur die Moleküle von Gas 2 (blau) nach links. Nach einiger Zeit kommt es zur vollständigen Entmischung der beiden Gase. Die Temperatur am Ende des Vorgangs ist wieder T : Zustand 2.
3. Jetzt werden beide Gasen isotherm entspannt. Die Gase leisten dabei die Arbeit $A = -2 \int_{V/2}^V (RT/V') dV' = -2 \ln 2 RT$: Zustand 3.
4. Man führt nun eine semipermeable Membran, die die Moleküle von Gas 1 nicht durchlässt, aber den Austausch der Moleküle von Gas 2 zwischen den zwei Behälter erlaubt (so was gibt es tatsächlich: solche Membrane spielen bei Osmoseeffekten eine große Rolle). Die Gase im linken Behälter mischen sich. Der Druck im rechten Behälter fällt isotherm bis $p/4$ ab. Es wird keine Arbeit geleistet: Zustand 4.
5. Jetzt wird der rechte Teil des Behälters nach links gedrückt. Auf die rechte Wand des Behälters wirkt nur der Druck des gelben Gases. Da dem gelben Gas das Gesamtvolumen $V + V_R$ (V_R – das Volumen des rechten Teils des Behälters) zu Verfügung steht, ist die Arbeit nun $A' = - \int_{2V}^V (RT/V') dV' = \ln 2 RT$. Am Ende dieses Vorganges sind wir wieder im Zustand 1.

Die Gesamtarbeit ist $A = A + A' = - \ln 2 RT$, und die wird aus der Wärme aus nur einem Reservoir gewonnen!

Das heisst: Die isothermische Entmischung von 2 Gasen erfordert die Arbeit $A = \ln 2 RT$, damit die Gesamtarbeit Null bleibt. Da die innere Energie des Systems vor und nach der Mischung die gleiche ist, nämlich $C_{V,1}T + C_{V,2}T$, gilt $A = T\Delta S$ mit $\Delta S = R \ln 2$ für die Mischung von jeweils 1 Mol verschiedener Gase. ΔS ist die *Mischungsentropie*. Lässt man die gleiche Maschine mit unterschiedlichen Molzahlen der Gase arbeiten, so kann man zeigen, dass

$$\Delta S = R \left(n_1 \ln \frac{n_1 + n_2}{n_1} + n_2 \ln \frac{n_1 + n_2}{n_2} \right).$$

Erörtern wir nun die Situation ohne Verweis auf die Maschine.

Ideale Gasen bestehen aus nichtwechselwirkenden Molekülen. Die thermische und die kalorische Zustandsgleichungen des Gemisches lassen sich daher

wie folgt durch die partiellen Drücke p_i und die partiellen Energien U_i ausdrücken:

$$\begin{aligned} p &= p_1 + p_2 & \text{mit} & \quad p_i V = N_i k T \\ U &= U_1 + U_2 & \text{mit} & \quad U_i = c_{v,i} N_i T \end{aligned}$$

wobei $c_{v,i}$ mit $i = 1, 2$ die entsprechenden spezifischen Wärmen pro Molekül sind. Unter diesem Gesichtspunkt haben wir es hier mit zwei nicht wechselwirkenden Subsystemen zu tun.

Aus der Gibbs'schen Fundamentalgleichung $dU = TdS - pdV$ erhalten wir

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV = c_v N \frac{dT}{T} + Nk \frac{dV}{V}$$

wobei wir die kalorische und die thermische Zustandsgleichung benutzt haben. Daher

$$S(T, V, N) = c_v N \ln \frac{T}{T_0} + Nk \ln \frac{V}{V_0}$$

(T_0 und V_0 sind die Integrationskonstanten). Die Mischungsentropie ist der Unterschied

$$\begin{aligned} \Delta S &= \underbrace{[S_1(T, V, N_1) + S_2(T, V, N_2)]}_{\text{nachher}} - \underbrace{[S_1(T, V_1, N_1) + S_2(T, V_2, N_2)]}_{\text{vorher}} \\ &= [c_{v,1} N_1 \ln T + N_1 k \ln V + c_{v,2} N_2 \ln T + N_2 k \ln V] - \\ &\quad - [c_{v,1} N_1 \ln T + N_1 k \ln V_1 + c_{v,2} N_2 \ln T + N_2 k \ln V_2] \\ &= k \left(N_1 \ln \frac{V}{V_1} + N_2 \ln \frac{V}{V_2} \right). \end{aligned}$$

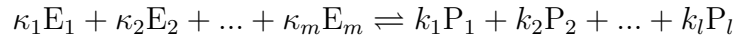
Man drückt demnach die Anfangsvolumina V_i durch V und N_i aus $V_i = (N_i/N)V$ mit $N = N_1 + N_2$ und bekommt

$$\Delta S = k \left(N_1 \ln \frac{N}{N_1} + N_2 \ln \frac{N}{N_2} \right). \quad (5)$$

Bemerkung: Falls die zwei Gase identisch sind, so gibt es bei der Mischung *keine* Entropieänderung. Die Gl.(5) ist *nicht anwendbar*: diese Aussage wird GIBBS'sches Paradoxon genannt. Die Unterscheidbarkeit der Gase ist sehr wichtig, da bei unterschiedlichen Moleküle es die prinzipielle Möglichkeit der Trennung gibt, bei gleichen Molekülen besteht solche Möglichkeit nicht.

7.2 Chemische Reaktionen und das Massenwirkungsgesetz.

Die Allgemeine Reaktionsgleichung für eine (chemische) Reaktion hat ein Form:



(z.B. $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ für die Ammoniakherzeugung). Die E_i sind die *Edukte* und P_i sind die *Produkte* der Reaktion, die Koeffizienten κ_i und k_i sind die *stöchiometrischen Koeffizienten*. Diese Gleichung können wir wie folgt umschreiben:

$$\sum_{i=1}^n \nu_i R_i = 0,$$

mit $n = m + l$, mit Reaktanden

$$R_i = \begin{cases} E_i & \text{für } 1 \leq i \leq m \\ P_{i-m} & \text{für } m + 1 \leq i \leq n \end{cases}$$

und stöchiometrischen Koeffizienten

$$\nu_i = \begin{cases} \kappa_i & \text{für } 1 \leq i \leq m \\ -k_{i-m} & \text{für } m + 1 \leq i \leq n \end{cases} .$$

In unserem Beispiel $\nu_1 = 1$, $\nu_2 = 3$ und $\nu_3 = -2$. Für die Reaktion $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$ haben wir $\nu_i = 2, 1, -2$. In der Situation, wo nur eine Reaktion im System laufen kann, sind alle Konzentrationsänderungen miteinander eindeutig gekoppelt,

$$\frac{\delta n_1}{\nu_1} = \frac{\delta n_2}{\nu_2} = \dots = \frac{\delta n_n}{\nu_n} = \delta a,$$

a ist die einzige unabhängige Variable, die den Reaktionsablauf beschreibt (im Falle mehrerer möglichen Reaktionen gibt es mehrere solcher Variablen). Sie heißt die *chemische Variable* oder *Reaktionslaufzahl*. Bei mehreren Reaktionen wird jede durch ihre eigene Reaktionslaufzahl beschrieben. Im Weiteren beschränken wir uns auf den Fall, wenn es eine einzige Reaktion in dem System laufen kann.

Reaktionen in der Gasphase Der Reaktionsverlauf wird durch die Werte der freien Enthalpie $G(T, p, N_i) = U + pV - TS$ vorgegeben. Wir werden nun die molaren Größen benutzen; n_i ist die Molzahl des entsprechenden

Gases mit $n = \sum_i n_i$, und $c_{v,i}$ sind die entsprechenden molaren spezifischen Wärmen. Die Zustandsgleichungen lauten:

$$U = \sum_i n_i u_i = \sum_i n_i c_{v,i} T$$

$$pV = \sum_i n_i RT$$

Sei $s_i(T, p)$ die molare Entropie des i -ten Gases bei vorgegebenen T und p . Die Gesamtentropie ist dann

$$S(T, p, n_i) = \underbrace{\sum_i n_i s_i(T, p)}_{\text{Entropien der Komponenten}} + \underbrace{R \sum_i n_i \ln \frac{n}{n_i}}_{\text{Mischungsentropie}} .$$

Daher:

$$G(T, p, n_i) = \sum_i n_i u_i + \sum_i n_i RT - T \sum_i n_i s_i(T, p) - RT \sum_i n_i \ln \frac{n}{n_i}$$

$$= \sum_i n_i \underbrace{[u_i + RT - T s_i(T, p)]}_{g_i(T, p)} - T \underbrace{R \sum_i n_i \ln \frac{n}{n_i}}_{\text{Mischungsentropie}} ,$$

wobei $g_i(T, p)$ die molare freie Enthalpie für die reine Komponente i sei.

Bemerkung: Die Struktur des Ausdrucks $G = \sum_i n_i g_i(T, p) + \Delta S$ ist ganz allgemein, die spezifische Form der Mischungsentropie ist aber nur für ideale Gase gültig.

Im Gleichgewicht ist $\delta G(T, p) = 0$ bei der Variation von n_i . Die durch die Stöchiometrie geforderte Nebenbedingung ist $\delta n_i = \nu_i \delta a$. Daher:

$$0 = \delta G = \sum_i \delta n_i \left[g_i(T, p) - RT \ln \frac{n}{n_i} \right]$$

$$- RT \sum_i n_i \left(\frac{\sum_j \delta n_j}{n} - \frac{\delta n_i}{n_i} \right)$$

$$= \delta a \sum_i \nu_i \left(g_i(T, p) - RT \ln \frac{n}{n_i} \right)$$

(das Glied in der 2. Zeile verschwindet da $\sum_i n_i [(\sum_j \delta n_j)/n - \delta n_i/n_i] = (\sum_i n_i)(\sum_j \delta n_j)/n - \sum_i \delta n_i = 0$). Daher

$$\sum_i \nu_i g_i(T, p) = RT \sum_i \nu_i \ln \frac{n}{n_i}.$$

Führen wir die relative Konzentrationen $c_i = n_i/n$ ein, so schreiben wir

$$\sum_i \nu_i \ln c_i = -\frac{1}{RT} \sum_i \nu_i g_i(T, p) \equiv \ln K_c(T, p),$$

oder

$$\prod_i c_i^{\nu_i} = K_c(T, p) = e^{-\sum_i \nu_i g_i(T, p)/RT} = e^{-\Delta g/RT}. \quad (6)$$

Für ideale Gase gilt

$$c_i = \frac{n_i}{n} = \frac{p_i}{p}.$$

Daher kann man die Gl.(6) für die Partialdrücke der Komponenten wie folgt umschreiben:

$$\sum_i \nu_i \ln \frac{p}{p_i} = \frac{1}{RT} \sum_i \nu_i g_i(T, p),$$

oder

$$\prod_i p_i^{\nu_i} \equiv K_p(T, p) = e^{-\sum_i \nu_i g_i(T, p)/RT} p^{\sum_i \nu_i} \quad (7)$$

Die Gleichungen (6), (7) formulieren das *Massenwirkungsgesetz*, GULDBERG und WAAGE 1864, 1867. Dieses beruht nur auf der Form der Mischungsentropie, und gilt demnach solange diese Form gültig bleibt, d.h. für ideale Gase und *ideale Lösungen* (später). K_c und K_p sind die Konstanten des Massenwirkungsgesetzes.

Unter Anwendung des expliziten Ausdrucks für g_i für ideale Gase ($c_{p,i} = const$) kann man zeigen dass K_p für solche druckunabhängig ist:

$$\begin{aligned} \ln K_c &= \frac{1}{RT} \sum_i \nu_i g_i(T, p) = \frac{1}{RT} \sum_i \nu_i (h_i(T, p) - T s_i(T, p)) \\ &= \sum_i \nu_i \left(-\frac{h_{0,i} - c_{p,i} T_0}{RT} - \frac{c_{p,i}}{R} + \frac{s_{0,i}}{R} + \frac{c_{p,i}}{R} \ln \frac{T}{T_0} - \ln \frac{p}{p_0} \right) \\ &= f(T) - \sum_i \nu_i \ln p. \end{aligned}$$

($h_i(T, p)$ und $s_i(T, p)$ – molare Enthalpie und molare Entropie, die Werte mit Index 0 sind die Integrationskonstanten). Dann ist

$$\ln K_p = \ln K_c + \sum_i \nu_i \ln p$$

p -unabhängig: $K_p = K_p(T)$ und $K_c = K_p(T)p^{-\nu}$ mit $\nu = \sum_i \nu_i$ (Molüberschuss).

Beispiel $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$. $\nu = 1 + 3 - 2 = 2$, daher

$$\frac{c_{\text{N}_2} (c_{\text{H}_2})^3}{(c_{\text{NH}_3})^2} = \frac{K_p(T)}{p^2}.$$

Für große NH_3 -Ausbeute muss p daher möglichst groß sein.

Betrachten wir nun die Ableitungen der Konstante $K_c(T, p)$ nach T und nach p .

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln K_c \right)_p &= - \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\sum_i \nu_i g_i}{RT} \right)_p \\ &= \frac{\sum_i \nu_i g_i}{RT^2} - \frac{1}{RT} \sum_i \nu_i \underbrace{\left(\frac{\partial g_i}{\partial T} \right)_p}_{s_i(T, p)} \\ &= \frac{1}{RT^2} \sum_i \nu_i (g_i + T s_i) = \frac{1}{RT^2} \sum_i \nu_i h_i(T, p), \end{aligned}$$

oder

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \ln K_c \right)_p = \frac{Q_p}{RT^2}, \quad (8)$$

wobei Q_p die molare Reaktionswärme ist. Ebenso

$$\left(\frac{\partial}{\partial p} \ln K_c \right)_T = - \sum_i \frac{\nu_i}{RT} \underbrace{\left(\frac{\partial g_i}{\partial p} \right)_T}_{V_i = V} = - \frac{\nu V}{RT}$$

Für ein ideales Gas ist dann

$$\left(\frac{\partial}{\partial p} \ln K_c \right)_T = - \frac{\nu}{p}. \quad (9)$$

Die Gleichungen (8) und (9) geben die VAN'T HOFFSche Gesetze an (1. Nobelpreis in Chemie, 1901).

- Druckabhängigkeit:
 - bei $\nu < 0$ steigt K_c mit der Druckerhöhung: Ausbeute *kleiner*
 - bei $\nu > 0$ nimmt K_c mit Druckerhöhung ab: Ausbeute *größer*
- Temperaturabhängigkeit
 - bei $Q_p > 0$ (exoterm) steigt K_c mit der Temperaturerhöhung: Ausbeute *kleiner*
 - bei $Q_p < 0$ (endoterm) nimmt K_c mit Temperaturerhöhung ab: Ausbeute *größer*

Diese Verhalten können in Rahmen des LE-CHÂTELIER-Prinzips diskutiert werden.

7.3 Nicht-chemische Umwandlungen und Übergänge

Die Minimierung der gesamten freien Enthalpie unter den Nebenbedingungen der Erhaltungssätze (Stöchiometrie) gibt die Möglichkeit, viele andere Situationen zu beschreiben. Die Form der Mischungsentropie, obwohl nicht allgemein, stimmt auch für verdünnte Lösungen.

7.3.1 Gefriertemperaturänderung bei Lösung

Betrachten wir das folgende (idealisierte) Zweiphasensystem: Eis (frei von gelöstem Stoff) und die wäßrige (ideale) Lösung, insgesamt n Mol Wasser / Eis (n' Mol Wasser, n'' Mol Eis) und n_1 Mol gelösten Stoffes. Die molaren freien Enthalpien sind $g_W(T, p)$, $g_E(T, p)$ und $g_1(T, p)$.

Analog zu unseren Überlegungen zum Massenwirkungsgesetz, ist die freie Enthalpie des Systems:

$$G(T, p, n, n_1) = n''g_E(T, p) + n'g_W(T, p) + n_1g_1(T, p) - RT \left(n_1 \ln \frac{n' + n_1}{n_1} + n' \ln \frac{n' + n_1}{n'} \right).$$

(das erste Glied ist die freie Enthalpie von Eis, und die 3 weiteren Glieder geben die freie Enthalpie der flüssigen Lösung) an. n_1 bleibt konstant und $n'' = n - n'$. Nach der Variation in Bezug auf n' erhält man

$$-g_E(T, p) + g_W(T, p) = RT \ln \frac{n' + n_1}{n'} = RT \ln \left(1 + \frac{n_1}{n'} \right) = RTc_1$$

mit c_1 -Konzentration der gelösten Moleküle.

Bemerkung: Die Situation kann als Übergang (Reaktion) bei der die Wassermoleküle aus der wässrigen in die Eisphase und zurück übergehen: $W \rightleftharpoons E$ mit stöchiometrischen Koeffizienten $\nu_W = 1 = -\nu_E$.

Sei T_0 die Umwandlungstemperatur des Wassers (i.e. 0°C) bei atmosphärischem Druck. Bei dieser Temperatur ist $g_W(T, p) - g_E(T, p) = 0$. Daher

$$(T - T_0) \underbrace{\left(\frac{\partial}{\partial T} [g_W(T, p) - g_E(T, p)] \right)_{T_0, p}}_{-S_W(T_0, p) + S_E(T_0, p)} \approx RT_0 c_1$$

oder

$$-(T - T_0) \frac{Q_S}{T_0} \simeq RT_0 c_1$$

mit Q_S -Schmelzwärme, $Q_S = [S_W(T_0, p) - S_E(T_0, p)]/T_0$ (positiv für alle Stoffe ausser ^3He) und

$$T - T_0 \simeq -\frac{RT_0^2}{Q_S} c_1 \approx -\frac{RT_0^2}{Q_S} \frac{n_1}{n}$$

(betrachtet wird die Lösung gerade bei Beginn der Eisbildung, $n' \approx n$): Gefriertemperaturerniedrigung, d.h. Abnahme der Schmelztemperatur in einer Lösung.

Bemerkung 1: Dieser Effekt wird bei der Salzstreuung auf Strassen zur Glatteisvorbeugung benutzt.

Bemerkung 2: In der Salzlösung dissoziieren die Salzmoleküle: Parallel zur Lösung läuft die Reaktion $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na} + \text{Cl}$. Die Konzentration der gelösten Moleküle n_1 ist demnach höher als die molare Konzentration der Salz.

Bemerkung 3: Dieser Effekt hat nicht unmittelbar mit der Temperaturerniedrigung des Gemisches bei der Lösung des Salzes (z.B. zur Sektkühlung) zu tun (siehe unten).

Bemerkung 4: Die gleichen Überlegungen gelten für die *Siedepunkterhöhung*. Die Umwandlungswärme Q_S ist in diesem Fall ebenfalls positiv, aber das gelöste Stoff bleibt in der Phase mit niedrigerer molarer Entropie \rightarrow umgekehrte Vorzeichen der Temperaturänderung.

7.3.2 Osmotischer Druck

Betrachten wir nun ein System mit einer semipermeablen Membran, welche das Lösungsmittel, nicht aber den gelösten Stoff durchläßt. Heuristisch: der

Gesamtdruck in der Kammer mit gelösten Stoff wird um den Partialdruck des gelösten Stoffes erhöht.

Lösungsmittel, Druck p + gelöste Stoff, Druck p_{osm} Gesamtdruck $p + p_{osm}$	nur Lösungsmittel Gesamtdruck p
--	--

Auch hier kann man entweder freie Enthalpien variieren oder formal den Links \rightleftharpoons Rechts Übergang für die Lösungsmittelmoleküle als Reaktion betrachten.

Analog zu unseren vorherigen Überlegungen,

$$G(T, p, n, n_1) = n_R g(T, p) + n_L g(T, p + p_{osm}) + n_1 g_1(T, p + p_{osm}) - RT \left(n_1 \ln \frac{n_L + n_1}{n_1} + n_L \ln \frac{n_L + n_1}{n_L} \right)$$

(1. Glied: Rechte Kammer, 2. Zeile: linke Kammer, n_1 – Molzahl des gelösten Stoffes). Nach n_L wird variiert unter der Nebenbedingung $n_L + n_R = n$.

$$-g_R(T, p) + g_L(T, p + p_{osm}) = RT \ln \frac{n_L + n_1}{n_L}.$$

Unter der Annahme $n_1 \ll n_L$ bekommt man:

$$\underbrace{\left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_{p,T}}_{v, \text{ molares Volumen}} p_{osm} \approx RT \frac{n_1}{n_L}$$

oder

$$p_{osm} = RT \frac{n_1}{n_L v} = n_1 \frac{RT}{V_L}.$$

Der osmotische Druck p_{osm} ist jener Druck, den ein ideales Gas mit der Molzahl des gelösten Stoffes bei Temperatur T und Volumen V_L haben würde.

7.4 Nichtideale Mischungen und Lösungen.

Für die idealen Mischungen gilt ⁴

$$G_{\text{Mischung}} = \sum_i n_i g_i(T, p) + RT \sum_i n_i \ln c_i = \sum_i n_i [g_i(T, p) + RT \ln c_i] \equiv \sum_i n_i \mu_i.$$

⁴in diesem Paragraf werden konsequent molare Größen benutzt!

Daher ist die Änderung der freien Enthalpie bei der Mischung $\Delta G = G - \sum_i n_i g_i(T, p)$ nur auf die Mischungsentropie zurückzuführen. Das heisst, dass bei der Mischung

$$\Delta H = 0, \quad \Delta S = -R \sum_i n_i \ln c_i.$$

- Bei vielen realen Mischvorgängen verschwindet die Enthalpieänderung nicht: es gibt die nichtverschwindene Mischungswärme. Betrachten wir

$$H_{\text{Mischung}}(p, T, N_i) = \sum_{i=1}^K n_i \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{p, T, n_l} = \sum_{i=1}^K n_i \tilde{h}_i$$

(aus Extensivität \Rightarrow Euler-theorem; $l \neq i$, T – keine natürliche Variable von H). \tilde{h}_i – Molare Enthalpie in der Lösung.

Betrachten wir Mischung zweier Stoffe in gleichem Aggregatzustand (z.B. Flüssig-Flüssig, wie Wasser und Ethanol), so gilt

$$\begin{aligned} H_{\text{vor}} &= n_1 h_1 + n_2 h_2 \\ H_{\text{nach}} &= n_1 \tilde{h}_1 + n_2 \tilde{h}_2 \end{aligned}$$

Die Mischwärme ist dann

$$Q_M = H_{\text{nach}} - H_{\text{vor}} = n_1(\tilde{h}_1 - h_1) + n_2(\tilde{h}_2 - h_2).$$

Die mittlere molare Mischwärme bei vorgegebenen Konzentrationen ist dann

$$q_m = \frac{Q_M}{n_1 + n_2} = c_1(\tilde{h}_1 - h_1) + c_2(\tilde{h}_2 - h_2).$$

Wird z.B. ein fester Stoff (2) in der Flüssigkeit (1) gelöst, muss dazu noch die Wärme berücksichtigt werden, die für die Zerstörung des festen Molekülverbandes nötig ist, d.h. die Schmelzwärme des festen Stoffes $q_s = h_2 - h_{2,\text{fest}}$. Das ändert nichts an der Gesamtform

$$\begin{aligned} q_m &= c_1(\tilde{h}_1 - h_1) + c_2(\tilde{h}_2 - h_2) + c_2(h_2 - h_{2,\text{fest}}) \\ &= c_1(\tilde{h}_1 - h_1) + c_2(\tilde{h}_2 - h_{2,\text{fest}}), \end{aligned}$$

zeigt aber, dass die Wärmen bei Lösung fester Stoffe beträchtlich gross sein können (Salz + Wasser).

- Die Form des Mischungsentropie kann sich auch ändern (statistisch gesehen, dadurch, das die Moleküle des gelösten Stoffes in der Lösung sich nicht ganz zufällig verteilen). Man muss dadurch Korrekturen zur Mischungsentropie berücksichtigen. Man schreibt:

$$G_{\text{Mischung}} = \sum_i n_i [g_i(T, p) + RT \ln a_i] = \sum_i n_i [g_i(T, p) + RT \ln c_i + RT \ln f_i].$$

Die Werte a_i bezeichnet man als Aktivitäten und f_i sind die Aktivitätskoeffizienten. In Abweichung von der idealen Mischung haben wir nun

$$\mu_i = \mu_i^{\text{ideal}} + \mu_i^Z = \mu_i^{\text{ideal}} + RT \ln f_i$$

(μ^Z – chemisches Zusatzpotential).

Klassifikation realer Mischungen. Wir diskutieren hier nur binäre Mischungen. Betrachten wir die molare freie Zusatzenthalpie

$$g^Z = \frac{G - G^{\text{ideal}}}{n} = c_1 \mu_1^Z + c_2 \mu_2^Z.$$

Da $c_1 + c_2 = 1$, kann man schreiben

$$\begin{aligned} \mu_1^Z &= \mu_1^Z|_{c_2=0} + c_2 \frac{\partial \mu_1^Z}{\partial c_2} + \frac{c_2^2}{2} \frac{\partial^2 \mu_1^Z}{\partial c_2^2} + \dots \\ \mu_2^Z &= \mu_2^Z|_{c_1=0} + c_1 \frac{\partial \mu_2^Z}{\partial c_1} + \frac{c_1^2}{2} \frac{\partial^2 \mu_2^Z}{\partial c_1^2} + \dots \end{aligned}$$

(μ_i hängen nur von der Konzentration der jeweils anderen Komponente ab!). Bei $c_1 = 1$, $c_2 = 0$ und bei $c_1 = 0$, $c_2 = 1$ verschwinden μ_i^Z , da wir mit reinen Komponenten (bzw. sehr verdünnten, d.h. idealen Lösung) zu tun haben, i.e. $\mu_2^Z|_{c_1=0} = \mu_1^Z|_{c_2=0} = 0$. Daher ist in der niedrigsten Ordnung

$$g^Z = c_1 c_2 \left(\frac{\partial \mu_1^Z}{\partial c_2} + \frac{\partial \mu_2^Z}{\partial c_1} \right)$$

mit $c_2 = 1 - c_1$. I.A. gilt

$$g^Z = c_1(1 - c_1)f(c_1, c_2).$$

(mit $c_2 = 1 - c_1$). Entwickeln wir nun die Funktion $f(c_1, c_2)$ nach der Konzentrationsdifferenz $c_1 - c_2 = 2c_1 - 1$, so bekommen wir die allgemeine Form

$$g^Z = c_1(1 - c_1) [A + B(2c_1 - 1) + C(2c_1 - 1)^2 + \dots].$$

Die Klassifizierung der Lösungen erfolgt nach den Werten der Koeffizienten in dieser Form:

- Für ideale Mischungen verschwinden alle Koeffizienten: $A = B = \dots = 0$.
- Die Situationen $A \neq 0$ mit $B = C = \dots = 0$ entsprechen *einfacher*, oder *symmetrischer* Mischung
- Verschwindet A und mindestens einer der weiteren Koeffizienten nicht, so spricht man von einer unsymmetrischen Mischung.

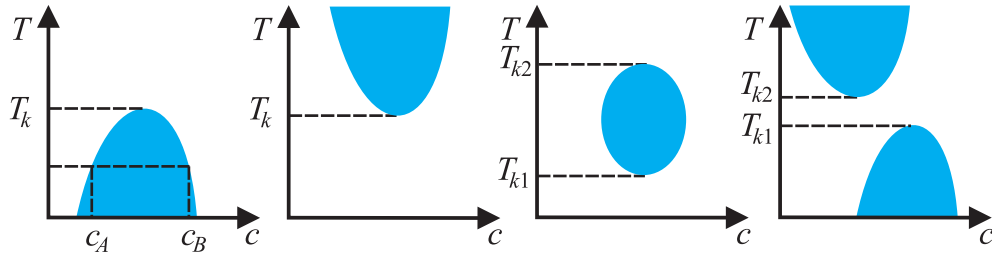
Die Stabilität der Mischung erfordert

$$\delta^2 G = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^K \left(\frac{\partial^2 G(T, p, \{n_k\})}{\partial n_i \partial n_j} \right) \delta n_i \delta n_j \geq 0.$$

- Die idealen Mischungen sind immer stabil
- Reelle Mischungen zeigen Übergänge zwischen unterschiedlichem Verhalten (die den Übergängen von praktisch vollständiger bis hin zu praktisch fehlender Mischbarkeit entsprechen). Es existiert eine Temperatur T_k (die Entmischungstemperatur), unterhalb oder oberhalb derer das System in zwei Phasen mit verschiedenen Zusammensetzungen zerfällt. Einige mögliche Verhaltenstypen auf (T, c_1) -Diagramm: siehe Abbildung.

7.5 Gibbs'sche Phasenregel

Betrachten wir nun ein hetherogenes System aus K Bestandteilen (verschiedene Stoffe) mit ϕ Phasen (z.B. ein Alkohol-Wasser-Gemisch mit Eis). Nehmen wir zunächst an, dass es im System keine chemische Reaktionen gibt. Im



Gleichgewicht des Systems ist $\Delta G = 0$ mit Teilchenzahlen der Komponenten $N_k = const$ (oder Molzahlen $n_i = const$). In einem Mehrphasensystem gilt:

$$G = \sum_{j=1}^{\phi} G^{(j)}(T, p, N_1^{(j)}, \dots, N_K^{(j)}),$$

wobei $G^{(i)}(T, p, N_1^{(i)}, \dots, N_K^{(i)})$ die freie Enthalpie in der entsprechenden Phase i ist. $G(T, p, N_i)$ ist extensiv, daher

$$G^{(i)}(T, p, \alpha N_1^{(i)}, \dots, \alpha N_K^{(i)}) = \alpha G^{(i)}(T, p, N_1^{(i)}, \dots, N_K^{(i)}).$$

Es gilt der Euler'sche Satz

$$G^{(i)}(T, p, N_1^{(i)}, \dots, N_K^{(i)}) = \sum_{j=1}^K N_j^{(i)} \left(\frac{\partial G^{(i)}}{\partial N_j^{(i)}} \right)_{T,p} = \sum_{j=1}^K N_j^{(i)} \mu_j^{(i)}(T, p, N_1^{(i)}, \dots, N_K^{(i)}).$$

Die chemische Potentiale $\mu_j^{(i)}(T, p, N_1^{(i)}, \dots, N_K^{(i)})$ sind vom jeweiligen $N_j^{(i)}$ unabhängig (da sonst die Homogenität verletzt wird).

Die intensive Zustandsfunktionen $\mu_j^{(i)}(T, p, \dots)$ können nur von intensiven Kombinationen von $N_k^{(i)}$ abhängen. Führen wir die relativen Konzentrationen $c_j^{(i)} = N_j^{(i)} / \sum_{j=1}^{\phi} N_j^{(i)}$ ein, so ist $\mu_j^{(i)}(T, p, N_1^{(i)}, \dots, N_K^{(i)}) = \mu_j^{(i)}(T, p, c_1^{(i)}, \dots, c_k^{(i)})$. Da $\sum_{j=1}^K c_j = 1$, gibt es nur $K - 1$ unabhängigen Variablen c_j .

Die Gesamtzahl der Variablen $T, p, \{c_j^{(i)}\}$ (allesamt intensiv) ist $\phi(k-1) + 2$. Die Werte von N_k , die die chemische Zusammensetzung des Systems beschreiben (insgesamt K Stück) sind fixiert.

Im GG sind die chemischen Potentiale aller Komponenten in einer Phase gleich (Beweis später *). Insgesamt gibt es deshalb $\phi - 1$ Gleichungen pro

Komponente und K Komponenten:

$$K \text{ Zeilen } \left\{ \begin{array}{l} \underbrace{\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\phi)}}_{\phi-1 \text{ Gl'en}} \\ \dots \\ \mu_K^{(1)} = \mu_K^{(2)} = \dots = \mu_K^{(\phi)} \end{array} \right. ,$$

insgesamt $K(\phi - 1)$ Gleichungen, deren $\phi(K - 1) + 2$ Variablen genügen müssen. Die Zahl der freien Parameter, die sich im Gleichgewicht ändern können, ist dadurch

$$f = \phi(K - 1) + 2 - K(\phi - 1) = K - \phi + 2.$$

Damit das Gleichungssystem i.A. erfüllt werden kann, soll $f \geq 0$ sein.

Beispiele:

- Einkomponentiges Zweiphasensystem: $K = 1, \phi = 2 \Rightarrow f = 1$. Die Koexistenz zweier Phasen ist entlang einer Linie im (p, T) -Diagramm oder im (p, V) -Diagramm möglich (Binodale).
- Einkomponentiges Dreiphasensystem: $K = 1, \phi = 3 \Rightarrow f = 0$. Drei Phasen können nur in einem Punkt koexistieren (Tripelpunkt), d.h. bei festen T und p .
- Es gibt keine Möglichkeit der Koexistenz von 4 Phasen in einem Einkomponentensystem.
- In einem zweikomponentigen System gibt es so eine Möglichkeit: $f = 0$ bei $K = 2$ und $\phi = 4$. Z.B. Alkohol und Wasser sind in flüssiger Phase und in Gasphase mischbar. Daher können Dampf, Flüssigkeit und 2 feste Phasen koexistieren.

*Noch fehlender Beweis: Wir wissen, dass beim Kontakt zweier Einkomponentensysteme die chemischen Potentiale gleich sein müssen. Hier ist die Verallgemeinerung dieses Satzes auf ein mehrkomponentiges Mehrphasensystem.

Da im Gleichgewicht die freie Enthalpie ihr Minimum erreicht, betrachten wir die Variation von G bei konstanten T und p

$$\delta G = \sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^{\phi} \mu_k^{(i)}(T, p, \{c_j^{(i)}\}) N_k^{(i)}$$

mit der Nebenbedingung

$$\sum_{i=1}^{\phi} N_k^{(i)} = N_k.$$

Man kann die Variation unter Nebenbedingung mit der Hilfe der Lagrange-Multiplikatoren-Methode durchführen, indem man die unbedingte Variation sucht

$$\sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^{\phi} \left[\mu_k^{(i)}(T, p, \{c_j^{(i)}\}) - \lambda_k \right] \delta N_k^{(i)} = 0;$$

λ_k sind die Lagrange-Multiplikatoren (zusätzliche freie Parameter). $\delta N_k^{(i)}$ sind beliebig, daher ist jede der Klammern getrennt gleich 0:

$$\mu_k^{(i)} - \lambda_k = 0, \quad i = 1, \dots, \phi; \quad k = 1, \dots, K.$$

λ_k können jetzt eliminiert werden.

Bemerkung: Sind in unserem System noch chemische Reaktionen möglich, so sind bei R solchen Reaktionen noch R interne Variablen (Reaktionslaufzahlen) vorhanden. Die Gesamtzahl der Freiheitsgrade verringert sich dann um R und ist

$$f = K - \phi - R + 2.$$

Wie früher, soll es $f \geq 0$ gelten.

8 Thermodynamik der Phasenübergänge 2. Art

8.1 Ehrenfest-Klassifizierung der Phasenübergänge

Bei Phasenumwandlungen sind die entsprechenden molaren freien Enthalpien $g(p, T, \dots)$ (bzw. die chemische Potentiale) beider Phasen gleich.

- Bei den Phasenübergängen 1. Ordnung (1. Art) zeigen einige ihrer 1. Ableitungen (z.B. molare Volumen $\partial g / \partial p$) Unstetigkeiten (typischerweise endliche Sprünge). Kennzeichnend sind auch die endlichen Umwandlungswärmen Q_U . Solche entsprechen formal einer starken Divergenz der spezifischen Wärmen " $c_p = \infty$ ".

- Bei Phasenübergängen 2. Ordnung (oder 2. Art) sind die molaren freien Enthalpien und ihre ersten Ableitungen (d.h. molares Volumen, molare Entropie, u.s.w.) stetig, die 2. Ableitungen hingegen haben eine Singularität (z.B. Sprünge in c_p).

Man kann sich auch Phasenübergänge höherer Ordnungen vorstellen. Diese wurden aber nie beobachtet. Man unterscheidet deswegen vernünftigerweise nur die Phasenübergänge 1. Art und die kontinuierlichen Phasenübergänge (2. Art).

Die spezifischen Wärmen bei Phasenübergängen 2. Art zeigen typischerweise eine schwache (integrable) Divergenz

$$c_p \propto \left(\frac{|T - T_c|}{T_c} \right)^{-\alpha} = |t|^{-\alpha}$$

($t = (T - T_c)/T_c$ – reduzierte Temperatur) mit $0 < \alpha < 1$, die insgesamt der verschwindenden Übergangswärme

$$Q = \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} c_p(T) dT \rightarrow 0$$

entspricht. Die Übergänge mit $\alpha \rightarrow 0$ entsprechen entweder einem endlichen Sprung von c_p oder einer logarithmischen Divergenz

$$c_p \propto \ln |T - T_c|$$

(ein λ -Punkt) wie es bei dem Übergang von normalen zur suprafluiden Helium zu beobachten ist.

Ab und zu sind bei Übergängen 1. Art die Umwandlungswärmen so klein, dass die entsprechenden Systeme fast überall (mit Ausnahme der näheren Umgebung der Umwandlungstemperatur) ein für Übergänge 2. Art typisches Verhalten zeigen. Man spricht dabei von *schwachen* Übergängen 1. Art.

Eine solche Situation kann anhand des Verhaltens des van-der-Waals Gases in der Nähe des kritischen Punktes erläutert werden. Wir fangen bei kleineren Dichten (bzw. größeren Volumen), d.h. in der homogenen Gasphase, an. Bei $T < T_c$ zeigt das System bei entsprechenden Werten des Volumens (oder besser, der mittleren Dichte) Zweiphasenverhalten mit einem Übergang 1. Art mit Entstehung einer neuen Phase (Flüssigkeit), welche durch einen anderen Wert der Dichte als der Dichte in der Gasphase gekennzeichnet ist.

Die thermodynamische Variable, die die Phasen am besten unterscheiden lässt, nennt man den *Ordnungsparameter* des Überganges. Im Fall des Gas-Flüssigkeit-Überganges ist das die Dichte: bei kleineren Dichten hat man es definitiv mit dem Gas, und bei größeren Dichten definitiv mit einer Flüssigkeit zu tun. Bei $T = T_c$ verschwindet die Verdampfungswärme; der Übergang wird zu einem 2. Art. Oberhalb T_c gibt es keine Möglichkeit mehr zwischen Phasen zu unterscheiden (man beobachtet mehr oder weniger dichtes Fluid). Nahe am T_c ($T < T_c$) ist die Verdampfungswärme klein: Das Phasenübergang bleibt 1. Art, wird aber schwächer. Da der Flüssigkeit-Gas-Übergang bei $T = T_c$ ein Übergang 2. Art ist, redet man oft von der Theorie der Übergänge 2. Art als der *Theorie der kritischen Phänomene*.

8.2 Die Landau-Theorie der Phasenübergänge 2. Art.

Wir betrachten diesen Zugang am Beispiel der Magnetischen Systeme (wofür es anfänglich auch entwickelt war). Andere Anwendungen: vor allem Suprafluidität und Supraleitung.

Bei Ferromagneten in Abwesenheit des äußeren Feldes gibt es bei $T = T_C$ (T_C – Curie-Temperatur) einen Übergang aus dem paramagnetischen ($T > T_C$) zum ferromagnetischen ($T < T_C$) Zustand, der durch Entstehung spontaner Magnetisierung \mathbf{M} im ganzen System oder in seinen makroskopischen Teilen (Domänen) gekennzeichnet ist. \mathbf{M} wird dabei als Ordnungsparameter betrachtet. Für $T > T_c$ ist demnach bei $\mathbf{H} = 0$ auch $\mathbf{M} = 0$, bei $T < T_c$ ist $\mathbf{M} \neq 0$ auch ohne äußeres Feld. Einfachheitshalber betrachten wir einen stark anisotropen Ferromagneten, wo \mathbf{M} nur eine Richtung annehmen kann; M ist der Wert der Magnetisierung in dieser Richtung.

Nach LANDAU (1933) nehmen wir an, dass die freie Energie $F(T, M)$ des Einphasensystems in der Nähe von T_C in eine Taylor-Reihe entwickelt werden kann. Bei $H = 0$ ist unser System isotrop in dem Sinne dass die beiden mögliche Richtungen von M gleichberechtigt sind: $F(M) = F(-M)$. Daher sind nur die geraden Potenzen von M in der Entwicklung erlaubt. Deswegen

$$F(T, M) = F_0 + A(T, V)M^2 + C(T, V)M^4 + \dots$$

In der Nähe des Überganges ist M klein, und die höheren Glieder spielen keine Rolle. Da $\partial F / \partial M = H$, ist ohne äußeres Feld

$$2A(T, V)M + 4C(T, V)M^3 + \dots \simeq M [2A(T, V) + 4C(T, V)M^2] = 0.$$

Diese Gleichung hat entweder eine reelle Lösung $M = 0$ (bei $A(T, M)/2C(T, V) > 0$) oder 3 reelle Lösungen

$$M = \begin{cases} 0 \\ \pm \sqrt{A(T, V)/2C(T, V)} \end{cases} . \quad (10)$$

Die erste Situation ist klar mit der paramagnetischen Phase, die zweite Situation mit der ferromagnetischen Phase zu indentifizieren. Zunächst betrachten wir die Situation bei einem konstanten Volumen: A und C sind nur von Temperatur abhängig.

Bei höheren Temperaturen ist die paramagnetische (symmetrische, oder ungeordnete) Phase stabil (d.h. $(\partial^2 F/\partial M^2)_{T,V} \geq 0$). Daher wird angenommen, dass für $T > T_C$ gilt $A(T) > 0$. Bei $T < T_C$ ist diese Phase instabil (und nicht vorhanden), d.h. $A(T < T_C) < 0$. Schlussfolgerung: $A(T)$ ändert das Vorzeichen bei $T = T_C$. Aus der Existenz der ferromagnetischen Phase (mit niedrigerer Symmetrie, d.h. mit der höheren Ordnung) bei $T < T_C$ folgt dann $C(T) > 0$.

Annahme: $A(T)$ und $C(T)$ sind analytische Funktionen von T bei $T = T_C$, d.h.

$$A(T) = a(T - T_C) + \dots \quad (11)$$

und $C(T) = C(T_C) + \dots$. Daher gilt ist in der Nähe von $T = T_C$:

$$F = F_0 + a(T - T_C)M^2 + CM^4 + \dots .$$

Bemerkung: Die Annahme über das analytische Verhalten der Koeffizienten ist zwar plausibel, aber nicht unbedingt richtig. Die Landau-Theorie versagt oft in der unmittelbaren Nähe des Überganges.

Der Ordnungsparameter in der Nähe des Phasenüberganges verhält sich deswegen wie

$$M = \begin{cases} 0 \\ \pm \sqrt{\frac{a}{2C}} \sqrt{T_C - T} \end{cases} .$$

Die Freie Energie der Gleichgewichtsphase (wo M als interner Parameter sich frei einstellen kann, und durch Gl'en (10) und (11) gegeben wird) ist deswegen

$$F = \begin{cases} F_0(T) & \text{für } T > T_C \\ F_0(T) - \frac{a^2}{2C}(T_C - T)^2 + \dots & \text{für } T < T_C \end{cases}$$

und ist zusammen mit ihrer 1. Ableitung bei $T = T_C$ stetig. Die Entropie und der Druck bleiben bei dem Phasenübergang stetig, z.B.

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,M} = \begin{cases} S_0(T) & \text{für } T > T_C \\ S_0(T) + \frac{a^2}{C}(T_C - T) + \dots & \text{für } T < T_C \end{cases} .$$

Die Zweite Ableitung der Entropie erfährt einen endlichen Sprung:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V, M_{GG}, T > T_C} - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V, M_{GG}, T < T_C} = -\frac{a^2}{B}$$

wobei M_{GG} der entsprechende Gleichgewichtswert der Magnetisierung ist. Der Sprung in der spezifischen Wärme ist z.B.

$$\Delta C_V = T \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) = T_C \frac{a^2}{C}.$$

Die Sprünge in der Kompressibilität $\kappa = -V^{-1}(\partial V/\partial p)$ und im isochoren Druckkoeffizient $\beta = p^{-1}(\partial p/\partial T)$ sind mit der V -Abhängigkeit von a und C (und dadurch diejenige von T_C) verbunden. Es gilt (mit $\tau = T_C - T$), z.B. $\Delta\beta = p^{-1}\Delta(\partial p/\partial T)_V = p^{-1}\Delta(\partial S/\partial V)_T = p^{-1}\frac{\partial}{\partial V}[(a^2/C)\tau]_T$.

Unter dem Einfluss des Magnetfeldes ändert sich die Gleichgewichtsbedingung. Da $(\partial F/\partial M) = H$ gilt, so ist

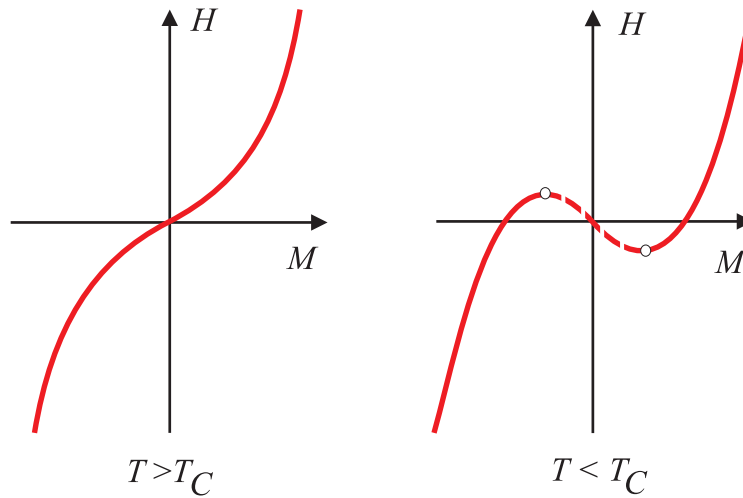
$$2a(T - T_C)M + 4CM^3 = H.$$

Für $T > T_C$ gibt es zu jedem H -Wert nur ein M -Wert. Für $T < T_C$ kann es drei entsprechende Werte geben.

Allerdings entspricht der Teil der Kurve zwischen dem Maximum und dem Minimum den thermodynamisch instabilen Zuständen, da $\partial H/\partial M < 0$ ist. Für $T < T_C$ findet ein Phasenübergang I. Art statt (wie bei der VdW-Gleichung). Dies ist ein Übergang in der Orientierung von M mit einem möglichen Koexistenzbereich (2 verschiedene stabile Werte von H bei gleichen M) und mit den durch Kreise markierten Extrema der Kurve durchgehende Spinodale.

Die Suszeptibilität

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \lim_{M \rightarrow M(H=0)} \left(\frac{\partial H}{\partial M} \right)_T^{-1} = \frac{1}{2a(T - T_C) + 12CM^2}.$$



Im paramagnetischen Bereich $T > T_C$ ist $\lim_{H \rightarrow 0} M = 0$ und

$$\chi = \frac{1}{2a(T - T_C)};$$

in ferromagnetischen Bereich $T < T_C$ ist $\lim_{H \rightarrow 0} M = \sqrt{-a(T - T_C)/2C}$; daher

$$\chi = \frac{1}{4a(T_C - T)}.$$

Die Suszeptibilität divergiert bei $T \rightarrow T_C$. Das bedeutet allerdings nicht, dass M als Funktion von H divergiert und weist lediglich auf nichtanalytisches Verhalten von $M(H)$ hin. Für $T = T_C$ gilt

$$4CM^3 = H$$

so dass

$$M = \left(\frac{H}{4C}\right)^{1/3}.$$

8.3 Die Schwächen der Landau-Theorie. Die nichtklassischen Kritischen Exponenten.

Bei den Ferromagnetika beschreibt die Landau-Theorie adäquat die Situation für einen ziemlich breiten Bereich der Parameter, versagt aber im kleinen

Fluktuationbereich in unmittelbarer Nähe des Überganges: das experimentell gemessene Verhalten in diesem engen Bereich unterscheidet sich von dem oben diskutierten. Grund: in unmittelbarer Nähe des Überganges kann man die Fluktuationen des Ordnungsparameters nicht mehr vernachlässigen, d.h. die räumliche Homogenität des Systems ist nicht mehr gewährleistet. Bei Supraleitern ist der Fluktuationbereich so eng, dass er praktisch (experimentell) irrelevant ist.

Die Landau-Theorie schlägt potenzartige Abhängigkeiten (Singulartitäten oder Divergenzen) der thermodynamischen Parameter in der Nähe des Übergangs vor. Die entsprechenden Exponenten der Potenzgesetze werden die *kritischen Exponenten* genannt. Dieses Resultat ist durch Experimente und numerische Simulationen bestätigt; die experimentellen Werte unterscheiden sich aber von der Vorhersagen der Landau-Theorie.

Die Kritische Exponenten der Landau-Theorie (Ordnungsparameter M) sind die gleichen wie bei dem Flüssigkeit-Gas Phasenübergang im kritischen Punkt (d.h. $T \rightarrow T_c$ bei der fixierten Stoffmenge), gegeben durch die Van-der-Waals Gleichung (Ordnungsparameter $\Delta\rho = \rho_F - \rho_G$, die Unterschied der Dichten zweier Phasen). Die beiden Modelle geben die gleiche Werte der kritischen Exponenten, die als *Mean-Field* oder Landau-Werte bezeichnet werden. Im Folgenden werden wir die Ordnungsparameter durch μ ($\mu = M$ oder $\mu = \rho_F - \rho_G$) bezeichnen. Die Mean-Field (MF) und die experimentelle Werte der Exponenten für magnetischen Übergang und für Flüssigkeit-Gas-Übergang sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Exp.	Flüssig-Gas	Magnetisch	Temp.-Bereich	MF	Exper.
α'	$C_p \sim (-t)^{\alpha'}$	$C_H \sim (-t)^{\alpha'}$	$T < T_c$	0 *)	0.1
α	$C_p \sim (-t)^\alpha$	$C_H \sim (-t)^\alpha$	$T > T_c$	0	0.1
β	$\Delta\rho \sim (-t)^\beta$	$M \sim (-t)^\beta$	$T < T_c$	1/2	0.3 ÷ 0.4
γ'	$\kappa_T \sim (-t)^{-\gamma'}$	$\chi_T \sim (-t)^{-\gamma'}$	$T < T_c$	1	1.2
γ	$\kappa_T \sim (-t)^{-\gamma}$	$\chi_T \sim (-t)^{-\gamma}$	$T > T_c$	1	1.2 ÷ 1.3
δ	$p - p_c \sim (\Delta\rho)^\delta$	$H \sim M ^\delta \text{sign } M$	$T = T_c$	3	4.2

*) Endlicher Sprung.

Grund: in der Landau-Theorie werden die thermischen Schwankungen nicht berücksichtigt. Nahe am Übergang ist $F(M)$ eine sehr "flache" Funktion, so

dass verschiedene Teile des Systems unterschiedliche Werte von M annehmen können ohne dass die gesamte freie Energie merklich ansteigt, d.h. es bestehen lokale Fluktuationen des Ordnungsparameters. Im makroskopischen (abgesehen von $T = T_c$) ist das System homogen. Die typische Längenskala ab welcher das System als homogen angesehen werden kann heisst der Korrelationsradius ξ :

$$\xi \simeq \begin{cases} (-t)^{-\nu'} & \text{für } T < T_c \\ t^{-\nu} & \text{für } T > T_c \end{cases}$$

und divergiert bei T_c . Die Entstehung der makroskopischen Inhomogenitäten nahe an T_c ist für den Gas-Flüssigkeit Übergang experimentell als *kritische Opaleszenz* leicht zu beobachten. Diese Fluktuationen können quantitativ durch die Korrelationsfunktion der lokalen Magnetisierungen (Dichten) beschrieben werden, entweder auf mesoskopischem Niveau

$$G_c(r) = \langle M(0)M(\mathbf{r}) \rangle - \langle M \rangle^2$$

(Mittlung über alle Positionen des Ausgangspunktes 0 im Systemvolumen) oder auf mikroskopischen Niveau, wobei man statt M das Magnetmoment (“Spin”) des entsprechenden Atoms benutzt. Die Korrelationsfunktionen können in Streuexperimenten experimentell gemessen werden. Bei grösseren Abständen (für $t \neq 0$) fällt die Funktion $G_c(r)$ im wesentlichen exponentiell ab: $G_c(r) \propto \exp(-r/\xi)$.

Die Exponenten $\alpha, \alpha', \gamma, \gamma', \nu, \nu'$ u.s.w. werden die *kritischen Exponenten* genannt. Sowohl Experimente als auch theoretische und numerische Resultate zeigen, dass die entsprechenden Exponenten an beiden Seiten des Übergangs gleich sind: $\alpha = \alpha', \gamma = \gamma', \nu = \nu'$.

Die Kombinationen kritischer Exponenten unterliegen einigen Ungleichungen, z.B.

$$\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2.$$

Beweis: Es gilt

$$C_H - C_M = T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2 \chi_T^{-1}$$

(für ein magnetisches System) bzw.

$$C_p - C_V = TV\alpha^2\kappa_T^{-1} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

für das fluide System. Da aus thermodynamischen Stabilität $C_M \geq 0$ folgt, so gilt

$$C_H \geq T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2 / \chi_T. \quad (12)$$

Für $t \rightarrow -0$ hat man

$$\begin{aligned} C_H &\propto (-t)^{-\alpha}, \\ \chi_T &\propto (-t)^{-\gamma}, \\ \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H &\propto \frac{\partial}{\partial t} (-t)^\beta \simeq (-t)^{\beta-1}. \end{aligned}$$

Daher für kleine negative t

$$(-t)^{-\alpha} \geq \text{const } (-t)^{2\beta-2} (-t)^\gamma,$$

oder $(-t^{-1})^{\alpha+\gamma} \geq \text{const } (-t^{-1})^{2-2\beta}$, d.h. $\alpha + \gamma \geq 2 - 2\beta$ oder

$$\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2$$

(RUSHBROOK, 1963).

Auf gleichen Wege ist es möglich, aus thermodynamischen Identitäten und Ungleichungen die weiteren Ungleichungen für die kritischen Exponenten bekommen, wie z.B.

$$\alpha + \beta(\delta + 1) \geq 2$$

(GRIFFITHS, 1965),

$$\gamma(\delta + 1) \geq (2 - \alpha)(\delta - 1),$$

(sog. 2. Ungleichung von Griffiths) und

$$\gamma - \beta(\delta - 1) \geq 0.$$

Es gibt noch zwei wichtige Ungleichungen die ν beinhalten und deswegen nicht aus der Thermodynamik des Gleichgewichts (sondern aus der sog. Fluktuation-Dissipation-Theoremen) folgen. Diese beziehen sich auf der Eigenschaften der Korrelationsfunktion

$$d\nu \geq 2 - \alpha$$

mit d – Dimension des Raums (JOSEPHSON, 1967) und

$$\gamma \leq (2 - \eta)\nu$$

(FISHER, 1969) wobei η noch ein kritischer Exponent ist, der die räumlichen Korrelationen des Ordnungsparameters in verschiedenen Teilen des Systems am makroskopischen Abstand r voneinander bei $t = 0$ beschreibt: für $t \rightarrow 0$ $G_c(r, t) \simeq 1/r^{d-2+\eta}$.

Wenn man alle diese Ungleichungen für die experimentellen Werte der Parameter betrachtet, so sind die Unterschiede von der exakten Gleichheit der linken und rechten Seiten unbedeutend. Die bekannten kritischen Exponenten eines exakt lösbaren 2-dimensionalen ISING-Modells (ONSAGER, 1944)

$$d = 2, \quad \alpha = 0, \quad \beta = 1/8, \quad \gamma = 7/4, \quad \delta = 15, \quad \nu = 1, \quad \eta = 1/4$$

erfüllen die Identitäten ebenfalls. Das gleiche ist der Fall für verwandte, exakt lösbare Modelle.

Es gilt daher:

$\alpha + 2\beta + \gamma = 2$	Rushbrook- <i>Identität</i>
$\gamma = \beta(\delta - 1)$	Griffiths- <i>Identität</i>
$\gamma(\delta + 1) = (2 - \alpha)(\delta - 1)$	2. <i>Identität</i> von Griffiths
$\gamma = (2 - \eta)\nu$	Fischer- <i>Identität</i>
$d\nu = 2 - \alpha$	Josephson- <i>Identität</i>

Die Erklärung dieser Identitäten war ein großer Triumph der Theorie der Phasenübergänge.

Die Landau-Theorie entspricht

$$\alpha = 0, \quad \beta = 1/2, \quad \gamma = 1, \quad \delta = 3, \quad \nu = 1/2, \quad \eta = 0$$

(die Werte von ν und η folgen aus dem erweiterten Ansatz, der sog. Ginzburg-Landau-Theorie, die die Fluktuationen teilweise berücksichtigt). Aus der Josephson-Gl. folgt dann $d = 4$: die Landau-Theorie wäre im vierdimensionalen Raum exakt.

Bemerkung: Nicht alle Identitäten sind wirklich verwunderlich. Führen wir eine umgekehrte Reihenfolge der Grenzübergängen durch: zunächst setzen wir $H > 0$ und machen den Übergang $t \rightarrow -0$ und erst dann nehmen wir $H \rightarrow 0$. Unmittelbar bei $T = T_c$ gilt nicht die lineare Beziehung $M = \chi H$ sondern der Zusammenhang

$$|M| \propto |H|^{1/\delta}.$$

Dieses gilt auch für $t \neq 0$ wenn die Felder (Magnetisierungen) groß genug sind. Benutzen wir das nun auch nahe am T_c so bekommen wir

$$\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T \propto H^{1/\delta-1} = M^{1-\delta}$$

Nehmen wir an, dass dies auf beiden Seiten des Überganges gilt. Da für $t \rightarrow -0$ $H \rightarrow 0$ gilt, verhält sich die Magnetisierung wie $M \propto (-t)^\beta$. Somit erhalten wir

$$\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T \propto (-t)^{-\beta(\delta-1)}.$$

Daher ist $\gamma = \beta(\delta - 1)$. Wenn wir diesen Wert in die Rushbrook Identität einsetzen, so erhalten wir diejenige von Griffiths.

8.4 Die Skalenhypothese

(WIDOM, 1965). Die Identitäten lassen sich (nur) erklären, wenn man annimmt, dass die freie "magnetische Enthalpie" $F^*(T, H) = F - MH$ nahe am kritischen Punkt ganz spezielle Eigenschaften aufweist (wie immer, nehmen wir im magnetischen System an, dass V konstant bleibt, so dass es nur 2 relevante Variablen gibt). Führen wir nun die Dichte der magnetischen freien Enthalpie ein: $f(t, h) = V^{-1}F^*(T, H)$ (hier habe ich den dimensionslosen Wert des Magnetfeldes $h = H/H_{char}$ eingeführt, wobei H_{char} irgendein charakteristischer Wert ist (weiterhin unwichtig). Widom stellte eine Hypothese auf, dass in der Nähe von T_c

$$f(t, h) = t^{1/y} \psi\left(\frac{h}{t^{x/y}}\right), \quad (13)$$

wobei $\psi(z)$ irgendeine, hinreichend oft differenzierbare Funktion einer Variablen ist. Dies ist äquivalent zur Annahme dass $f(t, h)$ eine verallgemeinerte homogene Funktion ist, d.h.

$$\lambda f(t, h) = f(\lambda^y t, \lambda^x h).$$

Zu erklären, *warum* das so ist, war ein grosser Triumph der statistischen Physik.

Unter der Annahme der Beziehung (13) hat man

$$M \propto - \left(\frac{\partial f}{\partial h}\right)_{t, h \rightarrow 0} = - \frac{t^{1/y}}{t^{x/y}} \underbrace{\psi'(0)}_{\text{Zahl}} \propto t^{(1-x)/y}.$$

Andererseits gilt: $M \propto t^\beta \Rightarrow \boxed{\beta = (1-x)/y}$. Gleichmaßen hat man

$$\chi \propto - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial h^2} \right)_{t,h \rightarrow 0} \propto t^{(1-2x)/y} \psi''(0).$$

Da $\chi \propto t^{-\gamma} \Rightarrow \boxed{\gamma = (2x-1)/y}$. Die spezifische Wärme bei $H = 0$

$$C_{H=0} = -T \left(\frac{\partial^2 F^*}{\partial T^2} \right)_{H=0} \propto -\frac{1}{T_c} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left[t^{1/y} \psi \left(\underbrace{\frac{h}{t^{x/y}}}_{=0 \text{ da } h=0} \right) \right] = -\frac{\psi(0)}{T_c} \frac{1}{y} \frac{1-y}{y} t^{1/y-2}.$$

$C_H \propto t^{-\alpha} \Rightarrow \boxed{\alpha = 2 - 1/y}$. Kombinieren:

$$\alpha + 2\beta + \gamma = \frac{(2y-1) + 2(1-x) + (2x-1)}{y} = 2.$$

Um an den Wert von δ zu gelangen schreiben wir

$$f(t, h) = h^{1/x} \psi_1 \left(\frac{h}{t^{x/y}} \right) \quad (14)$$

mit $\psi_1(z) = z^{-1/x} \psi(z)$ (zukünftige Hausaufgabe!), und nehmen an, dass $\psi_1(z)$ bei $z \rightarrow \infty$ einen endlichen Grenzwert besitzt. Dann gilt:

$$M(H, T_c) \propto - \left(\frac{\partial f}{\partial h} \right)_{t=0, h} \propto h^{(1/x-1)} \frac{\psi_1(z \rightarrow \infty)}{x}.$$

Daher $\boxed{\delta = x/(1-x)}$. So wird z.B. bewiesen dass

$$\alpha + \beta(\delta + 1) = 2.$$

Bemerkung: Die Identitäten von Fischer und von Josephson beschreiben die Eigenschaften der Korrelationsfunktion, KADANOFF, 1966. Um das Verhalten von Korrelationsfunktion zusammenzufassen nimmt man daher an, dass

$$G_c(r, t) \simeq \frac{1}{r^{d-2+\eta}} \Phi [r/\xi(t)] = \frac{1}{r^{d-2+\eta}} \Phi (\text{const } r |t|^\nu)$$

mit $\Phi(z) \rightarrow \text{const}$ für $z \rightarrow 0$ und $\Phi(z) \propto z^{d-2+\eta}e^{-z}$ für $z \rightarrow \infty$. Die Josephson-Identität $\nu = (2 - \alpha)/d$ vorausgesetzt, bekommt man die Fischer-Identität aus der Fluktuations-Dissipationsbeziehung $\chi \propto \int G_c(r)d^d\mathbf{r}$ (nicht im Rahmen der Gleichgewichtsthermodynamik zu beweisen).

Das beste **Literaturquelle** zum Thema ist: J.J. Binney, N.J. Dowrick, A.J. Fisher and M.E.J. Newman, *The theory of Critical Phenomena*, Clarendon Press, Oxford, 1992.

9 Thermodynamik nahe am Gleichgewicht

Alles was wir bis jetzt diskutiert haben, sollte man eigentlich “Thermostatik” nennen. Viele wichtige Vorgänge liegen ausserhalb der Reichweite dieses Beschreibungsschema:

- Aktuelle Wirkungsgrade der periodisch arbeitenden Maschinen, die nie Quasistatisch, sondern eher bei der maximaler Leistung arbeiten
- Die Arbeitsweise der Wärmekraftmaschinen, die nicht zyklisch, sondern *kontinuierlich* arbeiten (Kaffeekocher, Termopaar, u.s.w.)
- Die Vorgänge bei *Entstehung* des GG-Zustandes in einem System das in einem Nichtgleichgewichtszustand präpariert wird (Relaxation), dies ist eine typische Situation bei der Wärmeleitung, chemischen Reaktionen u.s.w.

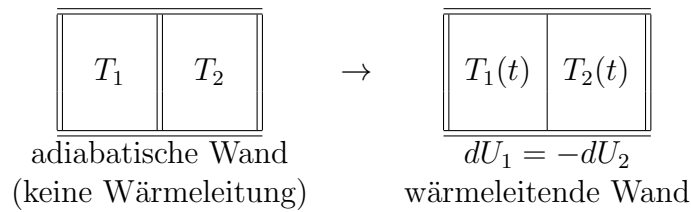
Diese und viele anderen Fragen sind das Gegenstand der *physikalischen Kinetik*. Die Vorgänge nicht weit von dem GG können ganz allgemein mit thermodynamischen Mittel beschrieben werden, und bilden das gegenstand der *Nichtgleichgewichtsthermodynamik*.

Literaturquellen: Kluge + Neugebauer; sowie S.R. de Groot & P. Mazur, *Non-equilibrium Thermodynamics*, Dover, 1984; W. Ebeling & I.M. Sokolov, *Statistical Thermodynamics and Stochastic theory of Nonequilibrium systems*.

9.1 Beispiele und Ansätze

Kehren wir zur Paragraph 2.4.1 zurück und betrachten wir die zwei Systeme bei kleiner Temperaturunterschied im kontakt mit einander. Die zuerst existierender adiabatische Wand zwischen der Systeme wird durch eine schwach wärmeleitende Wand ersetzt: es entsteht ein langsamen Wärmeaustausch zwischen den linken und rechten System. Die Systeme selbst befinden sich in einem *lokalen Gleichgewicht* und können daher durch wohldefinierte Werte der Temperatur charakterisiert werden. Die wichtigste Größe der Nichtgleichgewichtsthermodynamik ist die Entropie, die die Richtung der Prozesse regelt.

Beispiel 1: Wärmetransport



Bei der Wärmetransport

$$\begin{aligned}
 0 < dS &= \frac{\partial S_1(U_1, \dots)}{\partial U_1} dU_1 + \frac{\partial S_2(U_2, \dots)}{\partial U_2} dU_2 \\
 &= \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 \\
 &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1.
 \end{aligned}$$

Die Wärme fließt von einem wärmeren zu einem kälteren Reservoir, was zu Temperaturengleich führt, bis Temperaturunterschied ausgeglichen ist. Den Ausdruck in Klammer, $1/T_1 - 1/T_2$, nennen wir thermodynamische Kraft. Keine Kraft – kein Wärmestrom. Nehmen wir an, dass die Kraft die Ursache des Stroms ist.

Bei kleineren Temperaturunterschiede kann man annehmen

$$\dot{Q} = J = \frac{dU_1}{dt} = L \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{L}{T_1 T_2} (T_2 - T_1) \simeq \tilde{L} (T_2 - T_1)$$

(empirischer linearer Ansatz; J – (Wärme)Strom, L – empirischer kinetischer Koeffizient) mit $\tilde{L} \approx L/T^2$ bei kleinem Temperaturunterschied. \Rightarrow

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \frac{dU}{dt} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) L(T_2 - T_1) \\ &= L \frac{(T_2 - T_1)^2}{T_1 T_2} \end{aligned}$$

Entropieproduktion. Da $dS/dt \geq 0$, gilt $L \geq 0$.

Da $dQ = C_1 dT_1 = -C_2 dT_2$, (C_1, C_2 – entsprechende spezifische Wärmen) so haben wir

$$\begin{aligned} \frac{dT_1}{dt} &= \frac{\tilde{L}}{C_1} (T_2 - T_1) \\ \frac{dT_2}{dt} &= -\frac{\tilde{L}}{C_2} (T_2 - T_1) \end{aligned}$$

so dass

$$\begin{aligned} T_1 &= [T_1(0) - \bar{T}] \exp\left(-\frac{\tilde{L}}{\tilde{C}} t\right) + \bar{T} \\ T_2 &= [T_2(0) - \bar{T}] \exp\left(-\frac{\tilde{L}}{\tilde{C}} t\right) + \bar{T} \end{aligned}$$

mit

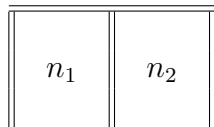
$$\tilde{C} = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}$$

und

$$\bar{T} = \frac{C_1 T_1(0) + C_2 T_2(0)}{C_1 + C_2}$$

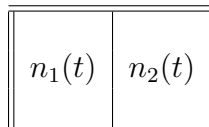
endgültige Temperatur der Reservoirs. Die Werte der Temperatur *relaxieren* exponentiell zu einem endgültigen Gleichgewichtswert.

Beispiel 2: Stofftransport



undurchdringbare Wand
(keine Stoffaustausch)

\rightarrow



$dn_1 = -dn_2$
Poröse Wand

Betrachten wir nun Teilchendiffusion zunächst zwischen 2 Behälter gleicher Volumen, die die Lösungsmittel und das gelösten Stoff (ideale Lösung mit der Konzentrationen n_1 bzw. n_2) enthalten.

$$S = S_0 - R(n_1 \ln n_1 + n_2 \ln n_2).$$

Die Gesamtkonzentration bleibt konstant: $n_1 + n_2 = n$. Daher

$$\frac{dS}{dt} = -R[\dot{n}_1 \ln n_1 + \dot{n}_1 + \dot{n}_2 \ln n_2 + \dot{n}_2] = R\dot{n}_1 [\ln n_2 - \ln n_1]$$

(da $\dot{n}_2 = -\dot{n}_1$). Hier ist die Kraft $R[\ln n_2 - \ln n_1]$ (eigentlich $\Delta\mu$).

Nahe am Gleichgewicht ($n_1 \simeq n_2 = n$): lineare Ansatz für Teilchenstrom

$$J = \dot{n}_1 = LR(\ln n_2 - \ln n_1) \approx LR \frac{n_2 - n_1}{n} = \tilde{L}(n_2 - n_1).$$

Da $\frac{dS}{dt} > 0$ haben wir $L > 0$.

Allgemeine Situation. I.A. gilt es für $S = S(U, V, N, X_i)$ (allesamt natürliche Variablen extensiv!):

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN - \sum_i \frac{x_i}{T}dX_i.$$

Daraus, mittels Legendre-Transformation folgen andere Formen. I.A. starten wir mit der Entropie als Funktion von der äußeren variablen, die extensiv oder intensiv sein mögen. Diese äußere Variablen (in unserem Fall die intensive Variablen V, N, X_i) werden oft "Felder" genannt. Wir betrachten zwei Subsysteme (zwei systeme von vergleichbare Größe, oder ein "System" und ein viel grösseres Bad). Da die Gesamtwerte der extensiven Variablen konstant bleiben, reicht es, die Änderungen der Parameter von nur einem System anzugeben. Dann ich die Änderung der Gesamtentropie

$$dS_{ges} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dN_1 - \dots$$

Im Weiterem verstehe wir unter "Entropy" S die Gesamtentropie des kompositen Systems: $S = S_{ges}$. Die Kombinationen in Klammer sind die thermodynamische Kräfte

$$F_i = \frac{\partial S}{\partial A_i}$$

wobei A_i die Variablen des 1. Systems bezeichnen. (U_1, V_1, N_1 u.s.w.) Im Gleichgewicht haben die A_i die Werte $A_i^{(0)}$, so dass

$$F_i = \left. \frac{\partial S}{\partial A_i} \right|_{A_i=A_i^{(0)}} = 0,$$

da im GG on einem isolierten System die Entropie ihren maximalen Wert erreicht. Die Abweichungen von dem GG-Wert sind $a_i = X_i - X_i^{(0)}$.

Wenn das System in einem Zustand ausser GG präpariert und dann sich selbe überlassen wird, *relaxiert* es wieder zu dem GG-Zustand. Es wird angenommen, dass

$$J_i = \frac{da_i}{dt} = \sum_{i,j} L_{ij} F_j$$

(“Strom proportional zur Kraft”), as allgemeine *lineare Antwort*. Die Werte von J_i , a_i und F_i werden zur entsprechenden Vektoren \mathbf{J} , \mathbf{a} und \mathbf{F} zusammengefasst. $\mathbf{L} = \{L_{ij}\}$ ist eine Matrix des Koeffizienten des linearen Antwoorts (kinetischen Koeffizienten), und $\dot{\mathbf{a}} = \mathbf{J} = \mathbf{L}\mathbf{a}$. Die Matrix \mathbf{L} unterliegt gewissen Bedingungen.

- Die Matrix \mathbf{L} ist positiv semidifiniert.

$$S(\mathbf{a}) = S(\mathbf{0}) + \sum_i F_i a_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 S}{\partial a_i \partial a_j} a_i a_j + \dots$$

Die Matrix der 2. Ableitungen von S wird als $\mathbf{S} = \{S_{ij}\} = \partial^2 S / \partial a_i \partial a_j$ bezeichnet. Im Gleichgewicht gilt: $F_i = \partial S / \partial X_i = \partial S / \partial a_i = 0$, i.e. $\mathbf{F} = 0$. Nahe am GG ist es:

$$F_i = \left. \frac{\partial S}{\partial a_i} \right|_{\mathbf{a}} = \left. \frac{\partial S}{\partial a_i} \right|_{\mathbf{a}=0} + \sum_j \left. \frac{\partial^2 S}{\partial a_i \partial a_j} \right|_{\mathbf{a}=0} a_j = \sum_j \left. \frac{\partial^2 S}{\partial a_i \partial a_j} \right|_{\mathbf{a}=0} a_j,$$

so dass $\mathbf{F} = \mathbf{S}\mathbf{a}$. Benutzen wir nun diesen Zusammenhang beim Bestimmen der Entropieproduktion:

$$\frac{dS}{dt} = \sum_i \left. \frac{\partial S}{\partial a_i} \right|_{\mathbf{a}} \dot{a}_i = \mathbf{F}\dot{\mathbf{a}}.$$

Da nun $\dot{\mathbf{a}} = \mathbf{J} = \mathbf{L}\mathbf{F}$ erhalten wir

$$0 \leq \frac{dS}{dt} = \mathbf{F}\mathbf{L}\mathbf{F}$$

für jeden beliebigen \mathbf{F} nahe am Gleichgewicht. Das bedeutet dass die Matrix \mathbf{L} positiv semidefinit ist.

- Die Matrix \mathbf{L} unterliegt wohldefinierten Symmetriebedingungen:
 - In Abwesenheit der Geschwindigkeitsabhängigen Kräfte (wie z.B. Lorenz-Kraft im Magnetfeld) ist diese Matrix symmetrisch (ONSA-GER'sche Reziprocität-Beziehung; Nobelpreise in Chemie 1968 *“for the discovery of the reciprocal relations bearing his name, which are fundamental for the thermodynamics of irreversible processes”*).
 - I.A. gilt

$$L_{ij} = \epsilon_i \epsilon_j L_{ji}$$

mit

$$\epsilon_j = \begin{cases} 1 & \text{wenn } F_j \text{ invariant gegen } t \rightarrow -t \\ -1 & \text{wenn } F_j \rightarrow -F_j \text{ für } t \rightarrow -t \end{cases},$$

für die Kräfte und

$$\epsilon_i = \begin{cases} 1 & \text{wenn } J_i \text{ invariant gegen } t \rightarrow -t \\ -1 & \text{wenn } J_i \rightarrow -J_i \text{ für } t \rightarrow -t \end{cases},$$

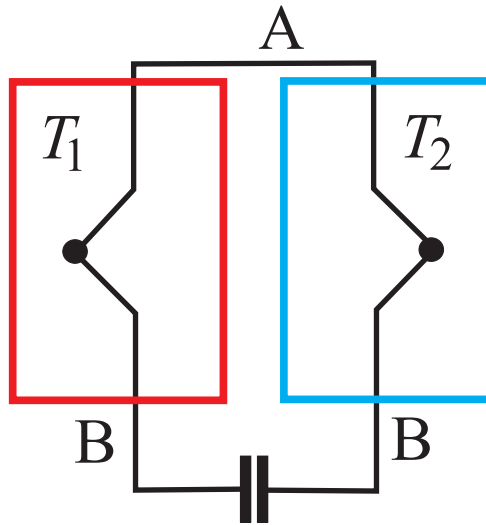
für die entsprechenden Ströme J_i (die CASIMIR – ONSAGER Beziehung).

Als Beispiel nennen wir das Magnetfeld: Bei Zeitumkehr $t \rightarrow -t$ ändert sich die Richtung des elektrischen Stroms, und deswegen auch die Richtung des Magnetfelds zu umgekehrten. Das Gleiche gilt für die Geschwindigkeiten.

Diese Beziehungen folgen aus dem Verhalten des Hamilton-Operators des Systems gegenüber der Zeitumkehroperator (und können in Rahmen der Statistischen Physik bewiesen werden). In Thermodynamik müssen die Beziehungen als ein zusätzliches Postulat (oder als Folge eines zuzuziehen, plausiblen Postulats, sog. Onsager'scher Regressions-hypothese) angenommen werden. Experimentell sind sie gut belegt.

Beispiel 3: Die thermoelektrische Erscheinungen.

Das System wird auf dem folgenden bild dargestellt:



Das Kondensator ist ausserhalb der Wärmereservoirre plaziert, und trägt nichts zur Gesamtentropie bei. Beitrag zur inneren Energie $U_C = q^2/2C = qu(q)/2$, C – Kapazität des Kondensators, q - seine Ladung, $u = q/C$ - elektrische Spannung. Für jedes Wärmebad gilt es: $dU_i = T_i dS_i$; die Gesamtentropie ist $S = S_1 + S_2$. Die innere Energie des Gesamtsystems ist $U = U_1 + U_2 + U_C$, d.h.

$$dU = \underbrace{T_1 dS_1}_{dU_1} + \underbrace{T_2 dS_2}_{dU_2} + udq = 0$$

(diese Überlegung weicht etwas von unseren vorheriger Überlegung ab, da U ist nicht einfach die gesamte innere Energie der Reservoirre, das weitere Vorgehen ist aber identisch). Die Entropieänderung

$$dS = \frac{dU_1}{T_1} + \frac{dU_2}{T_2} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 - \frac{u}{T_2} dq.$$

Thermodynamische Kräfte:

$$F_1 = \frac{\partial S}{\partial U_1} = T_1^{-1} - T_2^{-1} \approx \frac{T_2 - T_1}{T^2}$$

(T – mittlere Temperatur der Reservoirre).

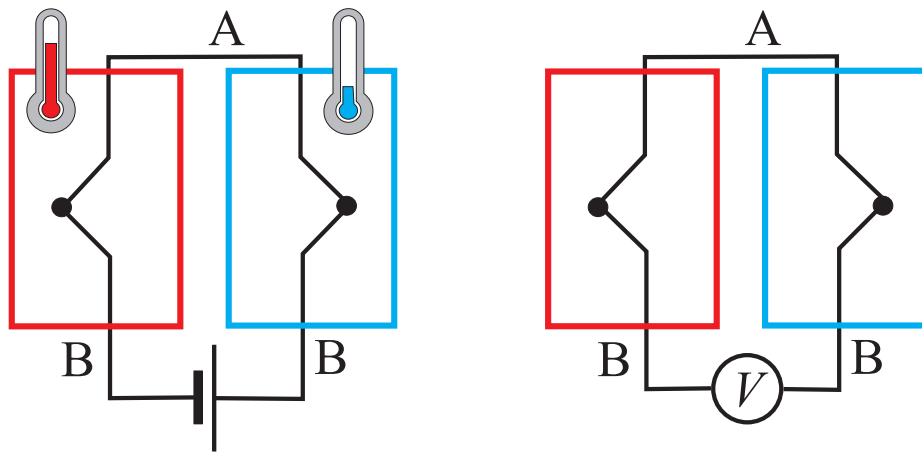
$$F_2 = \frac{\partial S}{\partial q} \approx -\frac{u}{T}.$$

Es gilt daher:

$$\begin{aligned}\dot{U}_1 &= L_{11}F_1 + L_{12}F_2 = L_{11}\frac{\Delta T}{T^2} - L_{12}\frac{u}{T} \\ \dot{q} &= L_{21}F_1 + L_{22}F_2 = L_{21}\frac{\Delta T}{T^2} - L_{22}\frac{u}{T}.\end{aligned}$$

Jeder der Summanden hat ihre physikalische Interpretation:

- $(L_{11}/T^2)\Delta T$ beschreibt die Wärmeleitung. Bei $u = 0$ ist $\dot{Q} = \dot{U}_1 = (L_{11}/T^2)\Delta T \equiv \lambda\Delta T$, λ ist die Wärmeleitungskoeffizient.
- $(L_{22}/T)u$ beschreibt die elektrische Leitung. Bei $\Delta T = 0$ gilt: $\dot{q} = (L_{22}/T)u = (1/R)u$, R – elektrisches Widerstand.
- Die 2 Kreuzglieder beschreiben die thermoelektrische Erscheinungen: das SEEBECK-Effekt (1821) und das PELTIER-Effekt (1834).



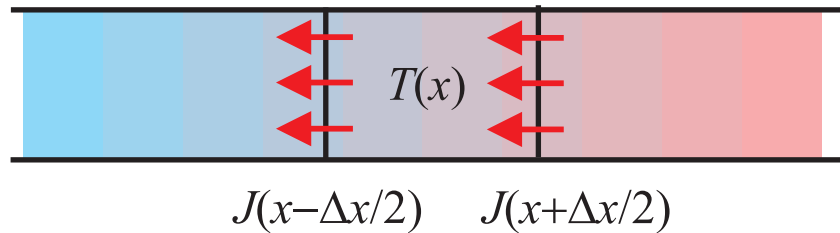
a) Das Peltier-Effekt. Bei konstantem Strom (oder u) stellt sich im Laufe der Zeit ein Zustand mit unterschiedlicher Temperaturen T_1 und T_2 ein. Die innere Energien der Reservoirs bleiben konstant trotz ständigen Wärmeaustausch, $\dot{U}_1 = 0$. Dabei gilt: $\Delta T = (L_{12}T/L_{11})u = \kappa u$. κ ist hier das Peltier-Koeffizient.

b) Das Seebeck-Effekt. Im stationären Zustand stellt sich u so ein, dass das elektrische Strom $I = \dot{q} = 0$, d.h. $L_{21} = L_{22}T(u/\Delta T)|_{I=0}$. Das bedeutet: $u = \alpha\Delta T$ mit $\alpha = L_{21}/(L_{22}T)$ – Koeffizient des thermoelektrischen Potentials.

Das Onsager-Prinzip sagt aus, dass $L_{12} = L_{21}$. Daher sind die experimentell messbaren Koeffiziente λ , R , α und κ miteinander verbunden: $\kappa = \alpha T / (R\lambda)$. Diese Beziehung ist experimentell verifiziert.

9.2 Kontinuierliche Systeme

Beispiel 1: Die Wärmeleitung



Jeder Teil des Systems im lokalen GG. Im einfachsten Fall in eine Dimension.

- Lineare Ansatz:

$$J(x) = -L(T(x + \Delta x) - T(x))$$

(Wärmestrom in der Richtung niedrigerer Temperatur), oder $J(x) = -l \, dT/dx$. I.A.

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}) = -l \, \text{grad } T(\mathbf{x}).$$

- Energiebilanz:

$$\frac{d}{dt}U(x) = J(x - \Delta x/2) - J(x + \Delta x/2) = -\Delta x \frac{dJ}{dx}$$

oder

$$\frac{d}{dt}c_V \Delta x T(x) = -\Delta x \frac{dJ}{dx}$$

(\tilde{c}_V – spezifische Wärme pro Längeneinheit). I.A.

$$\frac{\partial}{\partial t}T(\mathbf{x}, t) = -\frac{1}{c_V} \text{div } \mathbf{J}(\mathbf{x}).$$

(BIOT, 1804).

- Die Kombination aus linearer Antwort und Bilanzgleichung ergibt die Wärmeleitungsgleichung (FOURIER-Gesetz, 1822):

$$\frac{\partial}{\partial t} T(\mathbf{x}, t) = \lambda \Delta T(\mathbf{x}, t)$$

(mit $\lambda = l/c_V$, Wärmeleitungskoeffizient). Aus Positivität der Entropieproduktion folgt es, dass $\lambda > 0$.

Beispiel 2: Die Diffusion. In kontinuierlichen Bild:

- Lineare Antwort:

$$\mathbf{j} = -D \operatorname{grad} n(\mathbf{x})$$

(D – Diffusionskoeffizient)

- Teilchenzahlbilanz

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{j}.$$

- Beide zusammen ergeben die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n$$

(FICK, 1855). Aus der Positivität der Entropieproduktion folgt $D > 0$.

9.2.1 Beispiele für einfache Lösungen

Beispiel 1

Betrachten wir die Diffusion in einem unendlichen System im Kontakt mit einer Teilchenquelle, wie z.B. auf Bild 2. Die Teilchenkonzentration auf der Oberfläche $x = 0$ ist vorgegeben und konstant. Das Eindringen der Teilchen im Medium wird durch die Diffusionsgleichung beschrieben

$$\frac{\partial}{\partial t} n(x, t) = \frac{\partial^2}{\partial x^2} n(x, t)$$

mit Randbedingungen $n(0, t) = n_0$ und $n(\infty, t) = 0$. Die Lösung der Gl. ist die Gaußsche Fehlerfunktion:

$$n(x, t) = n_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right),$$

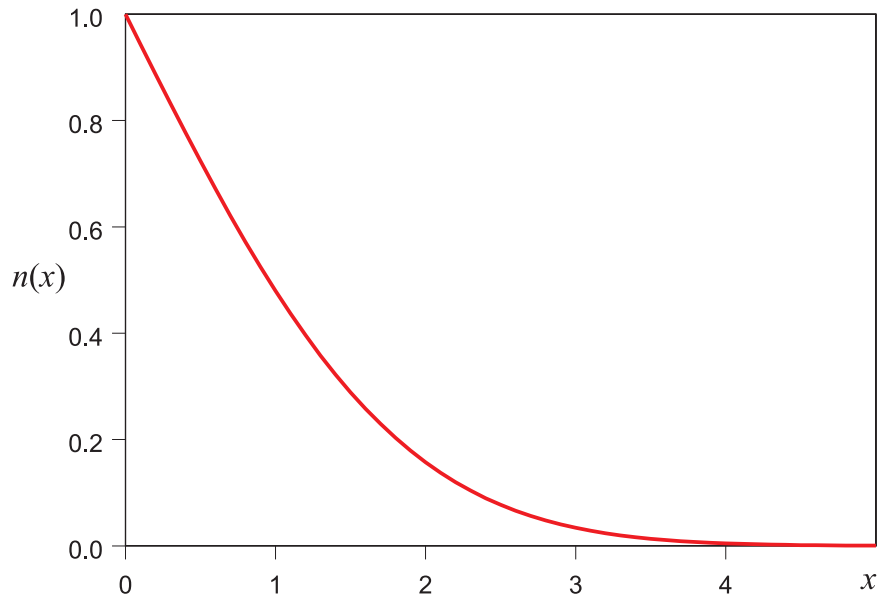


Abbildung 11: Konzentrationsprofil für Diffusion mit Teilchenquelle links. Die Längeneinheit entspricht \sqrt{Dt} .

sieh Bild. Das charakteristische Skala $l_D = \sqrt{2Dt}$ (die Diffusionslänge) gibt die Penetrationslänge an.

Bemerkung. Die Diffusionsgleichung besitzt eine folgende Eigenschaft: die ist invariant gegenüber der *Skalentransformation* $x \rightarrow sx$, $t \rightarrow s^2t$ (s – Skalenfaktor). Betrachten wir die Systeme gleicher beschaffenheit, mit gleichn Randbedingungen, aber von der unterschiedlicher charakteristische Größe L , so sind die Lösungen al Funktionen der dimensionslosen Variablen $\xi = x/L$, $\tau = Dt/L^2$ die gleichen. Das gleiche gilt auch für die Wärmweitungsgleichung. D.h. wenn ein Kartoffel mit Diameter 5 cm die Zeit $t = 10$ min braucht, um in der Mitte gar zu sein, so braucht ein Kartoffel vom 10 cm Durchmesser $t = 40$ min.

Beispiel 2. Das Permafrost Problem.

Tägliche / Järliche Temperaturschwankungen: Die Temperatur der Oberfläche ist $T(t) = \bar{T} + T_0 \cos \omega t$. Im weiteren betrachten wir nur die Schwankung, i.e. setzen wir $T(x, t) := T(x, t) - \bar{T}$. Lösen wir die Wärmeleitungsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} T(x, t) = \lambda \Delta T(x, t)$$

mit Randbedingungen $T(0, t) = T_0 \cos \omega t$, $T(\infty, t) = 0$ (keine Wärmequellen innerhalb der Erde). Mittels Variablentrennung: $T(x, t) = \sum_i T_i$ mit $T_i = A_i(T)B_i(x)$ erhalten wir

$$T_i(x, t) = C e^{\lambda \delta^2 t + \delta x}$$

(δ - Variablentrennungskonstante). Da $T(0, t) = T_0 \cos \omega t = \text{Re}(T_0 e^{i\omega t})$, bekommen wir $\lambda \delta^2 = i\omega$, so dass

$$T(x, t) = T_0 \exp\left(-\sqrt{\frac{\omega}{2\lambda}} x\right) \cos\left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2\lambda}} x\right)$$

Die "Penetrationlänge" der Temperaturwelle ist $l = \sqrt{2\lambda/\omega}$. Für reelle Werte der Parameter ist die ≈ 20 cm für die Tägliche Temperaturschwankungen und ≈ 3 m für die Jährliche Schwankungen.

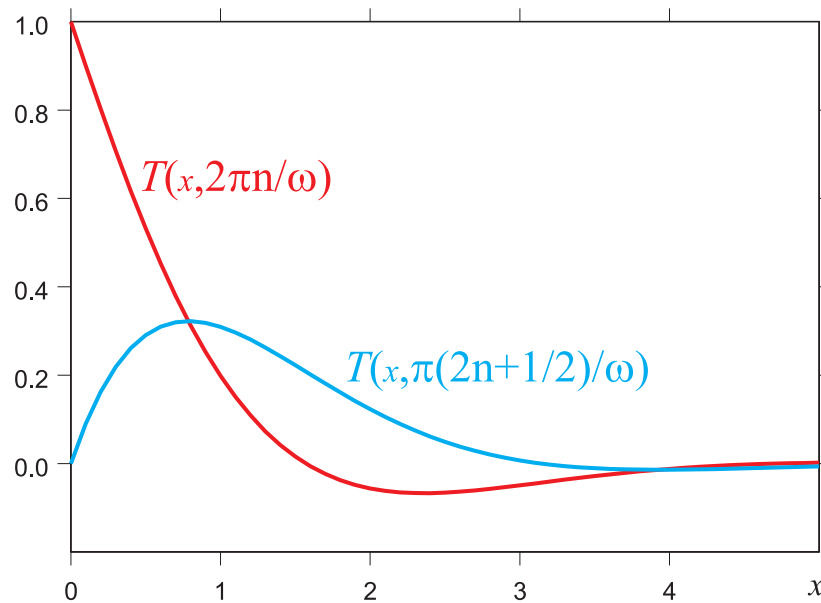


Abbildung 12: Thermische Welle in Permafrost-Problem. Die Länge ist in Einheiten von $\sqrt{2\lambda/\omega}$ gemessen.

9.2.2 Kreuzeffekte: Thermodiffusion

Thermodynamische Kräfte:

$$dS = \frac{dU}{T} - \frac{\mu}{T} dN$$

⇒ TD Kräfte sind $1/T$ und $-\mu/T$. Die entsprechende Ströme sind die übertragene Wärme ($J = dU/dt$) und das Teilchenstrom ($j = dN/dt$). Die Entropieproduktion in einem System aus 2 Teilen (aus der Bilanzen der Energie und der Teilchenzahl) $J_1 = -J_2$ und $j_1 = -j_2$

$$\dot{S} = J_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + j_1 \left(\frac{\mu_2}{T_2} - \frac{\mu_1}{T_1} \right).$$

Da wir uns nur für die Effekten 1. Ordnung interessieren, können wir annehmen dass

$$\dot{S} = J_1 \frac{T_2 - T_1}{T^2} + j_1 \left(\frac{\mu_2 - \mu_1}{T} \right)$$

(T - mittlere Temperatur). In einem kontinuierlichen System haben wir für die Entropieproduktionsdichte

$$\dot{\sigma} = -\underbrace{\mathbf{J} \frac{1}{T^2} \text{grad} T}_{-\mathbf{K}} - \underbrace{\mathbf{j} \frac{1}{T} \text{grad} \mu}_{-\mathbf{k}}.$$

(\mathbf{K}, \mathbf{k} - thermodynamische Kräfte). Phenomenologische lineare Ansatz für die Ströme lautet

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= -l_{00} \frac{1}{T^2} \text{grad} T - l_{01} \frac{1}{T} \text{grad} \mu \\ \mathbf{j} &= -l_{10} \frac{1}{T^2} \text{grad} T - l_{11} \frac{1}{T} \text{grad} \mu \end{aligned}$$

Die phänomenologische kinetische Koeffizienten l_{ij} unterliegen den Onsager-Beziehung $l_{01} = l_{10} = l$.

Die Bilanzgleichungen lauten:

$$c_V \frac{\partial T}{\partial t} = -\text{div} \mathbf{J}$$

(Energiebilanz) und

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\text{div} \mathbf{j}$$

(Teilchenbilanz), d.h.

$$\begin{aligned} c_V \frac{\partial T}{\partial t} &= \text{div} \left(l_{00} \frac{1}{T^2} \text{grad} T + l_{01} \frac{1}{T} \text{grad} \mu \right) \\ \frac{\partial n}{\partial t} &= \text{div} \left(l_{10} \frac{1}{T^2} \text{grad} T + l_{11} \frac{1}{T} \text{grad} \mu \right) \end{aligned}$$

Das chemische Potential μ ist (wegen der Anteil die an der Mischungsentropie zurückgeht) konzentrationsabhängig:

$$\begin{aligned} c_V \frac{\partial T}{\partial t} &= \operatorname{div} \left(l_{00} \frac{1}{T^2} \operatorname{grad} T + l_{01} \frac{1}{T} \frac{\partial \mu}{\partial n} \operatorname{grad} n \right) \\ \frac{\partial n}{\partial t} &= \operatorname{div} \left(l_{10} \frac{1}{T^2} \operatorname{grad} T + l_{11} \frac{1}{T} \frac{\partial \mu}{\partial n} \operatorname{grad} n \right) \end{aligned}$$

Das Vergleich mit der Situationen $n = \text{const}$ und $T = \text{const}$ ergibt $l_{00}/T^2 = c_V \lambda$ und $(l_{11}/T) (\partial \mu / \partial n) = D$.

- Das Kreuzkoeffizient $\tilde{D} = l_{10} \frac{1}{T^2}$ und beschreibt die Thermodiffusion (SORET-Effekt): Ein Temperaturgradient verursacht das Teilchenstrom. Diffusionsthermoeffekt.
- Das Kreuzkoeffizient $\tilde{\lambda} = l_{01} \frac{1}{c_V T} \frac{\partial \mu}{\partial n}$ beschreibt das DUFOR-Effekt: Ein Konzentrationsgradient in System verursacht einen Wärmestrom.

Falls insgesamt alle diese Koeffizienten konstant sind gilt es:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} &= \lambda \Delta T + \tilde{\lambda} \Delta n \\ \frac{\partial n}{\partial t} &= \tilde{D} \Delta T + D \Delta n. \end{aligned}$$

Beispiel: Die Thermodiffusion in einem stofflich abgeschlossenen System. Wir nehmen konstanten Wärmestrom durch dyas System. Das Teilchenstrom ist gleich 0, wegen Abgeschlossenheit.

$$\begin{aligned} \lambda \nabla T + \tilde{\lambda} \nabla n &= -\mathbf{j} \\ \tilde{D} \nabla T + D \nabla n &= 0. \end{aligned}$$

Betrachten wir eine eindimensionale Situation. Aus der 2. Gl. folgt: $\nabla n = -\tilde{D}/D \nabla T$. Das Einstellen in der 1. Gleichung ergibt

$$\nabla T \left(\lambda - \tilde{\lambda} \frac{\tilde{D}}{D} \right) = -j = \text{const.}$$

Für ein System länge L ist daher $\nabla T = (T_2 - T_1)/L$ (T_2, T_1 - Randbedingungen). Daher

$$\nabla n = -\frac{\tilde{D}}{D} \frac{T_2 - T_1}{L}$$

und das Konzentrationsprofil ist

$$n(x) = n_0 + \frac{\tilde{D}}{D} (T_2 - T_1) \left(\frac{1}{2} - \frac{x}{2L} \right)$$

(n_0 – mittlere Konzentration, d.h. die Konzentration vor dem Anlegen des Temperaturgradienten). Gleichermassen beschreibt man die thermoelektrische Erscheinungen in kontinuierlichen Systeme.

9.2.3 Diffusion im Kraftfeld: Fluktuations-Dissipations-Theorem

Ficksches Gesetz + Ohmsches Gesetz: Diffusion in Anwesenheit des schwachen äußeren feldes. Zuerst, wie früher, ein "Zweikammersystem".

Betrachten wir zunächst das GG-Zustand des Systems in einem äußeren Feld. Die freie Enthalpie pro Molekül lautet

$$g_i = g_i^{(0)}(T, p, \dots) + kT n_i.$$

Da

$$g_i^{(0)}(T, p, \dots) = u - pv - Ts$$

mit $u = u_1$ links und $u = u_2$ rechts, hat man

$$G = G_0 + u_1 n_1 + u_2 n_2 + kT \left(n_1 \ln \frac{n_1}{n} + n_2 \ln \frac{n_2}{n} \right).$$

(G_0 unabhängig von Verteilung der gelösten Teilchen zwischen den Kammer). Die Gleichgewichtsbedingung jetzt ist $\Delta G = \min$.

Minimierung von G unter den Nebenbedingung des Teilchenbilanz $n_1 + n_2 = n$ (Lagrange-Multiplikatoren!) ergibt

$$\begin{aligned} u_1 + kT \ln \frac{n_1}{n} + \lambda &= 0 \\ u_2 + kT \ln \frac{n_2}{n} + \lambda &= 0 \end{aligned}$$

d.h. $u_1 - u_2 = -kT \ln (n_1/n_2)$ i.e.

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp \left(-\frac{u_1 - u_2}{kT} \right)$$

als Gleichgewichtszustand. Genau des gleiche passiert bei feineren Einteilung des Systems in $m \gg 1$ "Kompartments":

$$\frac{n_i}{n_j} = \exp\left(-\frac{u_i - u_j}{kT}\right). \quad (15)$$

Machen wir nun einen linearen Ansatz für das Strom von links nach rechts

$$J = L_1 \underbrace{(n_1 u_1 - n_2 u_2)}_{\Delta U \approx n \Delta u} + L_2 \underbrace{(n_1 - n_2)}_{\Delta n}.$$

Bei immer fineren Anteilung bekommen wir in der 1. Ordnung in $\mathbf{f} = \text{grad } u$ und $\text{div } n$:

$$\mathbf{j} = -\tilde{\mu} n \text{grad } u - D \text{div } n$$

(ein Zusatzterm $u \text{div } n$ ist bei kleinen u vernachlässigt in Vergleich mit $D \text{div } n$), μ ist hier die Teilchenmobilität, und $\mathbf{f} = -\text{grad } u$ die auf Teilchen wirkende Kraft. Wenn wir annehmen dass $\mathbf{f} = e\mathbf{E}$, so ist das 1. Glied $-\mu p \text{grad } u = \mu e n \mathbf{E}$. Die Kombination $\sigma = \mu e n$ ist daher die Leitfähigkeit des Systems.

In Kombination mit der Bilanzgleichung

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\text{div } \mathbf{j}$$

ergibt das eine Art FOKKER-PLANCK-Gleichung (die "richtige" FP-Gl. ist nicht für $n(\mathbf{x})$ sondern für $p(\mathbf{x})$, die Wahrscheinlichkeit, einen Teilchen am Ort x zu finden. Da in idealen Lösungen die Teilchen als miteinander nicht wechselwirkend angenommen werden, sind diese Funktionen zueinander proportional):

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\text{div}(-\mu \mathbf{f} n + D \text{grad } n).$$

Im GG ist $\mathbf{j} = 0$ (weil die Entropie maximal und die Entropieproduktion 0), so dass

$$D \text{div } n = -\mu n \text{grad } u$$

und daher

$$n(x) = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{D}{\mu} u(x)\right)$$

Vergleichen wir das mit dem Gleichgewichtsergebnis, Gl.(15), so erhalten wir

$$\frac{D}{\mu} = \frac{1}{kT},$$

die EINSTEIN-Beziehung, 1905. Diese ist das einfachste Beispiel der *Fluktuations-Dissipations-Theorems* (sog. FDT 2. Art), die verschiedene phänomenologische Koeffizienten miteinander verbindet.