

**THEORETISCHE PHYSIK:
THERMODYNAMIK**

– VORLESUNGSSKRIPT –

von R. Redmer
Universität Rostock
Fachbereich Physik
D-18051 Rostock

Inhaltsverzeichnis

1	Grundbegriffe der Thermodynamik	5
1.1	Zustandsgrößen im thermodynamischen Gleichgewicht	5
1.2	Zustandsvariablen	7
1.3	Zustandsgleichungen	8
1.4	Materialeigenschaften	9
2	Hauptsätze der Thermodynamik	11
2.1	Nullter Hauptsatz: Die Temperatur T	11
2.2	Erster Hauptsatz: Die innere Energie U	12
2.3	Zweiter Hauptsatz: Die Entropie S	15
2.3.1	Irreversible Prozesse	15
2.3.2	Entropie und Wärme	15
2.3.3	Das perpetuum mobile 2. Art	17
2.3.4	Gibbssche Fundamentalgleichung	18
2.3.5	Beziehung zwischen thermischer und kalorischer Zustandsgleichung	19
3	Grundlegende thermodynamische Prozesse und Beziehungen	21
3.1	Spezifische Wärmen	21
3.1.1	Erwärmung bei konstantem Volumen	21
3.1.2	Erwärmung bei konstantem Druck	21
3.1.3	Beziehungen zwischen den Molwärmern	22
3.1.4	Abhängigkeit von Volumen und Druck	23
3.1.5	Molwärmern und Zustandsgrößen	24
3.2	Adiabatische und polytrope Prozesse	26
3.3	Der Carnotsche Kreisprozess	27
3.3.1	Verlauf im p–V–Diagramm	27
3.3.2	Carnot–Prozess mit idealem Gas als Arbeitsmedium	28
3.3.3	Entropie und Wirkungsgrad für den Carnot–Prozess	29
3.3.4	Wärmepumpe und Kältemaschine	31
3.4	Thermodynamische Temperaturskala: Die absolute Temperatur T	32
4	Thermodynamische Potenziale	33
4.1	Einkomponentensysteme	33
4.1.1	Entropie und innere Energie	33
4.1.2	Konstruktion thermodynamischer Potenziale aus $U(S, V)$	34
4.1.3	Konstruktion thermodynamischer Potenziale aus $S(U, V)$	36
4.1.4	Die thermodynamischen Potenziale des idealen Gases	37
4.2	Mehrkomponentensysteme	38
4.2.1	Entropie für offene Systeme und chemisches Potenzial	38
4.2.2	Gibbs–Duhemsche Gleichung	39
4.2.3	Die thermodynamischen Potenziale I, J, K, L	41
4.3	Übersicht über thermodynamische Potenziale und Maxwell–Relationen	42
4.4	Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen	43
4.4.1	Allgemeine Prinzipien	43
4.4.2	Auswertung der Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen	44
4.4.3	Übersicht über die Stabilitätsbedingungen	47
5	Das Verhalten bei tiefen Temperaturen: Der 3. HS	49
5.1	Vorbemerkungen	49

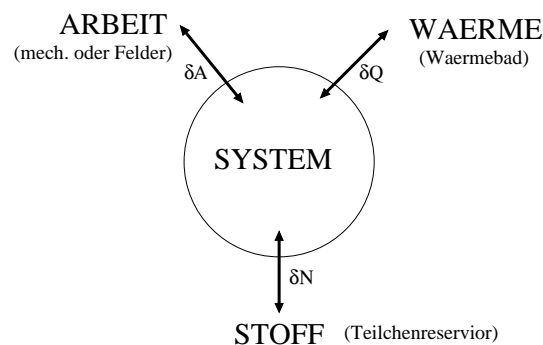
5.2	Formulierung des 3. HS: Das Nernstsche Wärmetheorem	49
5.3	Folgerungen aus dem 3. HS	50
5.3.1	Molwärmen	50
5.3.2	Thermische Koeffizienten	50
5.3.3	Entropie und chemisches Potenzial des idealen Gases für $T \rightarrow 0$	51
5.4	Der Joule–Thomson–Effekt	53
5.5	Adiabatische Entmagnetisierung und negative Temperaturen	55
6	Homogene Einkomponentensysteme	57
6.1	Phasenübergänge	57
6.1.1	Phasendiagramm für Einkomponentensysteme	57
6.1.2	Klassifizierung von Phasenübergängen	58
6.1.3	Clausius–Clapeyronsche Gleichung für PÜ 1. Art	60
6.1.4	PÜ 2. Art und Ehrenfestsche Gleichungen	60
6.1.5	Landau–Theorie für PÜ 2. Art	62
6.2	Gase und Flüssigkeiten	65
6.2.1	Allgemeine Beziehungen	65
6.2.2	van der Waalssche Zustandsgleichung	65
6.2.3	Virialentwicklung	67
6.3	Hohlraumstrahlung	69
6.3.1	Thermodynamik des Photonengases	69
6.3.2	Strahlungsgesetze	71
7	Mehrkomponentensysteme	73
7.1	Mehrkomponentensysteme ohne chemische Reaktion	73
7.1.1	Gleichgewichtsbedingung für heterogene Mehrkomponentensysteme	73
7.1.2	Gibbssche Phasenregel	74
7.1.3	Ideale homogene Mischungen	75
7.1.4	Mischungsentropie	76
7.1.5	Reale homogene Mischungen	77
7.1.6	Der osmotische Druck	78
7.1.7	Raoultssche Gesetze	79
7.2	Mehrkomponentensysteme mit chemischer Reaktion	81
7.2.1	Bedingung für chemisches Gleichgewicht	81
7.2.2	Das Massenwirkungsgesetz	82
7.2.3	Verschiebung des chemischen Gleichgewichts: van't Hoffsche Gleichungen und das Prinzip von Le Chatelier und Braun	83
7.2.4	Anwendungen zum Massenwirkungsgesetz	84
8	Literaturempfehlung	87

1 Grundbegriffe der Thermodynamik

1.1 Zustandsgrößen im thermodynamischen Gleichgewicht

Thermodynamisches System

- Mikroskopische Beschreibung auf atomarem Niveau: Statistische Physik
- Hier: makroskopische Beschreibung eines Systems von etwa 10^{23} Teilchen, z.B. Moleküle, Atome (Gase, Flüssigkeiten, Festkörper), Elektronen und Protonen (Plasmen), Photonen (Schwarzkörperstrahlung), Phononen (Festkörpergitter) ...
- Charakterisierung des Systems durch messbare Größen (Zustandsgrößen) wie Volumen V , Druck p , Temperatur T , Magnetisierung \vec{M} , Polarisation \vec{P} ...
- Thermodynamisches System: Temperatur ist eine Zustandsgröße \rightarrow *Thermodynamik*
- Wichtige Aspekte der Thermodynamik: Umwandlung verschiedener Energieformen ineinander (innere Energie) und die Bewertung der Energie durch die Entropie; Phasenumwandlungen wie Verdampfen und Kondensieren, Schmelzen und Erstarren
- System: Als abgeschlossen von der Umgebung betrachtet (Vereinfachung), d.h. WW im Innern viel stärker als mit der Umgebung. Beispiele: Stoffprobe im Chemielabor, Thermobehälter (Kaffeekanne), Kühlflasche (Stickstoff), chemischer Synthesereaktor (Ammoniaksynthese), Erdatmosphäre (Klimamodelle), Jupiter und Sonne (Astrophysik), Universum (Kosmologie)
- Mögliche Austausche mit der Umgebung:



- Charakterisierung des Systems:
 - abgeschlossen: $\delta A = 0, \delta Q = 0, \delta N = 0$
 - adiabatisch isoliert: $\delta A \neq 0, \delta Q = 0, \delta N = 0$
 - geschlossen: $\delta A \neq 0, \delta Q \neq 0, \delta N = 0$
 - offen: $\delta A \neq 0, \delta Q \neq 0, \delta N \neq 0$

Thermodynamischer Gleichgewichtszustand (Erfahrungssatz)

Jedes von der Umgebung isolierte thermodynamische System geht nach hinreichend langer Zeit in einen Zustand über, den es spontan nicht wieder verlässt. Dieser Zustand heißt thermodynamisches Gleichgewicht. Durch ihn sind alle Eigenschaften des Systems bestimmt.

- Beispiele:
 - Temperatenausgleich
 - Druckausgleich
 - Konzentrationsausgleich
 - Spontane Magnetisierung in Ferromagnetika (z.B. Fe, Co, Ni, Gd, Dy, EuO)
 - Spontane Polarisierung in Ferroelektrika (z.B. KDP-Kristalle wie KD_2PO_4 , Triglyzinsulfat, Perovskite wie BaTiO_3 oder KNbO_3)
- Transitivität des thermodynamischen Gleichgewichts: Ist A mit B im Gleichgewicht und B mit C, so ist auch A mit C im Gleichgewicht.
- Nichtgleichgewichtszustände: Zustandsgrößen hängen von Ort und Zeit ab, z.B. Anregungs- und Relaxationsprozesse (kurze intensive Laserpulse auf Oberflächen: hochangeregter Halbleiter), Injektion schneller Teilchen in ein Fusionsplasma (Heizung), Wärmeleitung (Temperaturgradient), Diffusion (Konzentrationsgradient), elektrischer Strom (elektrisches Feld), Hall-Widerstand (magnetisches Feld), p-n-Übergang unter Last (Spannung) ...
- Modell des *lokalen* thermodynamischen Gleichgewichts ist häufig nützlich; Problem der Wahl geeigneter Zeit- und Längenskalen \rightarrow Nichtgleichgewichtsthermodynamik und Nichtgleichgewichtstatistik

Komponente

Ein System kann aus verschiedenen Komponenten (Stoffen) bestehen. Beispiel: Luft kann für einfache thermodynamische Rechnungen als Gemisch aus Stickstoff (78%), Sauerstoff (21%) und Argon (1%) betrachtet werden.

Phase

Eine Phase ist ein in physikalischer und chemischer Hinsicht homogener Bereich eines thermodynamischen Systems. Beispiel: Wasser im Gleichgewicht mit seinem Dampf ist ein System aus 2 Phasen.

Grenzflächen

trennen Phasen voneinander. Die Zustandsgrößen (z.B. Dichte) ändern sich sehr schnell mit dem Ort in diesen eigentlich inhomogenen, sehr schmalen Übergangszonen. Das Modell einer mathematischen Fläche ist für das Mehrphasensystem anwendbar.

1.2 Zustandsvariablen

Zustandsvariablen sind Parameter oder Messgrößen, die einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand charakterisieren. Man unterscheidet innere (z.B. Druck p , Temperatur T , chemische Zusammensetzung) und äußere (Felder, Volumen V) sowie extensive und intensive. Gleichgewichtszustände sind durch eine kleine Anzahl von Zustandsvariablen vollständig charakterisiert. Den kleinsten möglichen Satz von Zustandsvariablen nennt man deshalb auch *vollständigen Satz*. Die zu ihm gehörenden Zustandsvariablen bezeichnen wir als unabhängig. Die Auswahl eines vollständigen Satzes von Zustandsvariablen ist willkürlich und erfolgt nach Zweckmäßigkeitskriterien. Alle anderen Zustandsvariablen sind Funktionen der Zustandsvariablen des vollständigen Satzes; man nennt sie Zustandsgrößen oder abhängige Zustandsvariablen. Die Zahl der unabhängigen Zustandsvariablen gibt die Zahl der thermodynamischen Freiheitsgrade des Systems an.

Extensive Zustandsgrößen

- Proportional zur Größe des Systems, z.B. Teilchenzahl N , Stoffmenge (Molzahl) n , Volumen V , Masse m , innere Energie U , Entropie S , Magnetisierung \vec{M} , Polarisation \vec{P}
- Sind in einem Mehrphasensystem aus i Phasen additiv, d.h.

$$U = \sum_{j=1}^i U^{(j)}, \quad S = \sum_{j=1}^i S^{(j)} \dots$$

- Für ihre Änderung in einem Volumenelement ΔV existieren Bilanzgleichungen:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{d_a A}{dt} + \frac{d_i A}{dt}.$$

$d_a A$: Bilanz aus Zufluss/Abfluss von A in/aus das/dem Volumenelement

$d_i A$: Bilanz aus Vernichtung und Produktion von A im Volumenelement

- Abgeschlossenes System: $d_a A = 0$. Falls weiterhin $d_i A = 0$ gilt, ist A eine Erhaltungsgröße: $\frac{dA}{dt} = 0$. Beispiele: Masse m , Ladung q , Energie E , Impuls \vec{p} , Drehimpuls \vec{L} .
- Extensive Größen können von einem System auf ein anderes übertragen werden und sind zum Teil ineinander umwandelbar (z.B. verschiedene Energieformen, Massen durch Reaktionen).
- Beachte: Die Entropie S kann in abgeschlossenen Systemen auch anwachsen (3. HS).

Intensive Zustandsgrößen

- Sind unabhängig von der Größe des Systems, z.B. Temperatur T , Druck p
- Quotienten zweier extensiver Größen sind intensiv. Bezieht man sich auf das

Volumenelement ΔV :	\sim <i>dichte</i> ,	z.B. Massendichte $\rho = \Delta m / \Delta V$
Massenelement Δm :	<i>spezifische</i> \sim ,	z.B. spez. Wärmekapazität $C = \Delta Q / \Delta m$
Stoffmenge Δn :	<i>molare</i> \sim ,	z.B. molare Entropie $s = \Delta S / \Delta n$

Thermodynamischer Prozess

- Allgemein jede Änderung einer Zustandsgröße mit der Zeit
- Speziell jeder Prozess, der zum Erreichen eines Gleichgewichtszustands führt, z.B. Temperaturengleich (Wärmeleitung), Druckausgleich durch Volumenänderung, Konzentrationsausgleich (Diffusion) etc.
- Verlaufen von selbst oder unter dem Einfluss äußerer Einwirkungen
- Im allgemeinen *irreversibel*, d.h. unumkehrbar
- Als Idealisierung ist der reversible (umkehrbare) Prozess anzusehen: Er läuft nur über Gleichgewichtszustände, ändert damit die Umgebung nicht und kann wieder zum Ausgangszustand zurückgeführt werden.
- Näherung durch sehr langsame, quasistatische Prozesse
- Prozessarten:

$$\begin{array}{l}
 \text{isotherm} \quad dT = 0 \\
 \text{isobar} \quad dp = 0 \\
 \text{isochor} \quad dV = 0
 \end{array}
 \left| \begin{array}{l}
 \text{adiabatisch} \quad \delta Q = 0 \\
 \text{isentrop} \quad dS = 0 \\
 \text{isenthalp} \quad dH = 0
 \end{array} \right.
 \text{polytrop} \quad c = \text{const.}$$

1.3 Zustandsgleichungen

Zustandsgleichungen verknüpfen Zustandsgrößen miteinander. Aus ihnen sind alle thermodynamischen Eigenschaften des Systems ableitbar. Zustandsgleichungen kann man als Flächen im Zustandsraum darstellen. Der Zustandsraum wird durch eine geeignete Zahl von Zustandsvariablen aufgespannt. Für ein Gas folgt z.B. aus den unabhängigen Variablen Temperatur T und Volumen V die Zustandsfläche für den Druck $p = p(T, V)$. Jeder Gleichgewichtszustand des thermodynamischen Systems entspricht einem Punkt auf der Zustandsfläche.

Beispiel: Modell des idealen Gases

- Punktförmige Teilchen: kein Eigenvolumen
- Keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen: $H = K + V$, $V = 0$
- Gute Näherung für $T \rightarrow \infty$ oder $\rho = \frac{m}{V} \rightarrow 0$
- Zustandsgleichungen für das ideale Gas:

$p(T, V, n) = nRT/V$	thermische Zustandsgleichung	(1)
$U(T, V, n) = \frac{3}{2}nRT$	kalorische Zustandsgleichung	
$\mu(T, V, N) = RT \ln(N\lambda^3/V)$	chemisches Potenzial	

$$\begin{aligned}
 \lambda &= \sqrt{2\pi\hbar^2/(Mk_B T)} : \text{thermische Wellenlänge von Teilchen der Masse } M \\
 \hbar &= h/2\pi = 1.0546 \times 10^{-34} \text{ Ws}^2 : \text{Plancksches Wirkungsquantum} \\
 R &= 8.3145 \text{ J/(mol K)} : \text{universelle Gas-Konstante, } R = Lk_B \\
 L &= 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} : \text{Lochschmidtsche Zahl} \\
 k_B &= 1.38066 \times 10^{-23} \text{ Ws/K} : \text{Boltzmann-Konstante}
 \end{aligned}$$

Einheiten:

Stoffmenge [n]=mol

Absolute Temperatur [T]=K, 0K=-273.15 °C

Innere Energie [U]=J, 1J=1Ws=10⁷erg=0.23885calDruck [p]=Pa=N/m², 10⁵Pa=1bar=1.0197at=0.9869atm**Zustandsgleichung realer Gase:**

Teilchen haben eine Ausdehnung und wechselwirken miteinander. Damit ist die Möglichkeit von Phasenübergängen gegeben. Die van der Waalsche Zustandsgleichung

$$\boxed{p(V, T, N) = \frac{nRT}{V-B} - \frac{A}{V^2}} \quad (2)$$

$$\text{oder} \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

bezogen auf 1 mol mit $v = V/n$ berücksichtigt das Eigenvolumen der Atome (Moleküle) (b) und die Anziehung zwischen ihnen (a/v^2).

1.4 Materialeigenschaften

Thermodynamische Größen, die den differentiellen Zuwachs einer Zustandsgröße bei infinitesimaler Änderung einer unabhängigen Variable beschreiben:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \quad \text{isobarer Ausdehnungskoeffizient}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} \quad \text{isotherme Kompressibilität}$$

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} \quad \text{isochorer Druckkoeffizient}$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{p,N} \quad \text{Wärmekapazitäten}$$

$$\chi_m = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{H}} \right)_{T,V,N} \quad \text{magnetische Suszeptibilität}$$

Beispiel ideales Gas: $pV = nRT$ ergibt sofort

$$\alpha = \frac{1}{T}, \quad \kappa_T = \frac{1}{p}, \quad \beta = \frac{1}{T}$$

und damit den (allgemeinen) Zusammenhang

$$\boxed{p\beta\kappa_T = \alpha} \quad (3)$$

2 Hauptsätze der Thermodynamik

Die Hauptsätze der Thermodynamik geben das empirische Verständnis für das Verhalten eines thermodynamischen Systems sowie der Zustandsgrößen Temperatur T , innere Energie U und Entropie S an; sie sind Erfahrungssätze. Sie können gleichzeitig als Messvorschrift für die jeweilige Zustandsgröße verstanden werden.

2.1 Nullter Hauptsatz: Die Temperatur T

- Temperatur ist eine nichtmechanische Größe
- Temperatur als Zustandsgröße \rightarrow thermodynamisches System
- Unabhängig von der Vorgeschichte (Evolution) des Systems
- Eigenschaft des Zustands, skalare Zustandsgröße
- Transitivität gilt: $T_A = T_B, T_B = T_C \rightarrow T_A = T_C$; man spricht auch vom *thermischen Gleichgewicht* zwischen den jeweiligen Systemen

Nullter Hauptsatz: R.H. Fowler (1931)

Für jedes thermodynamische System existiert eine skalare Zustandsgröße – die Temperatur T . Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht besitzen die gleiche Temperatur.

- Quantifizierung: Temperaturskala, Messgerät: Thermometer
- Messprozess: thermodynamisches System wird in thermisches Gleichgewicht mit dem Thermometer (möglichst klein) gebracht
- Festlegung einer Temperaturskala:
 - Wähle die Temperatur θ als Funktion zweier Zustandsvariablen als Standard:
 $\theta = f(X, Y)$
 - Alle Punkte in der X-Y-Ebene mit $\theta = f(X, Y) = \text{const.}$ bilden eine Isotherme.
 - Den Isothermen werden Zahlen an einem beliebigen Punkt zugeordnet, z.B. im Schnittpunkt der Isothermen mit der Geraden $Y = Y_0$: $\theta_i = f(X_i, Y_0)$.
 - Die Temperatur ist dann nur noch eine Funktion von X , der thermometrischen Eigenschaft: $\theta = \theta(X)$. Man nimmt im einfachsten Fall eine lineare Skala an:
 $\theta(X) = aX$.
 - Der Wert der Konstanten a (Dimension) wird durch einen Fixpunkt festgelegt. Entsprechend einer internationalen Regelung verwendet man den Tripelpunkt von Wasser (Eis, Wasser, Dampf im Gleichgewicht) und ordnet ihm willkürlich die Temperatur von 273.16 K (Kelvin) zu.
 - Hat die thermometrische Eigenschaft am Tripelpunkt den Wert X_T , dann folgt:

$$\theta(X) = 273.16 \text{ K} \frac{X}{X_T}$$

– Mögliche thermometrische Eigenschaften: Flüssigkeitssäule in Glaskapillare $X = h$, elektrisches Widerstandsthermometer $X = R_{el}$, Gasthermometer bei konstantem Druck $X = V$, Gasthermometer bei konstantem Volumen $X = p$, Thermoelement $X = U_{el} \dots$

- Gasthermometer bei konstantem Volumen eignen sich besonders gut, insbesondere je geringer der Gasdruck am Tripelpunkt p_T gewählt wird, d.h. im Grenzfall starker Verdünnung.
- Definition der idealen Gastemperatur: Kelvin–Skala, SI–Basiseinheit

$$T \equiv \theta = 273.16 \text{ K} \lim_{p_T \rightarrow 0} \left(\frac{p}{p_T} \right), \quad V = \text{const.} \quad (4)$$

- Umrechnung in gebräuchliche Celsius–Skala: Anderer Nullpunkt

$$\frac{T_{\text{Celsius}}}{^\circ\text{C}} = \frac{T_{\text{Kelvin}}}{\text{K}} - 273.15$$

- Zusammenhang mit der Fahrenheit–Skala:

$$\frac{T_{\text{Celsius}}}{^\circ\text{C}} = \frac{5}{9} \left(\frac{T_{\text{Fahrenheit}}}{^\circ\text{F}} - 32 \right)$$

2.2 Erster Hauptsatz: Die innere Energie U

Thermisches Gleichgewicht wird zwischen zwei Systemen mit anfänglich unterschiedlichen Temperaturen $T_A > T_B$ durch Austausch von *Wärme* hergestellt: System A wird kälter und B wird wärmer bis beide die gleiche Temperatur T mit $T_A > T > T_B$ haben. Die Wärme Q ist eine Energieform, die zwischen Systemen übertragen werden kann. Sie ist keine Zustandsgröße und besitzt kein vollständiges Differenzial: δQ . Die übertragene Wärmemenge hängt davon ab, auf welchem Weg die Wärme zu- oder abgeführt wird, z.B. bei konstantem Druck oder konstantem Volumen. Dem System zugeführte (abgeführte) Wärmemengen zählen immer positiv (negativ).

Der Energiebegriff hat in der Physik eine zentrale Rolle. Aus der Mechanik ist der Energieerhaltungssatz bekannt: $E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = \text{const.}$ Durch Arbeiten von Thomson, Mayer, Joule und Helmholtz Mitte des 19. Jahrhunderts wurde dieser verallgemeinert und auf thermodynamische Systeme angewendet. Es hat sich durch alle Untersuchungen bestätigt, dass die Energie eines abgeschlossenen Systems bei Berücksichtigung aller Energieformen eine Erhaltungsgröße ist.

Erster Hauptsatz: H. von Helmholtz 1857

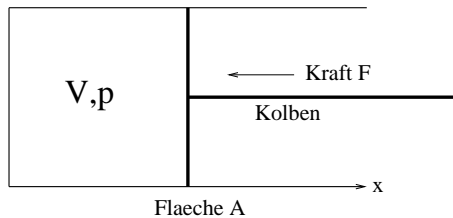
Für jedes thermodynamische System existiert eine extensive Zustandsgröße U , die innere Energie. Sie kann im System durch Zufuhr von Wärme δQ und Arbeit δA anwachsen:

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

Für abgeschlossene Systeme gilt der Energieerhaltungssatz:

$$dU = 0 \text{ bzw. } U = \text{const.}$$

- Messvorschrift für U : Absolutwert kann durch Wahl eines Nullpunkts ähnlich wie bei der potenziellen Energie festgelegt werden, z.B. $U = 0$ für $T = 0$ und $\rho \rightarrow 0$.
- Zugeführte Wärme: Wärmeäquivalent (Mayer, Joule) $1 \text{ cal} = 4.187 \text{ J}$
- Am System geleistete Arbeit δA : z.B. mechanische Arbeit bei Kompression eines Gases im Zylinder



- Druck: $p = F/A$
- Infinitesimale Kompression: $dV = Adx < 0$
- Am System geleistete Arbeit:

$$\delta A = -Fdx = -pdV > 0$$

- Arbeitsdifferenzial: $\delta A = -pdV$

Übersicht über einige Arbeitsdifferenziale:

Phys. Erscheinung	Zustandsvariable	Arbeitsdifferenzial δA
Kompression/Expansion von Gasen, Flüssigkeiten	Volumen V Druck p	$-pdV$
Veränderung der Oberfläche	Oberfläche F Oberflächenspannung σ	σdF
Längenänderung eines Drahtes	Länge l Zugkraft Z	Zdl
Magnetisierung eines Mediums	Magnetisierung \vec{M} Magnetfeldstärke \vec{H}	$\vec{H} \cdot d\vec{M}$
elektrische Polarisierung eines Mediums	Polarisation \vec{P} elektrische Feldstärke \vec{E}	$\vec{E} \cdot d\vec{P}$
Galvanisches Element	elektrische Ladung Q_{el} elektrische Spannung U_{el}	$U_{el}dQ_{el}$
Änderung der Teilchenzahl einer Sorte i	Molzahl n_i chemisches Potenzial μ_i	$\mu_i dn_i$

Vollständiges Differenzial einer Zustandsvariablen $W(x, y, z)$:

$$dW = Xdx + Ydy + Zdz, \quad X = \frac{\partial W}{\partial x}, \quad Y = \frac{\partial W}{\partial y}, \quad Z = \frac{\partial W}{\partial z}$$

Die Beziehungen

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}, \quad \frac{\partial X}{\partial z} = \frac{\partial Z}{\partial x}, \quad \frac{\partial Y}{\partial z} = \frac{\partial Z}{\partial y}$$

sind die notwendige und hinreichende Bedingung dafür, dass $dW = Xdx + Ydy + Zdz$ ein vollständiges Differenzial ist und W damit eine *Zustandsgröße*. Diese Bedingung lautet in integraler Form

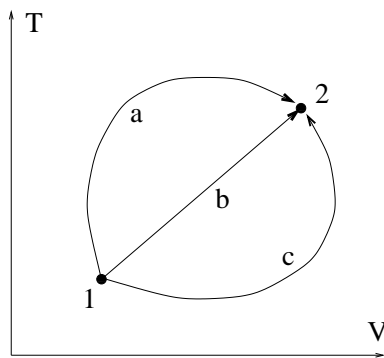
$$\oint dW = 0.$$

Innere Energie $U(T, V, N)$: ist ein vollständiges Differenzial

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} dN$$

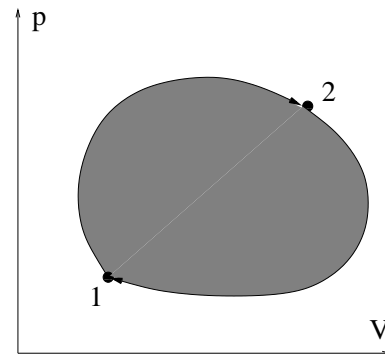
$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial N} = \frac{\partial^2 U}{\partial N \partial V}, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial N} = \frac{\partial^2 U}{\partial N \partial T}$$

$$\oint dU = 0 \iff U(T, V, N) \text{ ist eine Zustandsgröße}$$



Die Änderung von U ist unabhängig vom Weg (a, b, c) und allein durch Anfangs- und Endzustand gegeben. Für ein geschlossenes System mit $N = \text{const.}$ gilt:

$$\Delta U = \int_1^2 dU = U(T_2, V_2) - U(T_1, V_1)$$



Die Änderung der Arbeit A (und der Wärme Q) ist wegababhängig. Das Umlaufintegral $p dV$ verschwindet nicht und liefert die geleistete Arbeit (schraffierte Fläche). Es gilt:

$$\oint \delta A \neq 0, \quad \oint \delta Q \neq 0$$

Umlaufintegrale im Zustandsraum beschreiben *Kreisprozesse*, die immer wieder in einen wohldefinierten Anfangszustand zurückführen. Solche Prozesse sind für Anwendungen der Thermodynamik in der Technik grundlegend (Wärmekraftmaschinen). Aus $\oint dU = 0$ und $\oint \delta A \neq 0, \oint \delta Q \neq 0$ folgt, dass bei Kreisprozessen Arbeit und Wärme abgegeben bzw. aufgenommen werden können und die folgende Beziehung laut 1. HS erfüllt sein muss:

$$\oint dU = \oint \delta A + \oint \delta Q = \Delta A + \Delta Q = 0.$$

Satz von der Unmöglichkeit eines perpetuum mobile 1. Art:

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

2.3 Zweiter Hauptsatz: Die Entropie S

2.3.1 Irreversible Prozesse

Der 1. HS sagt aus, daß alle thermodynamischen Prozesse dem Energieerhaltungssatz genügen müssen. Andererseits sind die in der Natur ablaufenden Vorgänge *irreversibel*, d.h. nicht umkehrbar. Damit ist die Zeitrichtung für den Ablauf von Naturvorgängen (hier thermodynamischen Prozessen) ausgezeichnet. Man unterscheidet dabei dissipative und Ausgleichsprozesse.

Erfahrungssätze:

Nicht alle mit dem 1. HS verträglichen Prozesse werden beobachtet. Es ist offenbar nicht möglich,

- dissipative Prozesse vollständig rückgängig zu machen, d.h. solche, bei denen Wärme durch Reibung entsteht (z.B. reibungsbehaftete Strömung, plastische Verformung, Verbrennung etc.),
- Ausgleichsprozesse wieder umzukehren (z.B. Temperatur-, Druck- oder Konzentrationsausgleich).

Es wurde z.B. niemals beobachtet, dass

- sich ein Wasserbad spontan abkühlt und einen Stein herausschleudert,
- sich eine plastische Verformung unter Abkühlung von selbst wieder ausbeult,
- sich ein Gas spontan in einem bestimmten Bereich seines Behälters konzentriert,
- im Wärmekontakt stehende Körper spontan eine Temperaturdifferenz aufbauen usw.

Als geeignetes Maß für die Irreversibilität von thermodynamischen Prozessen führen wir die Zustandsgröße *Entropie* S ein, die noch in geeigneter Weise quantifiziert werden muß (Clausius, Thomson, Planck, Sommerfeld).

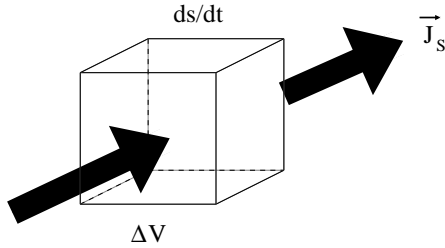
Empirischer Befund: Bei irreversiblen Prozessen geschieht im Innern des Systems etwas, was nicht wieder rückgängig gemacht werden kann.

Mathematische Formulierung: Im thermodynamischen System wird bei irreversiblen Prozessen eine Größe produziert, die nicht wieder vernichtet werden kann.

2.3.2 Entropie und Wärme

Die Entropie ist eine skalare extensive Größe, die bilanziert werden kann. Die Änderung der Entropie in einem Volumenelement ΔV ist durch Erzeugung (Vernichtung) im Innern bzw. durch Zufluss (Abfluss) aus (in) die Umgebung gegeben: $dS = d_i S + d_a S$. Es gilt dann die Bilanzgleichung:

$$\rho \frac{ds}{dt} + \operatorname{div} \vec{J}_s = \sigma_s .$$



Änderung der Entropie in einem Volumenelement ΔV .

s : Spezifische Entropiedichte $S = \int \rho s dV$

\vec{J}_s : Entropiestromdichte

σ_s : Entropieproduktionsdichte

- Bei irreversiblen Prozessen in abgeschlossenen Systemen wird im Innern des Systems Entropie erzeugt und niemals vernichtet, d.h. $d_i S \geq 0$ bzw. $\sigma_s \geq 0$; das Gleichheitszeichen gilt für die Idealisierung des reversiblen Prozesses.
- Zusammenhang zwischen Entropie und energetischen Größen: Betrachte z.B. ein durch Reibung von T_1 auf T_2 erwärmtes thermodynamisches System.
- Stellt man thermisches Gleichgewicht mit einem Wärmebad der Temperatur T_1 her, wird der ursprünglicher Zustand T_1 wieder erreicht: Das System hat Entropie durch Wärmeübertragung auf das Bad verloren und so die Spuren des irreversiblen Prozesses gelöscht.
- Ansatz für den Zusammenhang zwischen Entropie- und Wärmestromdichte mit der absoluten Temperatur T :

$$\vec{J}_s = \frac{\vec{J}_Q}{T} .$$

- Betrachte reversiblen Wärmeaustausch, d.h. eine sehr kleine Temperaturdifferenz $\Delta T \rightarrow 0$, so dass der Prozess quasistatisch verläuft, $d_i S = 0$ bzw. $\sigma_s = 0$ gilt und $dS = d_a S$ folgt:

$$\frac{d_a S}{dt} = \int_V \rho \frac{d_a s}{dt} dV = - \int_V \text{div} \vec{J}_s dV = - \int_F \vec{J}_s \cdot d\vec{F} \equiv - \int_F \frac{1}{T} \vec{J}_Q \cdot d\vec{F} = \frac{1}{T} \frac{\delta Q}{dt}$$

- Fall $\vec{J}_Q \uparrow \uparrow d\vec{F}$, d.h. Wärme wird dem System entzogen: Q zählt negativ
- Fall $\vec{J}_Q \uparrow \downarrow d\vec{F}$, d.h. Wärme wird in das System gebracht: Q zählt positiv
- d.h. oben rechts folgt immer ein *positives* Vorzeichen

Definition der Entropie S : $d_a S = \frac{\delta Q}{T}$, $d_i S \geq 0$.	(5)
---	-----

Sommerfeldsche Formulierung des 2. HS:

Jedes thermodynamische System besitzt eine extensive Zustandsgröße, die Entropie S . Ihre Zunahme bei reversiblen Prozessen errechnet sich als Quotient aus zugeführter Wärmemenge δQ und der bei dieser Gelegenheit zu definierenden absoluten Temperatur T . Bei allen irreversiblen Prozessen wird im Innern des Systems Entropie produziert.

- Definition der absoluten Temperatur T : Der integrierende Nenner $1/T$ überführt das unvollständige Differenzial der Wärme δQ in das vollständige Differenzial dS der Zustandsgröße Entropie.
- Es gilt allgemein: $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$.
- Abgeschlossene Systeme: $dS \geq 0$, d.h. die Entropie kann nur zunehmen. Solange im System noch Prozesse von allein ablaufen, wächst die Entropie an. Im Gleichgewichtszustand hört die Entropieproduktion auf und die Entropie ist maximal.
- Historische Hypothese (Clausius): Betrachte die Welt als abgeschlossenes System, in der eine Vielzahl komplizierter Prozesse ablaufen. Die Entropie kann nur Anwachsen und strebt einem Maximalwert zu. Dadurch werden tendenziell alle Temperaturunterschiede ausgeglichen und die Möglichkeiten zur Verrichtung von Arbeit erschöpfen sich: *Wärmetod*. Problem: Struktur des Universums geschlossen/offen, statisch/expandierend/pulsierend ... ?
- Natur entwickelt im Laufe der Evolution komplizierte (biologische) Strukturen: Thermodynamik irreversibler Prozesse in offenen Systemen (Prigogine, Glansdorff); zentrales Problem ist die Beschreibung der Entropieproduktion.
- Entropie und statistische Beschreibung (Boltzmann, Planck, Einstein, Shannon): $S = k_B \ln W_{\max}$, W : Wahrscheinlichkeit zur Realisierung eines Systemzustands; die Entropie ist mit dem wahrscheinlichsten Zustand verknüpft.

2.3.3 Das perpetuum mobile 2. Art

Der 1. HS regelt die Energieerhaltung bei thermodynamischen Prozessen, d.h. Energie kann nicht *erzeugt* werden. Es ist aber möglich, die verschiedenen Energieformen ineinander umzuwandeln, der laut 1. HS keinerlei Einschränkungen unterliegen. Z.B. könnte man die riesigen Vorräte an innerer Energie in den Weltmeeren und in der Atmosphäre durch Abkühlung zum Antrieb von Schiffen oder Flugzeugen über einen geeigneten Kreisprozess nutzen. Alle Versuche zum Bau einer solchen Maschine sind gescheitert \rightarrow Erfahrungssatz:

Satz von der Unmöglichkeit eines perpetuum mobile 2. Art (Planck):

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

- Die fiktive Maschine nimmt nach endlicher Zeit t die Temperatur T_0 des Wärmebades an. Damit können keine Wärmemengen mehr ausgetauscht werden: $\delta Q = 0$.
- Für eine periodisch arbeitende Maschine (Kreisprozess) gilt dann: $\oint dU = 0 \rightarrow \oint \delta A = -\oint \delta Q = 0$ und damit ist keine Arbeitsleistung mehr möglich.

Alternative Formulierung (Clausius):

Es existiert keine periodisch arbeitende Maschine, die keine andere dauernde Veränderung bewirkt, als dass bei einer festen Temperatur einem Wärmebad Wärme entnommen wird und die gleiche Wärmemenge einem anderen Wärmebad bei höherer Temperatur zugeführt wird.

Rolle von Energie und Entropie (Sommerfeld):

In der riesigen Fabrik der Naturprozesse nimmt die Entropie die Stelle des Direktors ein, denn sie schreibt die Art und den Ablauf der Prozesse vor. Die Energie hat die Rolle des Buchhalters, der Soll und Haben ins Gleichgewicht bringt.

2.3.4 Gibbssche Fundamentalgleichung

Man kann den 1. und 2. HS für reversible Prozesse zusammenfassen:

$$dS = \frac{1}{T}dU - \frac{1}{T}\delta A .$$

Die Arbeitsdifferenziale (siehe Tabelle) sind darstellbar als:

$$\delta A = \sum_{i=1}^n a_i dA_i .$$

Damit gilt die Gibbssche Fundamentalgleichung:

$$\boxed{dS = \frac{1}{T}dU - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n a_i dA_i .} \quad (6)$$

Sie bildet die Grundlage für die Gleichgewichtsthermodynamik. Speziell für Gase und Flüssigkeiten mit $\delta A = -pdV$ gilt:

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

- Beziehung zwischen vollständigen Differenzialen: $S = S(U, A_i)$
- Bilde das vollständiges Differenzial und vergleiche:

$$dS = \frac{\partial S(U, A_i)}{\partial U} dU + \sum_{i=1}^n \frac{\partial S(U, A_i)}{\partial A_i} dA_i ,$$
$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S(U, A_i)}{\partial U} , \quad a_i = -T \frac{\partial S(U, A_i)}{\partial A_i} .$$

- Links folgt die *kalorische Zustandsgleichung*: $T = T(U, A_i) \rightarrow U = U(T, A_i)$
- Rechts folgt die *thermische Zustandsgleichung* durch Ersetzen von U : $a_i = a_i(T, A_i)$
- Wichtige Eigenschaften wie die Temperatur T und die Größen a_i hängen wie die Entropie nur von U und den Größen A_i ab; diese charakterisieren den Zustand des Systems offenbar vollständig.
- Die Gibbssche Fundamentalgleichung gibt also einen vollständigen Satz von Zustandsvariablen an.
- Thermodynamische Größen lassen sich bei Kenntnis der Entropie $S(U, A_i)$ durch einfaches Differenzieren nach den Variablen des vollständigen Satzes berechnen. Man nennt $S(U, A_i)$ deshalb auch *thermodynamisches Potenzial*.

2.3.5 Beziehung zwischen thermischer und kalorischer Zustandsgleichung

Beide Zustandsgleichungen sind aus dem thermodynamischen Potenzial S abgeleitet worden und somit nicht unabhängig. Wie lautet der explizite Zusammenhang? Betrachten wir das Beispiel von Gasen und Flüssigkeiten mit den unabhängigen Variablen T und $A_1 = V$ und gehen zu molaren Größen $s = S/n$, $u = U/n$, $v = V/n$ in der Gibbsschen Fundamentalgleichung (6) über:

$$Tds = du + pdv .$$

Das vollständige Differenzial der molaren inneren Energie ist laut kalorischer Zustandsgleichung $u = u(T, v)$:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv .$$

Man erhält für das vollständige Differenzial der molaren Entropie $s = s(T, v)$:

$$ds = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] dv \equiv \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv .$$

Vergleich liefert:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v , \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] . \quad (7)$$

Die gemischten zweiten Ableitungen der molaren Entropie $s(T, v)$ müssen laut Integritätsbedingung gleich sein,

$$\frac{\partial}{\partial v} \left\{ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \right\}_T = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] \right\}_v ,$$

so dass nach Differenzieren folgt:

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v .$$

Die gemischten zweiten Ableitungen von $u(T, v)$ sind wieder gleich, so dass die gewünschte Beziehung folgt:

$$\boxed{\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p .} \quad (8)$$

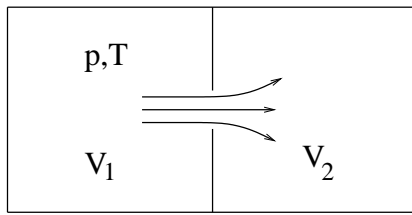
Die thermische Zustandsgleichung $p = p(T, v)$ legt die Volumenabhängigkeit der inneren Energie fest. Die Temperaturabhängigkeit der inneren Energie ist dagegen nicht vollständig festgelegt; hier ist eine additive Temperaturfunktion frei wählbar. Wird (8) in die rechte Seite von (7) eingesetzt, findet man eine sogenannte Maxwell-Beziehung:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v . \quad (9)$$

Beispiel: Ideales Gas bezogen auf ein Mol $pv = RT$. Es folgt sofort:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = 0 \quad \text{bzw.} \quad u = u(T) ,$$

d.h. die innere Energie des idealen Gases hängt nicht vom Volumen ab. Experiment: Gay-Lussac-Versuch.



Irreversible Gasexpansion (Gay-Lussac-Versuch):
 Das System ist adiabatisch isoliert, d.h. $\delta Q = 0$. Beim Entspannen des Gases von V_1 auf $V_1 + V_2$ wird keine Arbeit geleistet, d.h. $\delta A = 0$. Damit ist laut 1. HS auch $dU = 0$; die innere Energie des idealen Gases hängt nicht vom Volumen ab. Experimentell über Temperaturmessung bestätigt: $T = \text{const.}$

3 Grundlegende thermodynamische Prozesse und Beziehungen

3.1 Spezifische Wärmen

Im folgenden betrachten wir homogene Einkomponentensysteme mit $n = \text{konstant}$. Will man die Temperatur einer Substanz erhöhen, muss man ihr Wärme zuführen. Die Wärmemenge Q , die 1 Gramm Substanz um 1 Grad erwärmt, nennt man *spezifische Wärme*. Bezieht man sich auf 1 Mol mit $q = Q/n$, dann nennt man sie die Molwärme c

$$c = \frac{\delta q}{dT}$$

mit der Einheit 1 J/(mol K). Die Molwärme ist keine Zustandsgröße, da δq kein vollständiges Differenzial ist. Sie hängt von der Art der Prozessführung ab.

3.1.1 Erwärmung bei konstantem Volumen

Aus dem vollständigen Differenzial der inneren Energie $u = u(T, v)$ und dem 1. HS

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv, \quad du = \delta q - pdv$$

folgt:

$$\delta q = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] dv .$$

Die Molwärme ist also über die innere Energie allgemein durch

$$\boxed{c = \frac{\delta q}{dT} = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] \frac{dv}{dT}} \quad (10)$$

gegeben. Für konstantes Volumen folgt $dv = 0$ und aus (10) für c_v :

$$c_v \equiv \frac{\delta q_v}{dT} = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v ,$$

d.h. c_v kann bei Kenntnis der kalorischen Zustandsgleichung $u(T, v)$ sofort berechnet werden. Beispiel ideales Gas: $u = \frac{3}{2}RT$ und somit $c_v = \frac{3}{2}R$.

3.1.2 Erwärmung bei konstantem Druck

Für Prozesse unter konstantem Druck ist es günstig, anstelle der inneren Energie $u(T, v)$ eine neue Zustandsgröße einzuführen, die von Temperatur T und Druck p abhängt – die molare Enthalpie $h(T, p)$:

$$h = u + pv .$$

Man erhält für ihr vollständiges Differenzial mit dem 1. HS $du = \delta q - pdv$:

$$dh = du + pdv + vdp = \delta q + vdp .$$

Die Änderung der molaren Enthalpie dh ist bei konstantem Druck $dp = 0$ gleich der dem System von außen zugeführten molaren Wärme δq . Für die Molwärme c folgt damit aus dem vollständigen Differenzial

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

ganz allgemein

$$\boxed{c = \frac{\delta q}{dT} = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v\right] \frac{dp}{dT}} \quad (11)$$

Für Prozesse bei konstantem Druck mit $dp = 0$ ergibt sich aus (11) speziell

$$c_p \equiv \frac{\delta q_p}{dT} = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p,$$

d.h. c_p kann bei Kenntnis der Enthalpie $h(T, p)$ sofort berechnet werden. Beispiel ideales Gas: $h = u + pv = \frac{3}{2}RT + RT = \frac{5}{2}RT$ und somit ist $c_p = \frac{5}{2}R$.

3.1.3 Beziehungen zwischen den Molwärmern

Mit der Beziehung (8) zwischen kalorischer und thermischer Zustandsgleichung erhält man aus (10) für c_p sofort

$$\boxed{c_p = c_v + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{dv}{dT}\right)_p} \quad (12)$$

Mit den Definitionen der Materialeigenschaften und (3) ergibt sich aus (12) mit $\kappa_T > 0$:

$$c_p - c_v = T \cdot \beta p \cdot v \alpha = T v \frac{\alpha^2}{\kappa_T} > 0.$$

Die Beziehung (12) ist auch über die molare Enthalpie $h(T, p)$ ableitbar. Ausgangspunkt ist der 2. HS: $\delta q = T ds = dh - v dp$. Damit folgt für das vollständige Differenzial der molaren Entropie $s(T, p)$:

$$ds = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v\right] dp \equiv \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp.$$

Vergleich liefert:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v\right]. \quad (13)$$

Die gemischten zweiten Ableitungen der molaren Entropie $s(T, p)$ müssen laut Integrierbarkeitsbedingung gleich sein,

$$\frac{\partial}{\partial p} \left\{ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \right\}_T = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v\right] \right\}_p,$$

so dass nach Differenzieren folgt:

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 h}{\partial p \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v\right] + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 h}{\partial T \partial p} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

Die gemischten zweiten Ableitungen von $h(T, p)$ sind gleich und es folgt:

$$\boxed{\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + v} \quad (14)$$

Die Druckabhängigkeit der Enthalpie ist allein durch die thermische Zustandsgleichung bestimmt. Mit (14) erhält man aus (11) wieder die Relation (12) zwischen den Molwärmern. Setzt man (14) wieder in die rechte Seite von (13) ein, findet man eine weitere Maxwell-Relation:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (15)$$

Beispiel ideales Gas $pv = RT$: Einsetzen der Ableitungen $(\partial p/\partial T)_v = R/v$ und $(\partial v/\partial T)_p = R/p$ in (12) liefert die allgemeine Beziehung

$$\boxed{c_p - c_v = R}. \quad (16)$$

Die Tabelle gibt Beispiele für die Molwärmern verschiedener realer Substanzen an und prüft die Erfüllung der Relation (16) für ideale Gase. Die Übereinstimmung ist relativ gut. Aus dem Äquipartitionstheorem der Statistischen Physik für die innere Energie $U = \frac{f}{2}Nk_B T$, wobei f die Anzahl der Freiheitsgrade für die Atome/Moleküle ist, erhält man wegen $u = \frac{f}{2}RT$ für die Molwärme sofort $c_v = \frac{f}{2}R$. Damit ist $c_p = \frac{f+2}{2}R$ und der Adiabatenexponent durch $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_v+R}{c_v} = 1 + \frac{R}{c_v} = 1 + \frac{2}{f}$ gegeben.

- Translationsfreiheitsgrade $f^{\text{trans}} = 3$ (für einatomige Gase wie z.B. He alleiniger Beitrag).
- Rotationsfreiheitsgrade von Molekülen werden für Temperaturen oberhalb $\hbar\omega_{\text{rot}} \geq 0.01 \text{ eV} \approx 10^2 \text{ K}$ angeregt, sind abhängig von der Molekülsymmetrie: $f^{\text{rot}} = 2$ für zweiatomige Gase wie O_2 oder lineare Moleküle wie CO_2 , ansonsten gilt $f^{\text{rot}} = 3$ (drei Rotationsachsen) für mehratomige Moleküle.
- Schwingungsfreiheitsgrade von Molekülen werden zusätzlich bei Temperaturen oberhalb $\hbar\omega_{\text{vib}} \geq 0.1 \text{ eV} \approx 10^3 \text{ K}$ angeregt, ihre Abzählung und Temperaturabhängigkeit ist komplizierter. Näherungsweise ergibt sich $f^{\text{vib}} = 2$.

Substanz	f	c_p [R]	c_v [R]	$c_p - c_v$ [R]	γ
He	3	2.52	1.52	1.00	1.66
O_2	5	3.51	2.50	1.01	1.40
CO_2	7	4.40	3.38	1.02	1.30
C_2H_6	9	5.75	4.71	1.04	1.22

3.1.4 Abhängigkeit von Volumen und Druck

Wie hängt die Molwärme c_v vom Volumen und c_p vom Druck ab? Diese Frage ist für die experimentelle Bestimmung thermodynamischer Größen wie U , H und S wichtig, da die Molwärmern relativ einfach zu messen sind (Kalorimetrie). Wir benutzen den Zusammenhang mit der molaren Entropie s über den 2. HS

$$c = \frac{\delta q}{dT} = T \frac{ds}{dT},$$

so dass gilt:

$$c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v, \quad c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p.$$

Wir untersuchen zuerst die Abhängigkeit von c_v vom Volumen und finden unter Ausnutzung der Vertauschbarkeit der zweiten gemischten Ableitungen von s und mit der Maxwell-Relation (9):

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \left\{ \frac{\partial}{\partial v} \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \right] \right\}_T = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \right]_v \equiv T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v .$$

Analog erhält man für die Druckabhängigkeit von c_p mit der Maxwell-Relation (15):

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = \left\{ \frac{\partial}{\partial p} \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \right] \right\}_T = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \right]_p \equiv -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p .$$

Die Volumenabhängigkeit von c_v und die Druckabhängigkeit von c_p werden allein von der thermischen Zustandsgleichung $p = p(T, v)$ bestimmt. Beispiel ideales Gas $pv = RT$: Die zweiten Ableitungen verschwinden und damit sind c_v/c_p unabhängig vom Volumen/Druck.

Man findet dann für die Molwärmern durch Integration:

$$c_v(T, v) = c_v(T, v_0) + \int_{v_0}^v T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_{v'} dv' ,$$

$$c_p(T, p) = c_p(T, p_0) - \int_{p_0}^p T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_{p'} dp' .$$

Bei Kenntnis der thermischen Zustandsgleichung $p = p(T, v)$ können die Funktionen $c_v(T, v)$ und $c_p(T, p)$ unter Ausnutzung des allgemeinen Zusammenhangs (12) allein aus der Messung von c_v in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem Volumen v_0 bestimmt werden.

3.1.5 Molwärmern und Zustandsgrößen

Die innere Energie $u(T, v)$, Enthalpie $h(T, p)$ und Entropie $s(T, v)$ bzw. $s(T, p)$ können aus den Molwärmern und der thermischen Zustandsgleichung $p = p(T, v)$ berechnet werden.

(1) Innere Energie: Aus dem vollständigen Differenzial

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv$$

folgt mit der Definition von c_v und (8):

$$du = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv .$$

Integration längs eines Weges von (T_0, v_0) nach (T, v) in der T-v-Ebene ergibt die innere Energie bis auf eine additive Konstante u_0 :

$$u(T, v) = \int_{(T_0, v_0)}^{(T, v)} \left\{ c_{v'} dT' + \left[T' \left(\frac{\partial p}{\partial T'} \right)_{v'} - p(T', v') \right] dv' \right\} + u_0 .$$

Für das ideale Gas $pv = RT$ vereinfacht sich dieses Ergebnis und die innere Energie ist allein aus der Molwärme c_v berechenbar:

$$\boxed{u(T) = \int_{T_0}^T c_v(T') dT' + u_0 = c_v(T - T_0) + u_0 .} \quad (17)$$

Für nicht zu große Temperaturintervalle kann die Molwärme c_v als konstant angesehen werden.

(2) Enthalpie: Aus dem vollständigen Differenzial

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

folgt mit der Definition von c_p und (14):

$$dh = c_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp .$$

Integration längs eines Weges von (T_0, p_0) nach (T, p) in der T-p-Ebene ergibt die Enthalpie bis auf eine additive Konstante h_0 :

$$h(T, p) = \int_{(T_0, p_0)}^{(T, p)} \left\{ c_p dT' + \left[v(T', p') - T' \left(\frac{\partial v}{\partial T'} \right)_{p'} \right] dp' \right\} + h_0 .$$

Für das ideale Gas $pv = RT$ vereinfacht sich dieses Ergebnis und die Enthalpie ist allein aus der Molwärme c_p berechenbar:

$$\boxed{h(T) = \int_{T_0}^T c_p(T') dT' + h_0 = c_p(T - T_0) + h_0 .} \quad (18)$$

Für nicht zu große Temperaturintervalle kann die Molwärme c_p ebenfalls als konstant angesehen werden.

(3) Entropie: Aus dem 2. HS $ds = \frac{\delta q}{T} = \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} dv$ bzw. $ds = \frac{\delta q}{T} = \frac{1}{T} dh - \frac{v}{T} dp$ erhält man mit den Beziehungen (8) und (14) nach Integration sofort

$$s(T, v) = \int_{(T_0, v_0)}^{(T, v)} \left\{ \frac{c_v}{T'} dT' + \left(\frac{\partial p}{\partial T'} \right)_{v'} dv' \right\} + s_{0v} ,$$

$$s(T, p) = \int_{(T_0, p_0)}^{(T, p)} \left\{ \frac{c_p}{T'} dT' - \left(\frac{\partial v}{\partial T'} \right)_{p'} dp' \right\} + s_{0p} .$$

Für ideale Gase $pv = RT$ und konstante Molwärmern vereinfachen sich diese Beziehungen:

$$\boxed{s(T, v) = c_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v}{v_0} + s_{0v} \quad , \quad s(T, p) = c_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0} + s_{0p} .} \quad (19)$$

Ersetzt man weiterhin $R = c_p - c_v$ laut (16), so ergeben sich die Gleichungen:

$$s(T, v) = c_v \ln \left(\frac{T v^{\gamma-1}}{T_0 v_0^{\gamma-1}} \right) + s_{0v} \quad , \quad s(T, p) = c_p \ln \left(\frac{T p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}}{T_0 p_0^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}} \right) + s_{0p} . \quad (20)$$

3.2 Adiabatische und polytrope Prozesse

Unterbindet man jeglichen Wärmeaustausch des Systems mit seiner Umgebung, nennt man es adiabatisch isoliert. Alle dann noch möglichen Prozesse nennt man *adiabatische Prozesse*, die durch $\delta q = 0$ gekennzeichnet sind. Laufen die Prozesse reversibel ab, ist wegen des 2. HS $ds = \delta q/T$ auch $ds = 0$ und sie sind gleichzeitig *isentrop*.

Polytrope Prozesse sind Prozesse, bei denen die Molwärme konstant bleibt: $c = \text{const.}$. Adiabatische Prozesse können wegen $\delta q = cdT$ als spezielle polytrope Prozesse mit $c = 0$ angesehen werden. Wir leiten aus

$$\delta q = cdT = du + pdv = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] dv$$

mit (8) die Gleichung

$$(c - c_v)dT = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$$

ab. Weiter ergibt sich mit dem Zusammenhang (12) zwischen c_p und c_v die differenzielle Polytropengleichung in den Variablen T und v :

$$\boxed{dT = \frac{c_p - c_v}{c - c_v} \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p dv.} \quad (21)$$

Man kann sie mit $T = T(v, p)$ und $dT = \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p dv + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v dp$ auch für die Variablen T und p angeben:

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v dp = \frac{c_p - c}{c - c_v} \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p dv.} \quad (22)$$

Die entsprechenden Adiabatengleichungen erhält man mit $c = 0$:

$$\boxed{dT = -\frac{c_p - c_v}{c_v} \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p dv,} \quad (23)$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v dp = -\frac{c_p}{c_v} \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p dv.} \quad (24)$$

Beispiel ideales Gas $pv = RT$: Mit $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = \frac{v}{R}$, $\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p = \frac{p}{R}$, $c_v = \text{const.}$, $c_p = \text{const.}$ folgt aus (22) die differenzielle Polytropengleichung,

$$\frac{dp}{p} = \frac{c_p - c}{c - c_v} \frac{dv}{v},$$

die integriert mit der Definition des Polytropenexponenten $n = \frac{c_p - c}{c_v - c}$ lautet:

$$\boxed{pv^n = \text{const.}} \quad (25)$$

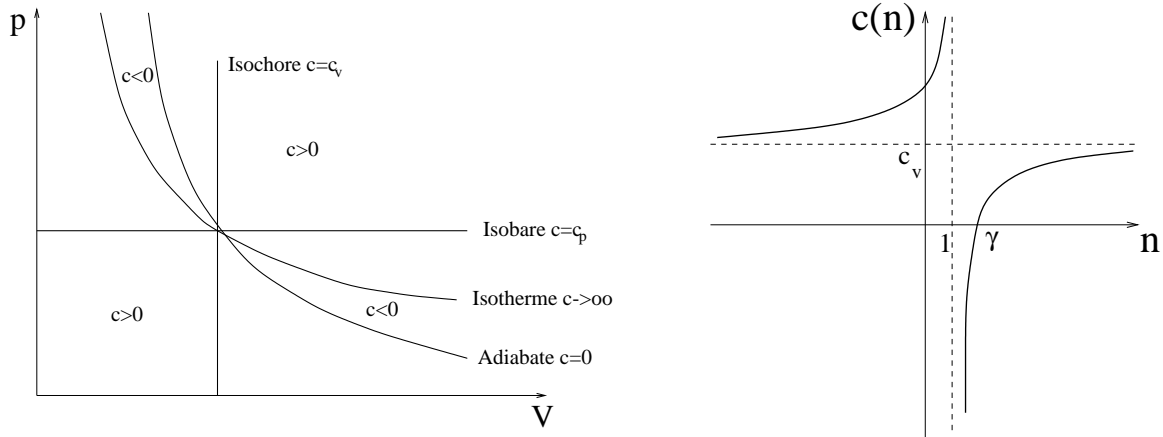
Die entsprechende ideale Adiabatengleichung (Poisson-Gleichung) lautet mit $c = 0$ und dem Adiabatenexponenten $\gamma = n(c = 0) = \frac{c_p}{c_v}$:

$$\boxed{pv^\gamma = \text{const.}} \quad (26)$$

Mit Hilfe der idealen Gasgleichung $pv = RT$ folgen die gleichwertigen Beziehungen:

$$Tv^{\gamma-1} = \text{const.}' \quad , \quad Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const.}'' \quad .$$

Damit findet man aus (20) sofort, dass adiabatische Prozesse mit einem idealen Gas gleichzeitig isentrop sind, d.h. $\Delta s = 0$.



Der Verlauf von Adiabaten, Isothermen, Isobaren und Isochoren im p–V–Diagramm sowie das entsprechende Verhalten der Molwärme $c = c(n) = c_v \frac{\gamma-n}{1-n}$ als Funktion des Polytropenexponenten n ist in den Abbildungen skizziert. Adiabaten verlaufen steiler als Isothermen. Das Auftreten von negativen Molwärmern im Bereich zwischen Adiabaten und Isothermen ist darauf zurückzuführen, dass in diesem Bereich die bei einer Expansion nach außen abgegebene Arbeit größer als die gleichzeitig zugeführte Wärme ist. Dadurch ergibt sich laut 1. HS trotz zugeführter Wärme eine Abnahme der Temperatur und damit $c < 0$.

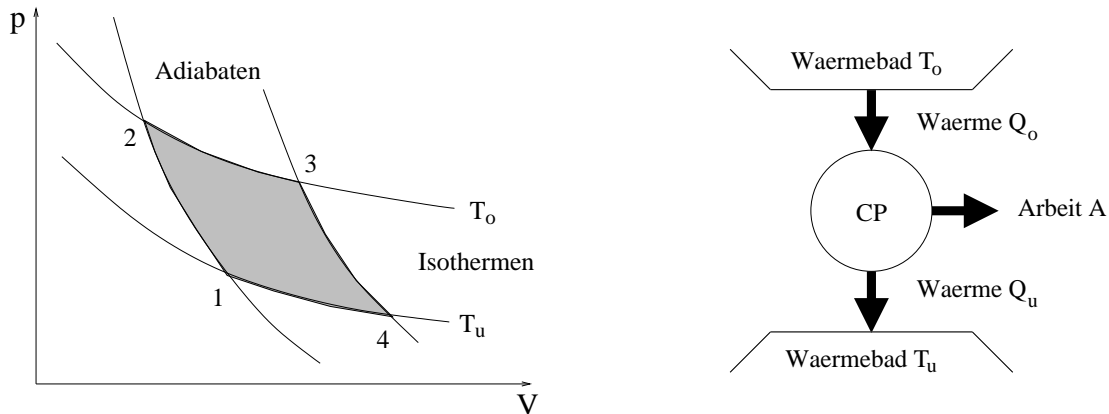
3.3 Der Carnotsche Kreisprozess

3.3.1 Verlauf im p–V–Diagramm

Bei Kreisprozessen wird der Anfangszustand über einen geschlossenen Weg, z.B. im p–V–Diagramm, wieder erreicht. Während für die Zustandsgröße innere Energie $\oint dU = 0$ gilt, findet man für die Wärme und Arbeit $\oint \delta Q \neq 0$ und $\oint \delta A \neq 0$. Thermodynamische Kreisprozesse bilden die Grundlage für den Betrieb von *Wärmeanlagen*,

- wandeln Wärme in Arbeit um,
 - die Wärme wird dem in der Anlage im Kreisprozess strömendem Fluid bei möglichst hoher Temperatur zugeführt,
 - geschlossenes System, Fluid wird zum Ausgangszustand zurückgeführt,
- und *Verbrennungskraftanlagen*,
- chemisch gebundene Brennstoffenergie wird durch Reaktion mit Sauerstoff innerhalb der Maschine freigesetzt und der Prozess mit dem Verbrennungsgas fortgesetzt,
 - offenes System: Brennstoff und Luft werden zugeführt, Abgase werden abgegeben.

Die realen irreversiblen Prozesse in solchen Maschinen werden durch reversible Ersatzprozesse beschrieben, die das thermodynamische Arbeitsprinzip möglichst gut wiedergeben. Dabei ist das Prinzip des Kreisprozesses wichtig, da in der Regel eine sehr große Zahl von Zyklen durchlaufen werden soll. Das Ziel jedes einzelnen thermodynamischen Kreisprozesses besteht in der Abgabe von Arbeit durch Zufuhr von Wärme, wobei ein hoher Wirkungsgrad erreicht werden soll, d.h. das Verhältnis aus abgegebener Arbeit und zugeführter Wärme soll möglichst groß sein. Für das prinzipielle Verständnis von Kreisprozessen hat der *Carnotsche Prozess* (CP) eine große Bedeutung.



Der CP besteht aus vier Schritten:

- 1 → 2 adiabatische Kompression: $Q_{12} = 0$
- 2 → 3 isotherme Expansion: $Q_{23} = Q_o = -A_{23}$, Q_o wird zugeführt
- 3 → 4 adiabatische Expansion: $Q_{34} = 0$
- 4 → 1 isotherme Kompression: $Q_{41} = Q_u = -A_{41}$, Q_u wird abgeführt

Auf den Isothermen ist $dU = 0$ und damit $\delta Q = -\delta A$. Auf den Adiabaten ist $\delta Q = 0$ und damit $dU = \delta A$. Die beim CP geleistete Arbeit ist schraffiert.

3.3.2 Carnot-Prozess mit idealem Gas als Arbeitsmedium

$$A = - \int_{V_1, T_u}^{V_2, T_o} p(T, V) dV - \int_{V_2, T_o}^{V_3, T_o} p(T, V) dV - \int_{V_3, T_o}^{V_4, T_u} p(T, V) dV - \int_{V_4, T_u}^{V_1, T_u} p(T, V) dV .$$

Das Modell des idealen Gases wird für das Arbeitsmedium verwendet und (17) beachtet. Entlang der Adiabaten ($\delta Q = 0$) ist $\delta A = dU$, d.h. $-pdV = C_v(T)dT$ mit $C_v = nc_v$. Entlang der Isothermen gilt $p(T, V) = nRT/V$. Man erhält:

$$A = \int_{T_u}^{T_o} C_v(T) dT - nRT_o \int_{V_2}^{V_3} \frac{dV}{V} + \int_{T_o}^{T_u} C_v(T) dT - nRT_u \int_{V_4}^{V_1} \frac{dV}{V} .$$

Der erste und dritte Beitrag heben sich auf, so dass die beim CP geleistete Arbeit

$$A = -nR \left[T_o \ln \frac{V_3}{V_2} + T_u \ln \frac{V_1}{V_4} \right]$$

ist. Nutzt man die Adiabatengleichung $TV^{\gamma-1} = \text{const.}$ aus, folgt

$$T_u V_1^{\gamma-1} = T_o V_2^{\gamma-1} , \quad T_o V_3^{\gamma-1} = T_u V_4^{\gamma-1} ,$$

$$\frac{T_o}{T_u} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_4}{V_3}\right)^{\gamma-1},$$

so dass sich die Relation

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3} \quad \rightarrow \quad \frac{V_1}{V_4} = \frac{V_2}{V_3}$$

ergibt und man das folgende Ergebnis erhält:

$$\boxed{A = -nR(T_o - T_u) \ln \frac{V_3}{V_2}} \quad (27)$$

- $V_3 > V_2$, d.h. die Arbeit ist negativ und wird *abgegeben*
- $Q_o = -A_{23} = nRT_o \ln \frac{V_3}{V_2} > 0$ ist die *aufgenommene* Wärme
- $Q_u = -A_{41} = nRT_u \ln \frac{V_1}{V_4} < 0$ ist die *abgegebene* Wärme
- Wirkungsgrad des CP: $\eta_C = \text{abgegebene Arbeit}/\text{aufgenommene Wärme}$,

$$\boxed{\eta_C = \eta_C^{\text{rev}} = \frac{-A}{Q_o} = \frac{T_o - T_u}{T_o} = 1 - \frac{T_u}{T_o} < 1} \quad (28)$$

- Der Wirkungsgrad des CP ist bei reversibler Prozessführung nur von der Temperaturdifferenz $\Delta T = T_o - T_u$ der Wärmebäder abhängig und unabhängig von der Substanz (Arbeitsmedium).
- Um einen hohen Wirkungsgrad zu erreichen, ist ΔT bzw. T_o möglichst groß zu wählen. Dabei ist aus wirtschaftlichen Gründen stets ein Kompromiss zwischen Effektivität (η_C) und technischem Aufwand (T_o) nötig.
- Es ist immer $\eta_C < 1$, da für reale CP stets $T_u > 0$ ist und $T = 0$ auch prinzipiell nicht erreicht werden kann (3. HS).

3.3.3 Entropie und Wirkungsgrad für den Carnot-Prozess

1. HS für CP:

$$\oint dU = \oint \delta Q + \oint \delta A = 0 \quad \rightarrow \quad Q_o + Q_u + A = 0.$$

2. HS für CP:

$$\oint dS = \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_2^3 \frac{\delta Q}{T_o} + \int_4^1 \frac{\delta Q}{T_u} = \frac{Q_o}{T_o} + \frac{Q_u}{T_u} = 0.$$

Clausiuscher Wärmesummensatz:

Die Summe der reduzierten Wärmemengen Q/T verschwindet beim reversiblen Carnot-Prozess.

$$\boxed{\frac{Q_o}{T_o} + \frac{Q_u}{T_u} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{Q_u}{Q_o} = -\frac{T_u}{T_o}} \quad (29)$$

Der Wirkungsgrad des CP für reversible Prozessführung (28) ergibt sich sofort aus (29):

$$\eta_C^{\text{rev}} = \frac{-A}{Q_o} = \frac{Q_o + Q_u}{Q_o} = 1 + \frac{Q_u}{Q_o} \equiv 1 - \frac{T_u}{T_o}.$$

Irreversible Prozessführung: $dS > \frac{\delta Q}{T}$ wegen $d_i S > 0$, so dass

$$0 > \frac{Q_o}{T_o} + \frac{Q_u}{T_u} \iff \frac{Q_u}{Q_o} < -\frac{T_u}{T_o} .$$

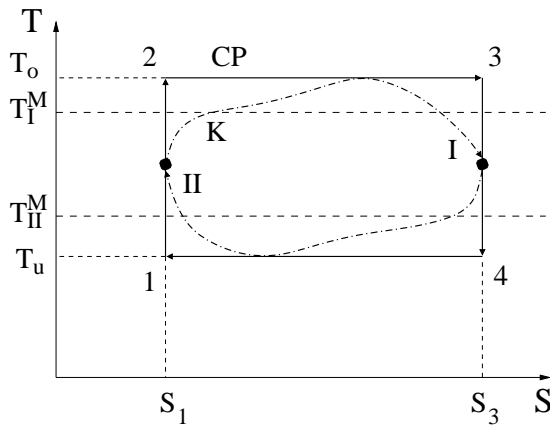
Damit gilt für den Wirkungsgrad bei irreversibler Prozessführung:

$$\eta_C^{\text{irrev}} = 1 + \frac{Q_u}{Q_o} < 1 - \frac{T_u}{T_o} = \eta_C^{\text{rev}} ,$$

d.h. der Wirkungsgrad des CP ist bei irreversibler Prozessführung immer kleiner als bei reversibler, $\eta_C^{\text{irrev}} < \eta_C^{\text{rev}}$.

Carnotscher Satz (1824):

Von allen reversiblen Kreisprozessen, die zwischen zwei fest vorgegebenen Temperaturen verlaufen, hat der CP den größten Wirkungsgrad.



CP (Linie 1-2-3-4-1) und beliebiger reversibler Kreisprozess K (Strichpunktlinie I-II) zwischen T_u und T_o im T-S-Diagramm; $S_1 = S_2$ und $S_3 = S_4$ sind frei wählbar.

Zugeführte Wärme auf Teilweg I: Q_I
Abgegebene Wärme auf Teilweg II: Q_{II}

Beweis: Wir finden für die Wärmemengen

$$Q_I = \int_{S_1}^{S_3} T_I(S) dS = T_I^M (S_3 - S_1) , \quad Q_{II} = \int_{S_3}^{S_1} T_{II}(S) dS = T_{II}^M (S_1 - S_3) .$$

Es gilt laut Mittelwertssatz der Integralrechnung

$$T_I^M < T_o , \quad T_{II}^M > T_u$$

und damit für den Wirkungsgrad jedes beliebigen reversiblen Kreisprozesses K zwischen T_u und T_o :

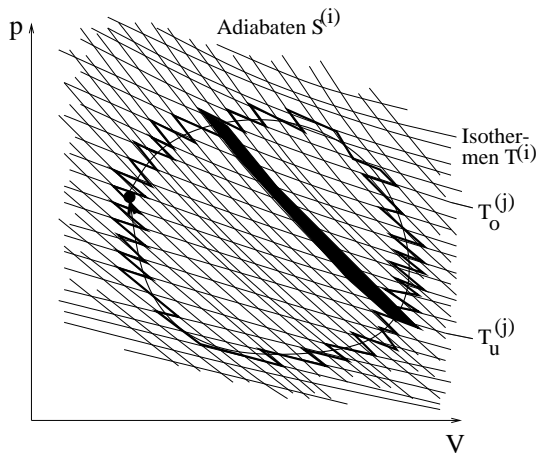
$$\eta_K^{\text{rev}} = \frac{-A}{Q_I} = \frac{Q_I + Q_{II}}{Q_I} = 1 + \frac{Q_{II}}{Q_I} = 1 - \frac{T_{II}^M}{T_I^M} < 1 - \frac{T_u}{T_o} = \eta_C^{\text{rev}} ,$$

d.h. die Beziehung $\eta_K^{\text{rev}} < \eta_C^{\text{rev}}$ gilt allgemein.

Der Clausiussche Wärmesummensatz gilt für alle reversiblen Kreisprozesse.

Es ist leicht einzusehen, dass im Grenzfall $n \rightarrow \infty$ der ursprüngliche Kreisprozess durch die infinitesimal schmalen CPe immer besser approximiert wird und sich die Beiträge der einzelnen CPe wegheben:

$$\oint dS = \oint \frac{\delta Q}{T} = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{j=1}^n \left(\frac{\Delta Q_o^{(j)}}{T_o^{(j)}} + \frac{\Delta Q_u^{(j)}}{T_u^{(j)}} \right) = 0 .$$



Beweis:

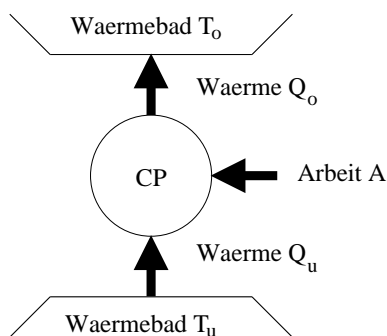
Ein beliebiger reversibler Kreisprozess K wird im p - V -Diagramm durch ein Netz von Adiabaten und Isothermen in viele schmale CPe (Beispiel schraffiert) aufgeteilt: $j = 1 \dots n$. Für jeden einzelnen gilt der Clausius'sche Wärmesummensatz. Auf den Isothermenabschnitten $T_o^{(j)}$ und $T_u^{(j)}$ werden die Wärmemengen $\Delta Q_o^{(j)}$ und $\Delta Q_u^{(j)}$ übertragen.

Damit ist gleichzeitig bewiesen, dass $\delta Q/T$ das vollständige Differenzial einer Zustandsfunktion, der Entropie S , ist.

Weitere Kreisprozesse im p - V -Diagramm (Übungsaufgaben):

- Joule-Prozess (Gasturbine): je zwei Isobaren und Adiabaten
- Ericsson-Prozess (Gasturbine): je zwei Isobaren und Isothermen
- Stirling-Prozess (Heißgasmotor): je zwei Isochoren und Isothermen
- Otto-Motor: Ersatzprozess aus je zwei Isochoren und Adiabaten
- Diesel-Motor: Ersatzprozess aus Isochore, Isobare und zwei Adiabaten

3.3.4 Wärmepumpe und Kältemaschine



Wenn der CP umgekehrt durchlaufen wird (1-4-3-2-1), spricht man von einer Wärmepumpe. Mit der aufgenommenen Arbeit A wird dem kälteren Wärmebad (T_u) die Wärme Q_u entnommen und dem heißen Wärmebad (T_o) die Wärme $|Q_o| = A + Q_u$ zugeführt. Es gilt immer: $Q_o + Q_u + A = 0$.

Wärmepumpe: Der Effekt besteht in der *Erwärmung* des oberen Wärmebades \implies Heizung,

$$\eta_{WP} = \frac{|Q_o|}{A} = \frac{|Q_o|}{|Q_o| - Q_u} = \frac{T_o}{T_o - T_u} = \frac{1}{\eta_C} > 1.$$

Kältemaschine: Der Effekt besteht in der *Abkühlung* des unteren Wärmebades \implies Kühlschrank,

$$\eta_{KM} = \frac{Q_u}{A} = \frac{Q_u}{|Q_o| - Q_u} = \frac{T_u}{T_o - T_u} = \frac{1}{\eta_C} - 1.$$

Technisches Problem: Wie werden die Wärmemengen transferiert? Dafür verwendet man Arbeitsmedien, die in den entsprechenden Temperaturbereichen zwischen T_u und T_o kondensieren, d.h. Wärme abgeben, und Verdampfen, d.h. Wärme aufnehmen. Man verwendet Kompressoren zur Druckerhöhung und Drosselventile zur Entspannung, um über eine Änderung des Druckes die gewünschten Prozesse mit dem Arbeitsmedium ablaufen zu lassen.

3.4 Thermodynamische Temperaturskala: Die absolute Temperatur T

Welche Beziehung gilt zwischen der im 2. HS definierten absoluten Temperatur T und der im 0. HS eingeführten empirischen Temperatur τ ? Bisher wurde vorausgesetzt, dass T die Eigenschaften von τ hat, d.h. die Funktion $T = T(\tau)$ sei eineindeutig. Aus (8) folgt

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial \tau} \right)_v \frac{d\tau}{dT} = p + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_\tau .$$

Trennung der Variablen und Integration liefert mit der Festlegung eines Bezugspunktes $T_0 = T(\tau_0)$, z.B. dem Tripelpunkt von Wasser $T_0 = 273.16$ K:

$$\boxed{\int_{T_0}^T \frac{dT'}{T'} = \ln \frac{T}{T_0} = \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \tau'} \right)_v d\tau'}{p(\tau', v) + \left(\frac{\partial u(\tau', v)}{\partial v} \right)_{\tau'}} .} \quad (30)$$

Man kann also $p(\tau, v)$ und $u(\tau, v)$ in beliebigen empirischen Temperaturskalen τ messen und dann mit (30) die absolute Temperatur T berechnen und in den Zustandsgleichungen verwenden. Alternativ lässt sich mit dem 2. HS $\delta q = du + pdv$ im Nenner von (30) das Verhältnis $(\delta q/dv)_\tau$ einführen, wobei sich die Volumenabhängigkeit im Quotienten unter dem Integral wegheben muss:

$$\ln \frac{T}{T_0} = \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \tau'} \right)_v d\tau'}{\left(\frac{\partial q}{\partial v} \right)_{\tau'}} .$$

Besonders einfach wird (30) für ideale Gase, da dann $\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_\tau = 0$ gilt:

$$\ln \frac{T}{T_0} = \int_{\tau_0}^{\tau} \left(\frac{\partial p}{\partial \tau'} \right)_v \frac{d\tau'}{p} = \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{dp}{p} = \ln \frac{p(\tau, v)}{p(\tau_0, v)} \implies T = T_0 \frac{p(\tau, v)}{p(\tau_0, v)} .$$

Der Druck in Abhängigkeit von der empirischen idealen Gastemperatur (Celsius-Skala) bei konstantem Volumen ist durch $p = p_0(1 + \beta\tau)$ gegeben, wobei $1/\beta = 273.15$ °C ist. Legt man den Tripelpunkt von Wasser in dieser Skala mit 0.01 °C fest, so folgt

$$T = 273.15 \text{ K} \left(1 + \frac{\tau}{273.15 \text{ °C}} \right) = \left(273.15 + \frac{\tau}{\text{°C}} \right) \text{ K} ,$$

d.h. die empirische ideale Gastemperatur stimmt bis auf den willkürlich wählbaren Nullpunkt mit der absoluten Temperatur überein.

4 Thermodynamische Potenziale

4.1 Einkomponentensysteme

4.1.1 Entropie und innere Energie

Die Gibbsche Fundamentalgleichung (6) mit dem Arbeitsdifferenzial $\delta A = -pdV$ legt die Entropie als vollständiges Differenzial bzgl. der Zustandsgrößen U, V fest:

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

Ist die Entropie $S = S(U, V)$ bekannt, lassen sich alle anderen thermodynamischen Größen aus dem vollständiges Differenzial bestimmen:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV ,$$
$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V , \quad p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U .$$

Damit hat man die thermische Zustandsgleichung $p(T, V)$ gewonnen. Die kalorische Zustandsgleichung $U(T, V)$ folgt aus (8). Die Enthalpie ist durch (14) gegeben. Die spezifischen Wärme berechnet sich allgemein aus (10) bzw. (11). Man nennt die Entropie $S(U, V)$ auch thermodynamisches Potenzial bzgl. U und V .

Definition thermodynamischer Potenziale:

Eine Zustandsgröße heißt genau dann thermodynamisches Potenzial bzgl. eines vollständigen Satzes von Zustandsvariablen, wenn die Kenntnis dieser Zustandsgröße als Funktion des vollständigen Satzes genügt, um alle anderen Zustandsgrößen zu bestimmen.

Durch Inversion ist aus der Entropie $S(U, V)$ die innere Energie $U(S, V)$ ableitbar. Aus der Gibbschen Fundamentalgleichung findet man:

$$dU = TdS - pdV .$$

Das vollständige Differenzial der inneren Energie lautet:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV .$$

Durch Vergleich findet man wieder:

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

Die Gleichheit der gemischten zweiten Ableitungen liefert eine Maxwell-Beziehung:

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

4.1.2 Konstruktion thermodynamischer Potentiale aus $U(S, V)$

Die thermodynamischen Potentiale $S(U, V)$ und $U(S, V)$ sind nicht besonders praktikabel, da die Entropie direkten Messungen nicht zugänglich ist. Wählt man aber andere Variablen als z.B. (S, V) , dann ist U kein thermodynamisches Potenzial mehr und man benötigt weitere Messungen, um alle thermodynamischen Größen des Systems zu bestimmen. Daher ist die Ableitung anderer thermodynamischer Potentiale, insbesondere bzgl. der praktikablen Variablen (T, V) und (T, p) , wichtig. Dazu benutzt man die Methode der Legendre-Transformation, die aus der klassischen Mechanik beim Übergang von der Lagrange-Funktion $L(q, \dot{q}, t)$ auf die Hamilton-Funktion $H(q, p, t)$ durch Einführung verallgemeinerter Impulse p bekannt ist:

$$L = L(q, \dot{q}, t) \quad , \quad p \equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \quad ,$$

$$H \equiv L(q, \dot{q}, t) - p\dot{q} = H(q, p, t) \quad , \quad \frac{\partial H}{\partial \dot{q}} = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} - p = 0 \quad .$$

Damit findet man neue thermodynamischen Potentiale bzgl. anderer Zustandsvariablen. Wir definieren auf diese Weise (a) neue thermodynamischen Potentiale, (b) finden mit der Gibbsschen Fundamentalgleichung (6) $TdS = dU + pdV$ deren vollständige Differenziale, (c) bestimmen daraus durch Vergleich weitere Zustandsgrößen, (d) leiten die jeweilige Maxwell-Relation her und stellen (e) damit die innere Energie (kalorische Zustandsgleichung) bezüglich der neuen Variablen in Form einer Differenzialgleichung dar.

1. Enthalpie $H(S, p)$:

$$\boxed{H(S, p) \equiv U - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S V = U + pV} \quad (31)$$

$$dH = dU + pdV + Vdp \equiv TdS + Vdp$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp$$

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

$$\boxed{U(S, p) = H(S, p) - p \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S} \quad (32)$$

- Aus (32) folgt:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S - p \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_S \equiv -p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \quad .$$

- Bedeutung: *Wärmefunktion*, misst die bei konstantem Druck zugeführte Wärme,

$$dH = TdS + Vdp = TdS \equiv \delta Q \quad .$$

- Bestimmung: kalorimetrisch über die Molwärmen, siehe (18).
- Isenthalpe Prozesse: $dH = 0$.

2. Freie Energie $F(T, V)$: Helmholtzsches Potenzial

$$\boxed{F(T, V) \equiv U - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V S = U - TS} \quad (33)$$

$$dF = dU - TdS - SdT \equiv -SdT - pdV$$

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

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

$$\boxed{U(T, V) = F(T, V) - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V} \quad (34)$$

- (34) nennt man nach $F(T, V)$ umgeformt Helmholtzsche Differenzialgleichung, aus ihr folgt:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V.$$

- Bedeutung: gibt die bei isothermen Prozessen geleistete Arbeit an

$$dF = -SdT - pdV = -pdV \equiv \delta A.$$

3. Freie Enthalpie $G(T, p)$: Gibbsches Potenzial

$$\boxed{G(T, p) \equiv U - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S V - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V S = U + pV - TS} \quad (35)$$

$$G = H - TS = F + pV$$

$$dG = dF + pdV + Vdp \equiv -SdT + Vdp$$

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

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

$$\boxed{U(T, p) = G(T, p) - p \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T - T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p} \quad (36)$$

- Gibbsche Differenzialgleichung: $G = H - TS$,

$$\boxed{G(T, p) = H(T, p) + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p} \quad (37)$$

- Aus (37) folgt:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p.$$

- Bedeutung: G ist für praktische Anwendungen besonders gut geeignet, da die unabhängigen Variablen Druck p und Temperatur T experimentell leicht zugänglich sind und für alle Bereiche eines thermodynamischen Systems im Gleichgewichtszustand übereinstimmen.

Die Helmholtzsche und Gibbssche Differenzialgleichung erlauben es, bei Kenntnis von $U(T, V)$ und $H(T, p)$ – in dieser Form sind das keine thermodynamischen Potenziale! – die freie Energie $F(T, V)$ und die freie Enthalpie $G(T, p)$ zu bestimmen, allerdings nur bis auf willkürliche Funktionen von V bzw. p . Dazu formen wir (34) und (37) um:

$$\frac{U}{T^2} = \frac{F}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)_V ,$$

$$\frac{H}{T^2} = \frac{G}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_p .$$

Man findet nach Integration:

$$\frac{F(T, V)}{T} = - \int \frac{U(T, V)}{T^2} dT + f(V) ,$$

$$\frac{G(T, p)}{T} = - \int \frac{H(T, p)}{T^2} dT + g(p) .$$

Damit ist gezeigt, dass eine *vollständige* Information über die thermodynamischen Eigenschaften eines Systems nur aus dem thermodynamischen Potenzial bzgl. seines vollständigen Satzes an Zustandsvariablen erhalten werden kann, d.h. $U(S, V)$ und $H(S, p)$ hätten bekannt sein müssen.

4.1.3 Konstruktion thermodynamischer Potenziale aus $S(U, V)$

Ein weiterer Satz thermodynamischer Potenziale ergibt sich durch analoges Vorgehen aus $S(U, V)$. Mit Hilfe der Gibbsschen Fundamentalgleichung (6) $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$ und dem vollständigen Differenzial der Entropie kann man durch Legendre–Transformation von den unabhängigen Variablen (U, V) zu den Variablen $(\frac{1}{T}, \frac{p}{T})$ übergehen und neue thermodynamische Potenziale einführen, die sogenannten Planck–Massieschen Funktionen:

1. $\Phi(\frac{1}{T}, V)$: Massieu–Funktion (1865),

$$\boxed{\Phi\left(\frac{1}{T}, V\right) \equiv S - \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V U = S - \frac{U}{T} .} \quad (38)$$

Man findet $\Phi = -F/T$. Das vollständige Differenzial lautet:

$$d\Phi = dS - \frac{1}{T}dU - U d\left(\frac{1}{T}\right) \equiv \frac{p}{T}dV - U d\left(\frac{1}{T}\right) .$$

2. $\Psi(U, \frac{p}{T})$:

$$\boxed{\Psi\left(U, \frac{p}{T}\right) \equiv S - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U V = S - \frac{p}{T}V ,} \quad (39)$$

$$d\Psi = dS - \frac{p}{T}dV - V d\left(\frac{p}{T}\right) \equiv \frac{1}{T}dU - V d\left(\frac{p}{T}\right) .$$

3. $Y\left(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}\right)$: Planck-Funktion,

$$\boxed{Y\left(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}\right) \equiv S - \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V U - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U V = S - \frac{U}{T} - \frac{p}{T}V.} \quad (40)$$

Man findet $Y = -G/T$. Das vollständige Differenzial lautet:

$$dY = dS - \frac{1}{T}dU - Ud\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{p}{T}dV - Vd\left(\frac{p}{T}\right) \equiv -Ud\left(\frac{1}{T}\right) - Vd\left(\frac{p}{T}\right).$$

4.1.4 Die thermodynamischen Potentiale des idealen Gases

Für das ideale Gas kennen wir mit $C_v = \text{const.}$ und dem Adiabatenexponenten $\gamma = C_p/C_v$ die Relation $C_p - C_v = nR$ sowie die thermische und kalorische Zustandsgleichung:

$$pV = nRT, \quad U = C_v(T - T_0) + U_0, \quad H = C_p(T - T_0) + H_0.$$

Die Gibbssche Fundamentalgleichung (6) $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$ lautet dann:

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

Integration in der (T, V) -Ebene und Umformung in die Variablen (T, p) liefert:

$$S(T, V) = C_v \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0, \quad S(T, p) = C_p \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{p_0}{p} + S_0.$$

Umstellung nach der Temperatur ergibt $T = T(S, V)$ und $T = T(S, p)$:

$$T = T_0 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\gamma-1} \exp\left(\frac{S - S_0}{C_v}\right), \quad T = T_0 \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \exp\left(\frac{S - S_0}{C_p}\right).$$

Einsetzen in die kalorische Zustandsgleichung liefert die innere Energie $U(S, V)$ und nach Inversion die Entropie $S(U, V)$. Die anderen thermodynamischen Potentiale folgen durch Einsetzen in die entsprechenden thermodynamischen Relationen (ÜA):

$$\begin{aligned} U(S, V) &= C_v T_0 \left\{ \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\gamma-1} \exp\left(\frac{S - S_0}{C_v}\right) - 1 \right\} + U_0, \\ S(U, V) &= C_v \ln \frac{U}{U_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0, \\ H(S, p) &= C_p T_0 \left\{ \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \exp\left(\frac{S - S_0}{C_p}\right) - 1 \right\} + H_0, \\ F(T, V) &= C_v(T - T_0) + U_0 - T \left\{ C_v \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0 \right\}, \\ G(T, p) &= C_p(T - T_0) + H_0 - T \left\{ C_p \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{p_0}{p} + S_0 \right\}. \end{aligned} \quad (41)$$

4.2 Mehrkomponentensysteme

4.2.1 Entropie für offene Systeme und chemisches Potenzial

Wir betrachten jetzt *offene* thermodynamische Systeme, d.h. Stoffaustausch mit der Umgebung sei möglich. Dazu verwenden wir das Modell des homogenen Mehrkomponentensystems, wobei zunächst chemische Reaktionen zwischen den einzelnen Komponenten $j = 1 \dots k$ *nicht* zugelassen werden. Das vollständige Differenzial der Entropie für ein solches System wird aus der Gibbsschen Fundamentalgleichung (6) gewonnen:

$$dS = \frac{1}{T}dU - \frac{1}{T} \sum_i a_i dA_i .$$

Neben dem Arbeitsdifferenzial für Volumenarbeit am System, $a_1 = -p$ und $dA_1 = dV$, treten zusätzliche Beiträge auf, die mit Stoffzufuhr (Stoffabfluss) in (aus) das (dem) System zusammenhängen. Die Änderung der Molzahl einer Komponente ist mit Arbeit verbunden und wir schreiben $dA_2 = dn_j$. Damit ergibt sich:

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^k a_j dn_j .$$

Welche Bedeutung haben die zu den dn_j konjugierten Variablen a_j ? Dazu stellen wir das vollständige Differenzial der Entropie $S(U, V, n_j)$ auf:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, n_i} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, n_i} dV + \sum_{j=1}^k \left(\frac{\partial S}{\partial n_j} \right)_{U, V, n_i \neq n_j} dn_j .$$

In den partiellen Ableitungen nach den Molzahlen wird $n_i \neq n_j$ vereinbart. Vergleich mit der Gibbsschen Fundamentalgleichung liefert sofort (siehe auch 4.1.1):

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, n_i} , \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, n_i} , \quad -\frac{a_j}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial n_j} \right)_{U, V, n_i} .$$

Durch Inversion ist aus der Entropie $S(U, V, n_j)$ die innere Energie $U(S, V, n_j)$ ableitbar. Aus der Gibbsschen Fundamentalgleichung findet man

$$dU = TdS - pdV + \sum_{j=1}^k a_j dn_j .$$

Das vollständige Differenzial der inneren Energie lautet:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum_{j=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{S, V, n_i} dn_j .$$

Durch Vergleich findet man wieder:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} , \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} , \quad a_j = \left(\frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{S, V, n_i} .$$

Aus der Entropie bzw. der inneren Energie findet man damit für die intensiven Größen Temperatur T , Druck p und chemisches Potenzial $\mu_j \equiv a_j$ der Sorte j die Relationen:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} , \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, n_i}}{\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, n_i}} , \quad \mu_j \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{S, V, n_i} = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial n_j} \right)_{U, V, n_i}}{\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, n_i}} . \quad (42)$$

Das chemische Potenzial μ_j gibt die Änderung der inneren Energie mit der Molzahl an. Es hat für die Beschreibung offener Systeme sowie des Stabilitätsverhaltens thermodynamischer Systeme große Bedeutung. Die Gibbssche Fundamentalgleichung lautet nun:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{j=1}^k \mu_j dn_j . \quad (43)$$

4.2.2 Gibbs–Duhemsche Gleichung

Die Entropie $S(U, V, n_j)$ ist eine extensive Größe und hängt in dieser Form nur von anderen extensiven Größen ab. Damit ist es möglich, einen Skalenfaktor λ einzuführen:

$$S(U', V', n'_j) = S(\lambda U, \lambda V, \lambda n_j) = \lambda S(U, V, n_j) .$$

Ableitung nach dem Parameter λ ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{dS}{d\lambda} &= \left(\frac{\partial S}{\partial U'} \right)_{V', n'_i} \frac{\partial U'}{\partial \lambda} + \left(\frac{\partial S}{\partial V'} \right)_{U', n'_i} \frac{\partial V'}{\partial \lambda} + \sum_{j=1}^k \left(\frac{\partial S}{\partial n'_j} \right)_{U', V', n'_i} \frac{\partial n'_j}{\partial \lambda} \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial U'} \right)_{V', n'_i} U + \left(\frac{\partial S}{\partial V'} \right)_{U', n'_i} V + \sum_{j=1}^k \left(\frac{\partial S}{\partial n'_j} \right)_{U', V', n'_i} n_j \equiv S(U, V, n_j) . \end{aligned}$$

Wählt man speziell $\lambda = 1$ und identifiziert die partiellen Ableitungen von S mit den intensiven thermodynamischen Größen entsprechend (42), so erhält man die Gibbs–Duhemsche Gleichung in verschiedener Form:

$$\begin{aligned} S(U, V, n_j) &= \frac{U}{T} + \frac{pV}{T} - \sum_{j=1}^k \frac{\mu_j n_j}{T} \\ U - TS + pV - \sum_{j=1}^k \mu_j n_j &= 0 \\ G \equiv U - TS + pV &= \sum_{j=1}^k \mu_j n_j \end{aligned} \quad (44)$$

G ist die freie Enthalpie, die durch die Molzahlen und chemischen Potentiale in einem Mehrkomponentensystem bestimmt ist (siehe 4.1.2). Für ein Einkomponentensystem ergibt sich $\mu = G/n \equiv g$, d.h. das chemische Potenzial ist durch die molare freie Enthalpie g gegeben.

Die Gibbssche Fundamentalgleichung (43) wurde mit Hilfe der allgemeinen Definition der intensiven Größen T, p, μ_j über partielle Ableitungen der Entropie (bzw. der inneren Energie) (42) integriert. Die Gibbs–Duhemsche Gleichung (44) ist zusammen mit der Gibbsschen Fundamentalgleichung (43) Ausgangspunkt für die Bestimmung vollständiger Differenziale thermodynamischer Größen. Für die freie Enthalpie G findet man z.B. aus

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp , \quad TdS = dU + pdV - \sum_{j=1}^k \mu_j dn_j ,$$

sofort

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{j=1}^k \mu_j dn_j .$$

Damit ist $G = G(T, p, n_j)$ vollständiges Differenzial:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \sum_{j=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, p, n_i} dn_j .$$

Vergleich liefert:

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} , \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} , \quad \mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, p, n_i} .$$

Man findet allgemein aus (44)

$$dU - TdS - SdT + pdV + Vdp - \sum_{j=1}^k \mu_j dn_j - \sum_{j=1}^k n_j d\mu_j = 0$$

mit Hilfe der Gibbsschen Fundamentalgleichung (43)

$$TdS = dU + pdV - \sum_{j=1}^k \mu_j dn_j$$

die differenzielle Form der Gibbs–Duhemschen Gleichung:

$$\boxed{-SdT + Vdp - \sum_{j=1}^k n_j d\mu_j = 0} , \quad (45)$$

d.h. die intensiven Größen T, p, μ_j sind nicht unabhängig voneinander. Man kann andererseits den Druck $p(T, \mu_j; V)$ als vollständiges Differenzial auffassen, wenn gleichzeitig das Volumen bekannt ist:

$$dp = \frac{S}{V} dT + \sum_{j=1}^k \frac{n_j}{V} d\mu_j .$$

Das chemische Potenzial ist als intensive Zustandsvariable unabhängig von der Systemgröße und somit unabhängig vom Skalenfaktor λ :

$$\mu_j(T, p; n'_i) = \mu_j(T, p; \lambda n_i) = \mu_j(T, p; n_i) .$$

Damit folgt

$$\frac{d\mu_j}{d\lambda} = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n'_i} \right)_{T, p, n'_i} \frac{\partial n'_i}{\partial \lambda} = \sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n'_i} \right)_{T, p, n'_i} = 0 .$$

Wählt man wieder speziell $\lambda = 1$, folgt aus der Vertauschbarkeit der zweiten Ableitungen von G bzgl. der Molzahlen:

$$\sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_i} = \sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{T, p, n_i} = \sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_{T, p, n_i} = 0 .$$

Diese Gleichungen nennt man Gibbs–Marguleschen Beziehungen:

$$\boxed{\sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_i} = \sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_{T, p, n_i} = 0} . \quad (46)$$

4.2.3 Die thermodynamischen Potenziale I, J, K, L

Wir haben in 4.2.1 die Entropie $S(U, V, n_i)$ und die innere Energie $U(S, V, n_i)$ mit den Molzahlen n_i als unabhängigen Variablen eingeführt. Man kann analog zum Vorgehen in 4.1.2 und 4.1.3 durch Legendre–Transformation zu den chemischen Potenzialen μ_i übergehen. Dadurch erhalten wir aus den thermodynamischen Potenzialen U, H, F, G vier weitere Potenziale und mit der Gibbs–Duhem–Beziehung (44) die Relationen:

$$\begin{aligned}
 I(S, V, \mu_i) &= U(S, V, n_i) - \sum_{j=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{S, V, n_i} n_j = U - \sum_{j=1}^k \mu_j n_j = ST - pV , \\
 K(S, p, \mu_i) &= H(S, p, n_i) - \sum_{j=1}^k \left(\frac{\partial H}{\partial n_j} \right)_{S, p, n_i} n_j = H - \sum_{j=1}^k \mu_j n_j = ST , \\
 J(T, V, \mu_i) &= F(T, V, n_i) - \sum_{j=1}^k \left(\frac{\partial F}{\partial n_j} \right)_{T, V, n_i} n_j = F - \sum_{j=1}^k \mu_j n_j = -pV , \\
 L(T, p, \mu_i) &= G(T, p, n_i) - \sum_{j=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, p, n_i} n_j = G - \sum_{j=1}^k \mu_j n_j = 0 .
 \end{aligned} \tag{47}$$

Die entsprechenden Differenziale lauten mit Hilfe der Gibbsschen Fundamentalgleichung (43) $TdS = dU + pdV - \sum_{j=1}^k \mu_j dn_j$:

$$\begin{aligned}
 dI &= TdS - pdV - \sum_{j=1}^k n_j d\mu_j , \\
 dK &= TdS + Vdp - \sum_{j=1}^k n_j d\mu_j , \\
 dJ &= -SdT - pdV - \sum_{j=1}^k n_j d\mu_j , \\
 dL &= -SdT + Vdp - \sum_{j=1}^k n_j d\mu_j = 0 .
 \end{aligned}$$

Das Potenzial L und dessen Differential verschwinden entsprechend (44) und (45). Man findet z.B. für das Potenzial $J(T, V, \mu_i)$ die Relationen

$$-S = \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V, \mu_j} , \quad -p = \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T, \mu_j} , \quad -n_j = \left(\frac{\partial J}{\partial \mu_j} \right)_{T, V} ,$$

und aus der Vertauschbarkeit der zweiten Ableitungen die Maxwell–Beziehungen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, \mu_j} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, \mu_j} , \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \mu_j} \right)_{T, V, \mu_i} = \left(\frac{\partial n_j}{\partial T} \right)_{V, \mu_i} , \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \mu_j} \right)_{T, V, \mu_i} = \left(\frac{\partial n_j}{\partial V} \right)_{T, \mu_i} .$$

Das Potenzial $J(T, V, \mu_i)$ spielt in der statistischen Physik eine große Rolle. Es ist für offene Systeme relevant, die mit einem Wärmebad (dadurch wird T festgelegt) und k Teilchenreservoirien für jede einzelne Komponente (damit werden die μ_j festgelegt) in Kontakt stehen. Man nennt es auch *großes* thermodynamisches Potenzial oder Potenzial der *großkanonischen Gesamtheit*.

4.3 Übersicht über thermodynamische Potenziale und Maxwell-Relationen

Thermodynamische Potenziale

unabh. Variab.	thermodynamisches Potenzial	Gibbs-Duhem-Relation	Gibbssche Fundamentalgleichung
S, V, n S, p, n T, V, n T, p, n	U $H = U + pV$ $F = U - TS$ $G = U - TS + pV$	$U = TS - pV + \mu n$ $H = TS + \mu n$ $F = -pV + \mu n$ $G = \mu n$	$dU = TdS - pdV + \mu dn$ $dH = TdS + Vdp + \mu dn$ $dF = -SdT - pdV + \mu dn$ $dG = -SdT + Vdp + \mu dn$
U, V, n $\frac{1}{T}, V, n$ $U, \frac{p}{T}, n$ $\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, n$	S $\Phi = S - \frac{U}{T}$ $\Psi = S - \frac{pV}{T}$ $Y = S - \frac{U}{T} - \frac{pV}{T}$	$S = \frac{U}{T} + \frac{pV}{T} - \frac{\mu n}{T}$ $\Phi = \frac{pV}{T} - \frac{\mu n}{T}$ $\Psi = \frac{U}{T} - \frac{\mu n}{T}$ $Y = -\frac{\mu n}{T}$	$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dn$ $d\Phi = -Ud(\frac{1}{T}) + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dn$ $d\Psi = \frac{1}{T}dU - Vd(\frac{p}{T}) - \frac{\mu}{T}dn$ $dY = -Ud(\frac{1}{T}) - Vd(\frac{p}{T}) - \frac{\mu}{T}dn$
S, V, μ T, V, μ S, p, μ T, p, μ	$I = U - \mu n$ $J = U - TS - \mu n$ $K = U + pV - \mu n$ $L = U - TS + pV - \mu n$	$I = TS - pV$ $J = -pV$ $K = TS$ $L = 0$	$dI = TdS - pdV - nd\mu$ $dJ = -SdT - pdV - nd\mu$ $dK = TdS + Vdp - nd\mu$ $dL = -SdT + Vdp - nd\mu = 0$

Maxwell-Relationen

Integrabilitätsbedingungen für thermodynamische Potenziale

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial x \partial y} \right)_z = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial y \partial x} \right)_z$$

$dU = TdS - pdV + \mu dn$ $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,n} = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V,n}$ $- \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{S,n}$ $\left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{V,n}$	$dH = TdS + Vdp + \mu dn$ $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{S,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_{p,n}$ $\left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{S,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{S,n}$ $\left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_{S,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{p,n}$
$dF = -SdT - pdV + \mu dn$ $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,n} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,n}$ $- \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,n}$ $- \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,n}$	$dG = -SdT + Vdp + \mu dn$ $- \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n}$ $\left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T,n}$ $- \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,n}$

4.4 Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen

4.4.1 Allgemeine Prinzipien

Aussagen über den thermodynamischen Gleichgewichtszustand eines Systems folgen aus dem 2. HS m.H. der Entropie. Solange noch irreversible Prozesse ablaufen, wächst die Entropie an: $d_i S \geq 0$. Hat sich der Gleichgewichtszustand eingestellt, gilt $d_i S = 0$ und die Entropie erreicht ihren größten Wert, $S = S_{\max}$.

Damit ist zur Bestimmung des Gleichgewichtszustands eines abgeschlossenen Systems eine Extremwertaufgabe mit Nebenbedingungen zu lösen: Die Entropie S wird maximal bei festem Volumen V , innerer Energie U und Masse M (Teilchenzahlen können sich durch chemische Reaktionen ändern). Man benutzt die Methode der virtuellen Verrückungen, indem man virtuelle, infinitesimal kleine Zustandsänderungen mit $\delta V = 0$, $\delta U = 0$ und $\delta M = 0$ betrachtet, die die Entropie unverändert lassen. Die *Gleichgewichtsbedingung* lautet:

$$\boxed{(\delta S)_{U,V,M} = 0} \quad (48)$$

Neben der durch (48) garantierten Existenz eines Extremwerts für die Entropie muss noch das Maximum gefordert werden. Die *Stabilitätsbedingung* lautet deshalb

$$\boxed{(\delta^2 S)_{U,V,M} < 0} \quad (49)$$

und besagt, dass der Gleichgewichtszustand stabil oder mindestens metastabil gegen Zustandsänderungen ist. Bei metastabilen Zuständen liegt nur ein relatives Maximum der Entropie vor. Beispiele: überhitzte Flüssigkeit, unterkühlte Flüssigkeit, Glaszustand.

Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen lassen sich auch mit den anderen thermodynamischen Potenzialen für nichtabgeschlossene Systeme aufstellen. Mit dem 1. und 2. HS

$$dU = \delta Q - pdV \quad , \quad dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad ,$$

sowie den Definitionen

$$H = U + pV \quad , \quad F = U - TS \quad , \quad G = H - TS = U + pV - TS \quad ,$$

findet man die Relationen:

$$\begin{aligned} \delta Q &= dU + pdV && \rightarrow dU \leq TdS - pdV \quad , \\ \delta Q &= dH - Vdp && \rightarrow dH \leq TdS + Vdp \quad , \\ \delta Q &= dF + TdS + SdT + pdV && \rightarrow dF \leq -SdT - pdV \quad , \\ \delta Q &= dG + TdS + SdT - Vdp && \rightarrow dG \leq -SdT + Vdp \quad . \end{aligned}$$

Es gibt offenbar keine universellen Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen. Für die durch die experimentellen Gegebenheiten festgelegten Nebenbedingungen muss man das entsprechende thermodynamische Potenzial betrachten und dessen Extremwert bestimmen. Man findet:

$$\boxed{\begin{array}{ll} (\delta U)_{S,V,M} = 0 & (\delta^2 U)_{S,V,M} > 0 \\ (\delta H)_{S,p,M} = 0 & (\delta^2 H)_{S,p,M} > 0 \\ (\delta F)_{T,V,M} = 0 & (\delta^2 F)_{T,V,M} > 0 \\ (\delta G)_{T,p,M} = 0 & (\delta^2 G)_{T,p,M} > 0 \end{array}} \quad (50)$$

Analoge Bedingungen lassen sich für die Planck–Massieuschen Potenziale Φ, Ψ, Y und die Potenziale I, J, K aufstellen.

4.4.2 Auswertung der Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen

(1) *Temperaturausgleich*

U_1	U_2
V_1	V_2
n_1	n_2

Gehemmtes Gleichgewicht: Durch die wärmeisolierende Wand wird Temperaturausgleich verhindert.

Gesamtsystem: $U = U_1 + U_2, V = V_1 + V_2, n = n_1 + n_2$

Wärmeisolierung: $U_1 \neq U_2 \rightarrow T_1 \neq T_2$

Thermodynamisches Potenzial: $S(U, V, n)$

Das gehemmte Gleichgewicht ist durch die Entropie

$$S^H = S_1(U_1, V_1, n_1) + S_2(U_2, V_2, n_2)$$

gekennzeichnet. Beseitigt man die Hemmung, d.h. stellt man thermischen Kontakt her, wird zwischen den Untersystemen 1 und 2 Wärme δQ ausgetauscht, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Die Wand sei nicht verrückbar und lasse keine Teilchen durch, d.h. $\delta V_i = 0$ und $\delta n_i = 0$. Die Gleichgewichtsbedingung lautet:

$$S(U, V, n) \rightarrow \text{Max.}, \quad (\delta S)_{U,V,n} = 0.$$

Durch den Wärmeaustausch ändern sich die inneren Energien, so dass nach $U_1 = U - U_2$ mit $\delta U_1 = -\delta U_2$ variiert werden muss:

$$(\delta S)_{U,V,n} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{U,V,n} \delta U_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{U,V,n} \delta U_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U_1 = 0.$$

Die Gleichgewichtsbedingung lautet:

$$\boxed{T_1 = T_2 \equiv T.} \quad (51)$$

Für die Auswertung der Stabilitätsbedingung $(\delta^2 S)_{U,V,n} \leq 0$ betrachten wir zwei gleich große Teilsysteme. Da die innere Energie insgesamt konstant bleiben soll, erhöhen wir sie in 1 virtuell um δU und erniedrigen sie in 2 um den gleichen Betrag. Die Änderung der Entropie ist bis zur 2. Ordnung in δU :

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{1}{2} S(U + \delta U) + \frac{1}{2} S(U - \delta U) - S(U) \\ &= \frac{1}{2} \left[S(U) + \frac{\partial S}{\partial U} \delta U + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} (\delta U)^2 \right] + \frac{1}{2} \left[S(U) - \frac{\partial S}{\partial U} \delta U + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} (\delta U)^2 \right] - S(U) \\ &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} (\delta U)^2 \equiv \delta^2 S. \end{aligned}$$

Die Stabilitätsbedingung $(\delta^2 S)_{U,V,n} \leq 0$ ergibt mit $1/T = (\partial S / \partial U)_{V,n}$ und $C_v = (\partial U / \partial T)_{V,n}$ die Forderung

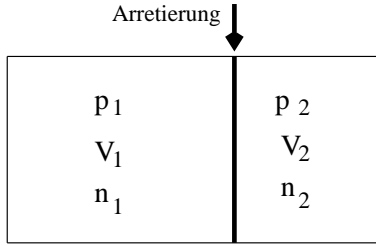
$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V,n} = \left\{ \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{1}{T} \right) \right\}_{V,n} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_{V,n} = -\frac{1}{T^2 C_v} \leq 0.$$

Der Gleichgewichtszustand ist dann stabil, wenn bei positiver Temperatur T die Wärmekapazität C_v positiv ist, d.h. die innere Energie mit der Temperatur anwächst:

$$\boxed{C_v \geq 0.} \quad (52)$$

Die analoge Bedingung $C_p \geq 0$ lässt sich aus $(\delta^2 H)_{S,p,n} \geq 0$ herleiten.

(2) Druckausgleich



Gehemmtes Gleichgewicht: Durch die arretierte Wand wird Druckausgleich verhindert.

Gesamtsystem: $U = U_1 + U_2, V = V_1 + V_2, n = n_1 + n_2$

Arretierung: $p_1 \neq p_2$

Thermodynamisches Potenzial: $S(U, V, n)$

Das gehemmte Gleichgewicht ist durch die Entropie

$$S^H = S_1(U_1, V_1, n_1) + S_2(U_2, V_2, n_2)$$

gekennzeichnet. Beseitigt man die Hemmung und macht den Kolben frei beweglich, werden sich die Teilvolumina ändern, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Die Wand lasse keine Teilchen durch ($\delta n_i = 0$) und Temperatenausgleich habe bereits stattgefunden ($T_1 = T_2 = T$). Die Gleichgewichtsbedingung lautet:

$$S(U, V, n) \rightarrow \text{Max.} \quad , \quad (\delta S)_{U,V,n} = 0 .$$

Durch den beweglichen Kolben ändern sich die Teilvolumina, so dass Arbeit verrichtet wird und nach $V_1 = V - V_2$ mit $\delta V_1 = -\delta V_2$ variiert werden muss:

$$(\delta S)_{U,V,n} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{U,V,n} \delta V_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{U,V,n} \delta V_2 = \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \delta V_1 = \frac{p_1 - p_2}{T} \delta V_1 = 0 .$$

Die Gleichgewichtsbedingung lautet:

$$\boxed{p_1 = p_2 \equiv p} . \quad (53)$$

Für die Auswertung der Stabilitätsbedingung betrachten wir wieder zwei gleich große Teilsysteme. Das Volumen bleibt insgesamt konstant. Erhöhen wir es in 1 virtuell um δV und erniedrigen es in 2 um den gleichen Betrag, ergibt sich für die Änderung der Entropie bis zur 2. Ordnung in δV :

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{1}{2} S(V + \delta V) + \frac{1}{2} S(V - \delta V) - S(V) \\ &= \frac{1}{2} \left[S(V) + \frac{\partial S}{\partial V} \delta V + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} (\delta V)^2 \right] + \frac{1}{2} \left[S(V) - \frac{\partial S}{\partial V} \delta V + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} (\delta V)^2 \right] - S(V) \\ &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} (\delta V)^2 \equiv \delta^2 S . \end{aligned}$$

Die Stabilitätsbedingung $(\delta^2 S)_{U,V,n} \leq 0$ ergibt mit $p/T = (\partial S / \partial V)_{U,n}$ die Forderung:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{U,n} = \left\{ \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{p}{T} \right) \right\}_{U,n} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,n} \leq 0 .$$

Der Gleichgewichtszustand ist dann stabil, wenn sich bei Volumenabnahme der Druck im System erhöht ($U = \text{const.} \rightarrow T = \text{const.}$):

$$\boxed{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,n} \leq 0} . \quad (54)$$

(3) Chemisches Potenzial und Phasengleichgewicht

Dampf $p \quad T \quad n_2$
$p \quad T \quad n_1$ Fluid

Zwei Phasen (z.B. Fluid 1 und sein Dampf 2) im Gleichgewicht: Welche Molzahlen stellen sich bei gegebener Temperatur und Druck ein?

Gesamtsystem: $T_1 = T_2 = T, p_1 = p_2 = p, n_1 \neq n_2$

Thermodynamisches Potenzial: freie Enthalpie

$$G(T, p, n) = G_1(T, p, n_1) + G_2(T, p, n_2)$$

Zwischen beiden Phasen werden Teilchen ausgetauscht, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist: $\delta n_1 = -\delta n_2$. Die Gleichgewichtsbedingung lautet

$$G(T, p, n) \rightarrow \text{Min.} \quad , \quad (\delta G)_{T,p,n} = 0 \quad ,$$

und ergibt bei Variation nach den Teilchenzahlen:

$$(\delta G)_{T,p,n} = \left(\frac{\partial G_1}{\partial n_1} \right)_{T,p,n} \delta n_1 + \left(\frac{\partial G_2}{\partial n_2} \right)_{T,p,n} \delta n_2 = (\mu_1 - \mu_2) \delta n_1 = 0 \quad .$$

Die Gleichgewichtsbedingung lautet:

$$\boxed{\mu_1 = \mu_2 \equiv \mu} \quad (55)$$

Für die Auswertung der Stabilitätsbedingung betrachten wir wieder zwei gleich große Teilsysteme. Die Teilchenzahl bleibt insgesamt konstant. Erhöhen wir sie in 1 virtuell um δn und erniedrigen sie in 2 um den gleichen Betrag, ergibt sich für die Änderung der freien Enthalpie bis zur 2. Ordnung in δn :

$$\begin{aligned} \Delta G &= \frac{1}{2}G(n + \delta n) + \frac{1}{2}G(n - \delta n) - G(n) \\ &= \frac{1}{2} \left[G(n) + \frac{\partial G}{\partial n} \delta n + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 G}{\partial n^2} (\delta n)^2 \right] + \frac{1}{2} \left[G(n) - \frac{\partial G}{\partial n} \delta n + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 G}{\partial n^2} (\delta n)^2 \right] - G(n) \\ &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2 G}{\partial n^2} (\delta n)^2 \equiv \delta^2 G \quad . \end{aligned}$$

Die Stabilitätsbedingung $(\delta^2 G)_{T,p,n} \geq 0$ ergibt mit $\mu = (\partial G / \partial n)_{T,p}$ die Forderung

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial n^2} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_{T,p} \geq 0 \quad .$$

Der Gleichgewichtszustand ist dann stabil, wenn sich das chemische Potenzial mit der Teilchenzahl erhöht:

$$\boxed{\left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_{T,p} \geq 0} \quad (56)$$

Werden die Stabilitätsbedingungen (52), (54) und (56) verletzt, können interessante physikalische Vorgänge wie Phasenübergänge und Entmischungen im System ablaufen.

4.4.3 Übersicht über die Stabilitätsbedingungen

$$U, H, F, G \rightarrow \text{Min.}, \quad S, \Phi, \Psi, Y \rightarrow \text{Max.}, \quad I, J, K \rightarrow \text{Min.}$$

Kontakt mit Umgebung	natürliche Zustandsvariablen	Gibbssche Fundamentalgleichung
	thermodynamisches Potential	Extremal- eigenschaft
abgeschlossenes System		
$\delta Q = 0, \delta A = 0$ $dn = 0$	U, V, n S	$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dn$ $S \rightarrow \text{Max.}$
thermodynamisch isoliertes System		
$\delta Q = 0, \delta A \neq 0$ $dn = 0$	H, p, n S	$dS = \frac{1}{T}dH - \frac{V}{T}dp - \frac{\mu}{T}dn$ $S \rightarrow \text{Max.}$
diathermes System		
$\delta Q \neq 0, \delta A = 0$ $dn = 0$	T, V, n F	$dF = -SdT - pdV + \mu dn$ $F \rightarrow \text{Min.}$
geschlossenes System		
$\delta Q \neq 0, \delta A \neq 0$ $dn = 0$	T, p, n G	$dG = -SdT + Vdp + \mu dn$ $G \rightarrow \text{Min.}$
offenes System		
$\delta Q \neq 0, \delta A \neq 0$ $dn \neq 0$	T, V, n J	$dJ = -SdT - pdV - nd\mu$ $J \rightarrow \text{Min.}$

5 Das Verhalten bei tiefen Temperaturen: Der 3. HS

5.1 Vorbemerkungen

Mit dem 3. HS wird *keine* neue Zustandsgröße eingeführt, sondern das Verhalten der Entropie am absoluten Nullpunkt der Temperatur festgelegt. Die Zustandsgröße Entropie S ist bis auf Integrationskonstanten bestimmt. Das hat für Anwendungen, bei denen Differenzen dieser Größe zwischen Anfangs- und Endzustand relevant sind, keine Konsequenzen. Allerdings treten in anderen Größen wie z.B. der freien Energie F und der freien Enthalpie G Terme TS auf, so dass deren Verwendbarkeit für Prozesse mit unterschiedlichen Temperaturen scheitert. Deshalb sind die Normierbarkeit der Entropie und die Festlegung ihres Absolutwerts wichtige Probleme.

Wir betrachten ein thermodynamisches System, in dem eine chemische Reaktion abläuft. Die freie und innere Energie betragen vor der Reaktion F_1, U_1 und nach der Reaktion F_2, U_2 . Für die Differenzen gilt die Helmholtzsche Differenzialgleichung (34):

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V .$$

Durch Differenzieren nach T erhält man:

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 \Delta F}{\partial T^2} \right)_V .$$

Bei konstantem Volumen gibt $\Delta U = \Delta Q = W_v$ die Wärmetönung der Reaktion an. ΔF nennt man *Affinität* der chemischen Reaktion bei konstantem Volumen. Untersuchungen ihrer Temperaturabhängigkeit haben für $T \rightarrow 0$ ergeben, dass die ersten beiden Ableitungen $(\partial \Delta F / \partial T)_V$ und $(\partial^2 \Delta F / \partial T^2)_V$ endlich bleiben. Damit erhält man im Grenzfall tiefer Temperaturen die Beziehungen

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta F = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta U = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta Q = \lim_{T \rightarrow 0} W_v$$

und

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_V = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial W_v}{\partial T} \right)_V = 0 .$$

Nernst vermutete, dass darüberhinaus auch ΔF und W_v im Grenzfall $T \rightarrow 0$ dieselbe horizontale Tangente besitzen:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial W_v}{\partial T} \right)_V = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V = 0 .$$

5.2 Formulierung des 3. HS: Das Nernstsche Wärmetheorem

Für die freie Energie gilt für feste Temperaturen und Volumina laut Definition:

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S = W_v - T \Delta S .$$

Im Grenzfall $T \rightarrow 0$ erhält man für die Ableitung:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V = \lim_{T \rightarrow 0} \left\{ \left(\frac{\partial W_v}{\partial T} \right)_V - \Delta S - T \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T} \right)_V \right\} = 0 .$$

Bleibt $(\partial\Delta S/\partial T)_V$ endlich, folgt $\lim_{T\rightarrow 0} \Delta S = 0$.

3. HS in der Formulierung von Planck:

Beim absoluten Nullpunkt der Temperatur T nähert sich die Entropie eines Systems im thermodynamischen Gleichgewicht einem von Parametern a_i (z.B. Volumen, Druck, Aggregatzustand etc.) unabhängigen Wert S_0 . Man wählt in der phänomenologischen Thermodynamik die Normierung $S_0 = 0$.

$$\lim_{T\rightarrow 0} S(T, a_i) = S_0 \equiv 0 \quad , \quad \lim_{T\rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial a_i} \right)_T = 0 \quad (57)$$

5.3 Folgerungen aus dem 3. HS

5.3.1 Molwärmern

Die Molwärmern hängen mit der Entropie zusammen (siehe 3.1.5):

$$c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \quad , \quad c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p .$$

Integriert ergeben sich die Gleichungen:

$$s(T, v) = \int_0^T \frac{c_v(T')}{T'} dT' + s(v) \quad , \quad s(T, p) = \int_0^T \frac{c_p(T')}{T'} dT' + s(p) .$$

Im Grenzfall tiefer Temperaturen wird die Entropie unabhängig von Druck und Volumen, d.h. $s(v) = s(p) = 0$. Die Entropie ist allein aus der Messung der Molwärmern bestimmbar. Weiter muss gefordert werden, dass c_v und c_p mindestens mit T gegen Null gehen, da sonst die Integranden für $T \rightarrow 0$ divergieren:

Am absoluten Nullpunkt der Temperatur verschwinden die Molwärmern c_v und c_p .

Es gilt z.B. $c \sim T^3$ für den elastischen Festkörper (Debye) und $c \sim T$ für das Elektronengas in Metallen (Sommerfeld).

5.3.2 Thermische Koeffizienten

Mit Hilfe der Maxwell-Relationen (9) und (15)

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

kann man die thermischen Koeffizienten über die Entropie definieren:

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad , \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T .$$

Damit findet man mit Hilfe des 3. HS: $\lim_{T\rightarrow 0} \beta = \lim_{T\rightarrow 0} \alpha = 0$.

Im Grenzfall tiefer Temperaturen verschwinden der isochore Druckkoeffizient β und der isobare Ausdehnungskoeffizient α .

- Analoge Aussagen gelten auch für die anderen Arbeitsdifferenziale $\delta A = a_i dA_i$:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A_i}\right)_T = -\left(\frac{\partial a_i}{\partial T}\right)_{A_i}.$$

- Damit gilt laut 3. HS auch $\lim_{T \rightarrow 0} (\partial a_i / \partial T)_{A_i} = -\lim_{T \rightarrow 0} (\partial S / \partial A_i)_T = 0$.
- Die Oberflächenspannung σ von fluidem Helium-3 verschwindet am absoluten Nullpunkt. Das Arbeitsdifferenzial $\delta A = \sigma dF$ liefert $\lim_{T \rightarrow 0} (\partial \sigma / \partial T)_F = 0$.
- Die magnetische Suszeptibilität χ_m verschwindet am absoluten Nullpunkt. Das Arbeitsdifferenzial $\delta A = HdM = MdH$ mit $M = \mu_0 \chi_m H$ liefert $\lim_{T \rightarrow 0} (\partial \chi_m / \partial T)_H = 0$.
- Allgemeine Beziehung zwischen den Molwärmern (12):

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{c_p - c_v}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(-\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = 0.$$

Die Differenz der Molwärmern $c_p - c_v$ geht stärker gegen Null als T .

5.3.3 Entropie und chemisches Potenzial des idealen Gases für $T \rightarrow 0$

Die Entropie eines idealen Gases ist laut (19) durch

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

gegeben. Für konstantes Volumen und gegebene Anfangsbedingungen (T_0, V_0) divergiert dieser Ausdruck für $T \rightarrow 0$, was dem 3. HS widerspricht. Selbst wenn man die Konstanz der Wärmekapazität aufgibt und

$$S - S_0 = \int_0^T \frac{C_v(T')}{T'} dT' + nR \ln \frac{V}{V_0}$$

diskutiert, bleibt im Gegensatz zum 3. HS eine Abhängigkeit vom Volumen bestehen.

Im Grenzfall tiefer Temperaturen verliert das Modell des idealen Gases seine Gültigkeit. Die bei tiefen Temperaturen auftretenden Abweichungen vom idealen Gasgesetz nennt man Gasentartung.

- Für tiefe Temperaturen kondensieren die meisten Gase zu Flüssigkeiten und erstarren anschließend zu Festkörpern. Damit wird das Modell des klassischen idealen Gases gegenstandslos.
- Ausnahmen: Helium und Wasserstoff bleiben für $p = p_0$ auch bei $T = 0$ flüssig.
- Für tiefe Temperaturen ist bei diesen der Einfluß von Quanteneffekten, speziell der Entartung, dominierend. Man nennt sie deshalb auch Quantenfluide. Die exakten thermodynamischen Relationen müssen im Rahmen der Quantenstatistik hergeleitet werden.

Trotzdem ist es für Anwendungen im gasförmigen Bereich sinnvoll, die funktionale Form der Beziehung (19) für das Verhalten der Entropie zu verwenden. Dazu gehen wir zu molaren Größen über,

$$s(T, v) = c_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v}{v_0} + s_0 ,$$

und finden für das Beispiel des einatomigen idealen Gases mit $c_v = \frac{3}{2}R$ für die molare Entropie bzgl. der Variablen (T, v) und (T, p) :

$$s(T, v) = R \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln v + \sigma \right) \quad , \quad s(T, p) = R \left(\frac{5}{2} \ln T - \ln p + \sigma' \right) . \quad (58)$$

Die Entropiekonstanten lauten

$$\sigma = \frac{s_0}{R} - \frac{3}{2} \ln T_0 - \ln v_0 \quad , \quad \sigma' = \sigma + \ln R ,$$

und müssen aus der Quantenstatistik oder experimentell bestimmt werden (anstelle der willkürlichen Anfangsbedingungen s_0, T_0, v_0). Verwendet man die Gibbs–Duhemsche Gleichung (44)

$$s = \frac{u}{T} + \frac{pv}{T} - \frac{\mu}{T}$$

mit den klassischen Resultaten für das ideale Gas $u = \frac{3}{2}RT$ und $pv = RT$ sowie dem quantenstatistischen Ausdruck für das chemische Potenzial $\mu = RT \ln \left(\frac{N}{V} \lambda^3 \right)$, findet man für die Entropiekonstante nach Umformung die Sackur–Tetrode–Beziehung (ÜA):

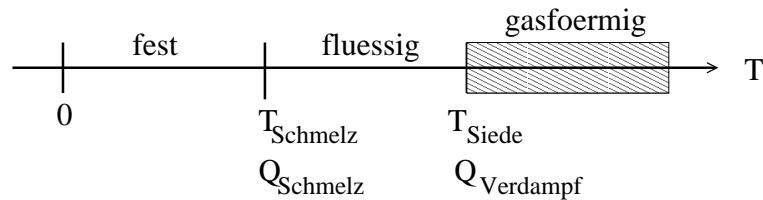
$$\sigma' = \ln \left\{ (ek_B)^{5/2} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right\} .$$

Sie ist allein durch Naturkonstanten und die Masse m der Teilchen bestimmt. Damit kann man auch eine Gleichung für das chemische Potenzial μ im gasförmigen Bereich mit Hilfe der Gibbs–Duhemschen Gleichung ableiten:

$$\mu(T, v) = -RT \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln v + i \right) \quad , \quad \mu(T, p) = -RT \left(\frac{5}{2} \ln T - \ln p + j \right) . \quad (59)$$

Dabei sind die chemischen Konstanten i, j mit den Entropiekonstanten verknüpft:

$$i = \sigma - \frac{5}{2} \quad , \quad j = \sigma' - \frac{5}{2} \quad \rightarrow \quad j = i + \ln R .$$



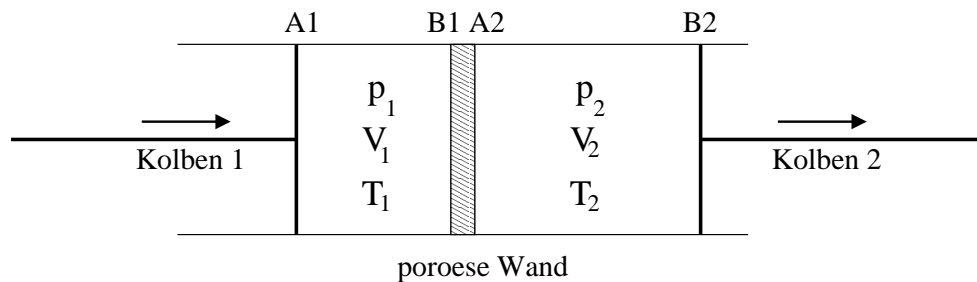
Man kann die Entropie in der Gasphase auch empirisch über die bekannten Wärmekapazitäten in der festen und flüssigen Phase sowie die Schmelz- und Siedepunkte eichen und so die Entropiekonstante σ bestimmen (ÜA: Hg):

$$s(T_{\text{boil}}, p_0) = \int_0^{T_{\text{melt}}} \frac{c_p(T)}{T} dT + \frac{q_{\text{melt}}}{T_{\text{melt}}} + \int_{T_{\text{melt}}}^{T_{\text{boil}}} \frac{c_p(T)}{T} dT + \frac{q_{\text{boil}}}{T_{\text{boil}}} \equiv R \ln \frac{RT_{\text{boil}}^{5/2} e^\sigma}{p_0} .$$

5.4 Der Joule–Thomson–Effekt

Zur Abkühlung eines Systems, um möglichst tiefe Temperaturen zu erreichen, sind verschiedene Methoden anwendbar:

- adiabatische Expansion entsprechend (26): $TV^{\gamma-1} = \text{const.}$,
- Carnot–Maschine als Wärmepumpe (Kühlschrank, siehe 3.3.4),
- adiabatische Entmagnetisierung (siehe 5.5),
- gedrosselte Entspannung durch eine poröse Wand in einem adiabatisch isolierten Zylinder: Joule–Thomson–Versuch, technische Anwendung im Linde–Verfahren zur Luftverflüssigung (Gegenstromprinzip).



Kolben 1 wird von Position A1 nach B1 reingedrückt. Gleichzeitig wird Kolben 2 von Position A2 nach B2 rausgezogen. Dabei seien die Drücke p_1, p_2 konstant. Es gelte $p_1 > p_2$. Durch die adiabatische Isolierung des Zylinders wird während des Prozesses keine Wärme zu- oder abgeführt: $\delta Q = 0$. Damit gilt laut 1. HS: $dU = -pdV$. Integration über den gesamten Prozess ergibt:

$$\int_A^B dU = U_B - U_A = U_2 - U_1 = - \int_A^B pdV = - \int_{V_1}^0 p_1 dV - \int_0^{V_2} p_2 dV = p_1 V_1 - p_2 V_2 .$$

Für die Enthalpie $H = U + pV$ erhält man:

$$H_2 = U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1 = H_1 .$$

Der Joule–Thomson–Versuch ist ein isenthalper Prozess mit

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = 0 .$$

Für die gesuchte Temperaturänderung mit dem Druck ergibt sich mit (14):

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

Verwendet man die Definition des isobaren Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, so lautet das Ergebnis für den Joule–Thomson–Koeffizienten δ :

$$\boxed{\delta \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{V}{C_p} (T\alpha - 1) .} \quad (60)$$

Er ist für das ideale Gas $pV = nRT$ mit $\alpha = 1/T$ identisch gleich Null: $\delta^{\text{id}} = 0$. Damit kann δ als Maß für die Annäherung eines realen Gases an das Modell des idealen Gases verwendet werden. Weiterhin ergibt sich für reale Gase ein positiver (Abkühlung) oder negativer (Erwärmung) Effekt entsprechend des Vorzeichens von $T\alpha - 1$. Die Grenzkurve $p_{\text{inv}}(T)$ zwischen beiden Bereichen wird *Inversionskurve* genannt und aus der Gleichung $T\alpha - 1 = 0$ bestimmt. Für reale Gase verwendet man die van der Waalssche-Zustandsgleichung (2) in molaren Größen

$$p(T, v) = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad \rightarrow \quad T(v) = \frac{v-b}{R} \left(p + \frac{a}{v^2} \right),$$

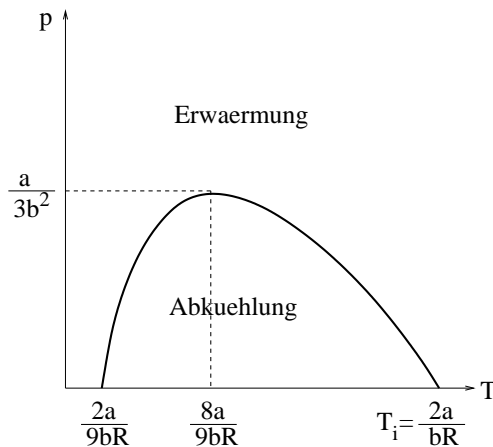
und erhält für Bedingungen auf der Inversionskurve $T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v = 0$ die Beziehung

$$\frac{2a}{RT} \left(\frac{v-b}{v} \right)^2 - b = 0.$$

Umgeformt nach $p_{\text{inv}}(T)$ erhält man (ÜA):

$$p_{\text{inv}}(T) = 2\sqrt{\frac{2RT}{b} \frac{a}{b^2}} - \frac{3RT}{2b} - \frac{a}{b^2}. \quad (61)$$

Die Inversionskurve ist allein durch die Materialparameter a und b bestimmt, die einfache Realgaskorrekturen zur idealen Zustandsgleichung angeben: Eigenvolumen der Moleküle (b) und Anziehung zwischen ihnen (a). Man erhält für gegebenen Druck zwei Inversionstemperaturen. Oberhalb von $T_i = \frac{2a}{bR}$ ist prinzipiell keine Abkühlung möglich.

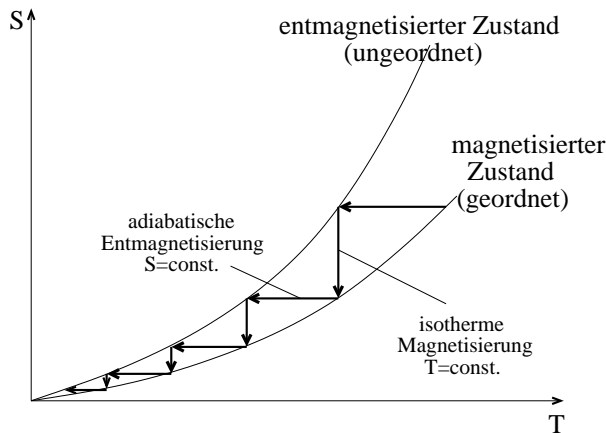


Eine einfache mikroskopische Erklärung des Effekts besteht darin, dass sich bei der Entspannung des Gases der mittlere Molekülabstand vergrößert und damit gegen die intermolekularen Anziehungskräfte "innere Arbeit" geleistet werden muss. Das geht nur auf Kosten der kinetischen Energie, so dass die Temperatur abnimmt.

Inversionstemperatur für einige Substanzen:

Element/Verbindg.	T_i in K
He-4	40
H ₂	202
N ₂	621
Luft	603
Ar	723
O ₂	764

5.5 Adiabatische Entmagnetisierung und negative Temperaturen

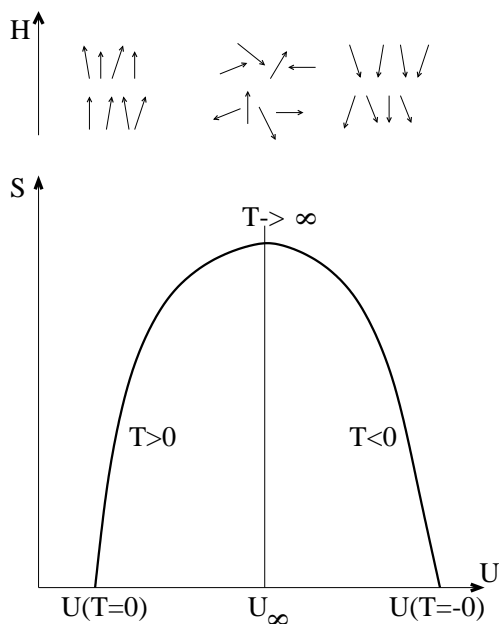


Der magnetisierte Zustand (geordnet) hat eine geringere Entropie als der entmagnetisierte (ungeordnet). Durch eine Prozesskette aus adiabatischer Entmagnetisierung und isothermer Magnetisierung werden tiefe Temperaturen $T_{\min} \approx 10^{-3}$ K erzeugt (paramagnetische Salze wie GdSO_4 , Debye 1926, Giaque 1927). Bei adiabatischer Entmagnetisierung mit Kernmomenten erreicht man $T_{\min} \approx 10^{-6}$ K.

Es ist unmöglich, mit einem endlichen Prozess den absoluten Nullpunkt der Temperatur zu erreichen.

Der absolute Nullpunkt der Temperatur ist mit endlichen Prozessen prinzipiell nicht erreichbar, da die Entropie bei Annäherung an $T = 0$ laut 3. HS unabhängig von allen Parametern wird und einem festen Wert ($S = 0$) zustrebt. Damit ist die *Abkühlung* eines Systems auf *negative Temperaturen* unmöglich. Gibt es aber trotzdem Systeme mit negativen Temperaturen?

Die Temperatur ist über die partielle Ableitung der Entropie nach der inneren Energie definiert: $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n}$. Damit sind negative Temperaturen in Bereichen möglich, in denen S mit U wieder abnimmt. Voraussetzung dafür ist, dass das thermodynamische System für $T \rightarrow \infty$ einen endlichen Wert von U hat. In Gasen z.B. wächst U mit T auch gegen unendlich: $U = \frac{3}{2}nRT$. In magnetischen Systemen wie z.B. dem Kernspinsystem im LiF-Kristall treten dagegen keine translatorischen Freiheitsgrade auf. Die magnetischen Momente können sich nur im magnetischen Feld ausrichten.



Bei tiefen Temperaturen richten sich die magnetischen Momente im magnetischen Feld H aus. Mit zunehmender Temperatur wird das System durch thermische Anregungen immer ungeordneter, bis bei sehr hohen Temperaturen $T \rightarrow \infty$ die maximale Entropie bei einem *endlichen* Wert der inneren Energie U_∞ erreicht wird. Weitere Energiezufuhr in das System sorgt für eine zunehmend antiparallele Einstellung der Magnetmomente im Feld und damit für eine Zunahme der Ordnung bzw. Abnahme der Entropie. Damit hat das System in diesem Bereich *negative Temperaturen*, es ist aber "heisser" als für positive Temperaturen (Purcell und Pound 1958).

Praktisch erreicht man den Bereich negativer Temperaturen durch eine sehr schnelle (in etwa $10\mu\text{s}$) Vertauschung der Feldrichtung, bei der die magnetischen Momente ihre Orientierung beibehalten und nun antiparallel zum magnetischen Feld ausgerichtet sind. Die charakteristische Zeit zum Erreichen des Gleichgewichtszustands im Kernspinsystem beträgt etwa $10\mu\text{s}$. Thermisches Gleichgewicht mit dem Kristallgitter (hat immer $T > 0$), an das die überschüssige Energie abgegeben werden kann, wird aufgrund der schwachen Wechselwirkung erst innerhalb von etwa 100s hergestellt. Damit “überlebt” der Zustand mit negativen Temperaturen etwa $10^7\times$ die charakteristische Systemzeit.

Neue Methoden zum Erreichen tiefster Temperaturen sind z.B. die *Laserkühlung* von Atomen in magneto-optischen Fallen, bei der durch fast-resonante Absorption von Laserlicht die Atome in der Falle abgebremst werden und sich das Gas bis in den μK -Bereich abkühlen lässt. Eine weitere Abkühlung bis in den nK-Bereich ist mit der *Radiofrequenz-induzierten Verdampfungskühlung* möglich, bei der die “heißesten” Atome durch Spin-Flip-Prozesse aus der Falle entfernt werden.

Der makroskopische Quanteneffekt Bose–Einstein–Kondensation, bereits 1924 theoretisch vorhergesagt, ist mit diesen Methoden erstmals in einem Gas aus Rb-Atomen bei einer Temperatur von 170 nK und einer Dichte von $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ beobachtet worden (Cornell und Wiemann 1995). Anwendungen solcher Kondensate sind z.B. das atomoptische Analogon zum Laser, der Atomlaser oder “Boser”.

6 Homogene Einkomponentensysteme

6.1 Phasenübergänge

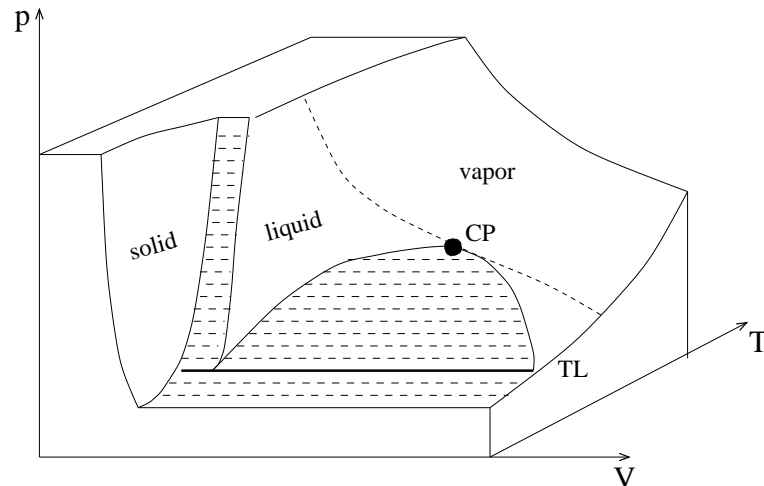
6.1.1 Phasendiagramm für Einkomponentensysteme

Eine Phase ist ein in physikalischer und chemischer Hinsicht homogener Bereich eines thermodynamischen Systems. Man unterscheidet z.B. die feste, flüssige und gasförmige Phase, die in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Volumen in einem *Phasendiagramm* für Einkomponentensysteme dargestellt werden. Phasenübergänge treten auf, wenn die Stabilitätsbedingungen (52), (54) oder (56) verletzt sind:

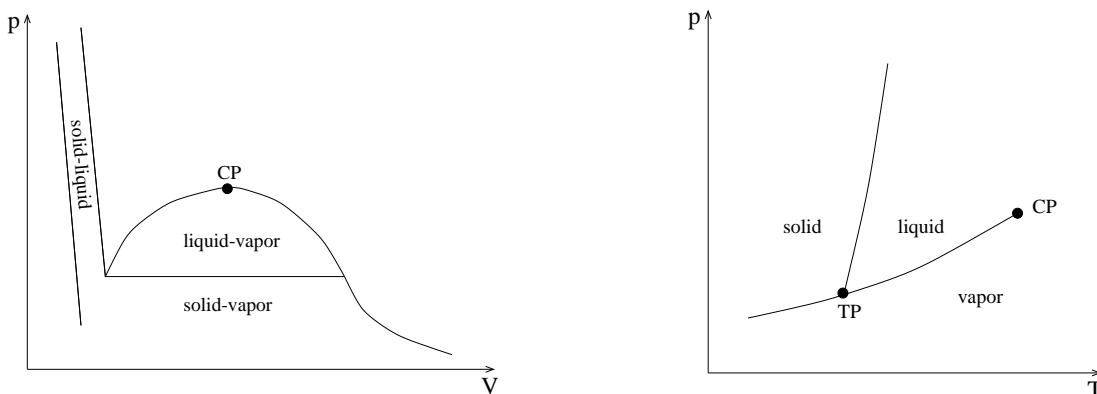
$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \geq 0 \quad , \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \leq 0 \quad , \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_T \geq 0 .$$

Zwischen den Phasen gelten die Gleichgewichtsbedingungen (51), (53) und (55):

$$T^{(1)} = T^{(2)} \equiv T \quad , \quad p^{(1)} = p^{(2)} \equiv p \quad , \quad \mu^{(1)} = \mu^{(2)} \equiv \mu .$$



Zustandsfläche $p(T, V)$ eines einkomponentigen Systems. TL: Tripellinie, CP: kritischer Punkt, gestrichelt: kritische Isotherme, schraffiert: Koexistenzgebiete zweier Phasen.



Projektion der Zustandsfläche in die p-V- und p-T-Ebene, TP: Tripelpunkt. Koexistenzlinien $p(T)$ trennen zwei Phasen im p-T-Diagramm: Sublimationskurve (fest-gasförmig),

Schmelzdruckkurve (fest–flüssig), Dampfdruckkurve (flüssig–gasförmig). Oberhalb des kritischen Punktes ist keine Verflüssigung möglich. Ein Ende der Schmelzdruckkurve bei ultrahohen Drücken ist zur Zeit nicht bekannt.

Kritischer Punkt für einige Substanzen:

Element/ Verbindg.	T_c (K)	p_c (MPa)	ρ_c (g/cm ³)
He-4	5.21	0.229	0.06945
H ₂	33.24	1.296	0.0301
Ne	44.44	2.654	0.483519
N ₂	126.3	3.383	0.311
Luft	132	3.77	
CO	133.0	3.499	0.301
Ar	150.72	4.864	0.531
O ₂	154.0	5.04	0.43
CH ₄	191.1	4.629	0.138
Kr	209.39	5.492	0.908
Xe	289.75	5.904	1.105
CO ₂	304.0	7.40	0.46
NH ₃	405.51	11.30	0.235
H ₂ O	647.0	22.06	0.33
Hg	1751	167.3	5.8
Cs	1924	9.25	0.38
Rb	2017	12.45	0.29
K	2178	14.8	0.18

Beispiele für weitere Phasenumwandlungen sind strukturelle Übergänge im Festkörper (sc, bcc, fcc, hcp etc.), Übergänge zwischen magnetischen Phasen (dia-, para-, ferro-, ferri-, antiferromagnetisch), dielektrischen Phasen (piezo-, para-, ferroelektrisch), der normal- und supraleitenden Phase einiger Elemente und Verbindungen und zwischen der viskosen und suprafluiden Phase im flüssigen Helium.

6.1.2 Klassifizierung von Phasenübergängen

Ehrenfest (1933):

Ein Phasenübergang n-ter Ordnung ist dadurch gekennzeichnet, dass die thermodynamischen Funktionen und ihre (n-1)-te Ableitung am Umwandlungspunkt stetig sind, während die n-te Ableitung unstetig ist und Sprünge zeigt.

Wir betrachten ein Zweiphasensystem, z.B. fest–flüssig oder para–ferromagnetisch, das durch die molare freie Enthalpie $g = G/n = \mu$ mit dem Differenzial $dg = -sdT + vdp$ beschrieben werden kann. Man erhält allgemein für die 1. Ableitungen des chemischen Potentials $\mu = \mu(T, p)$,

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T \equiv v \quad , \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p \equiv -s \quad , \quad (62)$$

das molare Volumen v und die molare Entropie s . Für die entsprechenden 2. Ableitungen,

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \equiv -v\kappa_T, \quad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \equiv -\frac{c_p}{T}, \quad \frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \equiv v\alpha, \quad (63)$$

ergibt sich ein Zusammenhang mit der isothermen Kompressibilität κ_T , der Molwärme c_p und dem isobaren Ausdehnungskoeffizienten α . Mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingung (55) für die Koexistenz zweier Phasen $\mu_1 = \mu_2$ und der Ehrenfestschen Definition erhält man jetzt konkrete Aussagen für Phasenübergänge von 1 nach 2.

PÜ 1. Art: Die 1. Ableitungen haben Sprünge, d.h. es tritt ein Dichtesprung und eine Übergangswärme (latente Wärme) q_{12} am Umwandlungspunkt auf,

$$\boxed{\Delta v = v_2 - v_1, \quad \Delta s = s_2 - s_1 = q_{12}/T_{12}}. \quad (64)$$

Beispiele: fest–flüssig, flüssig–gasförmig, fest–gasförmig. Der Dichtesprung beträgt beim PÜ fest–flüssig einige Prozent und ist sonst groß. Die molare Übergangswärme q_{12} muss bei konstanter Umwandlungstemperatur T_{12} aufgebracht werden, um den Übergang von 1 nach 2 zu vollziehen, in umgekehrter Richtung wird sie frei (Schmelzwärme, Verdampfungswärme).

Schmelztemperatur T_m , spezifische Schmelzwärme q_m , Siedetemperatur T_s und spezifische Verdampfungswärme q_v für einige Substanzen. Alle Angaben gelten für Normaldruck. CO_2 hat seinen Tripelpunkt bei 5.18 bar und 216.5 K (*Trockeneis*). Für den Tripelpunkt sind unter (a) T_m und q_m gegeben, während unter (b) die Sublimationstemperatur und \sim wärme für Normaldruck gegeben sind.

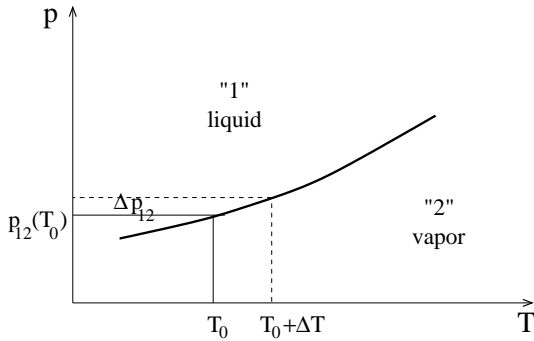
Element/ Verbindg.	T_m (K)	q_m (J/g)	T_s (K)	q_v (J/g)
CO_2	216.5 ^a	184 ^a	195 ^b	574 ^b
NH_3	195	339	240	1369
SO_2	198	117	263	402
H_2O	273.15	333.5	373.15	2256.5
Hg	234	11.3	630	285

PÜ 2. Art: Die 1. Ableitungen sind stetig (kein Dichtesprung und keine latente Wärme), aber die 2. Ableitungen haben Sprünge, d.h. die Materialeigenschaften sind am Umwandlungspunkt unstetig,

$$\boxed{\Delta \kappa_T = \kappa_{T,2} - \kappa_{T,1}, \quad \Delta c_p = c_{p,2} - c_{p,1}, \quad \Delta \alpha = \alpha_2 - \alpha_1}. \quad (65)$$

Beispiele: strukturelle, magnetische, dielektrische PÜ sind 2. Art, ebenso der Übergang von normal- zu supraleitender Phase. Die Aufteilung in Phasenübergänge höherer Ordnung wird zunehmend sinnlos, da mit wachsender Ordnung die Unterschiede zwischen den Phasen immer mehr verschwinden und keine eindeutige Trennung mehr möglich ist.

6.1.3 Clausius–Clapeyronsche Gleichung für PÜ 1. Art



Berechnung der Koexistenzlinie zwischen zwei Phasen, z.B. flüssig (1) – gasförmig (2). Die Gleichgewichtsbedingung (55) gilt für alle Temperaturen und legt den Verlauf der Koexistenzlinie $p_{12}(T)$ fest:

$$\mu_1(T, p_{12}(T)) = \mu_2(T, p_{12}(T)) ,$$

$$\mu_1(T_0, p_{12}(T_0)) = \mu_2(T_0, p_{12}(T_0)) .$$

Taylorentwicklung liefert für beliebige Temperaturen $T_0 + \Delta T$:

$$\mu_1(T_0, p_{12}(T_0)) + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T \Delta p_{12} = \mu_2(T_0, p_{12}(T_0)) + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right)_T \Delta p_{12} .$$

Die Ableitungen des chemischen Potentials ergeben

$$(v_1 - v_2) \Delta p_{12} = (s_1 - s_2) \Delta T .$$

Mit der Übergangswärme $s_2 - s_1 = q_{12}/T$ findet man im Limes $\Delta T \rightarrow 0$ die Clausius–Clapeyronsche Gleichung für PÜ 1. Art:

$$\boxed{\frac{dp_{12}}{dT} = \frac{q_{12}(T)}{T(v_2 - v_1)}} . \quad (66)$$

Beispiel: PÜ flüssig (1) – gasförmig (2) liefert mit $v_1 = v_{fl} \ll v_2 = v_{gas}$, dem idealen Gasgesetz $p_{12}v_{gas} = RT$ und $q_{12} = \text{const.}$ in einem gegebenen Temperaturintervall (T_0, T_1)

$$\frac{dp_{12}}{dT} = \frac{q_{12}}{Tv_{gas}} = \frac{q_{12}p_{12}}{RT^2} ,$$

$$\frac{dp_{12}}{p_{12}} = \frac{q_{12}}{R} \frac{dT}{T^2} \implies \ln p_{12} = -\frac{q_{12}}{RT} + \text{const.}$$

ein Ergebnis für die *Dampfdruckkurve* $p_{12}(T)$:

$$\boxed{p_{12}(T) = p_{12}(T_0) \exp\left(-\frac{q_{12}}{RT}\right)} . \quad (67)$$

Eine Verbesserung wird durch die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Übergangswärme $q_{12}(T)$ erhalten, die sich über die Molwärmern $c_p(T)$ beschreiben lässt.

6.1.4 PÜ 2. Art und Ehrenfestsche Gleichungen

Bei PÜ 2. Art sind die 1. Ableitungen der thermodynamischen Funktionen stetig, während die 2. Ableitungen Sprünge zeigen. Mit Hilfe von (62) erhält man mit $s_1 = s_2$ und $v_1 = v_2$ für die totalen Differenziale der molaren Entropie $s(T, p)$:

$$ds_1(T, p) = \left(\frac{\partial s_1}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial s_1}{\partial p} \right)_T dp = \left(\frac{\partial s_2}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial s_2}{\partial p} \right)_T dp = ds_2(T, p) .$$

Die Relationen

$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = -v\alpha,$$

ergeben

$$(c_{p,1} - c_{p,2}) \frac{dT}{T} = v(\alpha_1 - \alpha_2) dp.$$

Die 1. Ehrenfestsche Gleichung lautet:

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{1}{Tv} \frac{c_{p,1} - c_{p,2}}{\alpha_1 - \alpha_2}}. \quad (68)$$

Für die totalen Differenziale des molaren Volumens $v(T, p)$ gilt analog:

$$dv_1(T, p) = \left(\frac{\partial v_1}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial v_1}{\partial p} \right)_T dp = \left(\frac{\partial v_2}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial v_2}{\partial p} \right)_T dp = dv_2(T, p).$$

Die Relationen

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = v\alpha,$$

ergeben

$$(\alpha_1 - \alpha_2) v dT = v(\kappa_{T,1} - \kappa_{T,2}) dp.$$

Die 2. Ehrenfestsche Gleichung lautet:

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\kappa_{T,1} - \kappa_{T,2}}}. \quad (69)$$

Bezeichnet man mit $\Delta x = x_1 - x_2$ die Differenz der Materialeigenschaften zwischen den beiden Phasen, ergibt sich der allgemeine Zusammenhang:

$$\boxed{\Delta c_p \Delta \kappa_T - Tv(\Delta \alpha)^2 = 0}. \quad (70)$$

Bei Übergang zu den Variablen (T, v) anstelle von (T, p) ergibt sich aus den Gleichgewichtsbedingungen $s_1 = s_2$ und $p_1 = p_2$ und den entsprechenden Differenzialen die analoge Gleichung:

$$\boxed{\Delta c_v \Delta \left(\frac{1}{\kappa_T} \right) + \frac{T}{v} (\Delta \beta)^2 = 0}. \quad (71)$$

“Reine” PÜ 2. Art nach der Definition von Ehrenfest sind eher selten. Die Sprünge in den Materialeigenschaften sind oft klein und schwer verifizierbar. Alternativ hat Schubert (1968) deshalb eine Klassifizierung von Phasenübergängen über das Verhalten der Entropie $S(T)$ vorgeschlagen, die die Definition von Ehrenfest beinhaltet und ergänzt:

1. PÜ 1. Art: $S(T)$ verläuft bei T_0 diskontinuierlich und hat einen Sprung $\Delta S = Q_{12}/T_0$ mit der Übergangswärme Q_{12} .
2. PÜ 2. Art: $S(T)$ verläuft insgesamt stetig, die 1. Ableitung hat bei T_0 einen Sprung.
3. Phasenumwandlung mit λ -Punkt: Wendepunkt in der $T(S)$ -Kurve existent.
4. Diffuse Phasenumwandlung: Kein Wendepunkt in der $T(S)$ -Kurve existent.

6.1.5 Landau–Theorie für PÜ 2. Art

Landau hat 1937 eine phänomenologische Beschreibung von Phasenübergängen 2. Art vorgeschlagen. Bei Phasenübergängen ändert sich der Ordnungszustand im System und damit dessen Symmetrieeigenschaften (Symmetriebrechung). Beispiele: fest–flüssig (Nah- und Fernordnung \rightleftharpoons Nahordnung), ferromagnetisch–paramagnetisch (spontane Magnetisierung \rightleftharpoons Ausrichtung der Magnetmomente im Feld) usw. Landau führte dazu den Begriff des *Ordnungsparameters* als neue Zustandsvariable ein. Die zentrale Idee ist dabei, dass der Ordnungsparameter η bei Annäherung an die Stabilitätsgrenze des PÜ verschwindet.

Beispiele für Ordnungsparameter in der Landau–Theorie:

Phasen	Phasenübergang, System	Ordnungsparameter η
gasförmig–flüssig	Gas–Flüssigkeit	$\varrho_{\text{Fl}} - \varrho_{\text{Gas}}$
flüssig–flüssig	Flüssigkeitsgemisch	$\varrho_{\text{Fl}}^{(1)} - \varrho_{\text{Fl}}^{(2)}$
fest–flüssig	Festkörper–Flüssigkeit	$\varrho_{\text{FK}} - \varrho_{\text{Fl}}$
fest–fest	Festkörper	
	magnetische PÜ	\vec{M}
	dielektrische PÜ	\vec{P}
	strukturelle PÜ	z.B. Phononenmoden
makroskopische Quanteneffekte	Supraleitung	Δ Gap–Energie
	Suprafluidität	$\langle \Psi \rangle$ Kondensat–WF

Klassifizierung der PÜ nach Landau:

- **PÜ 1. Art:**
Der Ordnungsparameter ändert sich am Umwandlungspunkt unstetig. Die Phasenumwandlung führt durch instabile Punkte auf der Stabilitätsgrenze.
- **PÜ höherer Art:**
Der Ordnungsparameter ändert sich am Umwandlungspunkt stetig. Die Phasenumwandlung führt durch stabile Punkte auf der Stabilitätsgrenze.
- **Kontinuierliche PÜ:**
Der Ordnungsparameter ändert sich über einen gewissen Temperaturbereich stetig.

Ausgangspunkt:

Die freie Energie F sei ein Funktional des Ordnungsparameters η und in der Nähe des Phasenübergangs in eine Potenzreihe entwickelbar. Der Ordnungsparameter wird so normiert, dass er auf der Stabilitätsgrenze des Phasenübergangs, wo der Unterschied zwischen den Phasen verschwindet, Null ist:

$$F \equiv F_0 + A\eta + B\eta^2 + C\eta^3 + D\eta^4 + \dots \quad (72)$$

Die Koeffizienten A, B, C, D, \dots hängen dabei von den thermodynamischen Variablen T, V, \dots ab. Aus Symmetriegründen [$F(T, V, \eta) = F(T, V, -\eta)$] sollten nur gerade Potenzen von η in der freien Energie auftreten, d.h. $A = C = 0$ und $F = F_0 + B\eta^2 + D\eta^4 + \dots$

Die Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{\partial F(T, V, \eta)}{\partial \eta} = 2B\eta + 4D\eta^3 \equiv \Phi = 0 \quad (73)$$

liefert für den Ordnungsparameter auf der Phasengrenze

$$\eta(2B + 4D\eta^2) = 0$$

mit den beiden Lösungen $\eta_1 = 0$ für die Phase 1 mit der niedrigeren Ordnung und $\eta_2 = \sqrt{-B/2D}$ für die Phase 2 mit der höheren Ordnung.

Die Stabilitätsbedingung

$$\frac{\partial^2 F(T, V, \eta)}{\partial \eta^2} = 2B + 12D\eta^2 > 0 \quad (74)$$

liefert die Forderung $B > 0$ für Phase 1 mit $\eta_1 = 0$ und $-4B > 0$ für Phase 2 mit $\eta_2 = \sqrt{-B/2D}$. Damit wechselt B auf der Phasengrenze das Vorzeichen und es gilt dort speziell $B = 0$.

Man macht für die Temperatur- und Volumenabhängigkeit des ersten Entwicklungsparameters $B(T, V)$ in der freien Energie nahe der Phasengrenze den folgenden Ansatz mit Hilfe der Übergangstemperatur $T_c(V)$ des Phasenübergangs:

$$B(T, V) = b(V)[T - T_c(V)] .$$

Die Phasengrenze ist in der T-V-Ebene aus $B = 0$ durch $T = T_c(V)$ bestimmt. Für die freie Energie (72) ergibt sich damit allgemein

$$F(T, V, \eta) = F_0(T, V) + b(V)[T - T_c(V)]\eta^2 + D(T, V)\eta^4$$

und speziell für die beiden Phasen:

$$F = \begin{cases} F_0 , & \eta_1 = 0 \\ F_0 - \frac{B^2}{4D} , & \eta_2 = \sqrt{-\frac{B}{2D}} \end{cases} \quad (75)$$

Kritische Exponenten: Setzt man $B(T, V)$ in die Lösungen für den Ordnungsparameter ein, findet man für dessen Verhalten in den beiden Phasen

$$\eta_{1,2} = \begin{cases} 0 , & T > T_c \\ \sqrt{\frac{b(V)}{2D}} (T_c - T)^{1/2} , & T < T_c \end{cases} \quad (76)$$

Mit $t \equiv T - T_c$ lässt sich das allgemein als $\eta \sim (-t)^\beta$ für $T < T_c$ schreiben. Den Exponenten β nennt man kritischen Exponenten.

Suszeptibilität: Man definiert die Suszeptibilität über

$$\chi \equiv \left(\frac{\partial \eta}{\partial \Phi} \right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} \right)_T} = \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \right)_T} = \frac{1}{2B + 12D\eta^2} .$$

Setzt man wieder die beiden Lösungen für η ein, ergibt sich

$$\chi_{1,2} = \begin{cases} \frac{1}{2B} = \frac{1}{2b(T-T_c)} \sim t^{-\gamma}, & T > T_c \\ -\frac{1}{4B} = \frac{1}{4b(T_c-T)} \sim (-t)^{-\gamma'}, & T < T_c \end{cases}$$

Freie Energie auf der Stabilitätsgrenze $\Phi = \left(\frac{\partial F}{\partial \eta}\right)_{T=T_c}$:

$$\Phi = 2B\eta + 4D\eta^3 \xrightarrow{B=0} 4D\eta^3 \sim \eta^\delta.$$

Übersicht über kritische Exponenten in der Landau–Theorie (LT): Vergleich mit Experiment, Renormalisierungsgruppentheorie nach Wilson (RT), dreidimensionalem Ising–Modell (3d–IM). r_c : Korrelationslänge.

krit. Exp.	Flüssigkeiten Gase	magnetische Systeme	Temp.-Bereich	LT	Experiment	RT	3d-IM
α'	$C_V \sim (-t)^{-\alpha'}$	$C_H \sim (-t)^{-\alpha'}$	$T < T_c$	0	≈ 0.1	0.08	0.11
α	$C_V \sim t^{-\alpha}$	$C_H \sim t^{-\alpha}$	$T > T_c$	0	≈ 0.1	0.08	0.11
β	$\varrho_L - \varrho_G \sim (-t)^\beta$	$M_S \sim (-t)^\beta$	$T < T_c$	1/2	0.33–0.42	0.33	0.325
γ'	$\kappa_T \sim (-t)^{-\gamma'}$	$\chi_T \sim (-t)^{-\gamma'}$	$T < T_c$	1	≈ 1.1	1.26	1.24
γ	$\kappa_T \sim t^{-\gamma}$	$\chi_T \sim t^{-\gamma}$	$T > T_c$	1	1.2–1.35	1.26	1.24
δ	$p - p_c \sim \varrho_L - \varrho_G ^\delta \times \text{sign}\{\Delta\varrho\}$	$H \sim M ^\delta \times \text{sign}\{M\}$	$T = T_c$	3	≈ 4.2	4.8	4.816
ν'	$r_c \sim (-t)^{-\nu'}$		$T < T_c$	1/2		0.64	
ν	$r_c \sim t^{-\nu}$		$T > T_c$	1/2		0.64	

- Abweichungen vom Experiment: Vernachlässigung der kritischen Fluktuationen; die Korrelationslänge wächst dort stark an.
- Es existieren Beziehungen zwischen den kritischen Exponenten (Rushbrooke):

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2, \quad \alpha + \beta(\delta + 1) = 2 \dots$$

- Nahe des kritischen Punktes des Phasenübergangs besagt die *Skalenhypothese* (Griffiths), dass die physikalischen Gesetze invariant gegen Längentransformationen der Form $\bar{r} = r/u$ sind, falls auch alle anderen physikalischen Größen entsprechend

$$t = T - T_c \rightarrow tu^A, \quad \eta \rightarrow \eta^B, \quad H^{\text{ext}} \rightarrow H^{\text{ext}}u^C$$

ersetzt werden. A, B, C sind die entsprechenden Skalenparameter.

- Eine Begründung der Skalengesetze und die Berechnung der kritischen Exponenten ist im Rahmen der Renormalisierungsgruppentheorie nach Wilson möglich. Diese erlaubt auch eine Behandlung der *Universalitätshypothese*, nach der das kritische Verhalten des thermodynamischen Systems allein von der räumlichen Dimension und der Symmetrie der geordneten Phase abhängt.
- Anwendung: Ginzburg–Landau–Theorie der Supraleitung als PÜ 2. Art.
Literaturempfehlung: Landau/Lifschitz Bd. 5 (Statistische Physik), Gebhard/Krey (Phasenübergänge und kritische Phänomene).

6.2 Gase und Flüssigkeiten

6.2.1 Allgemeine Beziehungen

Gase und Flüssigkeiten gehören zu den einfachsten thermodynamischen Systemen. Sie haben als Arbeitsmedien für viele thermodynamische Prozesse und technische Anwendungen eine große Bedeutung. Das Arbeitsdifferenzial ist $\delta A = -pdV$. Ihr Zustand wird durch zwei unabhängige Variablen, z.B. Druck p und Temperatur T beschrieben, die über die thermische Zustandsgleichung $p = p(T, V)$ mit dem Volumen zusammenhängen, die auch in der Form $f(p, T, V) = 0$ geschrieben werden kann. Die Materialeigenschaften α , κ_T , β und ihr allgemeiner Zusammenhang lassen sich aus

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_{T,V} dp + \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,V} dT + \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{p,T} dV = 0$$

ableiten. Man erhält aus

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{T,p}}{\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_{T,V}}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_{T,V}}{\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,V}}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,V}}{\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{p,T}},$$

die Beziehung

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

Die Relation (3) folgt allein aus der Existenz der thermischen Zustandsgleichung und gilt ganz allgemein:

$$\boxed{p\beta\kappa_T = \alpha}. \quad (77)$$

Für die Differenz zwischen den Molwärmern (12) erhält man wieder die allgemeine Beziehung:

$$\boxed{c_p - c_v = Tpv \cdot \beta\alpha}. \quad (78)$$

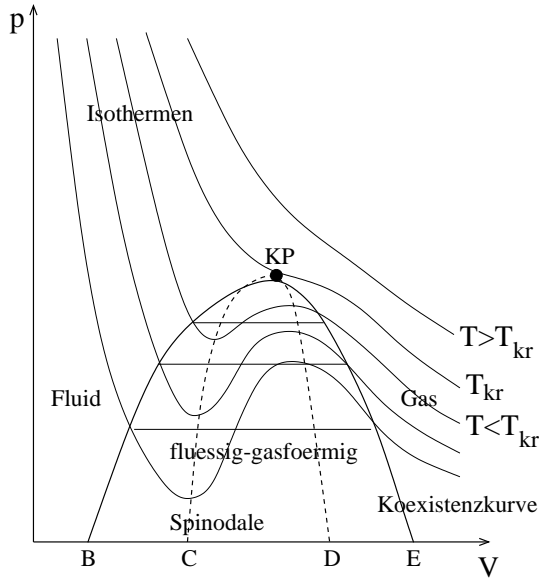
6.2.2 van der Waalssche Zustandsgleichung

Das Modell des idealen Gases ist nur im Grenzfall kleiner Dichten und/oder hoher Temperaturen anwendbar. Es versagt bei großen Dichten und tiefen Temperaturen, da hier *Korrelationen* zwischen den Teilchen zunehmend wichtig werden. Diese können durch interatomare/intermolekulare Potentiale beschrieben werden, die aus der Quantenmechanik berechnet werden müssen.

Ein interessanter Effekt ist das Auftreten von Phasenübergängen, in diesem Fall flüssig-gasförmig. Einfache Modifikationen der Zustandsgleichung für ideale Gase erlauben es, dieses Phänomen zu studieren. Das Verhalten realer Gase kann qualitativ mit Hilfe der van der Waalsschen Zustandsgleichung (2) beschrieben werden (1873):

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

Die Materialparameter a und b beschreiben die Anziehung zwischen den Molekülen sowie ihr Eigenvolumen. Man findet im p - V -Diagramm einen Instabilitätsbereich, in dem



Isothermen des van der Waals-Gases mit kritischem Punkt (KP).

Die *Spinodale* C-KP-D verbindet Punkte auf der Instabilitätskurve, für die gerade $(\partial p/\partial V)_T = 0$ gilt. Die *Koexistenzkurve* B-KP-E entsteht nach Maxwell-Konstruktion (siehe unten). Die *kritische Isotherme* besitzt einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente.

Im Instabilitätsgebiet koexistieren flüssige und gasförmige Phase nebeneinander. Für eine Isotherme mit $T = \text{const.}$ ergibt die Gleichgewichtsbedingung $p_1 = p_2 = p_{12}(T)$ einen Dichtesprung von v_{fl} auf v_{gas} .

$(\partial p/\partial V)_T \leq 0$ verletzt ist. In diesem Bereich zerfällt die sonst homogene Phase in einen flüssigen und einen gasförmigen Anteil. Der kritische Punkt KP kann aus den Bedingungen

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0 \quad , \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0 \quad ,$$

berechnet werden (ÜA). Man findet:

$$\boxed{v_k = 3b \quad , \quad RT_k = \frac{8a}{27b} \quad , \quad p_k = \frac{1a}{27b^2} \quad , \quad \frac{p_k v_k}{RT_k} = \frac{3}{8} \quad .} \quad (79)$$

Man kann die van der Waalsche Zustandsgleichung auch in *reduzierten Variablen* angeben, indem man mit den kritischen Werten skaliert. Dadurch werden die Materialeigenschaften eliminiert und alle van der Waals-Gase verhalten sich ähnlich; man spricht von *korrespondierenden Zuständen* π, ν, τ :

$$\pi = \frac{p}{p_k} \quad , \quad \nu = \frac{v}{v_k} \quad , \quad \tau = \frac{T}{T_k} \quad .$$

Durch Einsetzen findet man sofort (ÜA):

$$\boxed{\left(\pi + \frac{3}{\nu^2}\right)(3\nu - 1) = 8\tau \quad .} \quad (80)$$

Maxwell-Konstruktion (1875): Mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Relation (44) für das chemische Potenzial $\mu = u + pv - Ts$ findet man aus den Gleichgewichtsbedingungen $\mu_1 = \mu_2$ und $p_1 = p_2 = p_{12}(T)$:

$$s_2 - s_1 = \frac{u_2 - u_1}{T} + \frac{p_{12}(T)}{T}(v_2 - v_1) \quad .$$

Wie muss der Koexistenzdruck $p_{12}(T)$ gewählt werden? In der Regel sind Δs und Δu nicht bekannt. Es gilt der 1. und 2. HS:

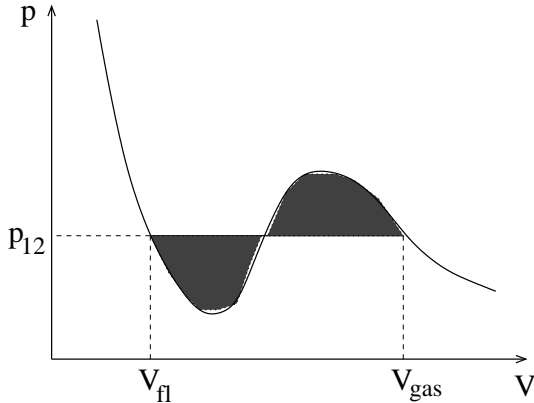
$$s_2(T, v_2) - s_1(T, v_1) = \int_{(T, v_1)}^{(T, v_2)} \frac{\delta q_{12}(T)}{T} = \int_{(T, v_1)}^{(T, v_2)} \frac{du + pdv}{T} \quad .$$

Das Integral über Zustandsgrößen kann entlang eines beliebigen Weges berechnet werden. Längs des Zweiphasengebietes mit $p_{12}(T) = \text{const.}$ ergibt sich:

$$s_2(T, v_2) - s_1(T, v_1) = \frac{1}{T}[u_2(T, v_2) - u_1(T, v_1)] + \frac{p_{12}(T)}{T}(v_2 - v_1) .$$

Entlang der (instabilen) van der Waals–Isotherme ergibt sich:

$$s_2(T, v_2) - s_1(T, v_1) = \frac{1}{T}[u_2(T, v_2) - u_1(T, v_1)] + \frac{1}{T} \int_{(T, v_1)}^{(T, v_2)} p(T, v) dv .$$



Durch Vergleich findet man die Bedingung für den Koexistenzdruck p_{12} im Instabilitätsbereich: Die Gerade $p_{12}(T)$ muss so gewählt werden, dass sich die Flächen über und unter der van der Waals–Isotherme kompensieren. Diese Prozedur nennt man Maxwell–Konstruktion:

$$p_{12}(T)(v_2 - v_1) = \int_{(T, v_1)}^{(T, v_2)} p(T, v) dv . \quad (81)$$

6.2.3 Virialentwicklung

Die Zustandsgleichung realer Gase läßt sich in Form einer *Virialentwicklung* darstellen:

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \dots$$

Für die van der Waalsche Zustandsgleichung erhält man z.B.

$$pv = RT \left[1 + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{1}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \frac{b^3}{v^3} + \dots \right]$$

Allgemeine Ausdrücke für die *Virialkoeffizienten* $B(T), C(T), \dots$ sind mit Methoden der Statistischen Physik herleitbar. In einfachster Näherung, der binären Stoßapproximation, findet man für sphärisch symmetrische Wechselwirkungspotenziale $V(r)$ zwischen den Teilchen für den 2. Virialkoeffizienten $B(T)$ den Ausdruck

$$B(T) = -2\pi \int_0^\infty dr r^2 \left\{ \exp \left[-\frac{V(r)}{k_B T} \right] - 1 \right\} .$$

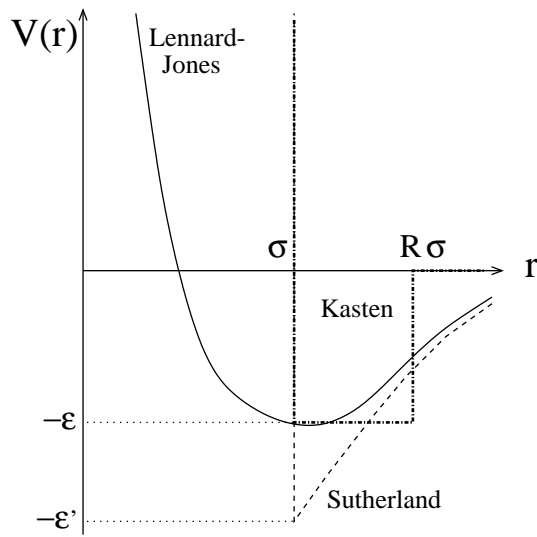
Einfache Beispiele für interatomare Wechselwirkungspotenziale sind das Lennard-Jones–Potential, das Sutherland–Potential und das Kastenpotential

$$V_{\text{LJ}}(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] ,$$

$$V_{\text{Su}}(r) = \begin{cases} \infty & , r < \sigma \\ -\varepsilon' \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 & , r > \sigma \end{cases} ,$$

$$V_{\text{Ka}}(r) = \begin{cases} \infty & , 0 < r < \sigma \\ -\varepsilon & , \sigma < r < R\sigma \\ 0 & , r > R\sigma \end{cases} ,$$

für die der 2. Virialkoeffizienten $B(T)$ analytisch angegeben werden kann. Mit den Abkürzungen $b_0 = 2\pi\sigma^3/3$, $\Delta = \exp(\varepsilon/k_B T) - 1$, erhält man (ÜA):



Kastenpotenzial (Strichpunktlinie):

$$B_{\text{Ka}}(T) = b_0[1 - (R^3 - 1)\Delta],$$

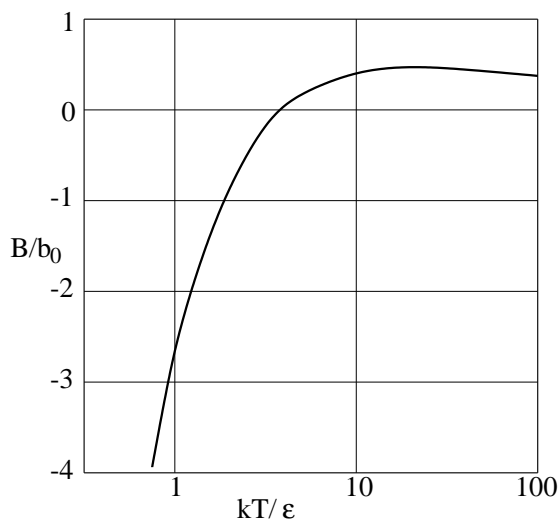
Sutherland-Potenzial (gestrichelte Linie):

$$B_{\text{Su}}(T) = b_0 \left[1 - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2k-1)k!} \left(\frac{\varepsilon'}{k_B T} \right)^k \right],$$

Lennard-Jones-Potenzial (Linie):

$$B_{\text{LJ}}(T) = b_0 \sum_{k=0}^{\infty} a_k \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^{(2k+1)/4},$$

$$a_k = -\frac{2^{k+\frac{1}{2}}}{4k!} \Gamma\left(\frac{2k-1}{4}\right).$$



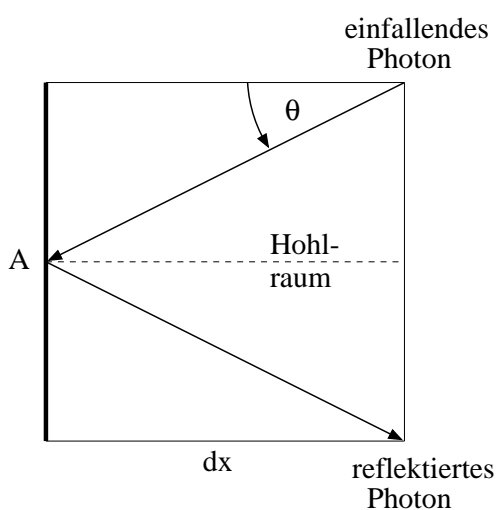
2. Virialkoeffizient für das Lennard-Jones-Potenzial (schematisch). Für tiefe Temperaturen befinden sich die Atome im Mittel im Potenzialminimum und "spüren" eine Anziehung, d.h. der ideale Gasdruck wird vermindert. Mit zunehmender Temperatur wird der abstoßende Potenzialast immer dominierender, so dass $B(T)$ positive Werte annimmt und der ideale Gasdruck größer wird. Im Grenzfall sehr hoher Temperaturen beginnen die Teilchen in das Hartkugelvolumen einzudringen, so dass $B(T)$ und auch der Gasdruck wieder leicht abnehmen. Der Nulldurchgang findet bei der Boyle-Temperatur $k_B T_B/\varepsilon = 3.42$ statt.

6.3 Hohlraumstrahlung

6.3.1 Thermodynamik des Photonengases

Jeder Körper mit einer Temperatur T sendet elektromagnetische Strahlung aus (*Wärmestrahlung*). Beispiele sind ein glühendes Stück Kohle oder die Stahlschmelze im Hochofen. Die Wärmestrahlung des menschlichen Körpers oder von Tieren liegt im infraroten Bereich. Für die thermodynamische Behandlung dieser Strahlung wird das Modell der *Hohlraumstrahlung* verwendet:

- Ein elektromagnetisches Strahlungsfeld befindet sich in einem von strahlungsundurchlässigen Wänden umschlossenen Volumen V .
- An den Wänden stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Absorption und Emission von Strahlung (Photonen) ein.
- Die Strahlung im Hohlraum hat damit die gleiche Temperatur wie die Wand, unabhängig von deren konkreten Eigenschaften.
- Die Hohlraumstrahlung ist homogen, isotrop und unpolarisiert und hat damit ganz universellen Charakter.
- Durch eine kleine Öffnung wird Strahlung ausgekoppelt und beobachtet, ohne die Eigenschaften der Hohlraumstrahlung merklich zu ändern.
- Umgekehrt wird jede durch die Öffnung einfallende Strahlung von den Wänden absorbiert und schnell thermalisiert.
- Eine vollkommen absorbierende Oberfläche erscheint schwarz. Die im Innern befindliche Strahlung nennt man auch *Schwarzkörperstrahlung*.
- Die Energiedichte $u = U/V$ der Hohlraumstrahlung ist nicht vom Volumen sondern nur von der Temperatur abhängig: $u = u(T)$.
- Der Zusammenhang zwischen Strahlungsdruck und Energiedichte ist in der Elektrodynamik über den Maxwell'schen Spannungstensor gegeben: $p_s = \frac{1}{3}u(T)$; auch im Rahmen der geometrischen Optik ableitbar:



Photonendichte: $n = dN/dV$, $dV = A dx = A v_x dt = A c \cos \Theta dt$. Strahlungsdruck auf Wand:

$$\begin{aligned} p_s &= \frac{F}{A} = \frac{1}{A} \left(\frac{\Delta p}{dt} \right) dN \\ &= \frac{1}{A} \frac{2p \cos \Theta}{dt} n dV = 2pcn \cos^2 \Theta . \end{aligned}$$

Mittelung über Θ : Faktor $1/3$. Nur die Hälfte aller Photonen hat Impuls in Wandrichtung; Faktor $1/2$. Ergebnis mit der Photonenergie $E_{\text{ph}} = pc$:

$$p_s = \frac{1}{2} 2pcn \frac{1}{3} = \frac{1}{3} E_{\text{ph}} \frac{N}{V} = \frac{1}{3} \frac{U}{V} = \frac{1}{3} u .$$

Die Beziehung zwischen thermischer und kalorischer Zustandsgleichung (8) ergibt

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left[\frac{\partial(uV)}{\partial V}\right]_T = u(T) = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \equiv 3p,$$

so dass für Hohlraumstrahlung der universelle Zusammenhang

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = 4p$$

gilt. Nach Trennung der Variablen

$$\frac{dp}{p} = 4 \frac{dT}{T} \Rightarrow \ln p = \ln T^4 + \text{const.}$$

findet man für die Zustandsgleichung des idealen Photonengases:

$$\boxed{\begin{array}{l} p = aT^4 \\ u(T) = 3aT^4 = bT^4 \end{array}} \quad (82)$$

- Der Wert der Konstanten (c : Lichtgeschwindigkeit) beträgt

$$b = \frac{8\pi^5 k_B^4}{15c^3 h^3} = 7.5659 \times 10^{-16} \frac{\text{Ws}}{\text{m}^3 \text{K}^4}.$$

- Für die Entropie ergibt sich mit

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T}(dU + pdV) = \frac{1}{T}\{d[u(T)V] + pdV\} = bT^3 dV + 4bT^2 V dT + \frac{b}{3}T^3 dV \\ &= \frac{4}{3}bT^3 dV + 4bT^2 V dT \equiv \frac{4}{3}b d(T^3 V) \end{aligned}$$

und $S_0 = 0$ das Resultat:

$$S = \frac{4}{3}bT^3 V.$$

- Adiabatangleichung für Hohlraumstrahlung:

$$T^3 V = \text{const.}, \quad pV^{\frac{4}{3}} = \text{const.}$$

- Wärmekapazität C_v [C_p lässt sich nicht sinnvoll definieren, da wegen (82) isobare Prozesse auch isotherm sind]:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = 4bT^3 V.$$

- Freie Energie:

$$F = U - TS = bT^4 V - \frac{4}{3}bT^4 V = -\frac{1}{3}bT^4 V.$$

- Das chemische Potenzial des Photonengases verschwindet, wie es für Systeme ohne feste Teilchenzahl (Emission/Absorption von Photonen findet laufend statt) charakteristisch ist:

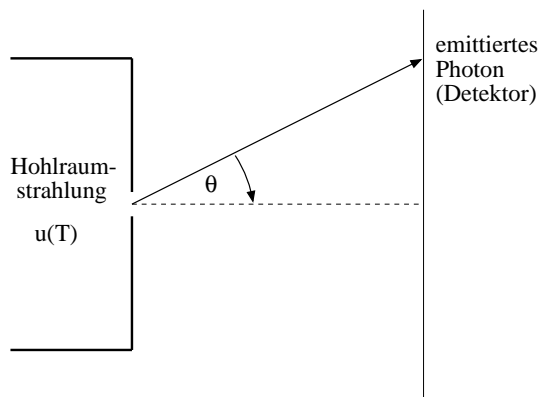
$$G = \mu n = U + pV - TS = bT^4 V + \frac{1}{3}bT^4 V - \frac{4}{3}bT^4 V \equiv 0.$$

6.3.2 Strahlungsgesetze

- *Emission* E : Die von einem Körper pro Zeit- und Flächeneinheit abgestrahlte Energie.
- *Absorption* A : Der Anteil der einfallenden Strahlung, der von einem Körper absorbiert wird. $A = 1$: schwarzer Körper, $A = 0$: weißer Körper (idealer Spiegel).
- *Strahlungsdichte* J : Strahlungsenergie pro Zeit- und Flächeneinheit.

Bringt man einen *schwarzen Körper* der Temperatur T in einen Hohlraum der gleichen Temperatur, hat seine Emission $E = K$ dank des thermischen Gleichgewichts dessen Strahlungsdichte J und es gilt:

$$K = J = \frac{1}{4}cu .$$



Strahlungsdichte (Emission) der Hohlraumstrahlung, im Detektor gemessen pro Zeit- und Flächeneinheit unter dem Winkel Θ :

$$J = u(T) \cdot c \cos \Theta .$$

Mittelung über Θ : Faktor $1/2$. Nur die Hälfte aller Photonen hat Impuls in Richtung der Öffnung: Faktor $1/2$. Ergebnis: $J = cu/4$.

Mit (82) findet man das Stefan–Boltzmann–Gesetz (Stefan 1879 empirisch, Boltzmann 1884 theoretisch)

$$\boxed{K = \sigma T^4} \quad (83)$$

mit der Konstanten $\sigma = \frac{1}{4}bc$:

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15c^2 h^3} = 5.670512 \times 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4} .$$

Ein *nicht schwarzer Körper* mit dem Absorptionsvermögen A absorbiert im Hohlraum die Strahlungsenergie AJ , die im thermischen Gleichgewicht gleich seiner Emission sein muss: $E = AJ = AK$. Das ist das **Kirchhoffsche Strahlungsgesetz (1859)**:

Das Verhältnis aus Emission und Absorptionsvermögen ist für jeden Körper gleich und durch die Emission des schwarzen Körpers gegeben: $K = E/A$.

Wie verteilt sich die Energiedichte des Strahlungsfeldes auf die verschiedenen Frequenzintervalle $d\nu$? Wir definieren die spektrale Energiedichte bezogen auf die Frequenz ν (bzw. die Wellenlänge λ) mit $u_\nu(T, \nu)$ [bzw. $u_\lambda(T, \lambda)$]

$$u(T) = \int_0^\infty u_\nu(T, \nu) d\nu = \int_0^\infty u_\lambda(T, \lambda) d\lambda ,$$

für die Planck 1900 seine berühmte Strahlungsformel, zunächst als Interpolationsformel zwischen den Grenzfällen kleiner und großer Frequenzen (s.u.), angegeben hat:

$$\boxed{u_\nu(T, \nu) = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} .} \quad (84)$$

Durch Integration über alle Frequenzen erhält man wieder das Stefan-Boltzmann-Gesetz (83) $K = \sigma T^4$ mit der Konstanten ($x = h\nu/k_B T$)

$$\sigma = \frac{2\pi k_B^4}{c^2 h^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1}.$$

- Im Grenzfall kleiner Frequenzen $h\nu/k_B T \ll 1$ folgt die klassische *Rayleigh-Jeanssche Strahlungsformel (1900)*:

$$u_\nu(T, \nu) = \frac{8\pi\nu^2 k_B T}{c^3}.$$

- Im Grenzfall großer Frequenzen $h\nu/k_B T \gg 1$ folgt die *Wiensche Strahlungsformel*:

$$u_\nu(T, \nu) = \frac{8\pi}{c^3} h\nu^3 \exp(-h\nu/k_B T).$$

- Das Maximum der spektralen Energiedichte in Abhängigkeit von der Temperatur wird aus $(\partial u_\nu / \partial \nu)_T = 0$ berechnet (ÜA) und ergibt die Gleichung $e^x = 3/(3-x)$. Die Nullstelle liegt bei $x_0 = 2.8215$, so dass man

$$\nu_{\max} = 2.8215 \frac{k_B T}{h} = 5.8791 \times 10^{10} \frac{T}{\text{K}} \text{ s}^{-1}$$

erhält. Die Frequenz der maximalen Energiedichte ist proportional zur absoluten Temperatur.

- Die entsprechende Relation für die Wellenlänge erhält man mit $c = \lambda\nu$ und $u_\lambda(T, \lambda) = u_\nu(T, \nu) d\lambda/d\nu = u_\nu(T, \nu) c/\lambda^2$ aus der Bedingung $(\partial u_\lambda / \partial \lambda)_T = 0$. Die Rechnung (ÜA) ergibt die Gleichung $e^x = 5/(5-x)$ mit der Nullstelle $x_0 = 4.9651$, so dass man

$$\lambda_{\max} = \frac{hc}{4.9651 k_B T} = \frac{2.8854 \times 10^{-3} \text{K}}{T} \text{ m}$$

erhält. Das ist das *Wiensche Verschiebungsgesetz*: Die Wellenlänge der maximalen Energiedichte ist umgekehrt proportional zur absoluten Temperatur.

deren Konzentrationen. Man definiert die *Konzentration* oder den *Molenbruch* $x_i^{(\alpha)}$, für die/den eine Summenregel gilt,

$$x_i^{(\alpha)} = \frac{n_i^{(\alpha)}}{\sum_{j=1}^k n_j^{(\alpha)}} \quad , \quad \sum_{i=1}^k x_i^{(\alpha)} = 1 \quad ,$$

so dass das chemische Potenzial von $k + 1$ Variablen abhängt:

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\alpha)}(T, p, x_1^{(\alpha)}, x_2^{(\alpha)}, \dots, x_{k-1}^{(\alpha)}) \quad .$$

7.1.2 Gibbssche Phasenregel

Damit haben wir zur Beschreibung des heterogenen Mehrkomponentensystems $k + 1$ Variablen in jeder der P Phasen ($k + 2 - 1$ Summenregel), also $P(k + 1)$ Variablen insgesamt. Dagegen stehen $(k + 2) \cdot (P - 1)$ Gleichgewichtsbedingungen zwischen den P Phasen zur Verfügung. Damit ist die Zahl der thermodynamischen Freiheitsgrade $f = P(k + 1) - (k + 2)(P - 1)$ im System über die *Gibbssche Phasenregel* festgelegt:

$$\boxed{f = k - P + 2} \quad (85)$$

Falls im System noch R chemische Reaktionen ablaufen, verringert sich die Zahl der Freiheitsgrade durch weitere Nebenbedingungen auf

$$f = k - P - R + 2 \quad .$$

Der thermodynamische Gleichgewichtszustand ist bei gegebener Komponenten- und Phasenzahl durch f innere Variablen, z.B. Druck p und Temperatur T , bestimmt.

Beispiel: Für ein Einkomponentensystem $k = 1$ ergibt sich $f = 3 - P$. Da $f \geq 0$ sein muss, erhält man für die mögliche Phasenzahl im System $P \leq 3$, d.h. es können höchstens drei Phasen untereinander im Gleichgewicht stehen.

- $P = 1$: $f = 2$, d.h. die Zustände einphasiger Einkomponentensysteme (z.B. Gas, Flüssigkeit, Festkörper) existieren für beliebige Kombinationen von zwei inneren Zustandsvariablen [z.B. (T, p)] und bilden eine Fläche.
- $P = 2$: $f = 1$, d.h. die Zustände zweiphasiger Einkomponentensysteme (z.B. Gas-Flüssigkeit) haben nur einen Freiheitsgrad und verlaufen auf Phasengrenzkurven [z.B. entlang der Dampfdruckkurve $p(T)$].
- $P = 3$: $f = 0$, d.h. der Zustand eines dreiphasigen Einkomponentensystems (z.B. Gas-Flüssigkeit-Festkörper) hat keinen Freiheitsgrad mehr und existiert in einem festen Punkt des Zustandsdiagramms, dem Tripelpunkt.
- In Einkomponentensystemen gibt es keine Vierphasenpunkte (z.B. wichtig für Systeme mit mehreren festen Phasen).

In Mehrkomponentensystemen mit $k > 1$ (binäre, ternäre, ...) ist das Phasendiagramm entsprechend komplizierter. Mit solchen Systemen beschäftigt sich insbesondere die physikalische Chemie.

7.1.3 Ideale homogene Mischungen

Das thermodynamische System bestehe aus einer Phase (z.B. gasförmig) und k Komponenten (Stoffen) ohne chemische Reaktion. Die thermodynamischen Variablen seien (T, p) , so dass die freie Enthalpie G als thermodynamisches Potenzial gewählt werden kann:

$$G(T, p, n_i) = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i, \quad \mu_i = \mu_i(T, p, x_1 \dots x_{k-1}), \quad \sum_{i=1}^k x_k = 1.$$

Das chemische Potenzial μ_i ist intensiv und hängt nur von den Konzentrationen x_i ab, von denen eine über die Summenregel eliminiert werden kann. In *idealen Gemischen* wird die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Komponenten vernachlässigt und die extensiven thermodynamischen Größen sind additiv. Beispiele sind verdünnte Lösungen und Mischungen idealer Gase. Für die freie Energie gilt:

$$F(T, V, n_1 \dots n_k) = \sum_{i=1}^k F_i(T, V, n_i).$$

Andere thermodynamische Größen wie den Druck erhält man durch Ableitung:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n} = - \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial F_i}{\partial V} \right)_{T, n_i} \equiv \sum_{i=1}^k p_i^{\text{id}}(T, V, n_i).$$

Der Partialdruck p_i der i -ten Komponente ist mit dem Gesamtdruck p über das Daltonsche Gesetz verbunden:

$$\boxed{p = \sum_{i=1}^k p_i^{\text{id}}, \quad p_i^{\text{id}} = n_i \frac{RT}{V}.} \quad (86)$$

In der Form

$$pV = \sum_{i=1}^k n_i RT = p \sum_{i=1}^k V_i, \quad V_i = n_i \frac{RT}{p}$$

nennt man es auch Amagatsches Gesetz, d.h. das Gesamtvolumen V des Gasgemisches ergibt sich additiv aus den Teilvolumina V_i , die berechnet werden, als stünde jede Komponente unter dem Gesamtdruck p des Gemisches. Für die Entropie gilt analog

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n} = - \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial F_i}{\partial T} \right)_{V, n_i} \equiv \sum_{i=1}^k S_i^{\text{id}}(T, V, n_i)$$

und man erhält für die innere Energie

$$U = F + TS = \sum_{i=1}^k (F_i + TS_i^{\text{id}}) \equiv \sum_{i=1}^k U_i^{\text{id}}(T, V, n_i).$$

Das chemische Potenzial als intensive Größe ist durch

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \neq n_i} = \left(\frac{\partial F_i}{\partial n_i} \right)_{T, V} = \mu_i^{\text{id}}(T, V, n_i) \rightarrow \mu_i^{\text{id}} \left(T, \frac{n_i}{V} \right)$$

gegeben. Für die Variablentransformation von $(T, \frac{n_i}{V}) = (T, p_i)$ auf (T, p) benutzt man (59) $\mu_i^{\text{id}}(T, p_i) = RT(\ln p_i - \frac{5}{2} \ln T - j)$, so dass

$$\mu_i^{\text{id}}(T, p_i) = RT \left(\ln p - \frac{5}{2} \ln T + \ln \frac{p_i}{p} - j \right) = \mu_i^{\text{id}}(T, p) + RT \ln x_i$$

gilt. Dabei wurde das Daltonsche Gesetz benutzt, d.h. $\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} = x_i$. Das chemische Potenzial der i -ten Komponente ist nur von der Konzentration abhängig:

$$\mu_i^{\text{id}}(T, p, n_i) = \mu_i^{\text{id}}(T, p) + RT \ln x_i . \quad (87)$$

7.1.4 Mischungsentropie

T,p V ₁	T,p V ₂	T,p V _{k-1}	T,p V _k
-----------------------	-----------------------	-------	-------------------------	-----------------------

In einem Behälter befinden sich k Kammern mit je einem idealen Gas. Die beweglichen Wände sind undurchlässig. Temperatur- und Druckausgleich hat stattgefunden: (T, p) für alle Kammern. Die Teilvolumina ergeben sich aus dem Amagatschen Gesetz: $V_i = n_i \frac{RT}{p}$.

Die Entropie des Systems vor der Mischung ist durch die Summe der Entropien der Gase in den einzelnen Kammern gegeben:

$$S^{\text{V}} = \sum_{i=1}^k n_i s_i^{\text{id}}(T, p) .$$

Nach adiabatischem Entfernen der Trennwände diffundieren die Gase ineinander, bis ein homogenes Gemisch vorliegt. Die Entropie dieses Gemisches ist durch die Summe der Entropien aller Komponenten gegeben, die durch die jeweiligen Partialdrücke bestimmt sind:

$$S^{\text{M}} = \sum_{i=1}^k n_i s_i^{\text{id}}(T, p_i) .$$

Wir benutzen wieder das Resultat (58) $s_i^{\text{id}}(T, p_i) = R(\frac{5}{2} \ln T - \ln p_i + \sigma')$ und $\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} = x_i$, so dass man

$$S^{\text{M}} = \sum_{i=1}^k n_i R \left(\frac{5}{2} \ln T - \ln p + \sigma' + \ln \frac{p}{p_i} \right) = \sum_{i=1}^k n_i \left(s_i^{\text{id}}(T, p) + R \ln \frac{n}{n_i} \right)$$

erhält. Die Differenz aus der Entropie der Mischung und der Entropie des Systems vor der Mischung nennt man *Mischungsentropie*:

$$\Delta S = S^{\text{M}} - S^{\text{V}} = \sum_{i=1}^k n_i R \ln \frac{n}{n_i} > 0 . \quad (88)$$

Durch das Entfernen der Wände findet ein irreversibler Prozess (Gasdurchmischung) statt und die Entropie des Systems wächst an. Die Mischungsentropie ΔS ist unabhängig von den speziellen Eigenschaften der idealen Gase.

Gibbssches Paradoxon: Betrachtet man z.B. ein Gemisch aus zwei Gasen mit $n_1 = n_2 = \frac{n}{2}$, dann ist die Mischungsentropie $\Delta S = nR \ln 2$. Werden die Eigenschaften der beiden Gase im Sinne eines Gedankenexperiments gleich gemacht, ändert sich die Mischungsentropie nicht. Andererseits erhalten wir für dieses Gas jetzt $S^{\text{V}} = n s^{\text{id}}(T, p)$ und $S^{\text{M}} = n s^{\text{id}}(T, p)$, also $\Delta S = 0$. Dieser Widerspruch ist als *Gibbssches Paradoxon* bekannt. Er löst sich auf, wenn wir die Entropie als extensive Größe betrachten:

$$S^{\text{V}} = 2S \left(T, \frac{V}{2}, \frac{n}{2} \right) , \quad S^{\text{M}} = S(T, V, n) = 2S \left(T, \frac{V}{2}, \frac{n}{2} \right) \rightarrow \Delta S = 0 .$$

7.1.5 Reale homogene Mischungen

In realen homogenen Mischungen sind die Wechselwirkungen zwischen den Atomen und Molekülen zu berücksichtigen, so dass Abweichungen vom idealen Verhalten auftreten. Diese sind z.B. mit Änderungen des Volumens und der inneren Energie verbunden,

$$\Delta V = V(T, p, n_1 \dots n_k) - \sum_{i=1}^k V(T, p, n_i), \quad \Delta U = U(T, p, n_1 \dots n_k) - \sum_{i=1}^k U(T, p, n_i),$$

so dass die entsprechende Änderung der Enthalpie $\Delta H = \Delta U + p\Delta V \equiv Q_M$ als *Mischungswärme* Q_M gemessen werden kann. Bei gegebenen Variablen (T, p, n_i) ist die freie Enthalpie thermodynamisches Potenzial:

$$G(T, p, n_1 \dots n_k) = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i(T, p, n_1 \dots n_k).$$

Der Ansatz von Lewis für das chemische Potenzial der realen Mischung folgt dem bekannten idealen Verhalten (87):

$$\boxed{\mu_i(T, p, n_1 \dots n_k) = \mu_i^{\text{id}}(T, p) + RT \ln a_i} \quad (89)$$

Dabei ist $a_i = x_i f_i$ die *Aktivität* und $f_i(T, p, x_1 \dots x_k)$ der *Aktivitätskoeffizient*. Man führt auch den Begriff des chemischen Exzesspotenzials μ_i^{ex} ein, das speziell die Wechselwirkungsterme beschreibt:

$$\mu_i^{\text{ex}} = \mu_i - \mu_i^{\text{id}} = RT \ln f_i.$$

Dadurch hat man auch die häufig nützliche Exzessenthalpie $G^{\text{ex}} = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i^{\text{ex}}$ definiert. Mit $f_i = 1$ werden ideale Mischungen beschrieben, für die $\mu_i^{\text{ex}} = 0$ und $G^{\text{ex}} = 0$ gilt.

Beispiel: verdünnte Lösung

Eine verdünnte Lösung liegt vor, wenn in n_0 Molen Lösungsmittel verschiedene Stoffe mit n_i Molen gelöst sind und $n_0 \gg n_i$ erfüllt ist. Bei weiterem Zusatz von Lösungsmittel treten keine Änderungen des Volumens und der inneren Energie auf, d.h. bzgl. des Lösungsmittels verhält sich das System wie eine ideale Mischung,

$$\mu_0 = \mu_0^{\text{id}}(T, p) + RT \ln x_0, \quad f_0 = 1,$$

die Exzessanteile $\mu_0^{\text{ex}} = 0$ und $G_0^{\text{ex}} = 0$ verschwinden. Die Aktivitätskoeffizienten der gelösten Stoffe streben für $x_i \rightarrow 0$ gegen einen endlichen Wert, der von der Art des Lösungsmittels abhängt. Man kann deshalb die Aktivität in eine Potenzreihe nach den Konzentrationen x_i entwickeln,

$$a_i = \alpha_{i,0} x_i + \beta_{i,0} x_i^2 + \dots$$

Berücksichtigt man nur den linearen Term, erhält man für das chemische Potenzial der gelösten Stoffe

$$\mu_i = \mu_i^{\text{id}}(T, p) + RT \ln x_i + RT \ln \alpha_{i,0}.$$

Schlägt man den Lösungsmittelterm zu den Idealanteilen,

$$\mu_{i,0}^{\text{id}}(T, p) = \mu_i^{\text{id}}(T, p) + RT \ln \alpha_{i,0},$$

erhält man eine zum Verhalten idealer Mischungen (87) analoge Form:

$$\boxed{\mu_i = \mu_{i,0}^{\text{id}}(T, p) + RT \ln x_i} \quad (90)$$

Stabilität von Mischungen:

- Gase sind immer in jedem Verhältnis mischbar.
- Bei Flüssigkeiten kann ein stetiger Übergang von vollständiger zu fehlender Mischbarkeit auftreten.
- Entmischungserscheinungen sind stark temperaturabhängig. Die kritische Entmischungstemperatur T_k bezeichnet den Bereich, für den Entmischung vorkommt (oberhalb: $T > T_k$, unterhalb: $T < T_k$).
- Das Entmischungsgebiet in der T-x-Ebene nennt man *Mischungslücke*.

7.1.6 Der osmotische Druck

$p^{(1)}$ T $n_0^{(1)}$ $n_1^{(1)}$	$p^{(2)}$ T $n_0^{(2)}$ $n_1^{(2)}=0$
--	--

Eine semipermeable Wand trennt zwei Teilsysteme, das reine Lösungsmittel (2) und die verdünnte Lösung (1). Sie ist nur für das Lösungsmittel n_0 durchlässig und verhindert so den Druckausgleich.

Im thermodynamischen Gleichgewicht stellt sich in der Lösung ein höherer Druck als im Lösungsmittel ein. Der Druckunterschied zwischen (1) und (2) wird *osmotischer Druck* genannt: $p_{\text{osm}} = p^{(1)} - p^{(2)}$. Man berechnet ihn aus der Gleichgewichtsbedingung $F(T, V, n) \rightarrow \text{Min.}$, wobei Temperaturengleich zwischen (1) und (2) bereits stattgefunden habe. Teilchenaustausch durch die semipermeable Wand ist nur für das Lösungsmittel möglich: $\delta n_0^{(1)} = -\delta n_0^{(2)}$. Die freie Energie ist also bzgl. n_0 zu minimieren:

$$F(T, V^{(1)}, V^{(2)}, n_0^{(1)}, n_0^{(2)}, n_1^{(1)}) \rightarrow \text{Min.},$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_0^{(1)}} \right)_{T, V, n} \delta n_0^{(1)} + \left(\frac{\partial F}{\partial n_0^{(2)}} \right)_{T, V, n} \delta n_0^{(2)} = 0.$$

Man erhält mit $\mu = (\partial F / \partial n)_{T, V}$ die Gleichgewichtsbedingung:

$$\mu_0^{(1)} = \mu_0^{(1)}(T, p^{(1)}, x_0^{(1)}) = \mu_0^{(2)} = \mu_0^{(2)}(T, p^{(2)}, x_0^{(2)}).$$

Für das chemische Potenzial μ_0 des Lösungsmittels in (1) und (2) verwenden wir das Ergebnis verdünnter Lösungen:

$$\mu_0^{(1, \text{id})}(T, p^{(1)}) + RT \ln x_0^{(1)} = \mu_0^{(2, \text{id})}(T, p^{(2)}) + RT \ln x_0^{(2)}.$$

Man kann mit

$$x_0^{(1)} = \frac{n_0^{(1)}}{n_0^{(1)} + n_1^{(1)}}, \quad x_0^{(2)} = 1, \quad p^{(2)} = p^{(1)} - p_{\text{osm}}, \quad p_{\text{osm}} \ll p^{(1)}, p^{(2)}$$

eine Entwicklung an der Stelle $p^{(1)}$ durchführen:

$$\mu_0^{(1, \text{id})}(T, p^{(1)}) + RT \ln x_0^{(1)} = \mu_0^{(2, \text{id})}(T, p^{(1)}) - \left(\frac{\partial \mu_0^{(2, \text{id})}}{\partial p} \right)_{T, p=p^{(1)}} p_{\text{osm}}.$$

Mit der Ableitung

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{n} V = v$$

und der Gleichgewichtsbedingung für das reine Lösungsmittel $\mu_0^{(1,\text{id})}(T, p) = \mu_0^{(2,\text{id})}(T, p)$ erhält man

$$p_{\text{osm}} v_0^{(1)} = -RT \ln x_0^{(1)} = RT \ln \left(1 + \frac{n_1^{(1)}}{n_0^{(1)}}\right) \approx RT \frac{n_1^{(1)}}{n_0^{(1)}}.$$

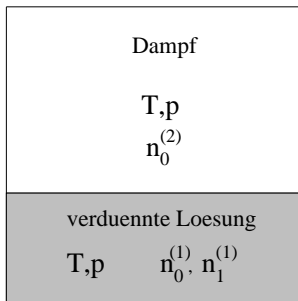
Der osmotische Druck entspricht dem idealen Gasdruck, den $n_1^{(1)}$ Mole des gelösten Stoffs im Volumen $V_0^{(1)}$ der Lösung bei gegebener Temperatur ausüben würden:

$$\boxed{p_{\text{osm}} V_0^{(1)} = n_1^{(1)} RT.} \quad (91)$$

Beispiele:

- Den höheren Druck in der Lösung nutzen Pflanzen aus, um Nährstoffe über Kapillaren von der Wurzel in den Bereich der Blätter zu pumpen (Pfeffersche Säule): $p_{\text{osm}} = \rho g h$.
- Der osmotische Druck in Blutzellen beträgt etwa 7 kPa (70 mbar). Infusionen werden deshalb mit einer verträglichen, physiologischen Kochsalzlösung mit $\rho = 8.8 \text{ g/l}$ durchgeführt, die den Druck im Blut nicht absinken lässt.

7.1.7 Raoult'sche Gesetze



Wir betrachten jetzt das thermodynamische Gleichgewicht zwischen einer verdünnten Lösung und ihrem Dampf. Dabei wird angenommen, dass der gelöste Stoff $n_1^{(1)}$ nicht flüchtig ist und Teilchenaustausch nur bzgl. des Lösungsmittels mit $\delta n_0^{(1)} = -\delta n_0^{(2)}$ möglich ist. Temperatur- und Druckausgleich habe stattgefunden, d.h. $T^{(1)} = T^{(2)} = T$ und $p^{(1)} = p^{(2)} = p$.

Wie ändert sich die Dampfdruckkurve $p_{12}(T)$ der verdünnten Lösung verglichen mit der des reinen Lösungsmittels $p_{12}^0(T)$? Dazu können wir wieder von der Gleichgewichtsbedingung

$$\mu_0^{(1)} = \mu_0^{(1)}(T, p_{12}, x_0^{(1)}) = \mu_0^{(2)} = \mu_0^{(2)}(T, p_{12}, x_0^{(2)})$$

ausgehen und das Ergebnis für verdünnte Lösungen verwenden:

$$\mu_0^{(1,\text{id})}(T, p_{12}) + RT \ln x_0^{(1)} = \mu_0^{(2,\text{id})}(T, p_{12}) + RT \ln x_0^{(2)}.$$

Man kann mit

$$x_0^{(1)} = \frac{n_0^{(1)}}{n_0^{(1)} + n_1^{(1)}}, \quad x_0^{(2)} = 1, \quad p_{12} = p_{12}^0 + \Delta p_{12},$$

eine Entwicklung an der Stelle p_{12}^0 durchführen, wobei $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v$ das Molvolumen in der jeweiligen Phase liefert:

$$\mu_0^{(1,\text{id})}(T, p_{12}^0) + v_0^{(1)} \Delta p_{12} - RT \frac{n_1^{(1)}}{n_0^{(1)}} = \mu_0^{(2,\text{id})}(T, p_{12}^0) + v_0^{(2)} \Delta p_{12} .$$

Für das reine Lösungsmittel ist die Gleichgewichtsbedingung $\mu_0^{(1,\text{id})}(T, p_{12}^0) = \mu_0^{(2,\text{id})}(T, p_{12}^0)$ erfüllt. Die daraus folgenden Raoult'schen Gesetze sind universell für alle Koexistenzkurven gültig:

$$\Delta p_{12} = \frac{RT}{v_0^{(1)} - v_0^{(2)}} \frac{n_1^{(1)}}{n_0^{(1)}} . \quad (92)$$

Dampfdruckänderung $\Delta p_{12} = \Delta p_{\text{vap}}$: Phase (1) sei flüssig, Phase (2) der Dampf, die Temperatur konstant. Allgemein gilt $v_0^{(1)} \ll v_0^{(2)}$ und $p_{12}^0 v_0^{(2)} = RT$ im Dampf, so dass eine Dampfdruckerniedrigung in der Lösung relativ zum reinen Lösungsmittel erhalten wird:

$$\Delta p_{12} = \Delta p_{\text{vap}} = - \frac{n_1^{(1)}}{n_0^{(1)}} p_{12}^0 .$$

Schmelzdruckänderung $\Delta p_{12} = \Delta p_{\text{melt}}$: Phase (1) sei flüssig, Phase (2) fest, die Temperatur konstant. Die Volumenänderung beim Schmelzen $\Delta v = v^{(1)} - v^{(2)}$ legt das Vorzeichen des Effekts fest, d.h. für $v^{(1)} > v^{(2)}$ folgt eine Schmelzdruckerhöhung $\Delta p_{\text{melt}} > 0$ und für $v^{(1)} < v^{(2)}$ eine Schmelzdruckerniedrigung $\Delta p_{\text{melt}} < 0$ (z.B. Wasser).

Änderung der Übergangstemperatur: Der Druck sei durch den festen Außendruck p_a gegeben, der beim Sieden durch den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels bzw. den der verdünnten Lösung erreicht wird:

$$p_a = p_{12}^0(T^0) = p_{12}(T^0 + \Delta T, x_0^{(1)}) .$$

Man erhält durch Entwicklung nach T mit $p_{12}(T, x) = p_{12}^0(T) + \Delta p_{12}(T, x)$:

$$p_{12}^0(T^0) = p_{12}(T^0, x_0^{(1)}) + \left(\frac{\partial p_{12}}{\partial T}\right)_{v, T=T_0} \Delta T = p_{12}^0(T^0) + \Delta p_{12}(T_0, x_0^{(1)}) + \left(\frac{\partial p_{12}}{\partial T}\right)_{v, T=T_0} \Delta T .$$

Mit Hilfe der Raoult'schen Gesetze (92) für Δp_{12} und der Clausius–Clapeyronschen Gleichung (66) für $(\partial p_{12}/\partial T)_V$ erhält man

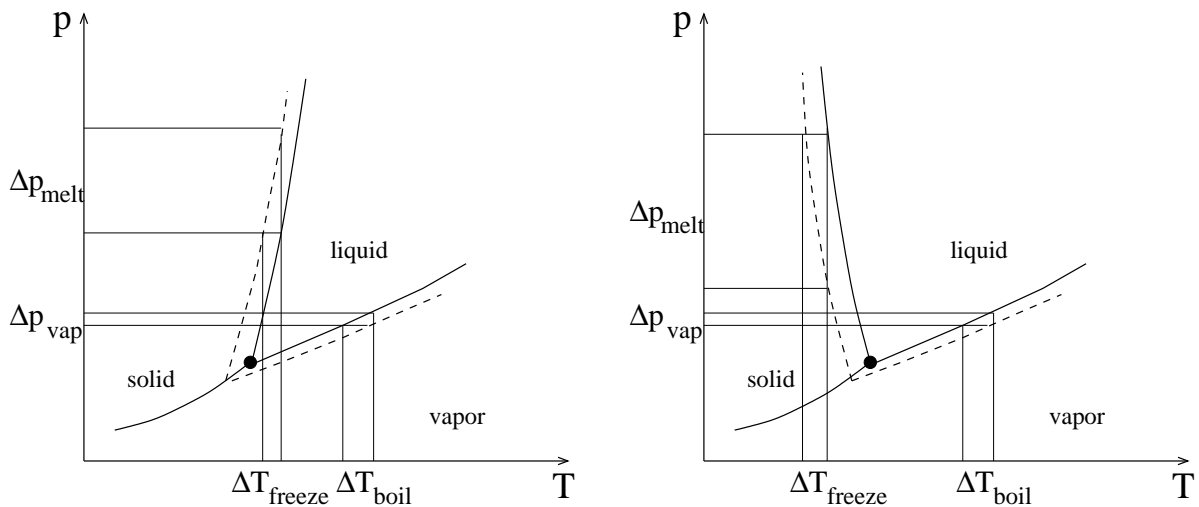
$$\frac{RT}{v_0^{(1)} - v_0^{(2)}} \frac{n_1^{(1)}}{n_0^{(1)}} = \frac{q_{12}(T)}{T(v_0^{(1)} - v_0^{(2)})} \Delta T .$$

Die Änderung der Übergangstemperatur bei festem Druck beträgt:

$$\Delta T = \frac{RT^2}{q_{12}(T)} \frac{n_1^{(1)}}{n_0^{(1)}} .$$

- *Siedepunkterhöhung* $\Delta T = \Delta T_{\text{boil}}$: für PÜ gasförmig (1) – flüssig (2) wegen $q_{12} > 0$, d.h. Wärme muss zugeführt werden. Dieses Ergebnis ist konsistent zur erhaltenen Dampfdruckerniedrigung in der verdünnten Lösung.
- *Gefrierpunkterniedrigung* $\Delta T = \Delta T_{\text{freeze}}$: für PÜ flüssig (1) – fest (2) wegen $q_{12} < 0$, d.h. Wärme muss entzogen werden. Verdünnte Lösungen erstarren erst für $T < 0^\circ\text{C}$. Umgekehrt kann man Schnee und Eis durch Salzen auch bei Frost schmelzen.

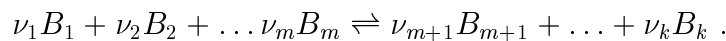
Dampfdruckerniedrigung $\Delta p_{\text{vap}} < 0$, Siedepunkterhöhung $\Delta T_{\text{boil}} > 0$, Gefrierpunkterniedrigung $\Delta T_{\text{freeze}} < 0$, Schmelzdruckerhöhung $\Delta p_{\text{melt}} > 0$ (links) und Schmelzdrucker-niedrigung $\Delta p_{\text{melt}} < 0$ (rechts) einer verdünnten Lösung (---) relativ zum reinen Lösungsmittel (—):



7.2 Mehrkomponentensysteme mit chemischer Reaktion

7.2.1 Bedingung für chemisches Gleichgewicht

Wir betrachten ein homogenes Gasgemisch, in dem die Komponenten miteinander chemisch reagieren können. Die Molzahlen der verschiedenen Komponenten (Stoffe) werden sich abhängig von Druck und Temperatur ändern. Das Problem besteht in der Bestimmung des thermodynamischen Gleichgewichtszustands, d.h. der *Lage des chemischen Gleichgewichts der Reaktion*: Welche Konzentrationen stellen sich für die Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte abhängig von p und T ein? Im System seien k Komponenten vertreten und es finde eine chemische Reaktion statt:



Wir vereinbaren $\nu_i < 0$ für Ausgangsstoffe (Verbrauch), $\nu_i > 0$ für Reaktionsprodukte (Gewinn) und $\nu_i = 0$ für nicht an der Reaktion beteiligte Stoffe. Dadurch kann man die Reaktion auch als

$$\sum_{i=1}^k \nu_i B_i = 0$$

schreiben. Beispiel: Die Reaktion $2\text{H}_2 + 1\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ ergibt demnach $-2\text{H}_2 - 1\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 0$ mit $\nu_1 = \nu_{\text{H}_2} = -2$, $\nu_2 = \nu_{\text{O}_2} = -1$, $\nu_3 = \nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2$.

Gleichgewichtsbedingung: $G(T, p, n) \rightarrow \text{Min}$. Variiert wird bezüglich der Molzahlen, die sich durch die chemische Reaktion ändern können:

$$(\delta G)_{T,p,n_j} = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \delta n_i = \sum_{i=1}^k \mu_i(T, p) \delta n_i = 0 .$$

Definiert man eine Reaktionslaufzahl $\xi \in (0, 1)$ über die stöchiometrischen Koeffizienten, $\delta n_i = \nu_i \delta \xi$, findet man mit

$$(\delta G)_{T,p,n_j} = \sum_{i=1}^k \mu_i(T, p) \nu_i \delta \xi = 0$$

die Bedingung für das chemische Gleichgewicht der Reaktion:

$$\boxed{\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i(T, p) = 0 .} \quad (93)$$

Beispiel von oben: $2\mu_{\text{H}_2} + 1\mu_{\text{O}_2} = 2\mu_{\text{H}_2\text{O}}$. Treten R Reaktionen im System auf, definiert man entsprechend viele Reaktionslaufzahlen ξ_R und erhält jeweils eine Bedingung für das chemische Gleichgewicht jeder Reaktion. Die Zahl der thermodynamischen Freiheitsgrade im System entsprechend der Gibbsschen Phasenregel (85) verringert sich durch diese zusätzlichen Bedingungen um R : $f = 2 + k - p - R$.

7.2.2 Das Massenwirkungsgesetz

Aus der Bedingung für das chemische Gleichgewicht (93) müssen die Konzentrationen (oder Molzahlen) der beteiligten Stoffe in Abhängigkeit von Druck und Temperatur berechnet werden. Dazu behandeln wir die Gasphase als ideale homogene Mischung mit

$$\mu_i(T, p, n_1 \dots n_k) = \mu_i^{\text{id}}(T, p) + RT \ln x_i , \quad x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{p_i}{p} .$$

Dabei ist $n = \sum_i n_i$ und $p = \sum_i p_i$.

Auswertung der Gleichgewichtsbedingung (93):

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \left(\mu_i^{\text{id}}(T, p) + RT \ln x_i \right) = 0 ,$$

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \ln x_i = \sum_{i=1}^k \ln x_i^{\nu_i} = -\frac{1}{RT} \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^{\text{id}}(T, p) .$$

Mit

$$\exp \left(\sum_{i=1}^k \ln x_i^{\nu_i} \right) = \prod_{i=1}^k \exp(\ln x_i^{\nu_i}) = \prod_{i=1}^k x_i^{\nu_i}$$

folgt das *Massenwirkungsgesetz* von Guldberg und Waage. Die Massenwirkungskonstante $K_x(T, p)$ ist durch die Idealbeiträge zum chemischen Potenzial μ_i^{id} bestimmt,

$$\boxed{\prod_{i=1}^k x_i^{\nu_i} = \exp \left(-\frac{1}{RT} \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^{\text{id}}(T, p) \right) \equiv K_x^{\text{id}}(T, p) ,} \quad (94)$$

und legt das Verhältnis der Molenbrüche von Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukten fest, die *Ausbeute* der Reaktion. Für das obige Beispiel $2\text{H}_2 + 1\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ erhält man:

$$\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}^2}{x_{\text{H}_2}^2 x_{\text{O}_2}} = K_x^{\text{id}}(T, p) .$$

Man kann von den Molenbrüchen x_i auch zu den Partialdrücken p_i oder den Konzentrationen c_i übergehen,

$$x_i = \frac{p_i}{p} \quad , \quad c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{p_i n}{pV} = \frac{p_i}{RT} \Rightarrow c_i = \frac{x_i p}{RT} = \frac{x_i}{v} ,$$

und erhält:

$$\prod_{i=1}^k p_i^{\nu_i} = p^{\sum_{i=1}^k \nu_i} K_x^{\text{id}}(T, p) \equiv K_p^{\text{id}}(T, p) , \quad (95)$$

$$\prod_{i=1}^k c_i^{\nu_i} = v^{-\sum_{i=1}^k \nu_i} K_x^{\text{id}}(T, p) \equiv K_c^{\text{id}}(T, p) . \quad (96)$$

Die Relationen (94)-(96) sind nur für verdünnte Gase und Flüssigkeiten anwendbar, da die Wechselwirkungsbeiträge zum chemischen Potenzial vernachlässigt wurden. Formal erhält man mit dem Ansatz

$$\mu_i(T, p, n_1 \dots n_k) = \mu_i^{\text{id}}(T, p) + RT \ln x_i + \Delta\mu_i^{\text{WW}}(T, p, n_1 \dots n_k)$$

dichteabhängige Resultate, z.B.

$$\prod_{i=1}^k x_i^{\nu_i} = \exp \left\{ -\frac{1}{RT} \sum_{i=1}^k \nu_i \left(\mu_i^{\text{id}}(T, p) + \Delta\mu_i^{\text{WW}}(T, p, n_1 \dots n_k) \right) \right\} \equiv K_x^{\text{WW}}(T, p) . \quad (97)$$

7.2.3 Verschiebung des chemischen Gleichgewichts: van't Hoffsche Gleichungen und das Prinzip von Le Chatelier und Braun

Wie ändert sich die Lage des chemischen Gleichgewichts bei Variation von Druck und Temperatur? Dazu geht man z.B. von $K_x(T)$ aus und untersucht die Ableitungen:

$$\ln K_x(T, p) = -\frac{1}{RT} \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^{\text{id}}(T, p) .$$

Variation des Drucks bei fester Temperatur: 1. van't Hoffsche Gleichung,

$$\frac{\partial}{\partial p} \ln K_x(T, p) = -\frac{1}{RT} \sum_{i=1}^k \nu_i \left(\frac{\partial \mu_i^{\text{id}}(T, p)}{\partial p} \right)_T = -\sum_{i=1}^k \frac{\nu_i v_i}{RT} \equiv -\frac{\Delta v}{RT} . \quad (98)$$

Die Druckabhängigkeit der Massenwirkungskonstante wird durch die bei einmaligem Reaktionsdurchlauf ($\xi = 1$) auftretende Volumenänderung $\Delta v = \sum_{i=1}^k \nu_i v_i$ bestimmt:

$$d \ln K_x(T, p) = -\frac{\Delta v}{RT} dp = -\frac{\Delta v}{v} \frac{dp}{p} = -\frac{\Delta v}{v} d \ln p .$$

- $\Delta v < 0$, das Volumen der Reaktionsprodukte ist kleiner als das der Ausgangsstoffe:
Die Ausbeute der Reaktion wird mit zunehmendem Druck größer,

$$K_x(T, p) \sim p .$$

- $\Delta v > 0$, das Volumen der Reaktionsprodukte ist größer als das der Ausgangsstoffe:
Die Ausbeute der Reaktion wird mit zunehmendem Druck kleiner,

$$K_x(T, p) \sim \frac{1}{p} .$$

Variation der Temperatur bei festem Druck: 2. van't Hoff'sche Gleichung,

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln K_x(T, p) = \frac{1}{RT^2} \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^{\text{id}}(T, p) - \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^k \nu_i \left(\frac{\partial \mu_i^{\text{id}}(T, p)}{\partial T} \right)_p .$$

Mit $(\partial \mu_i / \partial T)_p = -s_i$ und der Gibbs–Duhemschen Gleichung (44) $\mu_i = u_i + pv_i - Ts_i = h_i - Ts_i$ erhält man die Relation

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln K_x(T, p) = \frac{1}{RT^2} \sum_{i=1}^k \nu_i \left(\mu_i^{\text{id}}(T, p) + Ts_i^{\text{id}}(T, p) \right) = \frac{1}{RT^2} \sum_{i=1}^k \nu_i h_i \equiv \frac{\Delta h}{RT^2} . \quad (99)$$

Die bei einmaligem Reaktionsdurchlauf ($\xi = 1$) auftretende Enthalpieänderung $\Delta h = \sum_{i=1}^k \nu_i h_i \equiv q_p$ ist bei konstantem Druck gleich der zugeführten (endotherm: $q_p > 0$) oder der freiwerdenden (exotherm: $q_p < 0$) Wärme. Man erhält allgemein das Resultat:

$$d \ln K_x(T, p) \sim \frac{q_p dT}{RT^2} = -\frac{q_p}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) \Rightarrow K_x(T, p) \sim \exp\left(-\frac{q_p}{RT}\right) .$$

- Endotherme Reaktion mit $q_p > 0$: Die Ausbeute der Reaktion wird mit zunehmender Temperatur vergrößert.
- Exotherme Reaktion mit $q_p < 0$: Die Ausbeute der Reaktion wird mit zunehmender Temperatur verkleinert.

Die van't Hoff'schen Gleichungen bilden die Grundlage für das Prinzip von Le Chatelier und Braun (1885):

Ein im thermodynamischen Gleichgewichtszustand befindliches System weicht einem äußeren Zwang wie der Änderung von Temperatur und Druck aus (Prinzip vom kleinsten Zwang).

7.2.4 Anwendungen zum Massenwirkungsgesetz

1. Ammoniaksynthese: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$, $q_p = -22 \text{ kcal}$ (exotherm)

$$\frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3} = K_x^{\text{id}}(T, p) .$$

Eine systematische Erhöhung der Ausbeute an NH_3 wird mit abnehmender Temperatur und zunehmendem Druck erwartet. Technisch wird die Ammoniaksynthese im

Haber–Bosch–Verfahren bei $T \approx 500 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p \approx 200 \text{ at}$ mit einer Ausbeute von etwa 18% realisiert. Bei kleineren Temperaturen ist die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr ökonomisch und größere Drücke erhöhen den technischen Aufwand (Kosten) enorm. Das NH_3 wird in einem kontinuierlichen Verfahren aus dem Reaktionsgas entfernt und das nichtverbrauchte Restgas (N_2, H_2) plus Frischgas dem Katalysator wieder zugeführt.

2. Schwache Elektrolyte:

Salze, Säuren oder Basen dissoziieren in Lösungsmitteln (Auftreten von Ladungsträgern – Ionen). Man findet z.B. für die Dissoziation von Wasser $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ unter Normalbedingungen eine Massenwirkungskonstante von

$$\frac{x_{\text{H}^+} x_{\text{OH}^-}}{x_{\text{H}_2\text{O}}} \approx 10^{-14} .$$

3. Ionisationsgleichgewicht:

Das Ionisationsgleichgewicht, z.B. $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}$ in Sternatmosphären, ist stark von Druck und Temperatur abhängig. Man erhält das auch als Saha–Gleichung bekannte Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{x_{\text{H}}}{x_{\text{H}^+} x_{\text{e}^-}} = K_x(T, p) .$$

Mit der Neutralitätsforderung $x_{\text{H}^+} = x_{\text{e}^-}$ und der Summenregel $x_{\text{H}^+} + x_{\text{e}^-} + x_{\text{H}} = 1$ folgt für den Ionisationsgrad α_{ion}

$$\alpha_{\text{ion}} = \frac{x_{\text{e}^-}}{x_{\text{e}^-} + x_{\text{H}}}$$

ein Zusammenhang mit der Massenwirkungskonstanten:

$$K_x(T, p) = \frac{1 - \alpha_{\text{ion}}^2}{\alpha_{\text{ion}}^2} .$$

Die Massenwirkungskonstante für reale Plasmen wird unter Berücksichtigung der Wechselwirkungskorrekturen $\Delta\mu_i^{\text{WW}}(T, p)$ zum chemischen Potenzial entsprechend (97) berechnet.

4. Dissoziationsgleichgewicht:

Das Dissoziationsgleichgewicht in molekularen Fluiden unter hohem Druck, z.B. $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$ im Innern der Großen Planeten wie Jupiter und Saturn, ist ebenfalls stark von Druck und Temperatur abhängig. Man erhält analog zum Ionisationsgleichgewicht einen Dissoziationsgrad β_{dis}

$$\beta_{\text{dis}} = \frac{x_{\text{H}}}{x_{\text{H}} + x_{\text{H}_2}} ,$$

der wieder unter Berücksichtigung der Wechselwirkungskorrekturen entsprechend (97) zu berechnen ist.

8 Literaturempfehlung

- G. Adam, O. Hittmair, *Wärmetheorie* (Vieweg, Braunschweig, 1992)
- R. Becker, *Theorie der Wärme* (Springer, Berlin, 1966)
- G. Carrington, *Basic Thermodynamics* (Oxford Univ. Press, Oxford, 1994)
- G. Cerbe, H.-J. Hoffmann, *Einführung in die Thermodynamik* (Hanser, München, 1999)
- S.R. De Groot, P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics* (North-Holland, Amsterdam, 1962)
- W. Ebeling, R. Feistel, *Physik der Selbstorganisation und Evolution* (Akademie-Verlag, Berlin, 1982)
- G. Falk, *Theor. Physik, Bd. II* (Springer, Berlin, 1988)
- E. Fermi, *Thermodynamics* (Dover, New York, 1956)
- W. Gebhardt, U. Krey, *Phasenübergänge und kritische Phänomene* (Vieweg, Braunschweig, 1980)
- A.M. Gueneault, *Statistical Physics* (Chapman & Hall, London, 1995)
- W. Greiner, *Lehrbuch Theor. Physik, Bd. 9* (Verlag H. Deutsch, Frankfurt/M., 1986)
- T.L. Hill, *Statistical Thermodynamics* (Dover, New York, 1986)
- R.J. Jelitto, *Theoretische Physik, Bd. 6* (Aula-Verlag, Wiesbaden, 1985)
- C. Kittel, H. Krömer, *Physik der Wärme* (Oldenbourg, München, 1984)
- G. Kluge, G. Neugebauer, *Grundlagen der Thermodynamik* (Spektrum, Heidelberg, 1994)
- H.J. Kreuzer, *Nonequilibrium Thermodynamics and its Statistical Foundations* (Oxford University Press, Oxford, 1983)
- L.D. Landau, E.M. Lifschitz, *Lehrbuch Theor. Physik, Bd. 5, 9, 10* (Akademie-Verlag, Berlin)
- D. Leuschner, *Grundbegriffe der Thermodynamik* (Akademie-Verlag, Berlin, 1979)
- G. Macke, *Thermodynamik und Statistik* (Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1967)
- J. McLennan, *Introduction to Non-Equilibrium Statistical Mechanics* (Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1989)
- I. Müller, *Grundzüge der Thermodynamik* (Springer, Berlin, 1994)
- W. Nolting, *Grundkurs Theor. Physik, Bd. 4* (Zimmermann-Neufang, Ulmen, 1993)
- M. Plischke, B. Bergerson, *Equilibrium Statistical Physics* (World Scientific, Singapore, 1994)
- F. Reif, *Statistische Physik und Theorie der Wärme* (de Gruyter, Berlin, 1987)
- A. Sommerfeld, *Thermodynamik und Statistik* (Geest & Portig, Leipzig, 1965)
- H. Stumpf, A. Rieckers, *Thermodynamik, Bd. 1/2* (Vieweg, Braunschweig, 1976/77)
- D.N. Subarew, *Statistische Thermodynamik des Nichtgleichgewichts* (Akademie-Verlag, Berlin, 1976)
- M. Toda, R. Kubo, N. Saito, *Statistical Physics I*, R. Kubo, M. Toda, N. Hashitsume, *Statistical Physics II* (Springer, Berlin, 1991/1992)