

Ein Skript der Vorlesung

# Kompaktvorlesung phänomenologische Thermodynamik

Prof. Helmut Bross  
LMU München  
WS 2003/2004

14. Januar 2004

von Christoph Moder und Michael Wack

<http://www.skriptweb.de>

Hinweise (z.B. auf Fehler) bitte per eMail an uns: [mail@skriptweb.de](mailto:mail@skriptweb.de) – Vielen Dank.

## § 1 Thermodynamik und Thermostatistik

### a) Thermodynamik

- Beschreibung thermodynamischer Eigenschaften mit wenigen Begriffen
- die zwischen diesen Größen bestehenden Zusammenhänge werden empirisch festgestellt

Ergebnis:

- Zustand eines thermischen Systems wird durch wenige physikalische Größen vollständig beschrieben
- Vielzahl physikalischer Erscheinungen wird durch die beiden Hauptsätze der Thermodynamik vollständig beschrieben

Konsequenzen:

- Aussagen weitgehend modellunabhängig
- Thermodynamik als Grundlage für Physik und Technik
- bildet auch den Rahmen für die Thermostatistik

### b) Thermostatistik

Ziel: qualitatives Verständnis thermischer Erscheinungen

- Grundlage atomistische Vorstellungen über den Aufbau der Materie
- Grundlage der Mechanik, Quantenmechanik, Elektrodynamik

Wegen der Vielzahl der Teilchen sind einschränkende Vereinfachungen nötig. Ergebnis (für einfache Systeme):

- Verifikation der Thermodynamik
- Einblick in physikalisches Verständnis
- liefert Zahlenwerte für Materialkonstanten

Nachteile:

- modellabhängig
- meist sehr große Vereinfachungen
- einfache Stoffklassen

## § 2 Einige Begriffe der Thermodynamik

zwei Wege:

- induktiver Weg: empirisch
- deduktiver Weg: axiomatisch, Hauptsätze als Axiome

### a) Charakterisierung thermodynamischer Systeme

Objekte der Thermodynamik: thermodynamische Systeme; grundsätzlich makroskopisch; auch Felder

#### 1.) Räumliche Eigenschaften

homogen: physikalische Eigenschaften ändern sich örtlich nicht

Spezialfall: heterogenes System; zerfällt in homogene Teilsysteme, es existiert eine scharfe Grenzfläche  
z.B. Öl und Wasser

oder: selber Stoff in verschiedenen Aggregatzuständen, z.B. Wasser und Eis bzw. Wasser und Wasserdampf

#### 2.) Beziehung zur Umgebung

- offenes System: sowohl Material- als auch Energieaustausch mit der Umgebung
- geschlossenes System: kein Materialaustausch, aber Energieaustausch mit der Umgebung
- isoliertes System: weder Material- noch Energieaustausch mit der Umgebung

### b) Zustandsvariablen als Kenngrößen eines thermodynamischen Systems

thermodynamischer Zustand: momentane physikalische Situation eines thermodynamischen Systems

Zustandsänderung: Übergang von einem Zustand in einen anderen

Zustandsvariablen: Satz von makroskopischen Kenngrößen, die einen thermodynamischen Zustand eindeutig bestimmen

#### 1.) Mechanische Zustandsvariablen

- Volumen  $V$
- Masse  $M$
- Dichte  $\rho = M/V$
- Druck  $p$ ;  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ Nm}^{-2} = 1 \text{ m}^{-1} \text{ kg s}^{-2} = 10^{-5} \text{ bar}$   
historische Größen:
  - technische Atmosphäre:  $1 \text{ at} = 980665 \text{ Pa}$
  - physikalische Atmosphäre:  $1 \text{ atm} = 1,013250 \text{ bar}$
  - Torr (Millimeter Quecksilbersäule):  $1 \text{ Torr} = 1/760 \text{ atm}$

- Energie:  $1 \text{ Joule} = 1 \text{ N/m} = 1 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2}$   
 $1 \text{ Watt} = 1 \text{ J/s} = 1 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-3}$
- molare Größen:  $1 \text{ mol} = \text{so viele Teilchen, wie in } 12 \text{ g } ^{12}\text{C sind}$   
 Avogadro-Zahl:  $L = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$   
 Anzahl der Moleküle:  $n$   
 Molgewicht:  $m = M/n$   
 Molvolumen:  $v = V/n$

Ein Kleinbuchstabe bedeutet, dass die Größe unabhängig von der Stoffmenge ist.

## 2.) Thermodynamische Zustandsvariablen

Temperatur:

1. Celsiusstemperatur  $\vartheta$ : Fixpunkte Eistemperatur  $\vartheta = 0^\circ\text{C}$ , Siedetemperatur  $\vartheta = 100^\circ\text{C}$  bei einem Druck von 1 at  
 Nachteile (Flüssigkeitsthermometer, z.B. Hg):
  - Ausdehnungskoeffizient stoffabhängig und konzentrationsabhängig
  - Ausdehnungskoeffizient muss im Bereich  $[0^\circ; 100^\circ]$  C konstant sein
  - Extrapolation schwierig
2. Gastemperatur: Eine Klasse von Gasen (sog. *ideale Gase*) weit vom Verflüssigungspunkt zeigen universelles Verhalten.
  - (a) Boyle-Mariotte-Gesetz:  $\vartheta = \text{const} \Rightarrow pV = \text{const}$
  - (b) Gay-Lussac-Gesetz:  $pV \propto (\vartheta + \vartheta_0)$ ;  $\vartheta_0 = \text{const}$

Definition der Gastemperatur:

$$pv = RT$$

$T$ : Gastemperatur

Festlegung der Einheit:

- $(pv)_{\text{schmelz}} = RT_0$
- $(pv)_{\text{siede}} = R(T_0 + 100)$

$$T_0 = \frac{(pv)_{\text{schmelz}}}{(pv)_{\text{siede}} - (pv)_{\text{schmelz}}} \cdot 100 \text{ K} = 273,15 \text{ K}$$

Molare Gaskonstante:

$$R = \frac{(pV)_{\text{siede}} - (pV)_{\text{schmelz}}}{100} = 8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 1,986 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Präzision: Tripelpunkt von reinem Wasser; bei  $\vartheta = 0,01^\circ\text{C}$  existiert Wasser in den drei Phasen fest, flüssig und gasförmig

$$T_{\text{tripel}} = 273,16 \text{ K}$$

$$1 \text{ K} = \frac{1}{273,16} \cdot T_{\text{tripel}}$$

Vorteile:

- stoffunabhängig
- großer Temperaturbereich

### 3.) Weitere Zustandsvariablen

Thermoelektrische bzw. thermomagnetische Effekte:  $\vec{E}$ ,  $\vec{D}$ ,  $\vec{H}$ ,  $\vec{M}$

Thermoelastische Effekte: Spannungstensor  $\sigma$ , Verzerrungstensor  $\varepsilon$

Klassifikation der Zustandsvariablen:

- Intensiv: unabhängig von Stoffmenge, können orts- oder zeitabhängig sein  
z.B.  $p(\vec{r})$ ,  $T(\vec{r}, t)$ ,  $\rho = M/V$   
Notation: meist Kleinbuchstaben
- Extensiv: proportional zur Stoffmenge, können zeitabhängig sein  
z.B.  $M$ ,  $V$ ,  $\vec{M}$   
Notation: meist Großbuchstaben

## § 3 Mathematische Beschreibung des Gleichgewichtszustandes, Zustandsgleichungen

### a) Vorbetrachtungen

Thermodynamisches Gleichgewicht im Gedankenversuch: mehrere Flammen erhitzen einen Festkörper; anfangs ist dessen Temperatur bei den Flammen hoch, daneben niedrig, aber mit der Zeit gleicht sich das an  $\Rightarrow$  das System ist im thermodynamischen Gleichgewicht.

Erfahrungstatsache: Jedes thermodynamische System, das sich selbst überlassen ist, strebt für  $t \rightarrow \infty$  gegen einen besonders ausgezeichneten Zustand: thermodynamischer Gleichgewichtszustand.

Kennzeichen: Wenige makroskopische Größen beschreiben den Gleichgewichtszustand.

Klassische Thermodynamik: Theorie der Gleichgewichtszustände und der zwischen ihnen möglichen Übergänge. Zeitabhängigkeit nur in Form von Ungleichungen.

Thermostatistik: siehe 1. und 2. Abschnitt

Moderne Thermodynamik: Theorie der Nichtgleichgewichtszustände; Theorie in der Nähe der Gleichgewichtszustände ist wohl verstanden; siehe 3. Abschnitt.

1. Abschnitt: Thermostatistik abgeschlossener Systeme; „abgeschlossen“ = kein Stoffaustausch

### b) Kenngrößen des Gleichgewichtszustandes

Thermodynamische Zustände sind identisch, wenn alle makroskopischen Zustandsvariablen übereinstimmen.

Erfahrung: Ein kleiner Satz von Zustandsvariablen reicht aus, damit zwei thermodynamische Systeme im Gleichgewicht übereinstimmen.

Sei

$$(x_1, x_2, \dots, x_m) \subset U \in \mathbb{R}^m$$

$x_i$ : reelle Zahlen mit Dimension

Weitere Zustandsvariablen  $(y_1, y_2, \dots, y_n) \subset V \in \mathbb{R}^n$  sind durch Vorgabe der  $(x_1, x_m)$  eindeutig bestimmt. Also existiert eine Abbildung

$$\zeta : \mathbb{R}^m \supset U \in (x_1, x_m) \mapsto (y_1, y_n) \in V \subset \mathbb{R}^n$$

$U$ : Definitionsbereich

$V$ : Bildbereich

Werden durch physikalische Überlegungen definiert, z.B.  $p \geq 0, T \geq 0, v \geq 0$

Verschiedene Formen der Abbildung  $\zeta$ :

1. Explizit:

$$y_i = f_i(x_1, \dots, x_m), i = 1 \dots n$$

Reellwertige Funktionen  $f$  sind die sog. Zustandsgleichungen; meist nur tabellarisch.

2. Implizit:

$$F_i(x_1, \dots, x_m; y_1, \dots, y_n) = 0 \forall i = 1 - n$$

Definitionsbereich  $U \cup V$

Vorteil: Freiheit in der Wahl der unabhängigen Variablen; Variablen „rechts“ und „links“ vom Semikolon (in  $F$ ) können ausgetauscht werden.

Nachteil: Auflösung nach abhängigen Variablen gelegentlich nicht eindeutig möglich.

Weitere Erfahrungstatsache: In der makroskopischen Physik gilt das Prinzip „Natur macht keine Sprünge“. Stetigkeit und Differenzierbarkeit der Zustandsgleichungen. Stetigkeit: in der Nähe von  $(x_1^0 \dots x_m^0; y_1^0 \dots y_n^0) \in U \cup V$  gibt es weitere Zustände  $(x_1^1 \dots x_m^1; y_1^1 \dots y_n^1) \in U \cup V$ , so dass

$$\begin{aligned}(y_1 \dots y_n) &\mapsto (y_1^0 \dots y_n^0) \\ (x_1 \dots x_m) &\mapsto (x_1^0 \dots x_m^0)\end{aligned}$$

analog für Ableitungen

## c) Elementare Beispiele

### 1.) Homogene, einheitliche Systeme

keine Phasengrenzen, überall gleiche chemische Zusammensetzung

Beispiel: Gase (Vorsicht: Luft nur für  $T > 91,2 \text{ K}$ , weil sonst der Sauerstoff flüssig wird); völlig durchmischte Flüssigkeit (z.B.  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )

Erfahrung: Zwei Zustandsvariablen beschreiben den Gleichgewichtszustand eindeutig.

Wählt man als Zustandsvariable  $p, v, T$ :

- explizit:  $p = p(v, T)$ ,  $v = v(T, p)$ ,  $T = T(p, v)$
- implizit:  $f(p, T, v) = 0$

Geometrische Interpretation: Zustandsgleichung ist eine Fläche; der Gleichgewichtszustand ist ein Punkt auf der Fläche.

Zweidimensionale Unterräume:

1. Isotherme: Schnitt mit der Ebene  $T = \text{const}$ ;  $p$ - $v$ -Diagramm
2. Isobare: Schnitt mit der Ebene  $p = \text{const}$ ;  $v$ - $T$ -Diagramm
3. Isochore: Schnitt mit der Ebene  $v = \text{const}$ ;  $p$ - $T$ -Diagramm

Beispiele:

- ideales Gas:  $pv - RT = 0$  streng richtig!  $p, v, T > 0$
- reales Gas:  $(p + a/v^2) \cdot (v - b) - RT = 0$ ; Definitionsbereich  $p, T, v \geq 0$

Bedeutung:

- $b$ : Eigenvolumen der Gasmoleküle
- $a/v^2$ : Binnendruck, verursacht durch Anziehung der Gasmoleküle

Auflösung:

$$\begin{aligned}T &= \left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) / R \\ p &= \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}\end{aligned}$$

Auflösung nach  $v$  liefert kubische Gleichungen; es gibt entweder eine ( $T > T_c$ ;  $p$ -Kurve fällt streng monoton mit dem Volumen) oder drei reelle Lösungen ( $T < T_c$ ;  $p$ -Kurve hat ein lokales Maximum und Minimum, d.h. die Volumina dazwischen werden von der Kurve dreimal erreicht).

$T_c$ : kritische Temperatur (dort hat die  $p$ -Kurve einen Terrassenpunkt)

## 2.) Homogen einheitliche Systeme in äußeren Feldern

Beispiel: Elektromagnetische Felder, Verzerrungsfelder

Illustration: thermodynamisches System in einem äußeren *homogenen* Magnetfeld; unabhängige Variablen:  $T, v, \vec{H}$ ;  $p = p(T, v, \vec{H})$ ,  $\vec{M} = \vec{M}(T, v, \vec{H})$

## 3.) Zustandsänderungen

Diese erfolgen durch Änderung der äußeren Parameter. Wichtige Spezialfälle:

- isobar:  $p = \text{const}$
- isochor:  $V = \text{const}$
- isotherm:  $T = \text{const}$
- adiabatisch: kein Wärmeaustausch mit der Umgebung

Reversible Zustandsänderung: System durchläuft eine Folge von Gleichgewichtszuständen; Zustandspunkte bleiben auf Zustandsfläche gefesselt. Die Änderung erfolgt unendlich langsam, quasistatisch und ist umkehrbar.

Irreversible Zustandsänderung: Nur Anfangs- und Endzustände liegen auf Zustandsfläche; viele Zustandsvariablen (z.B.  $p(\vec{r})$ ) sind nötig, um Zustandsänderung zu beschreiben. Die Änderung ist nicht umkehrbar. Alle in der Natur vorkommenden Zustandsänderungen sind nicht umkehrbar, da sie nicht unendlich langsam ablaufen.

## 4.) Folgerungen aus der stetigen Differenzierbarkeit der Zustandsgleichungen

Im thermodynamischen Konfigurationsraum, der physikalisch zugänglich ist, sind die Zustandsgleichungen stetig und stetig differenzierbar.

$$Y_1 : \mathbb{R}^m \supset U \in (x_1 \dots x_m) \mapsto (y_1 \dots y_n) \in V \in \mathbb{R}^n$$

$$y_i = y_i(x_1 \dots x_m), i = 1 \dots n$$

$y_i$  sind stetig und mehrmals stetig differenzierbar

Folgerungen: Sei  $(x_1^0 \dots x_m^0)$  ein fester Punkt auf der Zustandsfläche. In der Nachbarschaft gibt es weitere Zustandspunkte  $x_1 \dots x_m, y_1 \dots y_n$ , die durch Taylorentwicklung bestimmt sind.

$$y_i(x_1 \dots x_m) = y_i(x_1^0 \dots x_m^0) + \sum_{k=1}^m \left( \frac{\partial y_i}{\partial x_k} \right) (x_1^0 \dots x_m^0) (x_k - x_k^0) + \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^m \left( \frac{\partial^2 y_i}{\partial x_k \partial x_l} \right) (x_1^0 \dots x_m^0) (x_k - x_k^0) (x_l - x_l^0)$$

Satz von Schwarz: Wenn die partiellen Ableitungen stetig sind, kann man ihre Reihenfolge vertauschen.

$$\frac{\partial^2 y_i}{\partial x_k \partial x_l} = \frac{\partial^2 y_i}{\partial x_l \partial x_k}$$

Problem: Zustandsgleichungen sind nur tabellarisch gegeben.

Problem: Partielle Ableitungen können nur näherungsweise ermittelt werden.

Illustration: Homogener, einheitlicher Stoff; unabhängige Variablen zunächst  $T$  und  $V$

$$p = p(T, V)$$

$$p - p_0 = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right) (T - T_0) + \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (V - V_0) \quad (1)$$

Abbildung sei bijektiv:

$$V = V(T, p)$$

$$V - V_0 = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p (T - T_0) + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T (p - p_0) \quad (2)$$

Setze (1) in (2) ein:

$$V - V_0 = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p (T - T_0) + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T \left[ \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V (T - T_0) + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (V - V_0) \right]$$

Da  $(V - V_0)$  und  $(T - T_0)$  beliebig:

$$1 = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

dividieren:

$$\rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}$$

Ableitung nach  $V$  mit  $\partial T$  erweitern:

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

Antwortkoeffizienten:

- isobarer Ausdehnungskoeffizient:  $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$   
(relative Volumenänderung pro Temperaturänderung bei konstantem Druck)
- isotherme Kompressibilität:  $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$   
(relative Volumenänderung pro Druckänderung bei konstanter Temperatur)
- isochorer Spannungskoeffizient:  $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$   
(relative Druckänderung pro Temperaturänderung bei konstantem Volumen)
- spezifische Wärme:  $c_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V$   
(Wärmeenergie pro Temperaturunterschied bei konstantem Volumen)

$$\alpha = p\kappa\beta$$

$$p = p(T, V)$$

## § 4 Mathematischer Exkurs: Potenzialformen vom Grade 1, Pfaffsche Formen

### a) Totales Differenzial einer Funktion

Illustration: Homogen einheitlicher Stoff mit  $p = p(T, V)$

$$p - p_0 = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V (T - T_0) + \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (V - V_0)$$

Differenziale der unabhängigen Variablen (Differenzial = infinitesimal kleine Differenz):

$$dT := (T - T_0); dV := (V - V_0)$$

$dT, dV$  sind ausreichend klein, so dass die Zustandsfläche durch Ebene ersetzt werden kann und abhängige Variable  $dp = p - p_0$

Totales Differenzial von  $p = p(T, V)$ :

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

Das totale Differenzial ist also die Summe aller partiellen Ableitungen, es ist unabhängig vom Weg.

Zur Unterscheidung werden infinitesimal kleine Größen als  $\delta X$  geschrieben; nur wenn es sich um ein totales Differenzial handelt, wird die Schreibweise  $dX$  benutzt.

### b) Verallgemeinerte Begriffsbildung, Differenzialform vom Grad 1

Betrachte

$$\mathbb{R}^m \supset U \ni (x_1 \dots x_m) \mapsto (G_1 \dots G_m) \in V_G \in \mathbb{R}^m$$

$$G := G_i(x_1 \dots x_m), i = 1 \dots m$$

stetig differenzierbar

Differenzialform vom Grad 1 (Pfaffsche Form)

$$\omega := \sum_{i=1}^m G_i(x_1 \dots x_m) dx_i$$

Kennzeichen:  $\omega$  ist eine Funktion der  $m$  unabhängigen Variablen  $(x_1 \dots x_m)$  und eine lineare Funktion der Differenziale  $dx_1 \dots dx_m$

### c) Nichtexakte und exakte Differenzialform

Betrachte  $\omega$  längs eines Weges  $c \subset U$

$$\int_c \omega$$

In  $U$  werde ein beliebiger, stetiger Weg  $c$  durch skalaren Parameter  $\tau[0, 1]$  wie folgt festgelegt:

Anfangspunkt  $(x_1^0 \dots x_m^0) = (x_1(0) \dots x_m(0))$

Endpunkt  $(x_1^f \dots x_m^f) = (x_1(1) \dots x_m(1))$

$$\int \omega = \int_{\tau=0}^1 \left[ \sum_{i=1}^m G_i(x_i(\tau) \dots x_m(\tau)) \frac{\partial x_i}{\partial \tau} \right]$$

Zwei Alternativen, falls bei gleichem Anfangs- und Endzustand unterschiedliche Wege betrachtet werden.

1. Alternative:  $\int_c \omega$  hängt vom individuellen Weg ab;  $\omega$  nicht exakt  
Beispiel: Mechanik  $A = \int \vec{F} \cdot d\vec{r} = \sum_{i=1}^3 F_i dx_i$  (Kraft  $\vec{F}$  auf Punkt  $i$  vom Weg abhängig, falls  $\vec{F}$  nicht konservativ)
2. Alternative:  $\int_c \omega$  hängt nicht vom individuellen Weg ab, sondern nur vom Anfangs- und Endzustand.  
Insbesondere für geschlossenen Weg:  $\oint \omega = 0$

Vorläufig gilt:

$$\int_c \omega = \varphi(x_1^f \dots x_m^f; x_1^0 \dots x_m^0)$$

Abbildung  $\mathbb{R}^{2m} \mapsto \mathbb{R}$

Zerlege Weg  $c$  mittels innerem Punkt  $(x_1^i \dots x_m^i)$ :

$$\varphi(x_1^f \dots x_m^f; x_1^0 \dots x_m^0) = \varphi(x_1^i \dots x_m^i; x_1^0 \dots x_m^0) + \varphi(x_1^f \dots x_m^f; x_1^i \dots x_m^i)$$

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit kann für alle verschiedenen Wege derselbe innere Punkt  $(x_1^i, x_m^i)$  gewählt werden.

$$\mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R} : \Phi(x_1 \dots x_m) = f(x_1 \dots x_m, x_1^i \dots x_m^i)$$

Zusammensetzung des Weges:  $c = c_1 \oplus c_2$

$$\int_c \omega = \int_{c_1} \omega + \int_{c_2} \omega$$

$$\int_{c_1} \omega = \varphi(x_1^{(i)} \dots x_m^{(i)}, x_1^{(0)} \dots x_m^{(0)}) = -\varphi(x_1^{(0)} \dots x_m^{(0)}, x_1^{(i)} \dots x_m^{(i)})$$

$$\int_{c_2} \omega = \varphi(x_1^{(f)} \dots x_m^{(f)}, x_1^{(i)} \dots x_m^{(i)})$$

$$\int_c \omega = \varphi(x_1^{(f)} \dots x_m^{(f)}, x_1^{(i)} \dots x_m^{(i)}) - \varphi(x_1^{(0)} \dots x_m^{(0)}, x_1^{(i)} \dots x_m^{(i)})$$

Potenzial  $\Phi$ :

$$\Phi(x_1 \dots x_m) := \varphi(x_1 \dots x_m, x_1^{(i)} \dots x_m^{(i)})$$

$(x_1^{(i)} \dots x_m^{(i)})$  feste Konstante;  $\Phi : \mathbb{R}^m \mapsto \mathbb{R}$  stetig differenzierbar, da  $\omega$  stetig

Wegintegral = Potenzialdifferenz:

$$\int_c \omega = \Phi(x_1^{(f)} \dots x_m^{(f)}) - \Phi(x_1^{(0)} \dots x_m^{(0)})$$

Spezialisierung: Betrachte differentiellen Weg  $\delta c$ ;  $\delta$  kleine Größe

$$\delta c : (x_1 \dots x_m) \mapsto (x_1 + \delta x_1 \dots x_m + \delta x_m)$$

$$\int_c : (x_1 \dots x_m) \rightarrow (x_1 + \delta x_1 \dots x_m + \delta x_m)$$

$$\int_{\delta c} \omega = \Phi(x_1 + \delta x_1 \dots x_m + \delta x_m) - \Phi(x_1 \dots x_m)$$

Da  $\Phi$  stetig differenzierbar: Taylorentwicklung

$$\int \omega = \sum \frac{\partial \Phi}{\partial x_i}(x_1 \dots x_m) \delta x_i := d\Phi$$

$\Rightarrow$  Differenzialform 1. Grades bei Alternative 2: Bezeichnung *total* oder *exakt* oder *vollständig* integrabel

$$\begin{aligned} \int_{\delta c} \omega &= \int \sum_{i=1}^m G_i(x_1 \dots x_m) dx_i = \sum_{i=1}^m \int_{x_i}^{x_i + \delta x_i} G_i(x_1 \dots x_m) dx_i \approx \sum_{i=1}^m G_i(x_1 \dots x_m) dx_i = \sum_{i=1}^m \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \\ &\Rightarrow G_i(x_1 \dots x_m) = \frac{\partial \Phi}{\partial x_i}(x_1 \dots x_m) \forall i = 1 \dots m \end{aligned}$$

Falls  $\omega$  und damit  $G_i$  stetig differenzierbar sind, ist  $\Phi$  zweimal stetig differenzierbar (da  $\Phi = \int \omega$ ).

$$\frac{\partial G_i}{\partial x_j} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_j \partial x_i} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial \Phi}{\partial x_j} = \frac{\partial G_j}{\partial x_i} \forall i, j \in (1 \dots m)$$

sog. Integrabilitätsbedingung

Plausibilitätsbetrachtung: betrachte 2-dimensionalen Unterraum  $x_1, x_2$ :

$$\begin{aligned} \int \omega &= \int_{x_1}^{x_1 + \delta x_1} G_1(x_1 \dots x_m) dx_1 + \int_{x_2}^{x_2 + \delta x_2} G_2(x_1 + \delta x_1 \dots x_m) \\ &+ \int_{x_1 + \delta x_1}^{x_1} G_1(x_1, x_2 + \delta x_2 \dots) dx_1 + \int_{x_2 + \delta x_2}^{x_2} G_2(x_1 \dots x_m) dx_2 \\ &= G_1(x_1, x_2 \dots x_m) \delta x_1 + G_2(x_1 + \delta x_1, x_2 \dots x_m) \delta x_2 - G_1(x_1 x_2 + \delta x_2 x_3 \dots x_m) \delta x_1 - G_2(x_1 \dots x_m) \delta x_2 \\ &= -\frac{\partial G_1}{\partial x_2} \delta x_1 \delta x_2 + \frac{\partial G_2}{\partial x_1} \delta x_1 \delta x_2 = \left( \frac{\partial G_2}{\partial x_1} - \frac{\partial G_1}{\partial x_2} \right) \delta x_1 \delta x_2 \end{aligned}$$

$\delta x_1 \delta x_2$ : Flächeninhalt des Rechtecks

Wegen Alternative 2:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial G_2}{\partial x_1} - \frac{\partial G_1}{\partial x_2} \right) \delta x_1 \delta x_2 &= 0 \\ \frac{\partial G_2}{\partial x_1} &= \frac{\partial G_1}{\partial x_2} \end{aligned}$$

Umkehrung: *Satz von Poincaré*: Eine Differenzialform 1. Grades ist total oder vollständig oder integrabel, wenn in einem sternförmigen Gebiet  $U \in \mathbb{R}^m$  die Integrabilitätsbedingungen

$$\frac{\partial G_i}{\partial x_j}(x_1 \dots x_m) = \frac{\partial G_j}{\partial x_i}(x_1 \dots x_m) \forall i, j \in \{1 \dots m\}$$

erfüllt ist. Dann existiert eine Stammfunktion  $\Phi$ .

*Sternförmiges Gebiet*: Für jedes Punktepaar  $(p_1, p_2)$  läuft der Weg  $p_1 \rightarrow p_2$  in  $U$ .

Nicht-exakte Differenzialform: Alternative 1, Arbeit, Wärmemenge

Exakte Differenzialform: Alternative 2, innere Energie, Entropie, thermodynamisches Potenzial

## § 5 Erster Hauptsatz der Thermodynamik

### a) Verschiedene Formen der Arbeitsleistung

#### 1.) Arbeit gegen äußeren Druck

Modell: Beliebiges Gas, das durch eine bewegliche Hülle eingeschlossen ist. Beitrag des Oberflächenelements  $\delta s$  zur mechanischen Arbeit:

$$dA = \oint (-pd\vec{f}) \cdot d\vec{s} = -p \oint d\vec{f} \cdot d\vec{s} = -pdV$$

$dV = \oint d\vec{f}d\vec{s}$ : Volumenänderung der Hülle

$dA$  Differenzialform 1. Grades,  $x_1 = V$ ,  $G_1 = -p$ , unvollständig, da als homogen einheitliches System durch 2 Variablen beschrieben wird

z.B.  $V$  und  $T$ :  $-pdV + G_2dT$ ;  $0 \neq -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial G_2}{\partial V}\right)_T$

#### 2.) Arbeit in der Elektrodynamik

Maxwellsche Gleichungen (SI-Einheiten)

$\vec{H}$ : Magnetfeld

$\vec{B}$ : magnetische Induktion

$\vec{E}$ : elektrisches Feld

$\underline{\rho}$ : Ladungsdichte

$\underline{j}$ : Stromdichte

verallgemeinertes Induktionsgesetz:

$$\begin{aligned} \vec{E} : \text{rot} \vec{H} &= \underline{j} + \dot{\vec{D}} \\ -\vec{H} : \text{rot} \vec{E} &= -\dot{\vec{B}} \\ \text{div} \vec{D} : \rho, \text{div} \vec{B} &= 0 \end{aligned}$$

$$\vec{E} \cdot \text{rot} \vec{H} - \vec{H} \cdot \text{rot} \vec{E} = \vec{E} \cdot \underline{j} + \vec{E} \cdot \dot{\vec{D}} + \vec{H} \cdot \dot{\vec{B}}$$

Poyntingvektor:  $\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H}$ , Energieflussdichte (Energie pro Zeiteinheit durch Flächeneinheit)

$$\begin{aligned} \text{div} \vec{S} &= \text{div}(\vec{E} \times \vec{H}) = \vec{\nabla}(\vec{E} \times \vec{H}) = \vec{E} \cdot (\vec{H} \times \vec{\nabla}) + (\vec{\nabla} \times \vec{B}) \cdot \vec{H} = -E \cdot \text{rot} \vec{H} + \text{rot} \vec{E} \cdot \vec{H} \\ -\text{div} \vec{S} &= \vec{E} \cdot \underline{j} + \vec{E} \cdot \dot{\vec{D}} + \vec{H} \cdot \dot{\vec{B}} \\ -\vec{E} \cdot \dot{\vec{D}} - \vec{H} \cdot \dot{\vec{B}} &= \text{div} \vec{S} + \vec{E} \cdot \underline{j} \end{aligned}$$

$$-\int_G (\vec{E} \cdot \dot{\vec{D}} + \vec{H} \cdot \dot{\vec{B}})dV = \int_G \text{div} \vec{S}dV + \int_G EjdV = \int_{\partial G} \vec{S}d\vec{f} + \underbrace{\int \vec{E}\underline{j}dV}_{\text{Joulesche Wärme}}$$

$\vec{E} \cdot \dot{\vec{D}} + \vec{H} \cdot \dot{\vec{B}}$  zeitliche Änderung der elektromagnetischen Energiedichte

Arbeit/Volumeneinheit:

$$\delta a'_{el} = \vec{E} \cdot d\vec{D}$$

$$\delta a'_{mag} = \vec{H} \cdot d\vec{B}$$

In  $\delta a'_{el}$  und  $\delta a'_{mag}$  ist Arbeit an äußeren Feldern  $\vec{E}$  und  $\vec{H}$  enthalten.

Materialgleichungen:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{p}$$

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

$\vec{p}$ : elektrische Polarisierung der Materie pro Volumenelement

$\vec{m}$ : magnetische Dipoldichte pro Volumenelement

$$\delta a_{el} = \vec{E} d\vec{p}$$

$$\delta a_{mag} = \vec{H} d\vec{m}$$

$$\delta A_{el} = \vec{E} d\vec{P}$$

$\delta A_{mag} = \vec{H} d\vec{M}$  (Arbeit, die aufzubringen ist, um im Magnetfeld  $\vec{H}$  die Magnetisierung der Probe um  $d\vec{M}$  zu erhöhen)

Differenzial 1. Grades, nicht exakt

$$\text{z.B. } x_1 = M_1, x_2 = M_2, x_3 = M_3 \Rightarrow G_1 = H_1, G_2 = H_2, G_3 = H_3$$

## b) Wärmemenge

Erfahrungstatsache: Der Temperaturengleich von Körpern, die unterschiedliche Temperaturen besitzen, kann durch Austausch einer immateriellen Größe Wärme erklärt werden. Und zwar findet man, dass, um einen gewissen Körper um  $\delta\vartheta$  zu erwärmen, muss die Wärmemenge

$$\delta Q = C \delta\vartheta$$

zugeführt werden.

$$C_I(\vartheta_I - \vartheta^*) + C_{II}(\vartheta_{II} - \vartheta^*) = 0$$

$$\vartheta^* = \frac{C_I \vartheta_I + C_{II} \vartheta_{II}}{C_I + C_{II}}$$

Begriffliche Schwierigkeiten: In der Definition (§) sind sowohl  $\delta Q$  als auch  $C$  unbekannt. Theorie:

$$\frac{C_I}{C_{II}} = - \frac{\vartheta_{II} - \vartheta^*}{\vartheta_I - \vartheta^*}$$

Gemessen wird:  $\vartheta_I, \vartheta_{II}, \vartheta^*$

Vorläufige Definition der Einheit der Wärmemenge: 1 Kalorie (cal) ist die Wärmemenge, um 1 g  $\text{H}_2\text{O}$  von  $14,5^\circ\text{C}$  auf  $15,5^\circ\text{C}$  zu erwärmen.

Nachteil:

1. stoffabhängig, druckabhängig
2. Verknüpfung mit Celsius-Temperaturskala
3. nur in schmalen Temperaturbereich

Präzision: siehe nächster Abschnitt

Wesentliche Gesichtspunkte:  $\delta Q$  unvollständiges Differenzial, vom Weg abhängig

## c) 1. Hauptsatz der Thermodynamik

### 1.) 1. Formulierung

In einem isolierten System ist der gesamte Energievorrat, also die Summe aus mechanischer, chemischer und elektromagnetischer Energie, Wärmemenge usw. konstant. (Prinzip der Erhaltung der Energie, Robert Mayer 1842)

Formulierung hat verschiedene Aspekte:

1. Es gibt verschiedene Energieformen, die ineinander übergeführt werden können. Z.B. auch  $\delta E = \delta mc^2$
2. Formulierung ist die Verallgemeinerung des Energiesatzes der Mechanik ( $\vec{F}^{nk}$ : nicht-konservative Kräfte)

$$\frac{d}{dt}(T_{kin} + T_{pot}) = \vec{v} \cdot \vec{F}^{nk}$$

Weitere Folgerung: mechanische Wärme äquivalent

Versuch von Joule: Rührer in einem Wasserbehälter, der über eine Schnur durch ein fallendes Gewicht angetrieben wird. Nach unendlich langer Zeit ist dann:

$$\delta E_{pot} + I \delta Q = 0 \Rightarrow I = -\frac{\delta E_{pot}}{\delta Q}$$

$$I = 4,1868 \text{ Joule/cal}$$

Gesetzliche Vorschrift:  $I := 1$ ; endgültige Definition der Wärmemenge:  $\delta Q = C \delta T$  ( $T$ : Gastemperatur;  $C$ : Wärmekapazität [ $\text{JK}^{-1}$ ])

Prinzip einer Wärmekraftmaschine: Isoliertes System, bestehend aus

1. Wärmekraftmaschine incl. Arbeitssubstanz
2. Abnehmer für die mechanische Energie

$\delta E$ : Energieverlust der Arbeitssubstanz

$\delta A$ : vom Motor abgegebene Arbeit

1. Formulierung:  $\delta E + \delta A = 0$ ;  $\delta A = -\delta E$

### 2.) 2. Formulierung

Es ist unmöglich, eine Maschine zu bauen, die Arbeit leistet, ohne dass sich der Zustand der Umgebung verändert. Es gibt kein perpetuum mobile 1. Art.

### 3.) 3. Formulierung

Sei  $\Sigma$  ein abgeschlossenes System und:

$\delta A$ : von Umgebung an  $\Sigma$  abgegebene Arbeit

$\delta Q_A$ : von Umgebung an  $\Sigma$  abgegebene Wärmemenge

Nach 1. Formulierung:

$$\delta U - \delta Q - \delta A = 0$$

$\delta U$ : Änderung des gesamten Energievorrats von  $\Sigma$

Betrachte verschiedene Zustandsänderungen, die durch den Weg  $c$  gekennzeichnet sind:

$$\int_c \delta U = \int_c \delta A + \int_c \delta Q$$

Erfahrungstatsache:  $\int \delta U$  ist nur vom Anfangs- und Endzustand abhängig  $\Rightarrow \delta A + \delta Q$  ist eine exakte bzw. vollständige Differenzialform 1. Grades.

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

Es existiert also eine Stammfunktion  $U$ .

3. Formulierung: Die innere Energie  $U$  ist eine Stammfunktion von  $(\delta A + \delta Q)$ .

Anmerkungen:

- innere Energie  $U: \mathbb{R}^m \ni (x_1 \dots x_m) \mapsto \mathbb{R}$   
 $U$  ist eine Zustandsfunktion  $U(x_1 \dots x_m)$
- $U(x_1 \dots x_m)$  nur bis auf eine additive Konstante festgelegt.
- Die 3. Formulierung ist die allgemeinste Formulierung; sie gilt auch für offene Systeme oder irreversible Zustandsänderungen.

## § 6 Elementare Auswirkungen des 1. Hauptsatzes

### a) Funktionale Abhängigkeit von $U$ , $c_p$ und $c_V$ von thermodynamischen Variablen

$$\mathbb{R}^m \ni U \in (x_1 \dots x_m) \rightarrow \mathbb{R} : U$$

Wahl der unabhängigen Variable

Illustration: homogenes, einheitliches System ohne äußere Felder; zwei Zustandsvariable, u.a.  $T$ , Arbeit nur gegen äußeren Druck

$$\delta A = -p\delta V$$

Nach 3. Formulierung:  $dU = dQ - pdV$

$$\Rightarrow p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\delta Q=0}$$

$\delta Q = 0$ : adiabatisch

1. Möglichkeit: unabhängige Variable  $(T, V)$

Innere Energie:  $U = U(T, V)$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right) dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right) dV \text{ (Gleichung \$)}$$

$U$ : zweimal stetig differenzierbar

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

3. Formulierung:  $\delta Q = dU + pdV$ , mit Gleichung (§):

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

Differenzialform 1. Grades, unvollständig

2. Möglichkeit: unabhängige Variablen  $(p, T)$

Zustandsgleichung  $p = p(T, V)$ , nach  $V$  auflösbar  $\Rightarrow V = V(T, p)$

Innere Energie:

$$U(T, V) = U(T, V(T, p)) = \tilde{U}(T, p)$$

$\tilde{U}(T, p)$  ist eine andere Abbildung als  $U(T, V)$ . In der Thermodynamik schreibt man anstelle von  $\tilde{U}$  wieder  $U$ . ( $U$ : Symbol für innere Energie)

unabhängige Variablen  $p, T$ :

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

In Gleichung (§) eingesetzt:

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

$U = U(T, p)$

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

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

trivial!

1. Formulierung:

$\delta Q$  durch die totalen Differentiale  $dU$  und  $dV$  ausdrücken, d.h. beide nach  $\partial T$  und  $\partial p$  ableiten

$$\delta Q = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp + p \left[ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \right]$$

Mit  $V = \text{const}$  vereinfacht sich das zu:

$$c_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Bei  $p = \text{const}$  ergibt sich:

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

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

Schwierigkeit:  $(\partial U/\partial V)_T$  zumeist unbekannt; mittels zweitem Hauptsatz:  $(\partial U/\partial T)_p$  Zustandsgleichung  $V = V(T, p)$

Innere Energie: Zustandsfunktion  $U(x_1 \dots x_n)$ ; für ein reales System kann diese empirisch festgestellt werden und steht in Form von Tabellen zur Verfügung. Erhöhung der inneren Energie  $dU = \delta Q + \delta A$ .

Messung: längs eines Weges  $c$  auf der Zustandsfläche,  $c$  wird parameterisiert durch  $\lambda[0, 1]$ :

$$\int_{\lambda=0}^1 dU = \int_{\lambda=0}^1 \left[ \left(\frac{\partial Q}{\partial \lambda}\right) + \left(\frac{\partial A}{\partial \lambda}\right) \right]$$

## b) Gay-Lussac'scher Versuch

Gay-Lussac (1802), Joule (1845)

Aufbau: Zwei Behälter, durch einen Absperrhahn getrennt; in einem befindet sich Gas, der andere ist leer. Das System ist vollständig wärmeisoliert ( $\delta Q = 0$ ); zum Zeitpunkt  $t = 0$  beträgt das Gasvolumen  $V_1$  und die Temperatur  $T_1$ .

Versuchsdurchführung: Der Absperrhahn wird geöffnet  $\Rightarrow$  nach  $t = \infty$  betragen die Größen  $V_2, T_2$ ; keine Arbeitsleistung wurde verrichtet ( $\delta A = 0$ ), d.h. es gilt nach dem ersten Hauptsatz:  $U(t = \infty) - U(t = 0) = 0$  bzw.  $U(T_2, V_2) = U(T_1, V_1)$  (implizite Gleichung für  $T_2$ ).

Infinitesimale Betrachtung:  $V_2 = V_1 + \delta V$ ,  $T_2 = T_1 + \delta T$

$$U(T_2, V_2) - U(T_1, V_1) = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{c_V(T_1, V_1)} (T_1, V_1) \delta T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T (T_1, V_1) \delta V = 0$$

$$\delta T = - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T (T_1, V_1) \frac{\delta V}{c_V}$$

Ergebnis: Ideales Gas  $T_2 = T_1$ ; die innere Energie des Gases ist nicht vom Volumen abhängig.

$$U(T, V) = U(T)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

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

Molar:  $pv = RT \rightarrow v = RT/p$  (Robert Mayer, 1842);  $c_p - c_V = pR/p = R$

Reales Gas:  $T_2 - T_1$

## § 7 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

### a) Formulierung

Zunächst Beschränkung auf reversible Zustandsänderung, d.h. immer auf Zustandsfläche. Bei Zustandsänderung zugeführte Wärmemenge  $\delta Q_{rev}$

1. Version: Die Differenzialform 1. Grades  $\delta Q_{rev}/T$  ist vollständig oder total.  $1/T$  ist der integrierende Faktor.
2. Version: Die Differenzialgleichung 1. Grades  $\delta Q_{rev}/T$  erzeugt die Stammfunktion *Entropie*  $S$ :

$$dS := \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

$dS$ : totales Differenzial

Abbildung:

$$S : \mathbb{R}^m \supset U \ni (x_1 \dots x_m) \mapsto \mathbb{R}$$

$$S = S(x_1 \dots x_m)$$

Die Entropie ist eine Zustandsfunktion. Da  $\delta Q_{rev}/T$  stetig differenzierbar ist, ist somit  $S$  zweimal stetig differenzierbar. Satz von Schwarz:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial y_j} = \frac{\partial^2 S}{\partial y_j \partial x_i} \quad \forall i, j \in \{1 \dots m\}$$

Sei  $c$  ein beliebiger Weg auf der Zustandsfläche.

$$c : (x_1^0 \dots x_m^0) \mapsto (x_1^f \dots x_m^f)$$

$$S(x_1^f \dots x_m^f) - S(x_1^0 \dots x_m^0) = \int_c \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Die Entropiedifferenz ist vom Weg unabhängig. Die Entropie ist nur bis auf eine additive Konstante festgelegt. Bei einem geschlossenen Weg gilt:

$$\oint dS = \oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$$

Verallgemeinerung: Weg  $c$  enthält irreversible Anteile, d.h. er verläuft nicht auf der Zustandsfläche, wohl aber liegen Anfangs- und Endzustand  $((x_1^0 \dots x_m^0)$  bzw.  $(x_1^f \dots x_m^f))$  auf der Zustandsfläche.

$$\int_c \frac{\delta Q}{T} < S(x_1^f \dots x_m^f) - S(x_1^0 \dots x_m^0)$$

Spezialfälle von  $\oint \delta Q/T < 0$ :

- $x_i^f = x_i^0, i = 1 \dots m$
- $x_i^f = x_i^0 + \delta x, i = 1 \dots m$

$$\int_{\delta c} \frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta Q}{T} < S(x_1^0 + \delta x_1 \dots x_m^0 + \delta x_m) - S(x_1^0 \dots x_m^0)$$

$$\frac{\delta Q}{T} < \sum_{i=1}^m \left( \frac{\partial S}{\partial x_i} \right) (x_1^0 \dots x_m^0) \delta x_i = dS$$

**b) Einige einfache Folgerungen aus dem zweiten Hauptsatz****1.) „Wärmedichtes“ oder adiabatisches System  $\delta Q = 0$** 

Anmerkung: Durch Hinzunahme der Umgebung (z.B. Wärmebad) ist ein adiabatisches System immer realisierbar.

$$dS = \begin{cases} = 0 & \text{reversibel} \\ > 0 & \text{falls irreversible Zustandsänderungen} \end{cases}$$

$\Rightarrow$  In einem wärmedicht isolierten System laufen immer nur solche Prozesse, bei denen die Entropie konstant bleibt (reversibel) oder zunimmt (irreversibel).

Bedeutung für die Kosmologie: Das Weltall ist ein wärmedicht isoliertes System. Im Laufe der Zeit kann die Entropie nur zunehmen. Dabei werden alle Inhomogenitäten abgebaut: „Wärmetod des Weltalls“.

**2.) Wärmetransport zwischen zwei Bädern unterschiedlicher Temperatur**

Wärmebad 1: Temperatur  $T_1$ , Wärmekapazität  $C_1$  (sehr groß), zu- oder abgeführte Wärmemenge  $\delta Q_1$ , Temperaturänderung:

$$\delta Q_1 = C_1 \delta T_1 \Rightarrow \delta T_1 = \frac{\delta Q_1}{C_1} \ll T_1$$

Entropieänderung:

$$\delta S_1 = \int_{T_1}^{T_1 + \delta T_1} \frac{C_1}{T} dT = C_1 \ln \left( \frac{T_1 + \delta T_1}{T_1} \right) = C_1 \ln \left( 1 + \frac{\delta T_1}{T_1} \right) = C_1 \frac{\delta T_1}{T_1}$$

Wärmebad 2: Temperatur  $T_2$ , Wärmekapazität  $C_2$ , zu- oder abgeführte Wärmemenge  $\delta Q_2$ :

$$\delta Q_2 = C_2 \delta T_2$$

Entropieänderung:

$$\delta S_2 = C_2 \frac{\delta T_2}{T_2}$$

Abgleich:  $\delta Q_1 + \delta Q_2 = 0$ ;  $C_1 \delta T_1 + C_2 \delta T_2 = 0$  (Gleichung \$); wärmedicht isoliertes System: nach [...] (alpha)  $dS = \delta S_1 + \delta S_2 \geq 0$

$$C_1 \frac{\delta T_1}{T_1} + C_2 \frac{\delta T_2}{T_2} \geq 0 \text{ (Gleichung \$\$)}$$

(\$) und (\$\$) sind identisch in „1“ und „2“.

o.B.d.A.:  $\delta Q_2 = C_2 \delta T_2 > 0$ , Wärmebad 2 nimmt Wärme auf

Aus (\$):

$$C_1 \delta T_1 = C_2 \delta T_2$$

mit (\$\$) eingesetzt:

$$C_2 \delta T_2 \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \geq 0$$

$$C_2 \delta T_2 \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \geq 0 \Rightarrow T_1 \geq T_2$$

Wärmetransport erfolgt vom wärmeren zum kälteren Wärmebad: irreversibler Prozess.

Formulierung des zweiten Hauptsatzes nach Clausius (1852):

Es gibt keinen thermodynamischen Prozess, dessen einzige Wirkung darin besteht, dass einem kälteren Wärmebad Wärme entnommen und einem wärmeren zugeführt wird.

Die „einzige Wirkung“ wird garantiert durch sehr große  $C_1$  und  $C_2$  (ansonsten würden sich die Temperaturen der Wärmebäder verändern, wir nehmen diese als konstant an).

### 3.) Nichtexistenz eines perpetuum mobile 2. Art

Ein perpetuum mobile 2. Art ist eine periodisch arbeitende Maschine, die fortwährend Arbeit unter Abkühlung eines Wärmebades leistet. Bei entsprechender Konstruktion würde die Bremse bei  $T_1 > T_2$  die Wärmemenge  $-\delta Q_2$  dem Wärmebad  $T_1$  zuführen. Widerspruch zu [...] (beta).

Formulierung des zweiten Hauptsatzes (Kelvin, 1851): Es gibt keinen thermodynamischen Prozess, dessen einzige Wirkung darin besteht, dass eine Wärmemenge  $|\delta Q|$  einem Wärmebad entnommen und vollständig in mechanische Arbeit verwandelt wird. Es gibt kein perpetuum mobile 2. Art.

### c) Carnotscher Kreisprozess

S. Carnot (1826), historisch wichtig für den Aufbau der Thermodynamik

Kreisprozess, bestehend aus einer Folge von *reversiblen* Zustandsänderungen.

1. Isotherme: Wärmezufuhr  $Q_1 > 0$  bei der Temperatur  $T_1$
2. Adiabate: wärmedicht isolierter Prozess  $T_1 \rightarrow T_2$
3. Isotherme: Wärmeabgabe  $Q_2 > 0$  bei der Temperatur  $T_2$
4. Adiabate: wärmedicht isolierter Prozess  $T_2 \rightarrow T_1$

Zweiter Hauptsatz:

$$\oint dS = \oint \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Verallgemeinerung, falls der Kreisprozess irreversible Anteile enthält:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

Erster Hauptsatz:

$$\begin{aligned} \oint dU &= \oint \delta Q + \oint \delta A = 0 \\ - \oint \delta A &= \oint \delta Q = Q_1 + Q_2 \end{aligned}$$

Illustration: Gas

$$\begin{aligned} \delta A &= -pdV \\ - \oint \delta A &= \oint pdV \end{aligned}$$

Flächeninhalt der in der  $p$ - $V$ -Ebene umschlossenen Fläche

1. Möglichkeit:  $-\oint \delta A > 0, Q_1 > -Q_2$ ; Wärmekraftmaschine mit Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{\text{gewonnene Arbeit}}{\text{hineingesteckte Wärmemenge}} = \frac{-\oint \delta A}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

Zweiter Hauptsatz:

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

(da der Carnot-Prozess reversibel ist, d.h.  $S_1 = S_2$ )

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

(gilt nur für reversible Prozesse)

$$\frac{Q_2}{Q_1} < -\frac{T_2}{T_1}$$

$$\eta < 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_{rev}$$

(gilt für irreversible Prozesse)

Keine Maschine, die zwischen zwei Wärmespeichern der Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  arbeitet, hat einen besseren Wirkungsgrad als eine Carnotmaschine.

2. Möglichkeit:  $\oint \delta A > 0$ ,  $-Q_1 > Q_2$ ; Kühlschrank bzw. Wärmepumpe, der Carnot-Prozess wird im Gegenuhrzeigersinn durchlaufen

Wirkungsgrad:

$$\eta = \frac{\text{zur Verfügung stehende Wärme (bei hoher Temperatur)}}{\text{hineingesteckte Arbeit}} = \frac{-Q_2}{\oint \delta A} = -\frac{Q_2}{-Q_1 - Q_2} = \frac{Q_2}{Q_1 + Q_2}$$

Mit dem zweiten Hauptsatz ( $dS = 0$ ):

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

$$\eta_{rev} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

$$\eta_{irrev} > \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

## d) Thermodynamische Temperaturskala

$T_1$ : bekannte Temperatur (z.B. Tripelpunkt des Wassers)

$T_2$ : Wärmebad mit zunächst unbekannter Temperatur

Betreib eine Carnot-Maschine zwischen den Wärmebädern und messe den Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{Q_1}{-\oint \delta A}$$

Falls Prozess reversibel:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}, T_2 = (1 - \eta)T_1$$

Anmerkungen:

1. Temperaturskala erfolgt im Anschluss an Gastemperatur ohne Verwendung eines Gasthermometers (d.h. man muss sich keine Gedanken machen, ob das Gas ein ideales Gas ist)
2. Die Carnot-Maschine ist technisch schwer realisierbar. Jeder Prozess, der auf dem zweiten Hauptsatz beruht, kann zur Messung der thermodynamischen Temperatur verwendet werden.

Wärmespeicher bei  $T_2 \rightarrow 0^+K$ :

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \Rightarrow \eta \rightarrow 1$$

d.h.  $-\oint \delta A = Q_1$ . Wärmemenge bei der Temperatur  $T_1$  wird vollständig in mechanische Arbeit verwandelt, d.h. perpetuum mobile 2. Art. Es gibt also kein Wärmebad der Temperatur  $T = 0K$ .

## § 8 Folgerungen aus dem zweiten Hauptsatz

### a) Volumenabhängigkeit der inneren Energie mit Anwendung auf das Van-der-Waals-Gas

Beispiel:

1. Homogen einheitliches System, 2 unabhängige Zustandsvariablen
2. Arbeit gegen Druck  $\delta A = -pdV$

Zweckmäßige Wahl der unabhängigen Variablen  $T, V$

Erster Hauptsatz:  $dU = \delta Q + \delta A = \delta Q - pdV$

Zweiter Hauptsatz:  $dS = \delta Q/T = (dU + pdV)/T$

Zustandsgleichung:  $p = p(T, V)$

Innere Energie:  $U = U(T, V)$

Entropie:  $S = S(T, V)$

$U(T, V)$  als totales Differenzial:

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

In den 2. Hauptsatz eingesetzt:

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

$S(T, V)$  als totales Differenzial:

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

Vergleich von  $du$  und  $dS$ :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T} \end{aligned}$$

Integrabilitätsbedingung (zweiter Hauptsatz):

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$$

Zusammenhang  $d-dU$  einsetzen:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}$$

Obigen Zusammenhang zwischen  $(\partial S/\partial V)_T$  und  $(\partial U/\partial T)_T$  einsetzen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} &= -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{p}{T}\right) \\ \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} &= \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} \end{aligned}$$

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

ermöglicht die Berechnung der Änderung der inneren Energie bei konstantem Volumen durch Messung der Größen  $p$  und  $T$   $p = p(T, V)$  Zustandsgleichung;  $(\partial U/\partial V)_T$  kann aus Zustandsgleichung bestimmt werden.

$$dS = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[ -p + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right] dV + \frac{p}{T} dV$$

$$dS = \frac{1}{T} c_V dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

Nochmals Integrabilitätsbedingung:

$$\frac{1}{T} \left( \frac{\partial c_V}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V$$

$$\delta Q = T dS = c_V dT + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

Sei  $C$  ein Weg, der mit  $\lambda$  parameterisiert ist:  $T = T(\lambda), V = V(\lambda)$

$$\int_C \delta Q = \int_C c_V(T(\lambda), V(\lambda)) \frac{dT}{d\lambda} + T(\lambda) \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V(\lambda) \frac{dV}{d\lambda}$$

$$c_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = c_V + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$c_p - c_V = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

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

Nach §6:

$$c_p - c_V = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Beispiel: Van-der-Waals-Gas  $(p + a/v^2)(v - b) = RT$

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \Rightarrow \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{v-b}$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \frac{R}{v-b} - \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2}$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{v^2}$$

$$du = c_V dT + \frac{a}{v^2} dv$$

Integrabilitätsbedingung für  $u$ :

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{a}{v^2}\right)\right)_V = 0 \Rightarrow c_V(T)$$

$$u(T_2, V_2) - u(T_1, V_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_V(T) dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{v^2} dV$$

Vereinfachte Annahme: in  $[T_1, T_2]$  ist  $c_V(T) = c_V = \text{const}$

$$u(T_2, V_2) - u(T_1, V_1) = c_V(T_2 - T_1) - a \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1}\right)$$

Entropie:

$$dS = \frac{1}{T} c_V(T) dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

$$dS = \frac{1}{T} c_V(T) dT + \frac{R}{v-b} dV$$

$$S(T_2, V_2) - S(T_1, V_1) = c_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2 - b}{v_1 - b}$$

## b) Fortsetzung der Diskussion des Versuchs von Gay-Lussac

Aufbau: Zwei Behälter, mit einem geschlossenen Hahn verbunden; in einem Behälter (Volumen  $V_1$ ) ist ein Gas mit  $T_1$ , der andere ist leer.

Versuchsdurchführung: Der Hahn wird geöffnet:  $\delta Q = 0, \delta A = 0 \Rightarrow u = \text{const}, u(T_2, V_2) = u(T_1, V_1)$  (implizite Gleichung zur Berechnung von  $T_2$ )

Differenzielle Führung:

$$\begin{aligned} v_2 &= v_1 + dV; T_2 = T_1 + dT \\ u(T_1 + dT, v_1 + dV) &= u(T_1, v_1) \\ \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)}_{c_V} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV &= 0 \\ \delta T &= \frac{1}{c_V} \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right) \delta V = 0 \end{aligned}$$

Spezialfall: Van-der-Waals-Gas

$$T_2 - T_1 = \frac{a}{c_V} \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1}\right)$$

Differenzial:

$$\delta T = -\frac{1}{c_V} \left(\frac{a}{v^2}\right) dv; \delta V > 0$$

Temperaturabsenkung findet statt

Verdopplung des Abstands der Gasmoleküle: innere Energie des Gases wird größer (Energie wird aus dem Wärmeverrat entnommen)  $\Rightarrow$  Gas kühlt sich ab

Entropie: irreversibel; obwohl  $\delta Q = 0$

$$S(T_2, V_2) - S(T_1, V_1) > 0$$

$$S(T_2, V_2) - S(T_1, V_1) = \int_{(1)}^{(2)} dS = \int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ}{T} = \int_{(1)}^{(2)} \frac{du + pdV}{T}$$

$du = 0$  für Weg (1)  $\rightarrow$  (2)

Wahl der unabhängigen Variablen  $v, u$ :

$p = p(v, u)$ ,  $T = T(v, u)$  für  $p > 0$ ,  $T > 0$

$$S(T_1, V_2) - S(T_1, V_1) = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p(v, u)}{T(v, u)} dv > 0$$

Van-der-Waals-Gas:

$$\Delta S = c_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2 - b}{v_1 - b} \sqrt{T_2 - T_1} = \frac{a}{c_V} \left( \frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right)$$

Die Größe der Entropie ist durch  $R$  bestimmt;  $S$  angegeben in Einheiten von  $R$ .

$$u(T_2, V_2) - u(T_1, V_1) = c_V(T_2 - T_1) - a \left( \frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right)$$

$$S(T_2, V_2) - S(T_1, V_1) = c_V$$

### c) Joule-Thomson-Versuch 1852

Bedeutung: Prototyp für Gasverflüssigung; führt zur Definition einer neuen Zustandsfunktion: Enthalpie.

Aufbau: Zwei Zylinder mit unterschiedlich großen Kolbenflächen; verbunden durch ein Rohr, in dem sich ein Stoff befindet, der den Gasdurchfluss bremst (z.B. Watte, Keramik), damit keine Energie in kinetische Energie verwandelt wird. Das System ist vollständig wärmeisoliert. Die Gasbehälter sollen beliebig groß sein, damit ein kontinuierlicher Betrieb möglich ist.

Stationärer Betrieb, d.h.  $\partial/\partial t = 0$  (zeitunabhängig); dann sind Begriffe der Thermostatik anwendbar. Betrachte ein Mol Umsatz:

$$\begin{aligned} \Delta u &= -u(T_1, v_1) + u(T_2, v_2) \\ - \int pdV &= - \int_{v_1}^0 p_1 dV - \int_0^{v_2} p_2 dV = p_1 v_1 - p_2 v_2 \end{aligned}$$

erster Hauptsatz ( $\delta Q = 0$ ):

$$\begin{aligned} \Delta u &= - \int pdV + 0 \\ -u(T_1, v_1) + u(T_2, v_2) &= p_1 v_1 - p_2 v_2 \\ u(T_2, v_2) + p_2 v_2 &= u(T_1, v_1) + p_1 v_1 \end{aligned}$$

$p_2 = p(T_2, v_2)$ ;  $p_1 = p(T_1, v_1)$

$$h(T, v) = u(T, v) + p(T, v)$$

$$h(T_2, v_2) = h(T_1, v_1)$$

Es existiert die Zustandsfunktion *Enthalpie*:

$$H = U + pV$$

$H$  entsteht aus  $U$  durch Legendre-Transformation (siehe nächster Paragraph);  $U \rightarrow H$ ,  $(T, V) \rightarrow (T, p)$

Unabhängige Variablen  $T$  und  $V$ ,  $p = p(T, V)$

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

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

$$dH = dU + V dp + p dV$$

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

$dU$  und  $dp$  in diese Gleichung einsetzen, totale Differenziale  $dT$  und  $dV$  ausklammern:

$$\left(\frac{H}{T}\right)_V = \underbrace{\left(\frac{U}{T}\right)_V}_{c_V} + V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

durch  $dT$  teilen:

$$\left(\frac{H}{V}\right)_T = \left(\frac{U}{V}\right)_T + \left(\frac{p}{V}\right)_T + p$$

Nach Abschnitt:

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

$$\left(\frac{H}{V}\right)_T = T \left(\frac{p}{T}\right)_V + V \left(\frac{p}{V}\right)_T$$

Diskussion des Joule-Thomson-Versuchs:

$$h(T_2, v_2) = h(T_1, v_1)$$

implizite Gleichung für  $T_2$ ; differenzielle Führung:  $v_2 = v_1 + dV$ ,  $T_2 = T_1 + \delta T$

$$h(T_1 + \delta T, v_1 + dV) = h(T_1, v_1)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 0$$

$$\delta T = - \frac{(\partial U / \partial V)_T}{(\partial U / \partial T)_V} \delta V$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_V = c_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

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

Spezialfall: Van-der-Waals-Gas  $p = RT/(v - b) - a/v^2$

$$h(T, V) = u(T, V) + \frac{v}{v - b} RT - \frac{a}{v}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_V = c_V + \frac{v}{v - b} R$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + RT \left[ \frac{1}{v-b} - \frac{1}{(v-b)^2} \right] + \frac{a}{v^2}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial V}\right)_T = \frac{2a}{v^2} + RT \frac{v-b-v}{(v-b)^2} = \frac{2a}{v^2} - RT \frac{b}{(v-b)^2}$$

$$\delta T = -\frac{2a/v^2 - RTb/(v-b)^2}{c_V + v/(v-b)R}$$

Anmerkungen: Bei einem idealen Gas ist  $dT = 0$ . Bei einem Van-der-Waals-Gas kann jedoch  $\delta T$  positiv oder negativ werden – je nachdem, ob man sich über oder unter der *kritischen Temperatur* befindet. Diese ist dadurch definiert, dass der Zähler Null wird (der Nenner ist unkritisch). Es gilt:

$$RT_i = \frac{2a(v-b)^2}{bv^2}$$

Bei  $T_1 < T_i$  (d.h. Term mit  $a$  führend) erfolgt Abkühlung; Erklärung wie beim Gay-Lussac-Versuch.

Bei  $T_1 > T_i$  (d.h. Term mit  $b$  führend) erfolgt Erwärmung.

Zahlenwerte:  $T_i(\text{O}_2) = 893\text{K}$ ,  $T_i(\text{N}_2) = 621\text{K}$ ,  $T_i(\text{H}_2) = 193\text{K}$ ,  $T_i(\text{He}) = 23,6\text{K}$

D.h. für den Joule-Thomson-Versuch muss man Wasserstoff vorkühlen z.B. mit flüssiger Luft, auf eine unter 193K. Erst dann darf man den Versuch durchführen.

Entropieänderung:

$$S(T_1, V_2) - S(T_1, V_1) = c_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2 - b}{v_1 - b}$$

wieder ist der zweite Term dominierend

## d) Adiabatische Zustandsänderung

$\delta Q = 0$ , in der Natur sehr häufig. Vor allem bei schnell veränderlichen Prozessen, wo der Wärmeaustausch mit der Umgebung nur unvollständig stattfindet.

1. Fallgruppe: reversible Prozesse

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$$

isentrop

Adiabate für das Van-der-Waals-Gas:

$$T_2 = T_1 \left( \frac{v_2 - b}{v_1 - b} \right)^{R/c_V}$$

Reales Gas:

$$c_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2 - b}{v_1 - b} = 0$$

2. Fallgruppe: irreversible Prozesse; später!

Adiabatische Prozesse sind vollständig reversibel; „isentrop“ = reversibel und adiabatisch, d.h.  $\delta Q_{rev} = 0$  und  $dS = 0$  ( $S$  ist also konstant, das entspricht einer  $(m-1)$ -dimensionalen Hyperfläche im Raum der  $m$  unabhängigen Variablen).

Illustration: Van-der-Waals-Gas; reversibel  $(T_0, V_0) \rightarrow (T, V)$

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = c_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v-b}{v_0-b}$$

isentrop

$$c_V \ln T + R \ln(v-b) = c_V \ln T_0 + R \ln(v_0-b) = S_0$$

$$T^{c_V}(v-b)^R = e^{S_0}$$

es ergibt sich also eine exponentielle Kurve in der  $v$ - $T$ -Ebene

Adiabatischer Antwortkoeffizient: mittels 1. Hauptsatz sind interessante Aussagen möglich

Illustration:

1. Hauptsatz, unabhängige Variablen  $(T, V)$ :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV = 0$$

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Nach [...]6.1:

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] = (c_p - c_V) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -\frac{c_V}{c_p - c_V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

adiabatischer Antwortkoeffizient:

$$\alpha_S = -\frac{c_V}{c_p - c_V} \alpha_T$$

unabhängige Variablen  $(p, V)$

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

$$c_V \left[ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV \right] + (c_p - c_V) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{c_p}{c_V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$\kappa_S = \frac{c_p}{c_V} \kappa_T$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{c_V}{c_p} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

## § 9 Thermodynamisches Potenzial

### a) Innere Energie als thermodynamisches Potenzial

homogen einheitliches System mit  $\delta A = -pdV$

1. Hauptsatz:  $dU = \delta Q + \delta A = \delta Q - pdV$

2. Hauptsatz:  $dS = \delta Q/T$

$\Rightarrow dU = TdS - pdV$

Neues Konzept: unabhängige Variablen  $S$  und  $V$ ;  $U(S, V)$

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right) (S, V)$$

$$p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right) (S, V)$$

Einfache Folgerungen:

$$T \geq 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{\!V} \geq 0$$

monoton mit  $S$  wachsend

$$p \geq 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right) \leq 0$$

monoton mit  $V$  fallend

Integrabilitätsbedingung:

$$\frac{1}{\alpha_S} \propto \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{\!S} = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_{\!V} = - \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{\!V}$$

Behauptung: Die Antwortkoeffizienten sind durch partielle Ableitung von  $U$  nach  $S$  und  $V$  bestimmt.

Nach [...] §3:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{\!p}, \kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{\!T}, \beta_V = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\!V}$$

$$\alpha_p = \kappa_T \beta_V p$$

(I\*):

$$\left( \frac{\partial}{\partial T} (I) \right)_{\!V} : 1 = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right) \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\!V}$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\!V} = \frac{c_V}{T}$$

(I\*\*):

$$\left( \frac{\partial}{\partial V} (I) \right)_{\!T} : 0 = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\!T} + \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\!T} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\!V} = p \beta_V$$

(II\*):

$$\left( \frac{\partial}{\partial T} (II) \right)_{\!V} : \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\!V} = - \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\!V}$$

(II\*\*):

$$\left( \frac{\partial}{\partial V} (II) \right)_{\!T} : \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\!T} = - \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\!T} - \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}$$

1. und 2. Hauptsatz mit  $T$  und  $V$  als unabhängige Variablen:

$$dS = \frac{1}{T} c_V dT + \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV$$

Aus (I\*):

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{T}{c_V} \Rightarrow c_V = \frac{T}{(\partial^2 U)/(\partial S^2)}$$

$$c_V > 0 : \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} > 0$$

Nach (II\*):

$$p\beta_V = -\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \frac{C_V}{T}$$

$$\beta_V = -\frac{C_V}{pT} \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}$$

$$dU = TdS - pdV$$

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

$$p\beta_V = -\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \frac{C_V}{T}$$

$$\beta_V = -\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \frac{C_V}{pT}$$

(II\*):

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

Integrabilitätsbedingung von  $U$

(II\*\*):

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right) = - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T - \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

$$= \frac{1}{\kappa_T V} + \frac{T p \beta_V}{C_V} p \beta_V$$

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right) = \frac{1}{\kappa_T V} + \frac{T}{C_V} (p\beta_V)^2$$

$$\kappa_T > 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right) > 0$$

$$\frac{\partial(T, p)}{\partial(S, V)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} & \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \end{vmatrix} = \underbrace{I}_{C_V V \kappa_T}$$

Fazit: Alle thermodynamisch relevante Größen kann man durch partielle Differenziation nach  $S$  und  $V$  ableiten.  
 $U(S, V)$  ist ein thermodynamisches Potenzial  
 $U(T, V)$  ist kein thermodynamisches Potenzial

Wunsch: Wechsel der unabhängigen Variable; statt  $S$  führt man die unabhängige Variable ein

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V (S, V) (I)$$

$V$  wird nicht transformiert. Falls (I) bijektiv:  $S = S(T, V)$

Transformierte Funktion:

$$\tilde{U}(T, V) = U(S, V) \forall S = S(T, V)$$

Frage: Kann man umgekehrt aus  $\tilde{U}(T, V)$  eindeutig  $U(S, V)$  gewinnen?

$$U(S, V) = \tilde{U}(T, V) \forall T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

$$U(S, V) = \tilde{U}(T, V) \left( \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, V \right)$$

Partielle Differenzialgleichung 1. Ordnung für  $U$ . Beachte: Der Differenzialoperator enthält die unabhängige Variable  $S$  nicht!

$\Rightarrow$  Ist  $U(S, V)$  eine Lösung, so ist auch  $U(S + S_0, V)$  eine Lösung ( $S_0$ : konstant). Aus  $\tilde{U}$  kann nicht eindeutig  $U$  zurückgewonnen werden.

## b) Therapie: Legendre-Transformation

Betrachte die Abbildung  $\mathbb{R} \ni S \mapsto U$  bei festgehaltenem Volumen. Konstruiere im Punkt  $S_0$  die Kurventangente.

$$U = U(S_0, V) + \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V (S - S_0)$$

Kenngrößen der Kurventangente:

- Steigung  $\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T$
- Achsenabschnitt  $U(S_0, V_0) - S_0 \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V (S_0, V_0) =: F(S_0, V_0)$

Betrachte die Gesamtheit aller Kurventangenten; Scharparameter ist  $S_0$ . Die Ausgangsfunktion  $U(S, V)$  ist die Einhüllende der Schar der Kurventangenten.

Fazit: Eine eindeutige Rücktransformation auf die Variablen  $(S, V)$  ist nur möglich, wenn mit dem Wechsel  $S \rightarrow T$  ein Wechsel der skalaren Funktion  $U \rightarrow F = U - S \frac{\partial U}{\partial S} = U - ST$  verknüpft ist (Legendre-Transformation).  
 $F = F(T, V)$ : freie Energie

Thermodynamisches Potenzial  $U$ :

Abbildung  $\mathbb{R} \supset M \in (S, V) \mapsto U$ ,  $U = U(S, V)$ ,  $dU = TdS - pdV$  enthält die gesamte thermodynamische Information.

1. Ableitung:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V (S, V)$$

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

Parameterdarstellung der Zustandsgleichung

2. Ableitung: Antwortkoeffizienten  $c_V, \alpha_p, \beta_V, \kappa_T, c_p$ ;  $U$  ist zweimal stetig differenzierbar

Wechsel der unabhängigen Variablen:  $S \rightarrow T$ : Falls (I) bijektiv  $S = S(T, V)$

$$\tilde{U}(T, V) = U(S, V) \forall S = S(T, V)$$

Umkehrung:

$$U(S, V) := \tilde{U}(T, V) \forall T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V (S, V)$$

Differenzialgleichung:

$$\tilde{U} \left( \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, V \right) = U(S, V)$$

Differenzialoperator enthält nicht die unabhängige Variable  $S$

Es existiert eine Vielzahl von Lösungen  $O(S + S_0, V)$  mit beliebigen  $S_0 \in \mathbb{R}$ .

Legendre-Transformation  $(S, V; U) \mapsto (T, V; F)$ :

$V = \text{const}$ ; Kenngrößen der Kurventangente:

Steigung:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right) (S_0, V) = T$$

Achsenabschnitt:

$$U(S_0, V) - S_0 \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right) (S_0, V) = F(S_0, V) = \tilde{F}(T, V)$$

freie Energie  $F$  (Legendre-Transformierte von  $U$ )

Einhüllende der Kurventangente ist  $U(S, V)$ . Was ist die Legendre-Transformierte von  $F$ ?

Kenngrößen der Kurventangente im Punkt  $T_0$ :

Steigung:

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right) (T_0, V)$$

Achsenabschnitt:

$$X = F(T_0, V) - T_0 \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right) (T_0, V)$$

Berechnung von  $\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right) (T, V)$ :

$$F(T, V) = U(S, V) - \underbrace{S \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V}_{T} (S, V)$$

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V - \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \right] \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V - S$$

$$X = F + TS = U - ST - TS = U$$

### c) Weitere thermodynamische Potenziale

Potenziale = Funktionen der unabhängigen Variablen, welche die gesamte thermodynamische Information enthalten. Für jeden Satz der unabhängigen Variablen existiert eine thermodynamische Funktion mit Potenzialcharakter. Der Wechsel von einem Satz auf einen anderen erfolgt durch Legendre-Transformationen.

Illustration: homogen einheitlicher Stoff mit Arbeit gegen den Druck  $p$ , d.h.  $\delta A = -pdV$ :

1. innere Energie ( $S, V$ ): nach [...] (a) gilt:

$$dU = TdS - pdV$$

$$-d(TS) = -TdS - SdT$$

2. freie Energie ( $T, V$ ):

$$dF := d(U - TS) = -SdT - pdV$$

$$d(pV) = pdV + Vdp$$

3. Enthalpie ( $S, p$ ):

$$dH = d(U + pV) = TdS + Vdp$$

4. freie Enthalpie ( $T, p$ ):

$$-d(TS) = -TdS - SdT$$

$$dG := d(H - TS) = d(U + pV - TS) = -SdT + Vdp$$

Berechnung:

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

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

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

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

Maxwell-Relationen:

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

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

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

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

$$U = U(S, V), F = F(T, V), H = H(S, p), G = G(T, p)$$

Anmerkungen:

1. Zu den anschaulichen Variablen  $(T, V)$  bzw.  $(T, p)$  gehören die Potenziale  $F$  und  $G$ .
2.  $G$  ist eine Funktion der intensiven Variablen  $T$  und  $p$ . Diese Größe ist besonders geeignet, falls  $T(\vec{r})$  und  $\vec{p}(\vec{r})$  Ausgleichsvorgänge sind: irreversible Thermodynamik, offene Systeme
3. Verallgemeinerung für beliebige Arbeitsleistungen:
  1. Hauptsatz  $\delta U = \delta Q + \delta A$
  2. Hauptsatz  $\delta S = \delta Q/T$
$$\Rightarrow dU = TdS + \delta A$$

$$\delta A = \sum_{i=2}^m G_i(x_1 \dots x_m) dx_i$$

$$U = U(S, x_2 \dots x_m)$$

4. Physikalische Bedeutung:
 

Die innere Energie  $\delta U = TdS + \delta A$  ist der Energievorrat eines thermodynamischen Systems.  
Die freie Energie  $dF = -SdT + \delta A$  ist ein Maß für die Arbeit bei einem isothermen Prozess reversibel zugeführt wird.

## d) Extremaleigenschaften der thermodynamischen Potenziale

Nach dem zweiten Hauptsatz gilt  $dS \geq \delta Q/T$  und  $-\oint \delta Q/T \geq 0$  (mit: „=“: reversibel, „>“: irreversibel).

### 1.) Extremaleigenschaften der Entropie

Wie in [...]§7b gezeigt, strebt bei einem wärmedicht isolierten System die Entropie gegen einen maximalen Wert:  $\delta Q = 0, \delta S > 0$

### 2.) Minimaleigenschaften des thermodynamischen Potentials

1. Hauptsatz:  $\delta Q = dU - \delta A$ ; in den 2. Hauptsatz eingesetzt:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU - \delta A}{T}$$

$$dU \leq TdS + \delta A$$

$$dF \leq -SdT + \delta A$$

Spezialfall Arbeit gegen Druck:

$$dU \leq TdS - pdV$$

$$dH \leq TdS + Vdp$$

$$dG \leq -SdT + Vdp$$

Spezialfall Kontakt mit einem Wärmebad,  $dT = 0$ :

$dF \leq \delta A$ ; bei reversibler, isothermer Zustandsänderung wird die von außen am System geleistete Arbeit *völlig* zur Erhöhung der inneren Energie verwendet. Bei irreversiblen Anteilen nur ein Bruchteil  $-dF \geq -\delta A$

isotherm-isochor:  $\delta A = -pdV$ ;  $dF \leq 0$ ; durch den Ausgleichsprozess wird die freie Energie abnehmen.

$dT = 0$ :  $dG \leq -Vdp \leq 0$ ; in einem isotherm-isobaren System strebt  $G$  einem Minimum zu.

## § 10 Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

### a) Erinnerung an [...]§7d

Wirkungsgrad:

$$\eta = -\frac{\oint \delta A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Falls  $T_2 = 0$ , dann wäre  $\eta = 1$ ,  $-\oint \delta A = Q_1 \Rightarrow$  perpetuum mobile 2. Art. Daraus folgt: Ein Wärmebad der Temperatur  $T = 0\text{K}$  existiert nicht, der absolute Nullpunkt ist nicht erreichbar.

### b) Formulierung nach Nernst

Die Entropie eines einheitlichen Systems nähert sich am absoluten Nullpunkt einem Wert, der:

1. von allen übrigen thermodynamischen Variablen (z.B.  $x_2 \dots x_m$ )
2. von der chemischen Zusammensetzung
3. vom Aggregatzustand

unabhängig ist.

$$S[\dots] \rightarrow S(T); T = S; S = S_0;$$

### c) Formulierung nach Planck

Die Entropie eines beliebigen einheitlichen Stoffs kann am absoluten Nullpunkt gleich Null gesetzt werden.

Konsequenzen:

$$\delta A = \sum_{i=2}^m G_i(T, x_2 \dots x_m) dx_i$$

$$c_x = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{x_2 \dots x_m}$$

$$dS = c_x(T, x_2 \dots x_m) \frac{dT}{T}$$

$$S(T, x_2 \dots x_m) - S(0, x_2 \dots x_m) = \int_0^T c_x(T', x_2 \dots x_m) \frac{dT'}{T'}$$

Nach Nernst:  $S(0, x_2 \dots x_m) = S_0$  unabhängig von  $x_2 \dots x_m$

Nach Planck:  $S(0, x_2 \dots x_m) = 0$

$$S(T, x_2 \dots x_m) = \int_0^T \frac{c_x}{T'}(T', x_2 \dots x_m) T'^{\mu}; \mu > 0$$

$$S(T, x_2 \dots x_m) = a(x_2 \dots x_m) \frac{T^{\mu}}{\mu}$$

## d) Einige einfache Folgerungen

Antwortkoeffizienten bei tiefen Temperaturen

Thermodynamisches System mit unabhängigen Variablen  $(T, x_2 \dots x_m)$ . Nach [...]§5a gilt:

$$\delta A = \sum_{i=2}^m G_i(T, x_2 \dots x_m) dx_i$$

Spezialfall:  $m = 2, x_2 = V, G_2 = -p$

Spezifische Wärme bei Erwärmung bei festgelegtem  $(x_2 \dots x_m) \hat{=} \bar{x}$

$$C_{\bar{x}} = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_x (T, \bar{x})$$

Erwärmung  $(0^+, \bar{x}) \rightarrow (T, \bar{x})$ ; Entropieänderung:

$$S(T, \bar{x}) - S(0^+, \bar{x}) = \int_0^T \frac{C_x(T', \bar{x})}{T'} dT'$$

Nach Nernst:  $S(0^+, \bar{x})$  von  $\bar{x}$  unabhängig

Nach Planck:  $S(0^+, \bar{x}) = 0$

$$S(T, x) = \int_0^T \frac{C_x(T', x)}{T'} dT'$$

Damit das Integral existiert:

$$C_{\bar{x}}(T, \bar{x}) = a(\bar{x})T^\mu$$

mit  $\mu > 0$

$$S(T, \bar{x}) = a(\bar{x}) \frac{T^\mu}{\mu} = \frac{C_x(T, \bar{x})}{\mu}$$

Erfahrungen:

Metalle:  $\mu = 1$  (Leitungselektronen)

Isolatoren:  $\mu = 3$  (Gitterelektronen)

Zu den unabhängigen Variablen  $(T, \bar{x})$  gehört die freie Energie:

$$dF = -S(T, \bar{x})dT + \sum_{i=2}^m G_i(T, \bar{x})dx_i$$

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\bar{x}} = -S(T, \bar{x}) = -a(\bar{x}) \frac{T^\mu}{\mu}$$

$$F(T, \bar{x}) = -\frac{a(\bar{x})T^{\mu+1}}{\mu(\mu+1)} + \Phi(\bar{x})$$

$\Phi$ : Integrationskonstante

$$G_i(T, \bar{x}) = \left( \frac{\partial F}{\partial x_i} \right)_{T, (x \setminus x_i)} = -\frac{\partial a}{\partial x_i} \frac{T^{\mu+1}}{\mu(\mu+1)} + \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \forall i = 2 \dots m$$

Zustandsgleichung und Materialgleichung

Antwortkoeffizienten:

$$\left( \frac{\partial G_i}{\partial T} \right)_{\bar{x}} = -\frac{\partial a}{\partial x_i} \frac{T^\mu}{\mu} = \frac{\partial \ln a}{\partial x_i} \frac{C_x}{\mu}$$

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial x_j}\right)_T = -\frac{\partial^2 a}{\partial x_i \partial x_j} \frac{T^{\mu+1}}{\mu(\mu+1)} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_j}$$

$a$  und  $\Phi$  sind zweimal stetig differenzierbar

$$\frac{\partial G_i}{\partial x_j} = \frac{G_j}{\partial x_i} \quad \forall i, j \in \{2 \dots m\}$$

Spezialfall:  $m = 2, x_2 = V, G_2 = -p$

$$p = +\frac{da}{dV} \frac{T^{\mu+1}}{\mu(\mu+1)} - \frac{d\Phi}{dV}$$

Druck für  $T = 0$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{d^2 a}{dv^2} \frac{T^{\mu+1}}{\mu(\mu+1)} - \frac{d^2 \Phi}{dv^2}$$

## § 11 Thermomagnetische Effekte

Ein Beispiel für die Verknüpfung von Thermodynamik mit der Magnetostatik

### a) Magnetokalorische Berechnungen

Arbeitsleistung:

1. gegen Druck
2. Erhöhung der Magnetisierung  $\vec{M}$  im Magnetfeld  $\vec{H}$

nach [...]§5a:

$$\delta A = -pdV + \vec{H}d\vec{M}$$

$V, \vec{M}$  extensiv;  $p, \vec{H}$  intensiv;

Beachte: Die Arbeitsleistung  $\vec{H}d\vec{M}$  zur Erhöhung des Magnetfelds wird nicht berücksichtigt.

1. Hauptsatz:

$$dU = \delta Q - pdV + \vec{H} \cdot d\vec{M}$$

2. Hauptsatz:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + pdV - \vec{H} \cdot d\vec{M}}{T}$$

unabhängige Variablen:  $(T, \vec{x}) = (T, V, M_1, M_2, M_3)$

abhängige Variablen:  $p = p(T, V, M_1, M_2, M_3)$  ( $p$  wird durch  $\vec{M}$  beeinflusst),  $\vec{H} = \vec{H}(T, V, \vec{M})$  Materialgleichung (ungewöhnlich; meist geschrieben als  $\vec{M} = \vec{M}(T, V, \vec{H})$ ,  $U = U(T, V, \vec{M})$ )

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, \vec{M}} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, \vec{M}} dV + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial U}{\partial M_i}\right)_{T, V, \vec{M} \setminus M_i} dM_i \\ dS &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, \vec{M}} dT + \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, \vec{M}} + p \right] dV + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^3 \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial M_i}\right)_{T, V, \vec{M} \setminus M_i} - H_i \right] dM_i \\ &\quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{T, \vec{M}} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, \vec{M}} \\ &\quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, \vec{M}} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, \vec{M}} + p \\ &\quad \left(\frac{\partial S}{\partial M_i}\right)_{T, V, \vec{M} \setminus M_i} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial M_i}\right)_{T, V, \vec{M} \setminus M_i} - H_i; i = 1, 2, 3 \end{aligned}$$

Integrabilitätsbedingungen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} &= \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, \vec{M}} + p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V, \vec{M}} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial M_i} &= \frac{\partial^2 S}{\partial M_i \partial T} \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial M_i}\right)_{T, V, \vec{M} \setminus M_i} - H_i = T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{V, \vec{M}} \end{aligned}$$

Magnetokalorische Größe wird durch Materialgleichung ausgedrückt:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial M_i} = \frac{\partial^2 S}{\partial M_i \partial V}$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial M_i} \right)_{T, V, \vec{M} \setminus M_i} = - \left( \frac{\partial H_i}{\partial V} \right)_{T, \vec{M}} ; i = 1, 2, 3$$

Verknüpfung zwischen Materialgleichung und Zustandsgleichung:

$$\frac{\partial H_i}{\partial M_j} = \frac{\partial H_j}{\partial M_i} \quad \forall i \neq j \in \{1, 2, 3\}$$

Symmetrie der Materialgleichung in  $i$  und  $j$ :

$$c_{V, \vec{M}} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \vec{M}}$$

$$dS = \frac{1}{T} c_{V, \vec{M}} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{T, \vec{M}} dV - \left( \frac{\partial \vec{H}}{\partial T} \right)_{V, \vec{M}} d\vec{M}$$

$$dU = c_{V, \vec{M}} dT + \left[ -p + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, \vec{M}} \right] dV + \left[ \vec{H} - T \left( \frac{\partial \vec{H}}{\partial T} \right)_{V, \vec{M}} \right] \cdot d\vec{M}$$

$$c_{V, \vec{H}} = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_{V, \vec{H}} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, \vec{H}} = c_{V, \vec{M}} - T \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{V, \vec{M}} \left( \frac{\partial \vec{M}}{\partial T} \right)_{\vec{H}}$$

$$c_{p, \vec{H}} = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_{p, \vec{H}} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p, \vec{H}} = c_{V, \vec{M}} + T \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{T, \vec{M}} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, \vec{H}} - T \left( \frac{\partial \vec{H}}{\partial T} \right)_{V, \vec{M}} \left( \frac{\partial \vec{M}}{\partial T} \right)_{p, \vec{H}}$$

## b) Verschiedene Stoffe von magnetischen Substanzen

atomistisches Bild

### 1.) Diamagnetika

Bei  $\vec{H} = 0$  kein magnetischer Dipol; unter Einfluss von  $\vec{H}$  werden Kreisströme induziert (Induktionsgesetz), die Ursache für den Dipol  $\vec{m}$  sind.

Reine Elektromagnetik:

$$\vec{M} = \sum_i m_i = \vec{M}(V, \vec{H})$$

Umkehrfunktion:

$$\vec{H} = \vec{H}(\vec{M}, V)$$

$$\left( \frac{\partial \vec{M}}{\partial T} \right)_V = 0, c_{V, \vec{H}} = c_{V, \vec{M}}$$

2.) Paramagnetika

Elementare Magnete sind schon im feldfreien Fall vorhanden, ihre Orientierung ist statistisch verteilt, so dass  $\vec{H} = 0$  und  $\vec{M} = \sum m_i = 0$

Atomistisches Bild für Elementarmagnete:

atomares Dipolmoment  $|\vec{m}| = \mu_B m$  mit  $\mu_B = e\hbar/(2m_e c)$  (Bohrsches Magneton)

Beitrag zu innerer Energie von allen magnetischen Dipolen:

$$U_{mag. Dipol} = - \sum_{i=1}^N \vec{H}(\vec{r}_i) \cdot \vec{m}_i$$

Beitrag zur inneren Energie infolge Wechselwirkung der Dipole:

$$U_{Dipol-Dipol} = \frac{1}{2} \sum_{i=j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^3} \left\{ \vec{m}_i \vec{m}_j - \frac{3(\vec{m}_i(\vec{r}_i - \vec{r}_j))(m_j(\vec{r}_i - \vec{r}_j))}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^3} \right\}$$

$|\vec{H}| > 0$ : Die Ausrichtung der Dipole im Magnetfeld  $\vec{H}$  wird durch die Wärmebewegung gestört:

$$\vec{M} = \sum_i m_i = \vec{M}(T, V, \vec{H}) \Rightarrow \vec{H} = \vec{H}(T, V, \vec{M})$$

$$k_B T_g = \max \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^3} \left[ \vec{m}_i \vec{m}_j - \frac{3(\vec{m}_i(\vec{r}_i - \vec{r}_j))(m_j(\vec{r}_i - \vec{r}_j))}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^3} \right]$$

Wechselwirkung kann vernachlässigt werden bei  $T > T_g$ .

Ideale Paramagnetika:

$$\max_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^3} \left\{ \vec{m}_i \vec{m}_j - \frac{(\vec{m}_i(\vec{r}_i - \vec{r}_j))(m_j(\vec{r}_i - \vec{r}_j))}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^2} \right\} = k_B \cdot T_c$$

$T > T_c$ : individuelle Wechselwirkungen der atomaren Dipole vernachlässigbar, ideales Paramagnetikum

$T < T_c$ : Wechselwirkungen sind wichtig

Vergleich mit idealem Gas:

|                   | ideales Gas   | ideales Paramagnetikum  |
|-------------------|---|---|
| Arbeit            | $p dV$  | $\vec{H} d\vec{M}$  |
| ideales Verhalten | $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$                            | $\left(\frac{\partial U}{\partial M_i}\right)_T = 0, i = 1, 2, 3$                                   |
| 2. Hauptsatz      | $T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{T}\right)\right)_V = 0$ | $-T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{H_i}{T}\right)\right)_{V, \vec{M}} = 0$         |
| Zustandsgleichung | $\frac{p}{T} = \frac{R}{V}$   | $\frac{H_i}{T} = K_i(V, \vec{M})$ unabhängig von $T$ ;<br>$\vec{M} = \vec{M}(V, \frac{\vec{H}}{T})$ |

Taylorentwicklung bei  $\vec{H}/T = 0$ :

$$M_i = M_i(V, 0) + \sum_{j=1}^3 \frac{\partial M_i}{\partial (H_j/T)_j} \frac{H_j}{T} + \left(\frac{H}{T}\right)^2$$

$$\chi_{ij} = \frac{\partial M_i}{\partial (H_j/T)}$$

( $\chi$  ist ein Tensor 2. Stufe)

$$M_i = \sum_{j=1}^3 \chi_{ij}(V) \frac{H_j}{T}$$

Beschreibung: Gase, Flüssigkeiten, Vielkristalle, amorphe Stoffe – aber keine keine Einkristalle!

$$\Rightarrow \chi_{ij} = \chi \delta_{ij}$$

$$M_i := \chi \frac{1}{T} H_i \forall i = 1, 2, 3$$

$\Rightarrow$  Weißches Gesetz:

$$\boxed{\vec{M} = \frac{1}{T} \chi \vec{H}}$$

$$\vec{H} = T \frac{1}{\chi} \vec{M} \Rightarrow K_i = \frac{1}{\chi} M_i$$

Entropie (Abschnitt [...] a)

$$dS = \frac{1}{T} c_{V, \vec{M}} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{T, \vec{M}} dV - \left( \frac{\partial \vec{H}}{\partial T} \right)_{V, \vec{M}} d\vec{M}$$

$$S(T, V, M) - S(T, V, 0) = - \int_0^{\vec{M}} \underbrace{\left( \frac{\partial \vec{H}}{\partial T} \right)_{V, \vec{M}}}_{\frac{1}{\chi} \vec{M}} d\vec{M} = - \frac{1}{\chi} \int_0^{\vec{M}} \vec{M} \cdot d\vec{M} = - \frac{1}{2\chi} \vec{M}^2$$

Erfahrung:  $\chi > 0$

$$S(T, V, \vec{M}) - S(T, V, 0) = - \frac{1}{2\chi} \vec{M}^2 < 0$$

Durch Magnetisierung nimmt die Entropie ab!

Statistisches Prinzip:

1. Entropie ist ein Maß für Unordnung
2. Ausrichtung der Dipole bedeutet höhere Ordnung

Das würde bedeuten: Wenn man genügend stark magnetisiert, kommt man in den Bereich negativer Entropie, was ein Widerspruch zum 3. Hauptsatz ist. Das Weißsche Gesetz gilt also bei tiefen Temperaturen nicht mehr!

$$c_{V, \vec{M}} - c_{V, \vec{H}} = -T \left( \frac{\partial \vec{H}}{\partial T} \right)_{V, \vec{M}} \left( \frac{\partial \vec{M}}{\partial T} \right)_{V, \vec{M}} = -T \frac{1}{\chi} \vec{M} \left( -\frac{1}{T^2} \right) \chi \vec{H} = \frac{\vec{M} \cdot \vec{H}}{T} > 0$$

Bemerkungen zu:

$$\max_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^3} \left\{ \vec{m}_i \vec{m}_j - \frac{(\vec{m}_i (\vec{r}_i - \vec{r}_j)) (\vec{m}_j (\vec{r}_i - \vec{r}_j))}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^2} \right\} = k_B \cdot T_c$$

1. hohe Temperaturen  $T \gg T_c$ : Curiesches Gesetz gilt
2. tiefe Temperaturen:
  - (a) für Elektronen auf äußeren Schalen nicht erfüllt!
  - (b) seltene Erden:
    - i. Elektronen auf äußerer Schale paarweise: Ihr Beitrag zum magnetischen Dipolmoment verschwindet.

- ii. Es gibt unvollständig besetzte innere (4f) Schalen mit einem magnetischen Dipolmoment; z.B. Ce-Atom (5s und 5p vollständig gefüllt  $\Rightarrow$  kein Dipolmoment, nur zwei 4f-Elektronen, 6s-Schale mit zwei Elektronen besetzt  $\Rightarrow$  kein Dipolmoment): magnetisches Moment der 4f-Elektronen wird durch die Elektronen der äußeren Schalen weitgehend abgeschirmt  $\Rightarrow T_c \approx 10^{-2}\text{K}$ .  
Für  $10^{-6}\text{K} < T < 10^{-2}\text{K}$  benutzt man die magnetischen Momente der Kerne, die um den Faktor 2000 kleiner sind als die Momente der Elektronen.

3. Ferromagnetika: Magnetisierungskurve beschreibt eine Hystereseschleife, d.h. eine weitere Zustandsvariable  $\nu$  ist notwendig, um zu beschreiben, wo man sich auf der Schleife befindet.

$$|\vec{H}|\vec{M} = \vec{M}(T, V, \vec{H}, \nu)$$

Gesetz von Curie und Weiß:

$$\vec{M} = \chi(V) \frac{\vec{H}}{T - \Theta}$$

$\Theta \neq 0$ : Curie-Weiß-Temperatur

### c) Magnetokalorischer Effekt

Erzeugung tiefer Temperaturen:

1. Adiabatische Expansion von Gasen: unterhalb der Inversionstemperatur Joule-Thomson-Effekt, natürliche Grenze = Verflüssigung des Gases; tiefste erreichbare Temperatur:  
He<sup>4</sup>: 4,2K bei 1bar  
He<sup>3</sup>: 0,615K bei 1bar
2. Durch Verminderung des Drucks kann Siedepunkt erniedrigt werden (siehe [...] §12), z.B.:  
He<sup>4</sup>: 0,9K
3. Adiabatische Entmagnetisierung der Salze der seltenen Erden, z.B. Cer-Magnesium-Nitrat  $2\text{Ce}(\text{NO}_3) \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ :  $3 \cdot 10^{-3}\text{K}$  (Garching)
4. Atomkerne:  $12 \cdot 10^{-6}\text{K}$  (Bayreuth)

Adiabatische Entmagnetisierung seltener Erden:

Grundlage: Im  $S$ - $T$ -Diagramm sind oberhalb von  $T_c$  bei idealen Paramagnetika die  $S$ - $T$ -Kurven mit unterschiedlichem  $\vec{M}$  parallel zueinander verschoben. Oben ist die Kurve von  $M = 0$ , darunter sind die Kurven von  $M \neq 0$ . Man kann sich zwischen zwei Kurven schrittweise in Richtung Nullpunkt vorarbeiten, indem man im Diagramm zuerst senkrecht nach unten geht bis zur nächsten Kurve (d.h. isotherme Magnetisierung), dann waagrecht (d.h. bei konstantem  $S$ ) nach links (d.h. adiabatische Entmagnetisierung), bis man wieder auf die vorige Kurve trifft; diesen Vorgang mehrfach wiederholen.

1. Isotherme Magnetisierung: nach 1. Hauptsatz ist  $\delta Q = dU - \vec{H}d\vec{M}$ ; die für die Magnetisierung nötige Arbeit  $\delta A = \vec{H}d\vec{M}$  wird nahezu vollständig dem Wärmebad entnommen
2. Reversible, adiabatische Entmagnetisierung:  $dS = 0$

$$S(T_{II}, V, 0) = S(T_I, V, \vec{M})$$

Differenziell:

$$dS = \frac{1}{T} c_{V, \vec{M}} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, \vec{M}} dV - \left( \frac{\partial \vec{H}}{\partial T} \right)_{V, \vec{M}} d\vec{M}$$

$$dS = 0, dV = 0$$

$$\delta T = T \left( \frac{\partial \vec{H}}{\partial T} \right)_{V, \vec{M}} \frac{d\vec{M}}{c_{V, \vec{M}}}$$

Falsche Überlegung: Weißsches Gesetz

$$\vec{H} = \frac{T}{\chi} \vec{M}$$

$$\delta T = \frac{T}{\chi} \vec{M} d\vec{M}$$

aus [...]§10c unabhängige Variable:  $x_2 = V, x_3 = M_1, x_4 = M_2, x_5 = M_3$

$$c_{V, \vec{M}} = a(V, \vec{M}) T^\mu$$

$$S(T, V) = a(V, \vec{M}) \frac{T^\mu}{\mu}$$

$$|\vec{M}| = 0$$

Quantitative Diskussion:

Nach [...]§10c:

$$c_{V, \vec{M}} = a(V, \vec{M}) T^\mu$$

$$S(T, V, \vec{M}) - \underbrace{S(0, V, \vec{M})}_{\text{nach Planck: 0}} = \int_0^T \frac{c_{V, \vec{M}} T'^{\mu}}{T'} dT'$$

$$S(T, V, \vec{M}) = \frac{a(V, \vec{M}) T^\mu}{\mu}$$

$$\frac{\partial S}{\partial |\vec{M}|} < 0; \frac{da(V, \vec{M})}{d|\vec{M}|} > 0$$

durch die Magnetisierung sinkt also die Entropie

$$S(T_I, V, \vec{M}_I) = S(T_{II}, V, \vec{M}_{II})$$

Vollständige Entmagnetisierung:

$$a(V, \vec{M}_I) T_I^\mu = a(V, \vec{M}_{II}) T_{II}^\mu$$

$$T_I = T_{II} \sqrt[\mu]{\frac{a(V, \vec{M}_{II})}{a(V, \vec{M}_I)}}$$

$$0 < T_I < T_{II}$$

⇒ Nullpunkt nicht erreichbar.

## § 12 Thermodynamik offener Einstoffsysteme

### a) 1. und 2. Hauptsatz

#### 1.) Existenz thermodynamischer Potenziale

Man benötigt eine zusätzliche Variable für die Masse  $\Rightarrow$

Technik: Masse  $m[\text{kg}]$

Physik: Molzahl  $n$

Homogen einheitliches System:

$$U(S, V, n), H(S, p, n), F(T, V, n), G(T, p, n)$$

Beachte:  $U, H, F, G$  sind extensiv, müssen proportional zu  $n$  sein, ebenso  $V$  und  $S$ .

#### 2.) Freie Enthalpie

Die freie Enthalpie ist abhängig von den intensiven Variablen  $p, T$  nur von der extensiven Variable Molzahl.

$G$  ist additiv:

$$G(T, p, n_1 + n_2) = G(T, p, n_1) + G(T, p, n_2)$$

mit  $n_1, n_2 \in \mathbb{Z}$

Spezialfall:  $n_1 = n, n_2 = 1$

$$G(T, p, n + 1) = G(T, p, n) + G(T, p, 1)$$

molare freie Enthalpie  $g(T, p) = G(T, p, 1)$

Falls  $\delta A = -pdV$ , gilt nach [...]§9:

$$dg = -s(T, p)dT + V(T, p)dp$$

$s(T, p)$ : molare Entropie;  $V(T, p)$ : Molvolumen

Maxwellrelation:

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

$$G(T, p, n) = n \cdot g(T, p) \forall n \in \mathbb{Z}$$

(durch vollst. Induktion mit obigem Spezialfall als Induktionsanfang)

Vollständiges Differenzial:

$$dG = ndg + gdn$$

$$dG = -ns(T, p)dT + nV(T, p)dp + g(T, p)dn$$

$$S(T, p, n) = ns(T, p)$$

$$V(T, p, n) = nv(T, p)$$

$$dG = -s(T, p)dT + v(T, p)dp + g(T, p)dn$$

$$S(T, p) = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n}$$

$$V(T, p) = - \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n}$$

$$g(T, p) = - \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, p}$$

Beispiel für Maxwellrelationen:

$$s(T, p) = \left( \frac{\partial S}{\partial n} \right)_{T, p} = - \left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_p = s(T, p)$$

Wechsel  $(p, T, G) \rightarrow (V, T, F)$ :

$$F = G - pV$$

$$dF = -S(T, V, n)dT - p(T, V, n)dV + g(T, V, n)dn$$

$$\left( \frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T, V} (T, V, n) = g(T, V, n)$$

$$g(T, V, n) = g(T, p) \forall \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n} (T, p, n)$$

Interpretation:

1. gebe  $p$  vor  $\Rightarrow$  Zahlenwert  $g(T, p)$
2. berechne  $V$
3.  $\Rightarrow$  Zahlenwert  $g(T, V, n)$

$g(T, V, n)$  intensiv;  $g(T, V, n) \hat{=} g(T, V, 1)$

Wechsel  $(p, T, G) \rightarrow (p, S, \vec{H})$ :

$$H = G + T \cdot S$$

$$dH = T(p, T, n)dS + V(s, p, n)dp + g(S, p, n)dn$$

$$g(S, p, n) = \left( \frac{\partial H}{\partial n} \right)_{s, p}$$

Wechsel  $(p, T, G) \rightarrow (V, S, U)$

$$U = G - pV + TS$$

$$dU = T(S, V, n)dS - p(S, V, n)dV + g(S, V, n)dn$$

$$g(S, V, n) = \left( \frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S, V}$$

Beliebiger Arbeitsaufwand:

$$\delta A = \sum_{i=2}^m G_i(x_1, x_2 \dots x_m) dx_i$$

statt  $\delta A = -pdV$

$$dU = T(S, x_2 \dots x_m, n)dS + \sum_{i=2}^m G_i(S, x_2 \dots x_m, n)dx_i + g(S, x_2 \dots x_m, n)dn$$

$$g(S, x_2 \dots x_m, n) = \left( \frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,x}$$

$$dF = -S(T, x_2 \dots x_m, n)dT + \sum_{i=2}^m G_i(T, x_2 \dots x_m, n)dx_i + g(T, x_2 \dots x_m, n)dn$$

$$g(T, x_2 \dots x_m, n) = \left( \frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,x}$$

Vollständiges Differenzial:  $dG = ndg + gdn$

## b) Phasengleichgewichte in einem Einstoffsystem

Phase: homogener Teil eines thermodynamischen Systems, durch scharfe Grenzfläche von anderen Teilen getrennt

Übergänge zwischen verschiedenen Aggregatzuständen:  
feste Stoffe: Übergänge zwischen verschiedenen Modifikationen

### 1.) Koexistenz zweier Phasen

Thermodynamisches System mit zwei Phasen, aber dem gleichen Druck und der gleichen Temperatur

Frage: Unter welchen Bedingungen können beide Phasen koexistieren?

Lösungsidee: Betrachte den Gleichgewichtszustand nach unendlich langer Zeit;  $n_\infty$  Mol in flüssiger Phase,  $n'_\infty$  Mol in gasförmiger Phase

Nebenbedingung: Erhaltung der Masse, d.h.  $\delta n + \delta n' = 0$

Freie Enthalpie des Zustands vor dem Gleichgewicht:

$$G = (n_\infty + \delta n)g(T, p) + (n'_\infty + \delta n')g'(T, p)$$

$g$ : molare freie Enthalpie der flüssigen Phase

$g'$ : molare freie Enthalpie der gasförmigen Phase

$$G = n_\infty g(T, p) + n'_\infty g'(T, p)$$

Minimumprinzip der freien Enthalpie:

$$G = G_\infty + \delta G$$

$$\delta G = [g(T, p) - g'(T, p)]dn; \delta G \geq 0$$

$$g'(T, p) = g(T, p)$$

Diese Gleichgewichtsbedingung für die Koexistenz der flüssigen und gasförmigen Phasen gilt auch für andere Aggregatzustände. Die Schnittkurve zwischen den Flächen  $g$  und  $g'$  ist die Koexistenzkurve flüssig-gasförmig; in diesem Fall heißt sie *Dampfdruckkurve*.

Annahmen:

1. Phasengleichgewichtskurve: Schnitt der  $g$ -Fläche mit der  $g'$ -Fläche
2. stabile Phase hat jeweils den kleineren Wert von  $g$
3. die Flächen der stabilen Phasen sind längs der Phasengleichgewichtskurve nicht differenzierbar

Differenzialgleichung von Clausius-Clapeyron:

Betrachte zwei benachbarte Punkte auf der Kurve des Phasengleichgewichts  $(T, p)$  und  $(T + \delta T, p + \delta p)$ :

$$g'(T, p) = g(T, p)$$

$$g'(T + \delta T, p + \delta p) = g(T + \delta T, p + \delta p)$$

Umwandlung 1. Art: Beschränkung auf lineare Glieder ausreichend

$$g'(T, p) + \left(\frac{\partial g'}{\partial T}\right)_p \delta T + \left(\frac{\partial g'}{\partial p}\right)_T \delta p = g(T, p) + \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p \delta T + \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T \delta p$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = -s$$

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

$$(-s' + s)\delta T + (v' - v)\delta p = 0$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{P-K} = \frac{\delta p}{\delta T} = \frac{s' - s}{v' - v}$$

Interpretation:

$$T \cdot (s'(T, p) - s(T, p)) = r(T, p)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{P-K} = \left(\frac{r(T)}{T \cdot (v' - v)}\right)$$

Beispiel für Koexistenz zweier Phasen:

- flüssig  $\rightarrow$  gasförmig: siedend, Dampfdruckkurve
- fest  $\rightarrow$  flüssig: schmelzen, Schmelzkurve
- fest  $\rightarrow$  gasförmig: Sublimation, Sublimationskurve

Für alle angegebenen Phasenübergänge ist  $s' > s$ . Meist ist auch  $v' > v$ ; Ausnahme  $\text{H}_2\text{O}$ : fest-flüssig  $v' < v$ .

$$s'(T, p) - s(T, p) = \frac{r(T)}{T}$$

Meistens:

$$\frac{\partial p}{\partial T}_{P-G} > 0$$

Integration der Dampfdruckkurve:

Annahmen:

1.  $v' \gg v$
2.  $v' = RT/s$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{P-G} = \frac{r(T)p}{TRT} = \frac{1}{R} \frac{r(T)}{T'} p$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{1}{R} \frac{r(T)}{T'} dT$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{1}{R} \int_{T_0}^T \frac{r(T)}{T'} dT$$

$r(T) = r$  ist unabhängig von  $T$

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{1}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

Numerische Beispiele:

1. Schmelz- und Siedekurve von Wasser:

Schmelzpunkt (1 bar):  $T = 273,2\text{K}$ ,  $r = 0,335\text{kJ/g}$ ,  $v_s = 1,091\text{g/cm}^3$ ,  $v_l = 1\text{g/cm}^3$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{S-K} = -134,7 \frac{\text{bar}}{\text{kg}}$$

Siedepunkt (1 bar):  $T = 373,2\text{K}$ ,  $r = 2,256\text{kJ/g}$ ,  $v_l = 1,043\text{g/cm}^3$ ,  $v_g = 1643\text{g/cm}^3$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{D-K} = 0,03615 \frac{\text{bar}}{\text{kg}}$$

2. Dampfdruckkurve von Helium: Die Dampfdruckkurve von  $^3\text{He}$  ist steiler als die von  $^4\text{He}$ .

## 2.) Koexistenz von 3 Phasen: Tripelpunkt

Minimumsprinzip der freien Enthalpie außerhalb des Gleichgewichts

Molzahl  $n_\infty + \delta n$  mit  $g(T, p)$

Molzahl  $n'_\infty + \delta n'$  mit  $g'(T, p)$

Molzahl  $n''_\infty + \delta n''$  mit  $g''(T, p)$

Nebenbedingung:

$$\delta n + \delta n' + \delta n'' = 0$$

$$\delta n'' = -\delta n - \delta n'$$

Freie Enthalpie des Nichtgleichgewichtszustands mit Temperatur  $T$  und Druck  $p$ :

$$G = G_\infty + \delta G$$

$$G_\infty = n_\infty g(T, p) + n'_\infty g'(T, p) + n''_\infty g''(T, p)$$

$$\delta G = \delta n g(T, p) + \delta n' g'(T, p) + \delta n'' g''(T, p)$$

$$\delta G = \delta n (g(T, p) - g''(T, p)) + \delta n' (g'(T, p) - g''(T, p)) \geq 0$$

Implizite Gleichung für  $T$  und  $p$ :  $g(T, p) = g''(T, p)$

$$g'(T, p) = g''(T, p)$$

**3.) Phasenumwandlungen 2. Art**

Kennzeichen: Für beide Phasen gilt  $s = s'$  und  $v = v'$ .

$$g(T, p) = g'(T, p)$$

$$g(T + \delta T, p + \delta p) = g'(T + \delta T, p + \delta p)$$

Lineare Gleichungen in  $\delta T$  und  $\delta p$  kompensieren sich:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial T^2} (g - g') \delta T^2 + \frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p} (g - g') \delta T \delta p + \frac{\partial^2}{\partial p^2} (g - g') \delta^2 p = 0$$

$$\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} = \left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial g}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right) = - \frac{C_p}{T} > 0$$

$$\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p} = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = v \alpha_p$$

$$\frac{\partial^2 g}{\partial p^2} = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -v \kappa_T$$

$\kappa_T$ : Kompressibilität

$g$ -Fläche über  $(T, p)$  der stabilen Phase ist stetig differenzierbar.

Quadratische Gleichung:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{P-G}$$

**4.) Zweiphasengebiet eines realen Gases**

Wesentlicher Punkt:  $\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T < 0$ ,  $\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0$ .

Van-der-Waals-Gas:  $T_c = 8/27a/b$

$T > T_c$ :  $\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0 \forall 0 \leq v < \infty$   $\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right) > 0$  mit  $v_I \leq v \leq v_{II}$

$$df = -SdT - pdv$$

$$0 = \oint df = - \oint pdv$$

## § 13 Thermostatik von Mehrstoffsystemen

Beispiel: Wasser und Salzwasser, oder Wasser und Alkohol ( $C_2H_5OH$ )

### a) 1. und 2. Hauptsatz für Mehrstoffsysteme

Zusätzliche Variable für die Stoffmenge;  $\alpha$  verschiedene Stoffe in einer Phase, Stoffmengen  $n_1 \dots n_\alpha$ . Annahme: Existenz von thermodynamischen Potenzialen mit entsprechenden

$$U = U(S, V, n_1 \dots n_\alpha)$$

$$H = H(S, p, n_1 \dots n_\alpha)$$

$$F = F(T, V, n_1 \dots n_\alpha)$$

$$G = G(T, p, n_1 \dots n_\alpha)$$

$U, H, F, G$  sind extensiv, ebenso  $s, v$ .

### b) Additivität

$\lambda \in \mathbb{Z}$ :

$$G(T, p, \lambda n_1 \dots \lambda n_\alpha) \stackrel{!}{=} \lambda^1 G(T, p, n_1 \dots n_\alpha)$$

homogene Funktion 1. Grades (Gleichung §)

$x_i = \lambda n_i \forall i = 1 \dots \alpha$ :

$$\sum_{i=1}^{\alpha} n_i \frac{\partial G}{\partial x_i}(T, p, x_1 \dots x_\alpha) = \lambda^{1-1} G(T, p, n_1 \dots n_\alpha)$$

$\lambda = 1$ :

$$\sum_{i=1}^{\alpha} n_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq n_i}(T, p, n_1 \dots n_\alpha) = G(T, p, n_1 \dots n_\alpha)$$

Chemisches Potenzial:

$$\mu_j(T, p, n_1 \dots n_\alpha) := \left( \frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, p, n_i \neq n_j}(T, p, n_1 \dots n_\alpha) \forall j = 1 \dots \alpha$$

$$G(T, p, n_1 \dots n_\alpha) = \sum_{i=1}^{\alpha} n_i \mu_i(T, p, n_1 \dots n_\alpha)$$

(Gleichung §§)

$$\sum_{i=1}^{\alpha} \lambda n_i \mu_i(T, p, \lambda n_1 \dots \lambda n_\alpha) = \lambda \sum_{i=1}^{\alpha} n_i \mu_i(T, p, n_1 \dots n_\alpha)$$

$$\sum_{i=1}^{\alpha} n_i \mu_i(T, p, \lambda n_1 \dots \lambda n_\alpha) = \lambda^{1-1} \sum_{i=1}^{\alpha} n_i \mu_i(T, p, n_1 \dots n_\alpha)$$

(Gleichung §§§) Da  $n_i$  beliebig ( $\mu_i(T, p, \lambda n_1 \dots \lambda n_\alpha) = \mu_i(T, p, n_1 \dots n_\alpha) \forall i = 1 \dots \alpha$ ,  $\mu_i$  homogene Funktion 0. Grades der Molzahl)  $\Rightarrow$  chemisches Potenzial verändert sich nicht, wenn das System mit dem Faktor  $\lambda$  skaliert.

Folgerungen:

1. neue Variable  $c_i = n_i / (\sum_{j=1}^{\alpha} n_j)$  mit  $i = 1 \dots \alpha$

$$\sum_{i=1}^{\alpha} c_i = \frac{\sum_{i=1}^{\alpha} n_i}{\sum_{j=1}^{\alpha} n_j} = 1$$

( $\alpha - 1$ ) Konzentrationen  $c_i$  sind frei wählbar, ( $\alpha + 1$ ) Variablen bestimmen  $\mu_j$ .

2. Differenziation von (\$\$\$) nach  $\lambda$ , mit  $x_i = \lambda n_i \forall i = 1 \dots \alpha$ :

$$\sum_{k=1}^{\alpha} \frac{\partial \mu_i(T, p, x_1 \dots x_{\alpha})}{\partial x_k} n_k = 0$$

$\lambda = 1$ :

$$\sum_{k=1}^{\alpha} \frac{\partial \mu_i(T, p, n_1 \dots n_{\alpha})}{\partial n_k} n_k = 0 \forall i = 1 \dots \alpha$$

Beziehung von *Duham-Margules*:

$$\sum_{k=1}^{\alpha} n_k \frac{\partial \mu_i}{\partial n_k} = \sum_{k=1}^{\alpha} n_k \frac{\partial^2 G}{\partial n_k \partial n_i} = \sum_{k=1}^{\alpha} n_k \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_k} = \sum_{k=1}^{\alpha} n_k \frac{\partial \mu_k}{\partial n_i} = 0$$

Totales Differenzial von  $G(T, p, n_1 \dots n_{\alpha}) = \sum_{i=1}^{\alpha} n_i \mu_i(T, p, n_1 \dots n_{\alpha})$ :

$$\begin{aligned} dG &= \sum_{i=1}^{\alpha} n_i \frac{\partial \mu_i(T, p, n_1 \dots n_{\alpha})}{\partial T} dT + \sum_{i=1}^{\alpha} n_i \frac{\partial \mu_i(T, p, n_1 \dots n_{\alpha})}{\partial p} dp \\ &+ \sum_{i=1}^{\alpha} \mu_i(T, p, n_1 \dots n_{\alpha}) dn_i + \underbrace{\sum_{i=1}^{\alpha} n_i \sum_{j=1}^{\alpha} \frac{\partial \mu_i(T, p, n_1 \dots n_{\alpha})}{\partial n_j} dn_j}_{\sum_{j=1}^{\alpha} \left( \underbrace{\sum_{i=1}^{\alpha} n_i \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}}_0 \right) dn_j} \end{aligned}$$

Abgeschlossenes System  $dn_j = 0$ :

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$S(T, p, n_1 \dots n_{\alpha}) := - \sum_{i=1}^{\alpha} n_i \frac{\partial \mu_i}{\partial T}(T, p, n_1 \dots n_{\alpha})$$

$$V(T, p, n_1 \dots n_{\alpha}) := \sum_{i=1}^{\alpha} n_i \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right) (T, p, n_1 \dots n_{\alpha})$$

$$dG = -S(T, p, n_1 \dots n_{\alpha})dT + V(T, p, n_1 \dots n_{\alpha})dp + \sum_{i=1}^{\alpha} \mu_i(T, p, n_1 \dots n_{\alpha})dn_i$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n} = V(T, p, n_1 \dots n_{\alpha})$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p} = \mu_i(T, p, n_1 \dots n_{\alpha}); i = 1 \dots \alpha$$

$$V(T, p, \lambda \bar{n}) = \lambda V(T, p, \bar{n})$$

$$S(T, p, \lambda \bar{n}) = \lambda S(T, p, \bar{n})$$

Verallgemeinerung:



1. Wechsel der unabhängigen Variablen durch Legendre-Transformation,

z.B.  $(T, p, \bar{n}, G) = (S, V, \bar{n}, 0)$

$$U := G - pV + SdT$$

$$dU = T(S, V, \bar{n})ds - p(s, V, \bar{n})dV + \sum_{i=1}^{\alpha} \mu_i(S, v, \bar{n})$$

$$\mu_i(s, v, \bar{n}) = \mu_i(T, p, \bar{n})$$

$$S = S(T, p, \bar{n}), V = V(T, p, \bar{n})$$

Parameterdarstellung für  $\mu_i(s, v, \bar{n})$  mit  $T, p$  als Parameter

2. beliebiger Arbeitsausdruck

$$\delta A = \sum_{i=1}^{\alpha} G_i(x_1, x_2 \dots x_k; \bar{n}) dx_i$$

Ersetze in  $dU$  den Ausdruck  $-pdV$  durch:

$$\sum_{i=1}^{\alpha} G_i(S, x_2 \dots x_k; \bar{n}) dx_i$$

oder in  $dF$  durch:

$$\sum_{i=1}^{\alpha} G_i(T, x_2 \dots x_k; \bar{n}) dx_i$$

$$\text{z.B. } x_2 = M_1, x_3 = M_2, x_4 = M_3, G_2 = H_1, G_3 = H_2, G_4 = H_3$$

### c) Phasengleichgewicht in einem Mehrstoffsystem

Phasenregel von Gibbs:

Thermodynamische Systeme bestehen aus  $\beta$  verschiedenen Phasen. In jeder Phase sind  $\alpha$  verschiedene Stoffe.

Beispiel: Koexistenz von flüssiger und gasförmiger Phase

Vereinfachte Beschreibung: isobar-isothermes System; unter welcher Temperatur existieren bei einem bestimmten Druck verschiedene Phasen?

Betrachte Nichtgleichgewichtszustand  $\nu$ ;  $\nu$ -te Phase (mit  $\nu = 1 \dots \beta$ )

$$n_i^{(\nu)} = \bar{n}_i^{(\nu)} + \delta n_i^{(\nu)} \forall i = 1 \dots \alpha, \nu = 1 \dots \beta$$

Nebenbedingung: für jeden Stoff  $i \in \{1 \dots \alpha\}$  bleibt die Gasmenge konstant:

$$\sum_{\nu=1}^{\beta} \delta n_i^{(\nu)} = 0$$

$$\sum_{\nu=1}^{\beta-1} \delta n_i^{(\nu)} = -\delta n_i^{(\beta)}$$

Minimumsprinzip der freien Enthalpie: In einem isobar-isothermen System nimmt die freie Enthalpie einen minimalen Wert im Gleichgewicht ein.

$$G = \bar{G} + \delta G$$

$$\bar{G} = \sum_{i=1}^{\alpha} \sum_{\nu=1}^{\beta} \bar{n}_i^{(\nu)} \mu_i^{(\nu)}(T, p, \dots)$$

$$\delta G = \sum_{i=1}^{\alpha} \sum_{\nu=1}^{\beta} \delta n_i^{(\nu)} \mu_i^{(\nu)}(T, p, \dots) = \sum_{i=1}^{\alpha} \sum_{\nu=1}^{\beta-1} \delta n_i^{(\nu)} \left( \mu_i^{(\nu)}(T, p, \dots) - \mu_i^{(\beta)}(T, p, \dots) \right)$$

Da  $\delta n_i^{(\nu)}$  für  $i = 1 \dots \alpha, \nu = 1 \dots (\beta - 1)$  beliebig:

$$\mu_i^{\nu}(T, p) = \mu_i^{\beta}(T, p, \dots); \nu = 1 \dots (\beta - 1)$$

d.h. die chemischen Potentiale des  $i$ -ten Stoffs müssen in allen Phasen  $\nu = 1 \dots \beta$  übereinstimmen.

Phasenregel von Gibbs:

Anzahl der thermodynamischen Zustandsvariablen ist  $2 + \beta \cdot (\alpha - 1)$  („-1“ wegen Duham-Margules). Gleichgewichtsbedingung für die verschiedenen Phasen:  $\alpha(\beta - 1)$ .

Frei wählbar:  $2 + \beta(\alpha - 1) - \alpha(\beta - 1) = 2 + \alpha - \beta$ .

Beispiel: Einstoffsystem ( $\alpha = 1$ ), es gibt  $3 - \beta$  freie Parameter. Oder Tripelpunkt: 0 freie Parameter.

Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Phasengleichgewichts: Wie hängt das chemische Potenzial  $\mu$  von der Molzahl ab?

## d) Chemisches Potenzial für ein Gemisch idealer Gase

ideales Gas:

- Gasmoleküle haben keine Wechselwirkung
- Gasmoleküle haben kein Eigenvolumen

Folgerungen:

- Jede Gasart füllt das Volumen so aus, als ob die anderen nicht vorhanden wären. Der Partialdruck ist also  $p_i = n_i RT/V$
- Aus der kinetischen Gastheorie ist bekannt, dass der Gesamtdruck  $p$  die Summe der Partialdrücke ist:

$$p = \sum_{i=1}^{\alpha} p_i = RT/V \sum_{i=1}^{\alpha} n_i = nRT/V$$

$$n = \sum_{i=1}^{\alpha} n_i$$

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

- Da Gasmoleküle keine Wechselwirkung haben:

$$G = \sum_{i=1}^{\alpha} n_i g_i(T, p_i)$$

Für ideale Gase als Einstoffsystem:

$$g(T, p) = -c_p T(\ln T - 1) + RT \ln p + C$$

$$G = - \sum_{i=1}^{\alpha} n_i c_p^i T(\ln T - 1) + RT \sum n_i \ln p$$

mit  $\ln p_i = \ln(p \cdot n_i/n) = \ln p + \ln(n_i/n)$

$$G = \sum_{i=1}^{\alpha} n_i g_i(T, p) + RT \sum_{i=1}^{\alpha} n_i \ln \left( \frac{n_i}{n} \right)$$

(letzter Summand: „Mischungsterm“)

$$S = - \frac{\partial G}{\partial T} = - \sum_{i=1}^{\alpha} n_i \frac{\partial g_i(T, p)}{\partial T} - R \sum_{i=1}^{\alpha} n_i \ln \left( \frac{n_i}{n} \right)$$

$$S = \sum_{i=1}^{\alpha} n_i S(T, p) - R \sum_{i=1}^{\alpha} n_i \ln \frac{n_i}{n}$$

unabhängig von  $T$ , also auch bei  $T = 0\text{K}$  vorhanden  
Mischungsentropie:

$$-R \sum_{i=1}^{\alpha} n_i \ln \frac{n_i}{n} > 0$$

$$\frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{\sum n_i} < 1$$

eine Mischung hat also höhere Unordnung

$$\mu := \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right) = g_i(T, p) + RT \ln \frac{n_i}{n}$$

Nur vom Molverhältnis abhängig; homogene Funktion 0. Grades in der Molzahl.

$$\frac{d}{dn_i} \ln \frac{n_i}{n} = \frac{d}{dn_i} (\ln n_i - \ln n) = \frac{1}{n_i} - \frac{1}{n}$$

$$\sum_{i=1}^{\alpha} n_i \frac{d}{dn_i} \ln \frac{n_i}{n} = 0$$

## e) Veränderte Lösungen und Gemische

Lösung: Mehrstoffsystem, bestehend aus

- Lösungsmittel mit Index „0“ bezeichnet
- $(\alpha - 1)$  gelöste Stoffe

Verdünnte Lösung:  $n_i \ll n_0$ ,  $i = 1 \dots (\alpha - 1)$

Chemisches Potenzial des Lösungsmittels:

$$\mu_0 \left( T, p, \frac{n_1}{n_0} \dots \frac{n_{\alpha-1}}{n_0} \right) = \mu_0(T, p, 0 \dots 0) + \sum_{i=1}^{\alpha-1} \frac{n_i}{n_0} \left( \frac{\partial \mu_0}{\partial n_i} \right)_{T, p, \bar{n} \setminus n_i} (T, p, 0 \dots 0) = g_0(T, p)$$

Materialkonstante:

$$\chi_i(T, p) = \left( \frac{\partial \mu_0}{\partial n_i} \right)_{T, \bar{n} \setminus n_i} \Big|_{\bar{n}=0}$$

$$\mu_0(T, p, \bar{n}) = g_0(T, p) + \sum_{i=1}^{\alpha-1} \frac{n_i}{n_0} \chi_i(T, p)$$

Veränderung des Siedepunkts des Lösungsmittels durch gelöste Stoffe; Gleichgewichtsbedingung für Lösungsmittel ( $p = \text{const}$ ):

$$g_0^g(T^*, p) = g_0^l(T^*, p)$$

( $T^*$ : Siedetemperatur der reinen Substanz)

$$\mu_0^g(T, p) = \mu_0^l(T, p)$$

$$g_0^g(T, p) = g_0^l(T, p) + \sum_{i=1}^{\alpha-1} \frac{n_i}{n_0} \chi_i(T, p)$$

$$T = T^* - (T^* - T)$$

$$g_0^g(T^*, p) + \left( \frac{\partial g_0^g}{\partial T} \right) (T^*, p)(T - T^*) = g_0^l(T^*, p) + \left( \frac{\partial g_0^l}{\partial T} \right) (T^*, p)(T - T^*) + \sum_{i=1}^{\alpha} \frac{n_i}{n_0} \chi_i(T, p)$$

$$(T - T^*) \underbrace{(S^l(T, p) - S^g(T, p))}_{-r/T} = \sum_{i=1}^{\alpha} \frac{n_i}{n_0} \chi_i(T, p)$$

$$T - T^* = -\frac{T}{r} \sum_{i=1}^{\alpha-1} \frac{n_i}{n_0} \chi_i(T, p)$$

Siedepunktserniedrigung:

$$T - T^* = -\frac{T}{\chi} \sum_{i=1}^{\alpha-1} \frac{n_i}{n_0} \chi_i(T, p)$$

## § 14 Grundideen für die Thermodynamik

irreversible Prozesse in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts

### a) Modifikation der Betrachtungsweise

Thermodynamisches System in der Nähe des Gleichgewichts

Annahme: Wenige thermodynamische Variablen reichen aus, um Nichtgleichgewichtszustand zu beschreiben. Diese können ortsabhängig sein, wegen Ausgleichsvorgängen.

Beispiel: abgeschlossenes System; intensive Zustandsvariablen  $T(\vec{R}, t)$ ,  $p(\vec{r}, t)$ ; Mehrstoffsystem  $n_i(\vec{r}, t)$  ( $i = 1 \dots \alpha$ )

Im Unterschied zu früher werden alle extensiven Größen auf das Volumen bezogen.

Dichte der inneren Energie:

$$u(\vec{r}, t) = \lim_{\delta V \rightarrow 0^+} \frac{\delta U}{\delta V}$$

$\delta V$ : am Ort  $\vec{r}$  zur Zeit  $t$  befindliches kleines Volumen

$\delta U$ : die im Volumen  $\delta V$  gespeicherte innere Energie

Die intensiven Variablen sind ortsabhängig, z.B.  $T(\vec{r}, t)$ ,  $p(\vec{r}, t)$ ,  $n_j(\vec{r}, t)$  mit  $j = 1 \dots \alpha$ .

$$u(\vec{r}, t) = \lim_{dV \rightarrow 0} \frac{\partial U}{\partial V}$$

$$s(\vec{r}, t) = \lim_{dV \rightarrow 0} \frac{\partial S}{\partial V}$$

Dichte:

$$\rho_i(\vec{r}, t) = \lim_{dV \rightarrow 0} \frac{\partial m_i}{\partial V}, i = 1 \dots \alpha$$

Die Masse der  $i$ -ten Substanz ist  $m_i$ .

Beispiel für freie Enthalpie:

$$G = G(T, p, m_1 \dots m_\alpha)$$

homogene Funktion 1. Grades in den Massen:

$$G(T, p, \lambda m_1 \dots \lambda m_\alpha) = \lambda^1 G(T, p, m_1 \dots m_\alpha)$$

$$G(T, p, m_1 \dots m_\alpha) = \sum_{i=1}^{\alpha} m_i \mu_i(T, p, m_1 \dots m_\alpha)$$

auf die Masse bezogenes chemisches Potenzial:

$$\mu_i(T, p, m_1 \dots m_\alpha) = \left( \frac{\partial G}{\partial m_i} \right)_{T, p, \bar{m} \setminus m_i} (T, p, m_1 \dots m_\alpha)$$

$\mu_i$ : homogene Funktion nullten Grades in der Masse

$$\mu_i(T, p, \lambda m_1 \dots \lambda m_\alpha) = \lambda^0 \mu_i(T, p, m_1 \dots m_\alpha), i = 1 \dots \alpha$$

$\Rightarrow$  *Durham – Margules*

## b) Wärmeleitung und lokale Entropieerzeugung

Fouriersches Gesetz (isotropes Medium):

$$\vec{j}_w = -\lambda \text{grad}_r T(\vec{r}, t)$$

$\vec{j}_w$ : Wärmemenge, die pro Zeiteinheit durch die Einheitsfläche senkrecht hindurchtritt

$\lambda$ : Wärmeleitfähigkeit In Einklang mit dem Satz von Clausius: „Wärme fließt nicht von tiefen zu hohen Temperaturen.“

Zahlenwerte:

- Styropor:  $3,5 \cdot 10^{-2} \text{J}/(\text{msK})$
- Silber:  $420 \text{J}/(\text{msK})$
- Gestein:  $1,2 - 5,9 \text{J}/(\text{msK})$

Thermodynamisches System: homogene, isotrope Festkörper, die Ausdehnung wird zunächst vernachlässigt

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

### 1.) Verallgemeinerung des 1. Hauptsatzes

Betrachte ein beliebiges Volumen  $V$ ; Änderung der inneren Energie:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V u(\vec{r}, t) dV = - \int_{\partial V} \vec{j}_w d\vec{f} = - \int_V \text{div} \vec{j}_w dV$$

(Gaußscher Satz)

Da  $V$  beliebig:

$$\boxed{\frac{\partial U}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_w = 0}$$

### 2.) Verallgemeinerung des 2. Hauptsatzes

Nach [...]§9:

$$dU = TdS - \underbrace{pdV}_{=0}$$

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

$$\frac{\partial s(\vec{r}, t)}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial T} = -\frac{1}{T} \text{div} \vec{j}_w = -\text{div} \left( \frac{\vec{j}_w}{T} \right) + \vec{j}_w \cdot \text{grad} \frac{1}{T}$$

$V$  sei zunächst beliebig

Zeitliche Änderung der Entropie:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V s(\vec{r}, t) dV = - \int_{\partial V} \frac{\vec{j}_w}{T} d\vec{f} + \int_V \vec{j}_w \cdot \text{grad} \frac{1}{T} dV$$

wähle  $V$  so, dass  $\vec{j}_w$  auf  $\partial V$ ; wärmedicht isoliertes System:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V s(\vec{r}, t) dV = \int_V \vec{j} \cdot \text{grad} \frac{1}{T} dV > 0$$

$\vec{j}_w \cdot \text{grad} 1/T$ : Maß für die Entropieänderung pro Volumeneinheit

$$\sigma := \vec{j}_w \cdot \text{grad} \frac{1}{T} > 0$$

Mit Fourierschem Gesetz ( $\lambda > 0$ ):

$$\sigma = -\frac{\vec{j}_w}{T^2} \text{grad} T = \frac{\lambda}{T^2} \text{grad} T \cdot \text{grad} T > 0$$

$\sigma$ : Entropieerzeugungsdichte

$\vec{j}_s := \vec{j}_w/T$ : Energieflussdichte

differenzielle Formulierung des 2. Hauptsatzes

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_s = \sigma$$

### c) Wärmeleitungsproblem

keine thermische Ausdehnung

$$du = c_v dT$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = c_v \frac{\partial T}{\partial t}$$

$$c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial u}{\partial t} = -\text{div} \vec{j}_w$$

$$c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(\lambda \text{grad} T) = \lambda \Delta T$$

Partielle Differenzialgleichung der Wärmeleitung:

$$c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \Delta T$$

1. Ordnung in der Zeit und 2. Ordnung im Ort

## § 15 Materietransport als irreversibler Prozess

### a) Diffusion

Ficksches Gesetz:

$$\vec{j}_{mat} = -D \text{grad}_r c(\vec{r}, t)$$

$c$ : Konzentration

$D$ : Diffusionskoeffizient

Das thermodynamische System bestehe aus  $\alpha$  verschiedenen Stoffen; der Anteil des  $i$ -ten Stoffes wird beschrieben durch die Dichte  $\rho_i(\vec{r}, t)$  (siehe [...]§14a).

$V$ : beliebiges Volumen

Erhaltung des  $i$ -ten Stoffes:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho_i(\vec{r}, t) dV$$

$\vec{j}_i$ : die in einer Zeiteinheit durch die Einheitsfläche senkrecht hindurchgehende Masse des  $i$ -ten Stoffes

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_i = 0, i = 1 \dots \alpha$$

1. und 2. Hauptsatz:

Nach [...]§12b gilt für ein Mehrstoffsystem (extensive Gleichung):

$$dU = T dS + \sum_{i=1}^{\alpha} \mu_i dm_i - p dV$$

$\mu_i$ : auf Masseneinheit bezogenes chemisches Potenzial

$dV := 0$

$$du = T ds + \sum_{i=1}^{\alpha} \mu_i d\rho_i$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = T \frac{\partial s}{\partial T} + \sum_{i=1}^{\alpha} \mu_i \frac{\partial \rho_i}{\partial t}$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} - \sum_{i=1}^{\alpha} \frac{\mu_i}{T} \frac{\partial \rho_i}{\partial t}$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T} \text{div} \vec{j}_w + \sum_{i=1}^{\alpha} \frac{\mu_i}{T} \text{div} \vec{j}_i$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\text{div} \left( \frac{\vec{j}_w}{T} \right) + \sum_{i=1}^{\alpha} \text{div} \left( \frac{\mu_i}{T} \vec{j}_i \right) + \vec{j}_w \cdot \text{grad} \frac{1}{T} - \vec{j}_i \cdot \text{grad} \frac{\mu_i}{T}$$

$\vec{j}_w = 0$  und  $\vec{j}_i = 0, i = 1 \dots \alpha$  auf  $dV$ ;  $V$  ist ein abgeschlossenes, wärmedicht isoliertes System.

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V s(\vec{r}, t) = \int_V \vec{j}_w \cdot \text{grad} \frac{1}{T} dV - \int_V \vec{j}_i \cdot \text{grad} \frac{\mu_i}{T} dV$$

Dichte der Entropieerzeugung:

$$\sigma = \vec{j}_w \cdot \text{grad} \frac{1}{T} - \sum_{i=1}^{\alpha} \vec{j}_i \cdot \text{grad} \frac{\mu_i}{T} > 0$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \text{div} \left( \frac{\vec{j}_w}{T} \right) - \text{div} \sum_{i=1}^{\alpha} \frac{\mu_i \vec{j}_i}{T} = \sigma$$

$\sigma$  setzt sich additiv aus Beiträgen zusammen, die von

- Wärmefluss und
- Materiefluss der verschiedenen Komponenten

herrühren (genannt *Ströme*).

Ursachen für diese Flüsse sind:

- $\text{grad} 1/T$
- $\text{grad} \mu_i / T, i = 1 \dots \alpha$

(genannt *Kräfte*)

$\sigma$  ist eine Bilinearform in „Strömen“ und „Kräften“.

Anmerkung:

$$\text{grad} \frac{\mu_i}{T} (T(\vec{r}), p(\vec{r}), m_1(\vec{r}) \dots m_{\alpha}(\vec{r})) = \left[ -\frac{1}{T^2} \mu_i + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right) \right] \text{grad} T + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right) \text{grad} p + \frac{1}{T} \sum_{k=1}^{\alpha} \frac{\partial \mu_i}{m_k} \text{grad} m_k$$

## b) Verallgemeinerte Transportgleichungen, Onsager-Relation

Systematische Betrachtung von Ausgleichsvorgängen in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts; Definition von Hypervektoren der „Kräfte“ und „Ströme“:

$$\vec{X} = \left( \text{grad} \frac{1}{T}, -\text{grad} \frac{\mu_1}{T} \dots - \text{grad} \frac{\mu_{\alpha}}{T} \right)$$

$$\vec{Y} = (\vec{j}_w, \vec{j}_1 \dots \vec{j}_{\alpha})$$

$$\sigma = \vec{X} \cdot \vec{Y} = \sum_{i=1}^{3(\alpha+1)} X_i Y_i$$

Anmerkung: Definition von  $\sigma$  enthält Überlegungen von Abschnitt [...]b. Aber es treten zusätzliche Terme auf:  $\vec{j}_w = \text{grad} \mu_i / T$  und  $\vec{j}_i = \text{grad} 1/T$  mit  $i = 1 \dots \alpha$ .

In der Nähe des Gleichgewichts gilt „phänomenologisch“

$$Y_i = \sum_{k=1}^{3(\alpha+1)} L_{ik} X_k \forall i = 1 \dots 3(\alpha + 1)$$

$$\sigma = \sum_{i=1, k=1}^{3(\alpha+1)} L_{ik} X_i X_k > 0$$

Matrix  $L_{ik}$  ist positiv definit

Beachte: Zu  $\sigma$  trägt nur der symmetrische Teil der Matrix ( $L_{ik}$ ) bei. Onsager fordert prinzipiell  $L_{ki} = L_{ik}$  (Onsager-Relation).

Thermodiffusion

Mehrstoffsysteme mit Dichten  $\rho_i, i = 1 \dots \alpha$ , Massestromdichten  $\vec{j}_i, i = 1 \dots \alpha$ ;

Erhaltungssatz:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_i = 0$$

1. Hauptsatz:

in früheren §:

$$dU = TdS + \sum_{i=1}^{\alpha} \mu_i dm_i$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = T \left( \frac{\partial s}{\partial t} \right) + \sum_{i=1}^{\alpha} \mu_i \frac{\partial \rho_i}{\partial t}$$

Verallgemeinerung des 2. Hauptsatzes:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial u}{\partial t} \right) - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{\alpha} \mu_i \frac{\partial \rho_i}{\partial t}$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T} \text{div} \vec{j}_w + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{\alpha} \mu_i \text{div} \vec{j}_i$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\text{div} \left( \frac{\vec{j}_w}{T} \right) + \text{div} \sum_{i=1}^{\alpha} \left( \frac{\mu_i}{T} \vec{j}_i \right) + \vec{j}_w \text{grad} \frac{1}{T} - \sum_{i=1}^{\alpha} \vec{j}_i \text{grad} \frac{\mu_i}{T}$$

$V$  beliebiges Gebiet, mit  $\vec{j}_w = 0$  und  $\vec{j}_i = 0$  auf  $\partial V$ ; abgeschlossenes System, wärmedicht isoliert

$$\int_{\partial V} s(\vec{r}, t) dV = \int_{\partial V} \left[ -\frac{\vec{j}_w}{T} + \sum_{i=1}^{\alpha} \frac{\mu_i}{T} \vec{j}_i \right] d\vec{f} + \int_V \left[ \vec{j}_w \text{grad} \frac{1}{T} - \sum_{i=1}^{\alpha} \vec{j}_i \text{grad} \frac{\mu_i}{T} \right] dV$$

Entropieerzeugungsdichte:

$$\sigma := \vec{j}_w \text{grad} \frac{1}{T} - \sum_{i=1}^{\alpha} \vec{j}_i \text{grad} \frac{\mu_i}{T} > 0$$

$$\boxed{\frac{\partial s}{\partial t} + \text{div} \left( \frac{\vec{j}_w}{T} \right) - \text{div} \left( \sum_{i=1}^{\alpha} \frac{\mu_i}{T} \vec{j}_i \right) = \sigma}$$

Ursache:  $\text{grad} 1/T, -\text{grad} \mu_i/T (i = 1 \dots \alpha, \mu_i(T, p, m_1 \dots m_\alpha))$  (treibende Kräfte)

Wirkung:  $\vec{j}_w, \vec{j}_i (i = 1 \dots \alpha)$  (Ströme, lineare Funktionen in der Wirkung)

$3(\alpha + 1)$ -dimensionaler Vektor

$$\vec{X} = \left( \text{grad} \frac{1}{T}, \text{grad} \frac{\mu_1}{T} \dots \text{grad} \frac{\mu_\alpha}{T} \right)$$

$$\vec{Y} = (\vec{j}_w, \vec{j}_1 \dots \vec{j}_\alpha)$$

bilineare Funktionen in Kräften und Strömen

$$\sigma = \vec{X} \cdot \vec{Y} = \sum_{i=1}^{3(\alpha+1)} X_i Y_i$$

keine Kreuzprodukte!

In der Nähe des Gleichgewichts:

$$Y_i = \sum_{k=1}^{3(\alpha+1)} L_{ik} X_k, i = 1 \dots 3\alpha$$

Onsager-Relation:  $L_{ik} = L_{ki}$

Prinzip der mikroskopischen Reversibilität (nur im magnetfreien Fall):

$$\sigma = \sum_{i=1}^{3(\alpha+1)} \sum_{k=1}^{3(\alpha+1)} L_{ik} X_i X_k > 0$$

Konsequenzen:

1. Beispiel: System räumlich homogen, aber mit Temperaturunterschied

$$\begin{aligned} \bar{X} &= \left( \text{grad} \frac{1}{T} \right) \\ \bar{Y} &= \vec{j}_w \\ j_{w,i} &= \sum_{k=1}^3 L_{ik} \frac{\partial 1/T}{\partial x_k} = -\frac{1}{T^2} \sum_{k=1}^3 L_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k} \end{aligned}$$

Fouriersches Gesetz der Wärmeleitung; 3x3-Matrix  $L_{ik}$  positiv definit

$$L_{ki} = L_{ik} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} \\ L_{31} & L_{32} & L_{33} \end{pmatrix}$$

verifizieren in Einkristallen niederer Symmetrie

2. Beispiel: Einstoffsystem mit räumlichem Temperatur- und Konzentrationsunterschied

$$\begin{aligned} \bar{X} &= \left( \text{grad} \frac{1}{T}, -\text{grad} \frac{\mu}{T} \right) \\ \bar{Y} &= (\vec{j}_w, \vec{j}_i) \end{aligned}$$

$\mu$ : chemisches Potenzial des Stoffs

$\mu = g/M$  mit der molaren freien Enthalpie  $g$  und dem Molekulargewicht  $M$

Isotropes Medium:

Wärmestrom:

$$\vec{j}_w = \lambda_{11} \text{grad} \frac{1}{T} - \lambda_{12} \text{grad} \frac{\mu}{T}$$

Materiestrom:

$$\vec{j}_i = \lambda_{21} \text{grad} \frac{1}{T} - \lambda_{22} \text{grad} \frac{\mu}{T}$$

Onsager-Relation:

$$\begin{aligned} \lambda_{12} &= \lambda_{21} \\ \begin{pmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{12} \\ \lambda_{21} & \lambda_{22} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

2. Glied der Wärmestrom-Gleichung: Wärmestrom wird durch Konzentrationsunterschied verursacht, d.h. Diffusionsthermoeffekt

2. Glied der Materiestrom-Gleichung: Temperaturunterschied ist Ursache für den Teilchenstrom, d.h. Thermo-diffusionseffekt

### c) Zur allgemeinen Definition der Entropieerzeugungsdichte

thermodynamisches System in der Nähe des Gleichgewichts; unterteile System in kleine Volumengebiete  $\Delta V$

In  $\Delta V$  unterscheiden sich intensive Variablen vom Gleichgewichtswert, d.h.  $T(t) - T^\infty$ ,  $p(t) - p^\infty$ ,  $\rho(t) - \rho^\infty$ .  
Diese Unterschiede werden in einem Vektor ausgedrückt:

$$(\eta_1(t) \dots \eta_N(t))$$

$$S(t) = S^\infty - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N S_{ij} \eta_i(t) \eta_j(t)$$

Die Matrix  $(S_{ij})$  ist positiv definit, es gilt  $S_{ij} = S_{ji}$ .

Entropieerzeugungsdichte:

$$\frac{dS(t)}{dt} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N S_{ij} (\dot{\eta}_i \eta_j + \eta_i \dot{\eta}_j)$$

mit  $i \leftrightarrow j$ :

$$\frac{dS(t)}{dt} = -\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N S_{ij} \dot{\eta}_i S_{ij} \eta_j$$

Interpretation:

„Ströme“  $\dot{\eta} = Y_i$

„Kräfte“  $-\sum_{j=1}^N S_{ij} \eta_j = X_i$

$$\frac{dS(t)}{dt} = \sum_{i=1}^N X_i Y_i$$

mit

$$X_i = \frac{\partial S(t)}{\partial \eta_i}, i = 1 \dots \alpha$$