

Thermodynamik

Zusammenfassung des Skripts von Prof. Fraas

Leonard Burtscher*

19. April 2006

Inhaltsverzeichnis

I Thermodynamik	3
1 Einleitung	3
2 Definitionen und Begriffe	3
3 Vorläufige Definition der Temperatur	4
3.1 Thermischer Kontakt	4
3.2 Nullter Hauptsatz	5
3.3 Transitiver Charakter des thermodynamischen Gleichgewichts; Gleichheit der Temperatur	5
3.4 Empirische Temperatur	5
3.5 Erste exakte Definition der Temperatur am idealen Gas	5
3.6 Zustandsgleichungen <i>realer</i> Gase	7
3.6.1 Van-der-Waals-Gleichung	7
3.6.2 Dieterici-Gleichung	8
3.6.3 Berthelot-Gleichung	8
3.6.4 Redlich-Kwong-Gleichung	8
3.6.5 Virialentwicklung	8
4 Die Hauptsätze der Thermodynamik	8
4.1 1. Hauptsatz	9
4.2 Anwendungen des 1. Hauptsatzes	9
4.2.1 Mathematische Bemerkung: Vollständiges Differential	9
4.2.2 Wärmekapazitäten (spezifische Wärmen)	11
4.2.3 Ideales Gas	11
4.3 2. Hauptsatz der Thermodynamik und Entropie	12
4.3.1 Carnot'scher Kreisprozess	13
4.3.2 2. Hauptsatz der Thermodynamik	14
4.3.3 Definition der absoluten Temperatur	16
4.3.4 Entropie	16
4.4 Anwendungen des 2. Hauptsatzes	17

*In der elektronischen Version auf www.ileo.de sind die Verweise in diesem Dokument verlinkt; die Nummerierung wurde so gut wie möglich gleich gelassen wie im Skript.

4.4.1	Euler'sche Gleichung	17
4.4.2	Entropie des idealen Gases	18
4.4.3	Integrabilitätsbedingung für die Entropie	18
4.5	3. Hauptsatz der Thermodynamik (Satz von Nernst)	19
5	Thermodynamische Potentiale und Fundamentalgleichungen	20
5.1	Innere Energie als thermodynamisches Potential	20
5.2	Weitere thermodynamische Potentiale	21
5.2.1	Enthalpie	21
5.2.2	Freie Energie	22
5.2.3	Freie Enthalpie	22
5.3	Verallgemeinerung des Potentials auf Systeme mit variabler Teilchenzahl	22
5.3.1	Großkanonisches Potential	23
5.4	Thermodynamisches Potential und Gleichgewichts-Bedingungen	24
5.4.1	Adiabatisch-isochores System	24
5.4.2	Adiabatisch-isobares System	24
5.4.3	Isotherm-isochores System	25
5.4.4	Isotherm-isobares System	25
6	Phasenübergänge	25
6.1	Gibbs'sche Phasenregel	26
6.2	Van-der-Waals-Gas und Phasenübergänge	27
6.3	Verflüssigung von Gasen mit dem Joule-Thomson-Prozess	28
6.4	Dampfdruckkurve und Clausius-Clapeyron-Gleichung	30
6.5	Chemische Reaktionen	32
7	Mehrkomponentiges ideales Gas und Mischungsentropie	33

Teil I

Thermodynamik

1 Einleitung

Makroskopische Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht können trotz ihrer Komplexität durch wenige makroskopische Größen (und nicht durch die Größen der $\approx 10^{23}$ Teilchen) beschrieben werden.

2 Definitionen und Begriffe

- **Physikalisches System Σ** Gesamtheit der materiellen Gebilde (Elektronen, Atome, Moleküle, ...), die betrachtet werden sollen. Σ wird durch Observable Volumen V , Druck p , Länge l , Konzentrationen c_i bei verschiedenen chemischen Komponenten, Magnetisierung \vec{M} , Polarisation \vec{P} , Temperatur T .
- **Isoliertes System** Physikalisches System ohne Wechselwirkung mit der Umgebung: Kein Teilchen- und kein Energieaustausch mit der Umgebung.
- **Thermodynamisches Gleichgewicht** Makroskopische Variable nehmen nach der Relaxationszeit t_R konstante Werte – die Gleichgewichtswerte – an. Das System ist im thermodynamischen Gleichgewicht. Wenn $t_R \gg t_{Ex}$, t_{Ex} ist die Experimentierzeit, dann spricht man von einem **Quasigleichgewichtszustand** oder **metastabilen Zustand**.
- **Übliche thermodynamische Probleme** Σ_1 ist in Wechselwirkung mit Σ_2 . Σ_2 ist Umgebung von Σ_1 . $\Sigma_1 \cup \Sigma_2$ ist ein isoliertes System Σ .

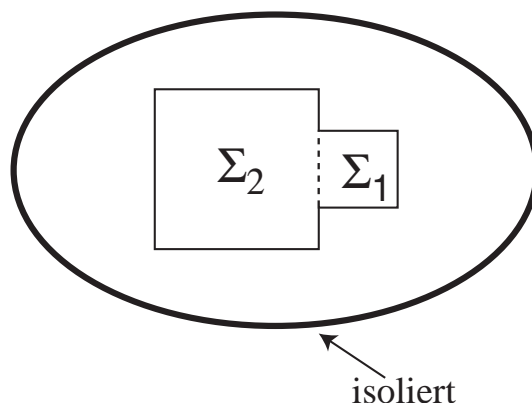


Abbildung 1: Übliches thermodynamisches Problem

Die Art des Gleichgewichts hängt von der Art des Kontakts zwischen den beiden Systemen ab

- **Arbeitsaustauschkontakt** durch Änderung der mechanischen oder elektrodynamischen Observablen
- **Wärmeaustauschkontakt** mit diathermischer Wand oder thermischem Kontakt
- **Teilchenaustauschkontakt** „Offenes System“

Soll der Zustand eines Systems geändert werden, so wird im idealisierten Grenzfall eine **quasistatische Zustandsänderung** durchgeführt, so dass das System in jedem Moment im thermodynamischen Gleichgewicht ist. Als Zustandsänderungen kommen in Frage:

- **Isotherme Zustandsänderung** Σ_1 in Kontakt mit Wärmebad Σ_B (Temperatur T); $\Sigma_B \gg \Sigma_1$, damit die Kopplung mit Σ_1 für Σ_B als vernachlässigbare Störung behandelt werden kann, Σ_B hat immer die Temperatur T . Außerdem kann noch Arbeit mit dem System Σ_2 ausgetauscht werden.

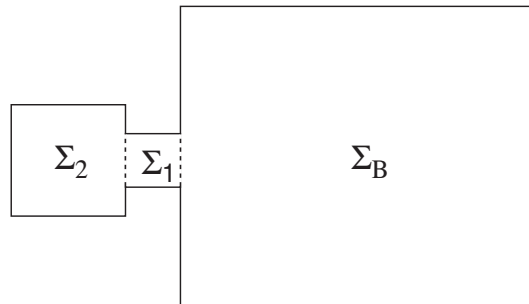


Abbildung 2: Isotherme Zustandsänderung

- **Adiabatische Zustandsänderung** Σ_1 kann mit Σ_2 nur Arbeit austauschen, es findet kein Wärmeaustausch statt.

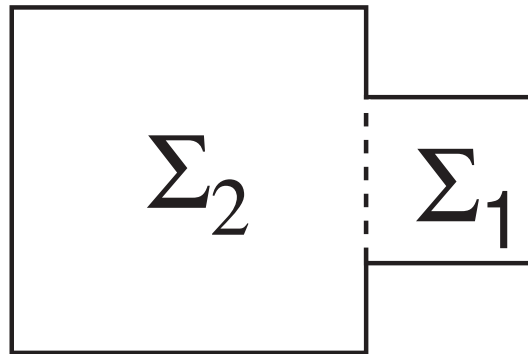


Abbildung 3: Adiabatische Zustandsänderung

In einem isolierten System Σ bezeichnet man eine Zustandsänderung an Σ_1 als **reversiblen Prozess**, wenn diese auch in umgekehrter Richtung ablaufen kann. Muss von außen Wärme oder Arbeit an Σ abgegeben werden, heißt die Zustandsänderung / der Prozess **irreversibel**. Quasistatische Prozesse (isotherme, adiabatische, ...) sind reversibel.

Intensive Zustandsvariablen sind unabhängig von der Teilchenzahl, also z.B. Temperatur T , Druck p , elektrisches Feld \vec{E} , magnetisches Feld \vec{H} , ...

Extensive Zustandsvariablen sind proportional zu Teilchenzahl / Substanzmenge, z.B. Volumen V , innere Energie U , Entropie S , Magnetisierung \vec{M} , Polarisation \vec{P} , ...

3 Vorläufige Definition der Temperatur

3.1 Thermischer Kontakt

Ein sich im Gleichgewicht G_1 befindliches System Σ kann auf zwei Arten gestört werden:

1. **Ausschließlich mechanische Einwirkung** \rightsquigarrow neuer Gleichgewichtszustand G_2 . Σ ist **thermisch isoliert / adiabatisch abgeschlossen**.

2. **Kontakt mit Σ_2 ohne mechanische Arbeit zu verrichten** \rightsquigarrow wieder neuer Gleichgewichtszustand G_3 , Σ befindet sich im **thermischen Kontakt / Wärmeaustauschkontakt** mit Σ_2

Die Bezeichnung Σ_1 befindet sich im thermischen Gleichgewicht mit Σ_2 bedeutet, dass die Observablen Gleichgewichtswerte angenommen haben.

3.2 Nullter Hauptsatz

Es gibt nur eine weitere¹ den Systemen zuordenbaren Observable, deren Werte sich bei thermischem Kontakt zwischen zwei Systemen ausgleichen und die für zwei Werte im thermischen Gleichgewicht den gleichen Wert annimmt, die Temperatur T .

Dieser Hauptsatz ist nur auf experimentelle Erfahrung zurückzuführen und durch nichts zu beweisen.

3.3 Transitiver Charakter des thermodynamischen Gleichgewichts; Gleichheit der Temperatur

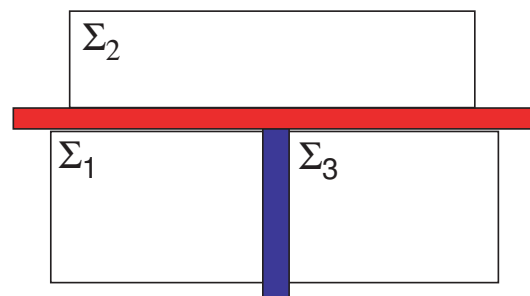


Abbildung 4: Versuchsaufbau. Rote Wand: Wärmedurchlässig; blaue Wand: Wärmeundurchlässig

Zwischen Σ_1 und Σ_2 wird sich ein thermisches Gleichgewicht einstellen. Ebenso zwischen Σ_2 und Σ_3 . \rightsquigarrow also auch zwischen Σ_1 und Σ_3 : *Nullter Hauptsatz / Transitivität der Temperatur* ermöglicht mittels Hilfssystem (Thermometer) festzustellen, ob beliebige Systeme sich im thermischen Gleichgewicht befinden (d.h. dieselbe Temperatur haben) ohne diese in Kontakt zu bringen.

3.4 Empirische Temperatur

Wenn ein System im thermodynamischen Gleichgewicht ist, kann man ihm einen Parameter Θ , die **empirische Temperatur**, zuordnen, der für zwei Systeme dann gleich ist, wenn sie sich im thermischen Gleichgewicht befinden. Quantitativ lässt sich die Größe beschreiben durch die Änderung mechanischer oder elektrodynamischer Observablen (z.B. Stand einer Quecksilber-Säule). Eine exakte Definition, die unabhängig ist von empirisch-technischen Aspekten liefert 2. Hauptsatz der Thermodynamik in Kapitel 4.3.2.

3.5 Erste exakte Definition der Temperatur am idealen Gas

Ein ideales Gas erfüllt für $p \rightarrow 0$ die Beziehung $V(\Theta) = V_0(1 + \gamma\Theta)$ mit der empirischen Temperatur Θ und dem Volumenausdehnungskoeffizienten γ , der für alle idealen Gase gleich ist (Gay-Lussac'sches Gesetz).

Mit der absoluten Temperatur lauten die Gesetze für das ideale Gas:

¹neben den mechanischen und elektromagnetischen

- **Gay-Lussac'sches Gesetz** $\frac{V}{T} = \text{const.}$ bei $p = \text{const.}$
- **Boyle-Mariotte'sches Gesetz** $pV = \text{const.}$ bei $T = \text{const.}$
- **Gesetz von Charles** $\frac{p}{T} = \text{const.}$ bei $V = \text{const.}$

Zusammenfassung als

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0} = \frac{p_0V_{mol}}{T_0}\nu = R\nu = Nk$$

Ideales Gasgesetz / ideale Gasgleichung / Zustandsgleichung für ideale Gase

mit $\frac{p_0V_{mol}}{T_0} = R = N_A \cdot k = 8.31441 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$

Anmerkung Eine **thermische Zustandsgleichung** verknüpfen extensive Variable mit intensiven Variablen im thermischen Gleichgewicht; eine **kalorische Zustandsgleichung** macht Aussagen über den Energiegehalt eines Systems.

Mängel dieser Temperaturdefinition

- Definition nur in Verbindung mit idealem Gas möglich (Abhilfe: 2. Hauptsatz 4.3.2)
- Keine Erklärung für das Phänomen Temperatur (Abhilfe: Statistische Physik)

Darstellungen der idealen Gasgleichung: 3D, 2D

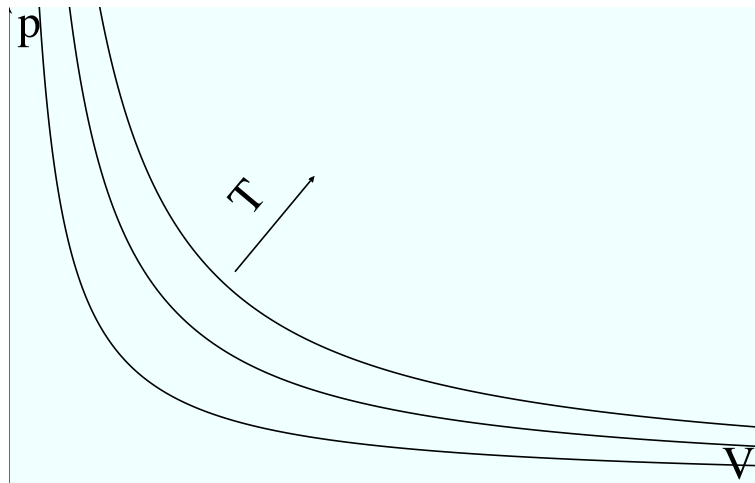


Abbildung 5: Schnitte durch die Fläche bei konstanter Temperatur liefern das $p - V$ -Diagramm (Boyle-Mariotte'sches Hyperbeln).

Materialkoeffizienten Man kann das System auch durch Materialkoeffizienten beschreiben, die man aus der Änderung von p und T und dem darauf folgenden Verhalten des Systems erhält:

- **Isobarer Ausdehnungskoeffizient** $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$
- **Isotherme Kompressibilität** $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$
- **Adiabatische Kompressibilität** $\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S$
- **Isochorer Druckkoeffizient** $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$

Sie erfüllen die Relation $\frac{\alpha}{\kappa_T\beta} = p$. Für das ideale Gas ergibt sich $\alpha = \frac{1}{T}, \kappa_T = \frac{1}{p}, \beta = \frac{1}{T}$.

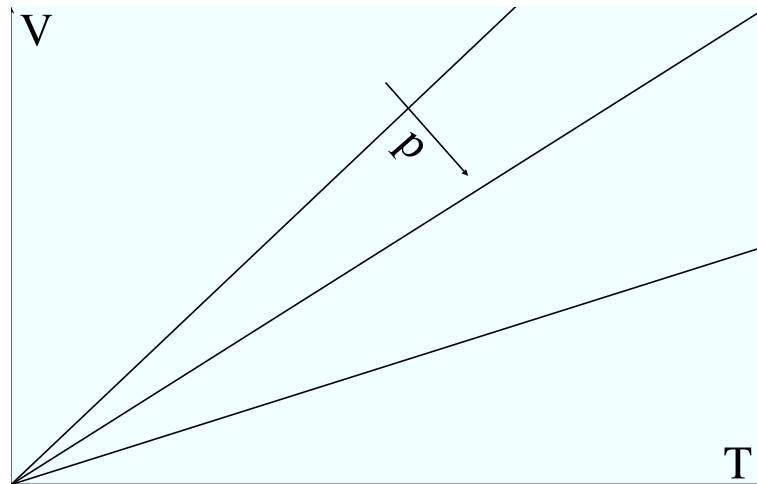


Abbildung 6: Schnitte bei konstantem Druck ergeben die Geraden nach Gay-Lussac im $V - T$ -Diagramm.

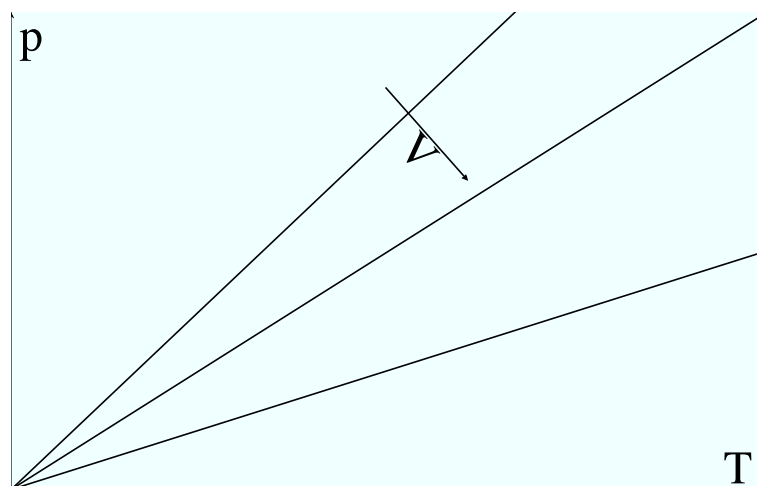


Abbildung 7: Schnitte bei konstantem Volumen ergeben die Geraden des Gesetz von Charles im $p - T$ -Diagramm.

3.6 Zustandsgleichungen *realer* Gase

Nachteil der Zustandsgleichung *idealer* Gase: Verflüssigung wird nicht beschrieben. Im idealen Gas haben Moleküle keine Eigenvolumina (sind Massenpunkte) und haben keine Wechselwirkungen untereinander. Bei einem realen Gas sind diese Voraussetzungen nur bei unendlicher Verdünnung realisiert.

3.6.1 Van-der-Waals-Gleichung

$$\left(p + \frac{av^2}{V^2} \right) (V - \nu b) = \nu RT$$

Für ein Mol: $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$.

Korrekturterme sind

- **Binnendruck** $\frac{a}{V^2}$: Berücksichtigt die Wirkung der zwischenmolekularen Anziehungskräfte (van-der-Waals-Kräfte): Da sich diese Kräfte an den Grenzflächen nicht kompensieren können, gibt es eine resultierende Kraft nach innen, wodurch sich der Binnendruck erhöht. Der Korrekturterm ist deshalb positiv und proportional zur Dichte der anziehenden Teilchen und

zur Dichte der stoßenden Umgebungsteilchen (also proportional zur Zahl der Wechselwirkungen in der Randschicht), also $\propto \rho^2 \propto \frac{1}{V^2}$.

- **Eigenvolumen / Kovolumen** b : entspricht etwa dem vierfachen realen Eigenvolumen des Moleküls.

Wegen $pV \left(1 + \frac{a}{pV^2}\right) \left(1 - \frac{b}{V}\right) = RT$ sind die Korrekturterme $\frac{a}{p_0 V_{mol}^2} \approx 10^{-3} \dots 10^{-2}$ und $\frac{b}{V_{mol}} \approx 10^{-3}$, unter normalen Verhältnissen sind beide $\ll 1$.
Weitere Zustandsgleichungen für reale Gase sind:

3.6.2 Dieterici-Gleichung

$$p(V - b) = RT e^{-\frac{a}{RTV}}$$

3.6.3 Berthelot-Gleichung

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

3.6.4 Redlich-Kwong-Gleichung

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{\sqrt{TV}(V - b)}$$

3.6.5 Virialentwicklung

Phasenübergänge sind unsteter Natur (siehe Maxwell-Konstruktion in 6.2), daher kann eine exakte Zustandsgleichung nur als Reihenentwicklung nach der Teilchendichte $\frac{N}{V}$ angesetzt werden:

Virialentwicklung

$$p = \frac{NkT}{V} \left(1 + B_1 \frac{N}{V} + B_2 \left(\frac{N}{V}\right)^2 + \dots\right)$$

$B_i = B_i(T)$ sind die Virialkoeffizienten der Reihe; sie drücken die Abweichungen vom Verhalten des idealen Gases aus. Genauere Behandlung in der statistischen Physik.

4 Die Hauptsätze der Thermodynamik

Die Hauptsätze der Thermodynamik sind grundlegende Axiome, die aus der Zusammenfassung experimentellen Wissens entstanden sind.

Überblick

- **0. Hauptsatz** Definition der Temperatur anhand des thermischen Gleichgewichts
- **1. Hauptsatz** Präzisierung des Begriffs Wärmeenergie mit dem Begriff der mechanischen Arbeit. Der Energiesatz wird um Wärmeenergie erweitert. Definition der inneren Energie $U(V, T)$, die unabhängig vom Prozess ist, der die Änderung zwischen zwei Gleichgewichtszuständen bewerkstelligt
- **2. Hauptsatz** Macht Aussagen, welche Prozesse prinzipiell möglich sind. Definition der Entropie S , die Auskunft darüber gibt, in welche Richtung Zustandsänderungen ablaufen.
- **3. Hauptsatz** Beschreibt $S(T)$ für $T \approx 0K$, Unerreichbarkeit des absoluten Temperaturnullpunkts

4.1 1. Hauptsatz

Experimentelle Befunde

- Bei einer *adiabatischen* Zustandsänderung zwischen zwei Gleichgewichtszuständen G_1, G_2 ist die dafür notwendige Arbeit unabhängig vom Weg auf dem G_2 erreicht wird. \rightsquigarrow Einführen einer neuen Zustandsfunktion **innere Energie** $U(x)$ mit $W = F(x_1, x_2) = U(x_2) - U(x_1)$ bzw. $W' = F(x_1, x_2) + F(x_2, x_3) = U(x_2) - U(x_1) + U(x_3) - U(x_2) = U(x_3) - U(x_1) = \Delta U$, U ist bis auf additive Konstante genau bestimmt. \rightsquigarrow Nur auf den Anfangs- und Endzustand kommt es an, der Weg ist nicht das Ziel, sondern unbedeutend.
- Wenn zwei Stäbe unterschiedlicher Temperatur T_1, T_2 in Kontakt gebracht werden, kommt es ohne Verrichtung von Arbeitsleistung zu einem Temperaturexaustausch \rightsquigarrow die Wärmemenge δQ wird übertragen.
- Wenn man zwei Zustände ohne adiabatische Isolierung ineinander überführt, so verschwindet $\Delta U - W$ nicht, sondern ist gerade die Wärmemenge δQ , die dem System zu- oder abgeführt wird.

Dies führt zum:

$$\Delta U = Q + W$$

1. Hauptsatz der Thermodynamik

oder differentiell: $dU = \delta Q + \delta W$.²

Vorzeichenkonvention $\Delta W, \Delta Q > 0$: Arbeit / Wärme vom System aufgenommen, $\Delta W, \Delta Q < 0$: Arbeit / Wärme vom System abgegeben.

Leistungen des 1. Hauptsatzes

- Definition der Wärmemenge durch Zurückführung auf mechanische Größen
- Erweiterung des Energiesatzes
- Definition der Zustandsfunktion „innere Energie“.

Erweiterung auf Systeme, die Teilchenaustausch mit der Umgebung haben können:

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta Z$$

wobei $\delta Z = \sum_i \mu_i d\nu_i$ mit Index i für verschiedene Teilchensorten, μ_i chemisches Potential der Teilchensorte i und ν_i Stoffmenge der Teilchensorte i . δZ ist die Änderung der inneren Energie durch Teilchenaustausch.

4.2 Anwendungen des 1. Hauptsatzes

4.2.1 Mathematische Bemerkung: Vollständiges Differential

Betrachte Funktion $x(y, z)$, die (lokal) nach $y = y(x, z)$ und $z = z(x, y)$ auflösbar ist. Dann gibt es folgende Zusammenhänge zwischen den partiellen Ableitungen:

²Da δQ und δW keine vollständigen Differentiale sind (siehe 4.2.1), werden sie mit dem Symbol δ (kleine Variation) geschrieben.

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

Beweis mit $dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz$, $dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz$. dy in dx eingesetzt und umgeformt ergibt

$$0 = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z - 1 \right] dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \right] dz$$

oder $0 = Adx + Bdz$. Da die Differentiale dx und dz unabhängig voneinander sind, muss gelten $A = 0 \wedge B = 0$. Damit $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1$ und mit $\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = 1$ auch $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$.

Eigenschaften totaler Differentiale Sei $dF(x, y) = A(x, y)dx + B(x, y)dy$ totales Differential.

Dann gilt auch $dF(x, y) = \left(\frac{\partial F(x, y)}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F(x, y)}{\partial y}\right)_x dy$. Durch Vergleich:

$A(x, y) = \left(\frac{\partial F(x, y)}{\partial x}\right)_y$, $B(x, y) = \left(\frac{\partial F(x, y)}{\partial y}\right)_x$. $F(x, y)$ soll die **Integrabilitätsbedingung** erfüllen³:

$$\frac{\partial^2 F(x, y)}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F(x, y)}{\partial y \partial x}$$

Damit

$$\left(\frac{\partial A(x, y)}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B(x, y)}{\partial x}\right)_y$$

Dann sind die Integrale wegunabhängig:

$$\int_{C_1} dF = \int_{C_2} dF \Leftrightarrow \oint_{C_1 - C_2} dF = 0$$

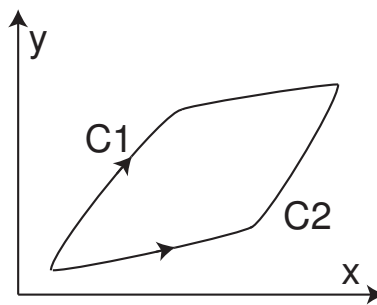


Abbildung 8: Wegunabhängigkeit der Integrale

³Eigentlich ist für eine Differentialform $\delta A = \sum_{j=1}^m a_j(x_1, x_2, \dots, x_m) dx_j$ die folgende Bedingung Integrabilitätsbedingung: $\left(\frac{\partial a_j}{\partial x_i}\right)_{x_m, m \neq i} = \left(\frac{\partial a_i}{\partial x_j}\right)_{x_m, m \neq j} \quad \forall i, j$. Falls δA kein totales Differential ist, kann es mit einem **integrierenden Faktor** zu einem solchen gemacht werden.

Anwendung auf 1. Hauptsatz Die differentielle oder quasistatische Arbeit δW kann geschrieben werden als $\delta W = \sum_i Q_i dq_i$, wobei die q_i die generalisierten Koordinaten und Q_i die generalisierten Kräfte sind. Die q_i müssen nicht unbedingt Koordinaten und Q_i Kräfte im eigentlichen Sinne sein (Dimension Meter, Newton), aber $q_i \cdot Q_i$ ist immer Arbeit (gemessen in Joule).

dU ist totales Differential, $\oint dU = 0$, nicht jedoch δQ und δW : $\oint \delta Q \neq 0$, $\oint \delta W \neq 0$. Für einen Kreisprozess gilt jedoch: $\oint \delta Q = -\oint \delta W$.

Eine alternative Formulierung des 1. Hauptsatzes ist daher

*In einem abgeschlossenen System bleibt der Gesamtbetrag der Energie konstant.
Innerhalb eines Systems können die verschiedenen Energieformen ineinander übergeführt werden.*

Es gibt also kein **Perpetuum mobile erster Art**. Das wäre eine Maschine, die ständig Arbeit abgibt ohne entsprechende Energie dafür aufzunehmen.

4.2.2 Wärmekapazitäten (spezifische Wärmen)

Falls kein Phasenübergang stattfindet, führt eine Wärmezufuhr in einem System immer zu einer Temperaturerhöhung. Um die Temperatur um dT zu erhöhen, wird die Wärmemenge δQ gebraucht, die proportional zu dT ist, also $\delta Q = C dT$. C heißt **Wärmekapazität** des Systems, ist eine extensive Größe und ist abhängig vom Prozess auf dem die Temperaturänderung erzielt wird.

Zur Berechnung benötigt man

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

- **Erwärmung bei konstantem Volumen** $dV = 0 \rightsquigarrow C_V = \frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$
- **Erwärmung bei konstantem Druck** $C_p = C_V + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) + p\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)$

4.2.3 Ideales Gas

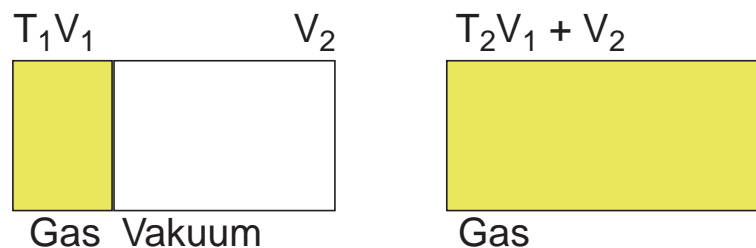


Abbildung 9: (Adiabatische) Expansion von Gas ins Vakuum

Bei der in Abb. 9 dargestellten Expansion von Gas ins Vakuum, die adiabatisch verlaufen soll, wird keine Arbeit verrichtet und auch keine Wärmemenge ausgetauscht $\rightsquigarrow U(T_1, V_1) = U(T_2, V_1 + V_2)$, experimentell erhält man $T_1 = T_2 \rightsquigarrow U = U(T) \rightsquigarrow C_V = C_V(T) = \left(\frac{\partial U(T)}{\partial T}\right)_V = \frac{dU}{dT}$. Mit der idealen Gasgleichung ergibt sich für $\nu = 1$: $C_p - C_V = R$.

Adiabatische Zustandsänderung des idealen Gases Andere Zustandsänderungen wurden bereits in 3.5 besprochen.

$$0 = \delta Q = dU(V, T) - \delta W = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) dT + p dV = \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) + p\right) dV + C_V dT$$

$$\frac{dT}{dV}_{adiabatisch} = -\frac{1}{C_V} \frac{C_p - C_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)} = -\frac{C_p - C_V}{C_V} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)$$

Für 1 mol ideales Gas $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right) = \frac{T}{V}$, $\frac{C_p}{C_V} := \kappa > 1$, denn $C_p - C_V = R > 0$. Damit $\left(\frac{dT}{dV}\right)_{adiabatisch} = -(\kappa - 1)\frac{T}{V}$. Umformen ergibt die Differentialgleichung

$$\frac{dT}{T} + (\kappa - 1)\frac{dV}{V} = 0$$

Die Lösung ist die

$$\boxed{T \cdot V^{\kappa-1} = \text{const.}}$$

Adiabatengleichung

oder nach Elimination von T mit der idealen Gasgleichung

$$\boxed{p \cdot V^{\kappa} = \text{const.}}$$

Adiabatengleichung

Adiabatens-Kurven sind im $p - V$ -Diagramm steiler als Isothermen-Kurven, da $\kappa > 1$.

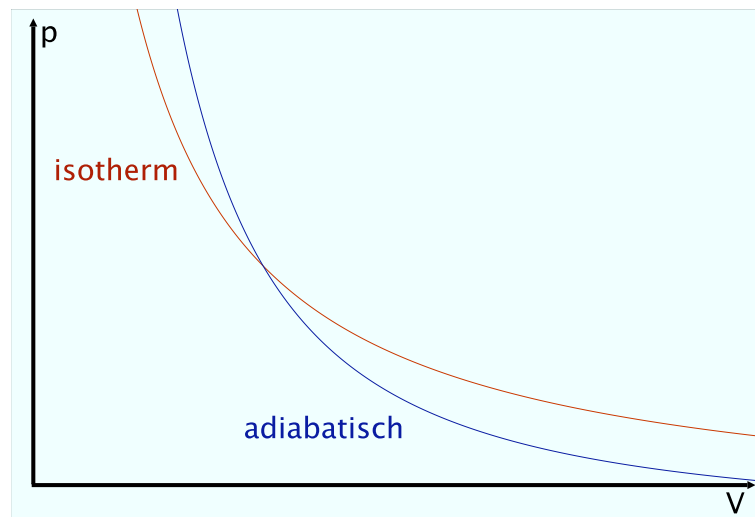


Abbildung 10: Vergleich einer Adiabatens- und Isothermen-Kurve im p - V -Diagramm.

4.3 2. Hauptsatz der Thermodynamik und Entropie

Definitionen

- **Kreisprozess** Anfangs- und Endzustand sind gleich; falls der Ablauf genügend langsam ist spricht man von einem quasistatischen Prozess, der reversibel ist. Der Umgebungszustand ändert sich allerdings irreversibel!
- **Reversibler Kreisprozess** ... kann auch ohne äußere Einflüsse umgekehrt ablaufen.
- **Quasistatischer Kreisprozess** Ein idealisierter Kreisprozess bei dem alle Zustandsänderungen quasistatisch, also reversibel, ablaufen, da man sich nie vom Gleichgewichts-Zustand entfernt. Ein Übergang von einem Nicht-Gleichgewichts- zu einem Gleichgewichts-Zustand ist immer irreversibel.

4.3.1 Carnot'scher Kreisprozess

Als Arbeitssubstanz denkt man sich das ideale Gas. Der normale Carnot-Prozess verwandelt Wärme in Arbeit, der reversible Carnot-Prozess (Wärmepumpe) pumpt Wärme von einem kälteren Reservoir in ein wärmeres, wofür Arbeit benötigt wird.

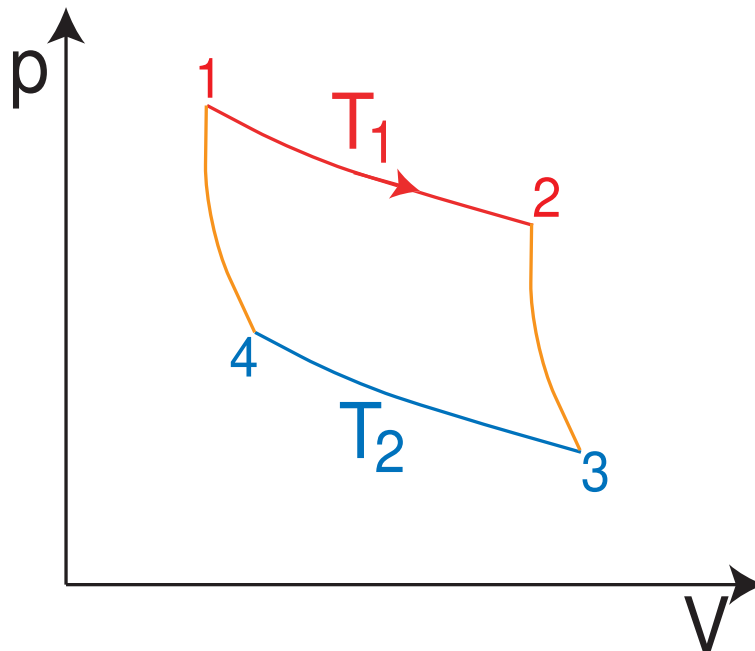


Abbildung 11: Der Carnot-Prozess

Der Carnot-Prozess besteht aus vier Takten:

- **1 → 2: Isotherme Expansion** Hier gilt nach dem idealen Gasgesetz $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_1}$ und $dU = C_V dT = 0$ wegen $dT = 0$. Also $dU = \delta Q + \delta W = 0$, $\delta W = -pdV$. Damit $W_{12} = \int_1^2 \delta W = \int_1^2 -pdV = -NkT \int_1^2 \frac{dV}{V} = -NkT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) < 0$. Es wird also Arbeit vom Gas an der Umgebung geleistet und die Wärme $Q_{12} = -W_{12} > 0$ von der Umgebung aufgenommen.
- **2 → 3: Adiabatische Expansion** $\delta Q_{23} = 0$. Mit der Adiabatengleichung $T_1 V_2^{\kappa-1} = T_2 V_3^{\kappa-1}$ und $dU = \delta W = C_V dT$ folgt $W_{23} = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V(T_2 - T_1) < 0$. Es wird also Arbeit vom Gas an der Umgebung geleistet, Wärme wird nicht ausgetauscht.
- **3 → 4: Isotherme Kompression** Berechnung wie 1 → 2: $\rightsquigarrow W_{34} = -NkT_2 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) > 0$. Es wird Arbeit am Gas verrichtet und die Wärme $Q_{34} = -W_{34} < 0$ vom Gas abgegeben.
- **4 → 1: Adiabatische Kompression** Berechnung wie 2 → 3: $\rightsquigarrow W_{41} = C_V(T_1 - T_2) > 0$. Es wird also Arbeit am Gas verrichtet.

Die Probe mit $\oint dU = \oint (\delta Q + \delta W) = 0$ verläuft positiv.

Wirkungsgrad Der Wirkungsgrad η ist definiert als

$$\eta = \frac{\text{Netto abgegebene Arbeit}}{\text{Insgesamt aufgenommene Wärme}} = -4 \frac{\Delta W}{Q_{in}}$$

Hier ist also mit den neuen Bezeichnungen $Q_1 := Q_{12}$ und $Q_2 := Q_{34}$ der Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{-\Delta W}{\Delta Q} = -\frac{W_{12}+W_{23}+W_{34}+W_{41}}{Q_1} = \frac{Q_1 - W_{23} + Q_2 - W_{41}}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{T_2}{T_1} \frac{\ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)}{\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}. \text{ Mit der}$$

⁴Das Vorzeichen kommt wegen der Vorzeichenkonvention von oben 4.1

Adiabatengleichung kann man dies weiter auflösen, denn es gilt: $T_1 V_2^{\kappa-1} = T_2 V_3^{\kappa-1}$ und $T_2 V_4^{\kappa-1} = T_1 V_1^{\kappa-1}$ oder $\frac{V_2}{V_3} = \frac{V_1}{V_4}$. Der Wirkungsgrad wird damit zu $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} := \eta_C$.

4.3.2 2. Hauptsatz der Thermodynamik

oder Warum ein heißer Stein nicht unter Abkühlung nach oben springt...

Kelvin'sches Prinzip / Kelvin'sche Formulierung des 2. Hauptsatzes

Es ist nicht möglich, eine zyklisch arbeitende Maschine zu bauen, die nur aus einem Reservoir Wärme entnimmt und sie vollständig in Arbeit umwandelt. Dies wäre ein Perpetuum mobile 2. Art

Clausius'sches Prinzip / Clausius'sche Formulierung des 2. Hauptsatzes

Es ist ohne zusätzliche Arbeitsleistung nicht möglich von einem Reservoir niedrigerer Temperatur Wärme auf ein Reservoir höherer Temperatur zu übertragen.

Dass die beiden Aussagen äquivalent sind, beweist man folgendermaßen:

1. **Wenn Clausius'sches Prinzip falsch \Rightarrow Kelvin'sches Prinzip falsch** Wenn das Clausius'sche Prinzip falsch ist, ist die linke Aktion möglich: Lediglich ΔQ_2 vom Reservoir mit T_2 in das Reservoir mit T_1 überführen ohne Arbeit zu verrichten. Die rechte Aktion ist auch

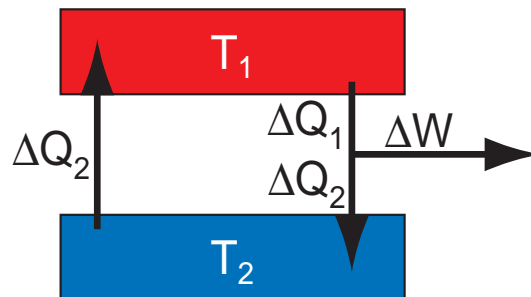


Abbildung 12: Zum 1. Teil des Beweises

mit Gültigkeit des 2. Hauptsatzes möglich. Aber gesamt ergibt sich: Es wird lediglich ΔQ_1 in ΔW umgewandelt, was dem Kelvin'schen Prinzip widerspricht!

2. **Wenn Kelvin'sches Prinzip falsch \Rightarrow Clausius'sches Prinzip falsch** a) ist möglich, wenn das Kelvin'sche Prinzip falsch ist: Es wird nur Wärme entnommen und vollständig in Arbeit umgewandelt. Das rechte Prinzip ist wieder auch real möglich (Wärmepumpe). Aber gesamt ergibt sich: Es wird lediglich die Wärme Q_2 ins wärmere Reservoir überführt, was dem Clausius'schen Prinzip widerspricht!

Behauptungen:

1. η_C ist der maximale Wirkungsgrad einer zyklisch arbeitenden Maschine
2. Bei jedem zwischen zwei Wärmereservoirs mit T_1, T_2 reversibel arbeitenden Kreisprozess ist der Wirkungsgrad $\eta = \eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}, T_1 < T_2$.

Beweis

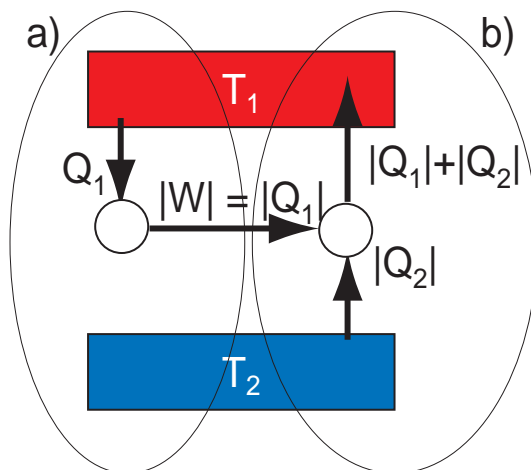


Abbildung 13: Zum 2. Teil des Beweises

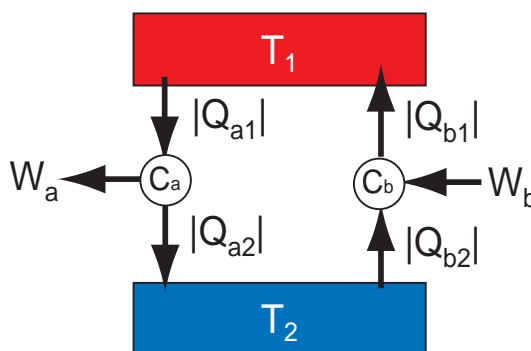


Abbildung 14: Zum Beweis, dass η_C der maximale Wirkungsgrad ist.

- Gegeben sind zwei Kreisprozesse: C_a ist ein reversibler oder irreversibler Kreisprozess, C_b ist ein rückwärts laufender Carnot-Prozess (eine Wärmepumpe).
- Es gilt $\eta_a = -\frac{W_a}{Q_{a1}}$, $\eta_b = -\frac{W_b}{Q_{b1}}$, $\lambda_a = -\frac{Q_{a2}}{Q_{a1}}$, $\lambda_b = -\frac{Q_{b2}}{Q_{b1}}$, $\eta_a + \lambda_a = \eta_b + \lambda_b = 1$.
- Wichtig ist die richtige Dimensionierung der Wärmemengen: Es gilt $Q_{a2} = -Q_{b2}$ damit bleibt das Reservoir T_2 immer auf derselben Temperatur.
- Nun setzt man den Energiesatz an $Q_{a1} + Q_{b1} + W_a + W_b = 0$. Nun muss $W_a + W_b \geq 0$ gelten, denn ansonsten werden ja $Q_{b1} + Q_{a1}$ vollständig in Arbeit umgewandelt, was nach dem 2. Hauptsatz verboten ist.
- Also: $0 \leq W_a + W_b = -(Q_{a1} + Q_{b1}) = \frac{Q_{a2}}{\lambda_a} + \frac{Q_{b2}}{\lambda_b} = Q_{a2} \left(\frac{1}{\lambda_a} - \frac{1}{\lambda_b} \right)$.
- Da $Q_{a2} < 0$ gilt (siehe Diagramm) muss also $\frac{1}{\lambda_a} - \frac{1}{\lambda_b} \leq 0$ gelten. Damit $\lambda_a \geq \lambda_b \Leftrightarrow \eta_b \geq \eta_a$.
- Damit wäre also die erste Behauptung bewiesen: η_C ist der maximale Wirkungsgrad einer zyklisch arbeitenden Maschine.

Zur 2. Behauptung denkt man sich die ganze Vorrichtung umgekehrt. Falls C_a ein reversibler Prozess ist geht das ohne äußere Einwirkung und es ergibt sich $\eta_b \leq \eta_a$, also zusammen mit dem obigen Ergebnis $\eta_a = \eta_b$, womit die 2. Behauptung bewiesen wäre: Jeder reversibel arbeitende Kreisprozess hat den Carnot-Wirkungsgrad η_C .

4.3.3 Definition der absoluten Temperatur

Die bisherige empirische Temperaturdefinition ist von der Substanz (Thermometersubstanz) abhängig, die ideale Gastemperatur ist nicht realisierbar, weil es kein ideales Gas gibt. Daher: Temperaturdefinition mittels Carnot-Prozess!

Im Carnot-Prozess ist η unabhängig von der Arbeitssubstanz. Sei eine Carnot-Maschine zwischen Θ_1 und Θ_2 gegeben, $\Theta_1 > \Theta_2 \rightsquigarrow \eta = 1 - f(\Theta_1, \Theta_2)$. Andererseits ist auch bekannt $\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$. Also $\frac{Q_2}{Q_1} = -f(\Theta_1, \Theta_2)$. Teile nun den Prozess in zwei Teilprozesse I, II auf

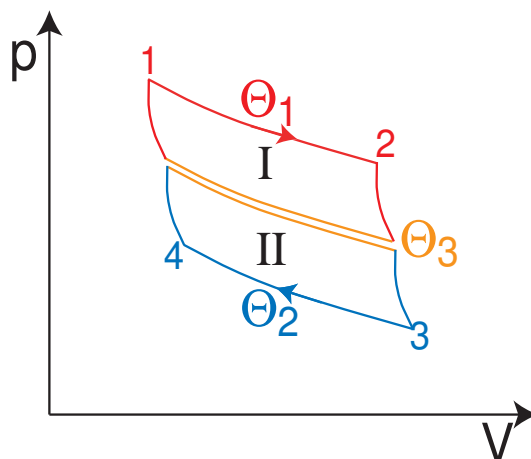


Abbildung 15: Zur Definition der absoluten Temperatur. Die Knicks in den Adiabaten-Kurven 2-3 und 4-1 sind natürlich nur ein Computergrafik-Artefakt.

Es gilt $\eta_I = 1 - f(\Theta_1, \Theta_3) = 1 + \frac{Q_3}{Q_1}$ und $\eta_{II} = 1 + \frac{Q_2}{-Q_3}$. Das Minus-Zeichen bei η_{II} ergibt sich, weil bei diesem Prozess die Wärme Q_3 vom System aufgenommen wird, ansonsten abgegeben. Um dieselbe Bezeichnung für beide Prozesse verwenden zu können, muss das Vorzeichen hier eingeführt werden. η_I nach Q_3 aufgelöst und in η_{II} eingesetzt ergibt $f(\Theta_1, \Theta_2) = -\frac{Q_2}{Q_1 f(\Theta_1, \Theta_3)}$ oder $\frac{Q_2}{Q_1} = -f(\Theta_1, \Theta_3) \cdot f(\Theta_3, \Theta_2)$ Vergleich mit $\frac{Q_2}{Q_1} = -f(\Theta_1, \Theta_2)$ von oben ergibt: Θ_3 muss rausfallen, also Ansatz $f(\Theta_1, \Theta_2) = \frac{g(\Theta_1)}{g(\Theta_2)}$. Man setzt nun $g(\Theta) = \frac{1}{T}$ und erhält so $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$, worin T die absolute (Kelvin-)Temperatur ist, die mit der idealen Gastemperatur übereinstimmt, aber den unbestreitbaren Vorteil hat, sich nicht auf real nicht existierende Gase zu beziehen. Außerdem wählt man die Celsius'sche Skaleneinteilung, wonach das Temperaturintervall zwischen Schmelz- und Siedepunkt des Wassers in 100 gleiche Teile eingeteilt wird. Es gilt $T_1 - T_2 = 100$ bei $p_0 = 101325\text{Pa}$.

4.3.4 Entropie

$\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0$. Die Summe der **reduzierten Wärmen** $\sum_i \frac{Q_i}{T_i}$ ist bei einem Carnot-Prozess also gleich null. Dies gilt für jeden reversiblen Kreisprozess.

Wenn ein System Σ einen beliebigen Kreisprozess C in isothermem Kontakt mit Reservoir $R_i(T_i)$ durchläuft und dabei die Wärmen Q_i austauscht, gilt $\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$. Das Gleichheitszeichen gilt, falls C ein reversibler Prozess ist.

Beweis

Experimentelle Anordnung wie in Abb. 16 geschildert.

Die Wirkungsgrade der C_i sind $\eta_i = -\frac{A'_i}{Q'_{0i}} = 1 + \frac{Q'_i}{Q'_{0i}} = 1 - \frac{T_i}{T_0} \Rightarrow Q'_{0i} = -Q'_i \frac{T_0}{T_i}$. Wähle nun Dimensionierung so, dass die R_i auf konstanter Temperatur bleiben, also $Q'_i = -Q_i$. Aus dem Energiesatz $A_{ges} = A + \sum_i A'_i = -\sum_i Q'_{0i} = \sum T_0 \frac{Q'_i}{T_i} = -T_0 \sum \frac{Q_i}{T_i}$ und mit der Kelvin'schen Aussage, dass $A_{ges} \geq 0 \Rightarrow \sum_i \frac{Q_i}{T_i} < 0$ (irreversibel) bzw. für reversible Prozesse (alles Prozesse umkehrbar)

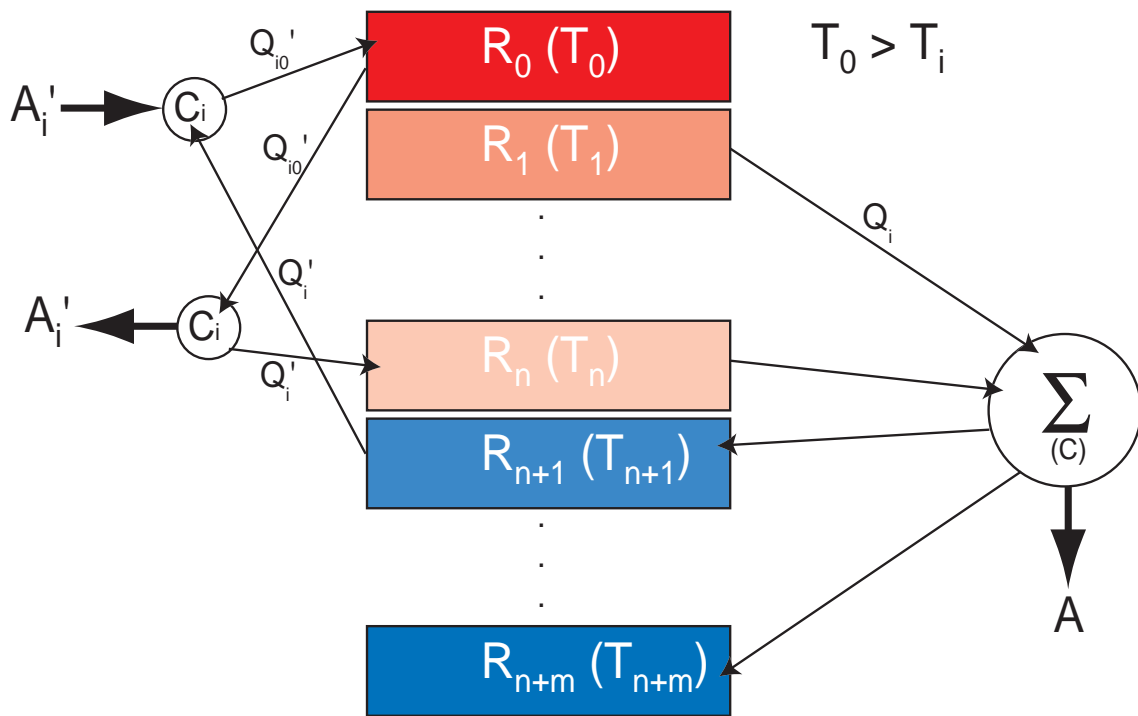


Abbildung 16: Zur Definition der Entropie.

$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \geq 0 \Rightarrow \sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0$. Falls nun die T_i infinitesimal dicht sind und nur die infinitesimalen Wärmen δQ_i ausgetauscht werden, kann man schreiben $\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$ und $\oint \frac{\delta Q_{irrev}}{T} \leq 0$. Im reversiblen Fall gilt das Kreisintegral für einen beliebigen Kreisprozess, $\frac{\delta Q}{T}$ ist also vollständiges Differential bzw. $\frac{1}{T}$ ist der integrierende Faktor für δQ .

Damit kann man die neue Zustandsgröße **Entropie** definieren $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$. Es gilt $S(A) - S(B) = \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}$. Das Integral ist wegunabhängig, also nur abhängig von Anfangs- und Endzustand. Man sieht, dass die Entropie bis auf eine additive Konstante eindeutig ist (mit dem 3. Hauptsatz, Kapitel 4.5, wird $S \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$ definiert). Die Entropie ist eine extensive Größe. Aus dem 1. Hauptsatz $dU = \delta Q + \delta W$ erhält man nun mit $\delta Q = TdS$ für die Entropie $dS = \frac{1}{T}(dU - \delta W)$.

Für irreversible Prozesse, z.B. die Mischung zweier Gase gilt $dS > \frac{\delta Q_{irrev}}{T}$, $S(B) - S(A) > \int_A^B \frac{\delta Q_{irrev}}{T}$.

Beweis Man denke sich den irreversiblen Prozess durch einen reversiblen Prozess zu einem insgesamt immer noch irreversiblen Kreisprozess ergänzt. Dann gilt $\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q_{irrev}}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q_{irrev}}{T} + S(A) - S(B) < 0$, also $dS > \int_A^B \frac{\delta Q_{irrev}}{T}$. In einem geschlossenen System gilt $\delta Q_{rev} = 0$. In einem abgeschlossenen System wird also die Entropie maximiert, bis der Gleichgewichtszustand mit $dS = 0$ erreicht wird (**Satz vom Wachstum der Entropie**).

Beachte Die Entropie kann auch abnehmen, wenn Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfinden kann.

4.4 Anwendungen des 2. Hauptsatzes

4.4.1 Euler'sche Gleichung

$$dU = TdS - pdV + Kdl + \mu d\nu + \vec{H}d\vec{M} + \dots$$

Die Form ist immer intensive Größe \cdot d(extensive Größe). Intensive Zustandsvariable (Observable) können unter Angabe aller extensiven Zustandsvariablen und dem funktionalen Zusammenhang

berechnet werden.

Nun $T(\lambda S, \lambda V, \lambda l, \lambda \nu, \dots) = T(S, V, l, \nu, \dots)$, also $U = U(S, V, l, \nu, \dots)$. Betrachte nun $dU(\lambda S, \dots) = T(\lambda S, \dots)d(\lambda S) + \dots = \lambda(T(S, \dots)dS + \dots) = \lambda dU(S, V, \dots)$, denn $d(\lambda S) = \lambda dS$. Außerdem gilt, da dU totales Differential ist $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) dV + \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right) dl + \dots$. Durch Vergleich mit dem 1. Hauptsatz $dU = TdS - pdV + \dots$ erhält man also

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) = T, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) = -p, \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right) = K, \left(\frac{\partial U}{\partial \nu}\right) = \mu \quad (1)$$

Außerdem

$$\left(\frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \dots)}{\partial \lambda}\right) = \left(\frac{\partial[\lambda U(S, V, \dots)]}{\partial \lambda}\right) = 1 \cdot U(S, V, \dots) + \lambda \underbrace{\left(\frac{\partial U(S, V, \dots)}{\partial \lambda}\right)}_{=0} = U(S, V, \dots)$$

Aber es gilt auch

$$\left(\frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \dots)}{\partial \lambda}\right) = \left(\frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \dots)}{\partial(\lambda S)}\right) \cdot \left(\frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda}\right) + \dots$$

Setze nun o.B.d.A. $\lambda = 1$. Damit erhält man $U(S, V, \dots) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) \cdot S + \frac{U}{V} \cdot V + \dots$. Mit Gleichung (1) erhält man so die

$$U(S, V, \dots) = TS - pV + Kl + \mu\nu + \dots$$

Euler-Gleichung

4.4.2 Entropie des idealen Gases

Wieder ausgehend vom 1. Hauptsatz $dU = TdS - pdV$ erhält man $S = \frac{1}{T}(dU + pdV)$. Mit der idealen Gasgleichung $pV = \nu RT$ und $dU = C_V(T)dT = \nu c_V(T)dT$ hat man so

$$dS = \frac{1}{T} \left(\nu c_V(T)dT + \frac{\nu RT}{V} dV \right) = \nu c_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}$$

Integrieren ergibt unter Beachtung, dass im 1-atomigen Gas für nicht zu tiefe Temperaturen das Dulong-Petit-Gesetz $C_V = \frac{3}{2}R = \text{const.}$ gilt:

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = \nu \int_{T_0}^T \int_{V_0}^V \left(c_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \right) = \nu R \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right]$$

S ist also wie bereits bemerkt bis auf eine additive Konstante exakt bestimmt. Mit $\nu R = Nk$ sieht man auch gleich, dass S eine extensive Größe, also $\propto N$ ist, obwohl der Fall variabler Teilchenzahl gar nicht explizit mit eingeschlossen wurde.

4.4.3 Integrabilitätsbedingung für die Entropie

Mit dem 1. $dU = \delta Q - pdV$ und 2. Hauptsatz $dS = \frac{\delta Q}{T}$ erhält man $dS = \frac{1}{T}(dU + pdV)$. Es gilt wieder für das totale Differential dU :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) dV \quad (2)$$

Damit wird

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) dT + \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) + p \right) dV \quad (3)$$

Außerdem

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) dV \quad (4)$$

Und wie immer die Integrabilitätsbedingung

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} \quad (5)$$

Vergleiche nun (3) mit (4):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) \quad , \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) = \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) + p\right)$$

Mit der Integrabilitätsbedingung (5) erhält man so

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

Daraus erhält man also

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right) = \frac{1}{T^2} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) + p\right) \quad (6)$$

Also einen Zusammenhang zwischen der kalorischen Zustandsgleichung $U(T, V)$ und der thermischen Zustandsgleichung $p(T, V)$:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right) = T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T}\right) \left(\frac{p}{T}\right) \quad (7)$$

Aus der Messung von $p(V, T)$ und $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) = C_V$ erhält man also $U(T, V)$. Außerdem erhält man auch einen Zusammenhang für die Entropie aus den Gleichungen (3) und (7):

$$dS = \frac{1}{T} C_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right) dV \quad (8)$$

Das Differential ist vollständig bestimmt. Durch Integration erhält man $S(T, V)$.

4.5 3. Hauptsatz der Thermodynamik (Satz von Nernst)

Nernst fand experimentell:

- Die Entropie fester Stoffe hängt nicht von der Kristallmodifikation ab
- Bei Annäherung eines homogenen Systems an den absoluten Temperaturnullpunkt ist die Entropie im thermischen Gleichgewicht unabhängig von den thermodynamischen Parametern (V, H, \dots) und nimmt für alle Stoffe einen konstanten Wert S_0 an. Planck setzte dann $S_0 = 0$ für $T = 0K$.

Zur Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes betrachte Carnot-Prozess, dessen tiefere Temperatur auf dem absoluten Nullpunkt gehalten werde, also $T_2 = 0$ (vgl. Abb. 11). Dann folgt mit $S_{23} = S_{41} = 0$ (wegen adiabatischer Prozessführung) und $S_{34} = 0$ (wegen $T_2 = 0$): $\oint dS = S_{12} = 0$. Andererseits gilt aber auch $S_{12} = \frac{Q_{12}}{T_1} > 0$, also ein Widerspruch! Dieser ist nur lösbar durch $T_2 > 0$, der absolute Nullpunkt lässt sich durch isotherme, reversible Prozesse nicht erreichen. Bei beliebigem reversiblen Prozess wird die Entropieänderung umso kleiner je tiefer die Temperatur wird: $\Delta S \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$.

In einem realen Experiment werden tiefe Temperaturen durch Hintereinanderschalten von adiabatischen und isothermen Prozessen mit einer geeigneten Arbeitssubstanz erreicht. Mit Gas erhält man so das **Linde-Verfahren**, mit einem Paramagneten hat man die **adiabatische Entmagnetisierung**.

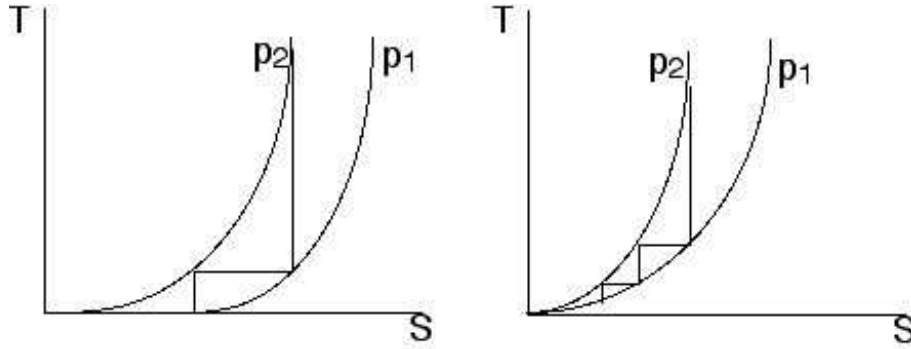


Abbildung 17: Eine Folge von isothermen und isentrope (adiabatischen) Prozessen im $T - S$ -Diagramm. Das linke Bild entspricht nicht der Realität. Dort würde der absolute Nullpunkt mit endlich vielen Schritten realisiert werden, was nicht der Fall ist. Das rechte Bild zeigt, wie es tatsächlich abläuft. Der absolute Nullpunkt ist nur mit unendlich vielen Schritten erreichbar.

Experimentell beobachtbare Materialeigenschaften bei $T \rightarrow 0$

1. Isochorer Druckkoeffizient

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad dS = \frac{1}{T} C_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \xrightarrow{T=\text{const.}} dS = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV. \text{ Mit}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \rightarrow \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \rightarrow 0 \text{ f\u00fcr } T \rightarrow 0, \text{ da } \Delta S \rightarrow 0.$$

2. Isobarer Ausdehnungskoeffizient

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \text{ Mit der freien Enthalpie (siehe 5.2.3)}$$

erh\u00e4lt man $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$. Damit $\alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \rightarrow 0$ f\u00fcr $T \rightarrow 0$ wegen $\Delta S \rightarrow 0$.

3. Spezifische W\u00e4rme

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \text{ (aus 4.4.3) hat man}$$

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = \int_0^T \frac{C_V(T)}{T} dT, \text{ wobei } S(T_0 = 0, V) = 0 \text{ gilt. } S(T, V) \text{ hat einen endlichen}$$

Wert. Damit das Integral nicht divergiert, muss also C_V hinreichend schnell gegen 0 gehen:
 $C_V(T) \rightarrow 0$ f\u00fcr $T \rightarrow 0$. Vgl. Debye-Gesetz: $C(T) \propto T^3$ f\u00fcr tiefe Temperaturen.

5 Thermodynamische Potentiale und Fundamentalgleichungen

Ein thermodynamisches Potential ist eine charakteristische Funktion von Zustandsgr\u00f6\u00dfen („nat\u00fcrlichen Variablen“) aus der die \u00fcbri gen Zustandsgr\u00f6\u00dfen durch Differentiation hervorgehen. Potentiale werden in die Thermodynamik eingef\u00fchrt, um die Gleichungen in eine dem Problem angepasste Form zu bringen, in der die Gleichungen leichter l\u00f6sbar sind. Alles Folgendes gilt f\u00fcr das ein Gas (einfaches System) mit den Variablen S, V, p, T .

5.1 Innere Energie als thermodynamisches Potential

Die kalorische Zustandsgleichung $U(V, T)$ ben\u00f6tigt noch die thermische Zustandsgleichung $p(V, T)$, um ein System v\u00f6llig zu beschreiben. Wenn man aber U als Funktion ihrer **nat\u00fcrlichen Variablen** S, V formuliert, dann...

Mit dem 1. und 2. Hauptsatz: $dU = TdS - pdV$ bzw.

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U(S, V)}{\partial S} \right)_V}_{T(S, V)} dS + \underbrace{\left(\frac{\partial U(S, V)}{\partial V} \right)_S}_{-p(S, V)} dV \quad (9)$$

Mit $S = S(T, V)$ folgt $p(S, V) = p(S(T, V), V) = P(T, V)$ (thermische Zustandsgleichung) und $U(S, V) = U(S(T, V), V) = U(T, V)$ (kalorische Zustandsgleichung). $U(S, V)$ ist eine Funktion der

extensiven Variablen S, V ; die intensiven gehen daraus durch partielle Differentiation hervor. Dies ist das Kennzeichen eines **thermodynamischen Potentials**. Die intensiven Variablen werden auch **verallgemeinerte Kräfte** genannt.

$U(S, V)$ ist **Fundamentalgleichung** mit den natürlichen Variablen S, V . Es gilt

$$\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V \partial S}$$

Mit Gleichung (9) folgt dann eine

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

Maxwell-Relation (thermodynamische Relation)

5.2 Weitere thermodynamische Potentiale

Das System kann nun nicht nur durch S, V , sondern durch irgend zwei der Variablen S, V, p, T beschrieben werden. Die Bedingungen für das Aufstellen thermodynamischer Potentiale sind

- Die beiden anderen Variablen müssen durch partielle Differentiation nach den unabhängigen Variablen aus dem Potential hervorgehen
- Das System muss vollständig beschrieben sein

Für einfache Systeme mit konstanter Teilchenzahl ergeben sich damit folgende Potentiale

$$U = U(S, V)$$

Innere Energie

$$H = H(S, p) = U + pV$$

Enthalpie

$$F = F(T, V) = U - TS$$

Freie Energie

$$G = G(T, p) = U + pV - TS$$

Gibbs' freie Enthalpie

Die Potentiale enthalten jeweils eine thermische und eine mechanische Variable als unabhängige Variable.

5.2.1 Enthalpie

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS - pdV + pdV + Vdp = TdS + Vdp$$

Also gilt $H = H(S, p)$. Ausnutzung der Eigenschaft des totalen Differentials ergibt

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

Man identifiziert anhand des Differentials oben:

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

Und aus der Integrabilitätsbedingung erhält man dann die thermodynamische Relation für die Enthalpie:

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

Achtung: Im Gegensatz zu $U(S, V)$ haben die Summanden im Differential hier nicht die Form intensive Variable \cdot Differential einer extensiven Variable. Das gilt auch für die folgenden Potentiale.

5.2.2 Freie Energie

$$F = U - TS \Rightarrow dF = -pdV - SdT$$

Also $F = F(V, T)$.

Wie oben erhält man

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

und

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

Aus der freien Energie erhält man direkt die thermische Zustandsgleichung $p(T, V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ und die kalorische Zustandsgleichung $U = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$. Man benutzt die freie Energie bei reversiblen isothermen Prozessen. Dann wird $dF = -pdV = \delta W$ (geleistete Arbeit).

5.2.3 Freie Enthalpie

$$G = U + pV - TS = F + pV \Rightarrow dG = Vdp - SdT$$

Also $G(p, T)$.

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

5.3 Verallgemeinerung des Potentials auf Systeme mit variabler Teilchenzahl

Das System Σ bestehe aus r verschiedenen Komponenten i mit zugehörigen Stoffmengen ν_i .

Erweiterung des 1. Hauptsatzes: $dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i d\nu_i$, worin μ_i das chemische Potential der i ten Teilchensorte ist. Das ist die Energie, die bei $\delta W = \delta Q = 0$ benötigt wird, um dem System ein zusätzliches Teilchen der Sorte i hinzuzufügen. Damit hat man nun $U = U(S, V, \nu_i)$. Es gilt damit

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, \nu_i} \quad , \quad p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, \nu_i} \quad , \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial \nu_i}\right)_{S, V, \nu_j, j \neq i} \quad , \quad i = 1 \dots r$$

Damit

- $dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i d\nu_i$
- $dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i d\nu_i$
- $dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i d\nu_i$
- $dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i d\nu_i$

Als Fundamentalgleichungen

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

Die thermodynamischen Relationen (Maxwell-Relationen) bleiben erhalten.

5.3.1 Großkanonisches Potential

$$\Omega = U - TS - \sum_i \mu_i \nu_i \Rightarrow d\Omega = -pdV - SdT - \sum_i \nu_i d\mu_i$$

Also $\Omega = \Omega(T, V, \mu_i)$.

Wie oben erhält man wieder

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu_i} = -S(T, V, \mu_i) \quad , \quad \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T, \mu_i} = -p(T, V, \mu_i) \quad , \quad \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_i}\right)_{\mu_j, T, V, j \neq i} = -\nu_i(\mu_j, T, V)$$

Thermodynamische Relationen:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right) \quad , \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \mu_i}\right) = \left(\frac{\partial \nu_i}{\partial T}\right) \quad , \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \mu_i}\right) = \left(\frac{\partial \nu_i}{\partial V}\right)$$

Dieses Potential ist zweckmäßig für isotherme Systeme mit festem chemischen Potential.

Mit der Euler'schen Gleichung $U = TS - pV + \sum_i \mu_i \nu_i$ hat man nun

- $H = U + pV = TS + \sum_i \mu_i \nu_i$
- $F = U - TS = -pV + \sum_i \mu_i \nu_i$
- $G = U + pV - TS = + \sum_i \mu_i \nu_i$
- $\Omega = U - TS - \sum_i \mu_i \nu_i = -pV$

Hier wurden nur Gase mit fester oder variabler Teilchenzahl betrachtet. Man kann die Potential natürlich auch für andere Systeme einführen, z.B. für ein magnetisches System mit der Energie $dE_{magn} = \vec{H}d\vec{M}$ ergibt sich durch Substitution

$$(S, T, V, -p, U, H, F, G, C_V, C_p) \longrightarrow (S, T, \vec{M}, \vec{H}, U, H, F, G, C_{\vec{M}}, C_{\vec{H}})$$

Die thermodynamischen Relationen bleiben ebenso erhalten wie die Materialeigenschaften α, β . Allgemein: Ist eine Zustandsfunktion U, H, F, G, Ω als Funktionen ihrer natürlichen Variablen bekannt, so ist die thermodynamische Fundamentalgleichung gegeben. Daraus lassen sich per partieller Ableitung alle weiteren Variablen des Systems bestimmen und aus den Integrabilitätsbedingungen für dU, \dots folgen dann die thermodynamischen Relationen (Maxwell-Relationen).

5.4 Thermodynamisches Potential und Gleichgewichts-Bedingungen

Idealisiert: Ein Massenpunkt bewegt sich im Potential Φ . Die Bewegungsmöglichkeiten seien durch Nebenbedingungen eingeschränkt. Der Massenpunkt befindet sich im Gleichgewicht, wenn gilt $\sum_i F_i \delta x_i \leq 0$, wenn also das Produkt aus äußeren angreifenden Kräften und virtuellen Verschiebungen eine Arbeit ≤ 0 produzieren würde, also keine Energie frei wird bei solchen Verrückungen. Der Massenpunkt befindet sich im Gleichgewichtszustand also in einem Potential-Minimum: $\delta\Phi = 0 \wedge \delta^2\Phi > 0$.

Die thermodynamischen Potential entsprechen unterschiedlichen Gleichgewichtsbedingungen je nach Art des Kontakts des Systems mit der Umgebung. Für einfache Systeme (Gas) gibt es nur folgende Kontaktarten (bei allen gilt Erhaltung der Stoffmengen ν_i):

- **Isoliertes System** $U = \text{const.}, V = \text{const.}, \delta Q = 0$. Adiabatisch-isochore Prozesse
- **Adiabatisch-isobare Prozesse** $\delta Q = 0, dS = TdQ = 0 \Rightarrow S = \text{const.}, p = \text{const.}$
- **Isochor-isotherme Prozesse** $V = \text{const.}, T = \text{const.}$ (in Kontakt mit Wärmebad)
- **Isotherm-isobare Prozesse** $p = \text{const.}, T = \text{const.}$ (Kolben mit konstanter Belastung, Wärmebad)

Allgemein gilt: $\delta Q = TdS$ für reversible Prozesse und $\delta Q < TdS$ für irreversible Prozesse, also für eine Teilchensorte $TdS \geq \delta Q = dU + pdV - \mu d\nu$.

Für die Lösung thermodynamischer Probleme verwendet man am besten geeignete Potentiale, das sind welche bei denen die konstant gehaltenen Größen die natürlichen Variablen des Potentials sind.

5.4.1 Adiabatisch-isochores System

Betrachte System Σ , das aus zwei Teilsystemen besteht, die durch eine verschiebbare Wand getrennt sind: $\Sigma = \Sigma_1 + \Sigma_2$. Bei allen Prozessen gilt $dS \geq 0$, im Gleichgewicht ist $S = S_{max}, dS = 0$. Mit $\Sigma = \Sigma_1 + \Sigma_2, U = U_1 + U_2, V = V_1 + V_2, \nu = \nu_1 + \nu_2$ erhält man so im Gleichgewicht

$$0 = dS = dS_1 + dS_2 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V_1, \nu_1} dU_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{S_1, \nu_1} dV_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial \nu_1}\right)_{V_1, U_1} d\nu_1 + \text{System}_2$$

Mit $dU_1 = -dU_2$ etc. folgt dann

$$0 = dS = \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V_1}\right) - \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right) \right] dV_1 + \dots$$

da U, V, ν unabhängige Variablen sind, folgt also, dass jede Klammer in obiger Summe schon für sich verschwinden muss. Mit $dS = \frac{1}{T}(dU + pdV - \mu d\nu)$ aus 1. und 2. Hauptsatz bzw.

$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right) = \frac{1}{T}, \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) = \frac{p}{T}, \left(\frac{\partial S}{\partial \nu}\right) = -\frac{\mu}{T}$ und nach Einsetzen ergibt sich dann $\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0 \rightarrow T_1 = T_2$ und ebenso $p_1 = p_2, \mu_1 = \mu_2$. Ist Σ adiabatisch-isochor abgeschlossen so stellen sich U, T, V zwischen den Teilsystemen frei ein.

5.4.2 Adiabatisch-isobares System

Es gilt $H(S, p, \nu) = U + pV, dH = dU + pdV + Vdp$. Addiere zu $dU \leq TdS - pdV + \mu d\nu$ den Term $pdV + Vdp$.

$$dH \leq TdS + Vdp + \mu d\nu$$

Mit $S, p, \nu = \text{const.} \rightsquigarrow dH \leq 0$.

Bei realen Prozessen nimmt die Enthalpie ab, im Gleichgewicht gilt $H = H_{min}, dH = 0$. Also

$$0 = dH = \underbrace{\left(\left(\frac{\partial H}{\partial S_1} \right) - \left(\frac{\partial H}{\partial S_2} \right) \right)}_{T_1 - T_2 = 0} dS_1 + \underbrace{\left(\left(\frac{\partial H}{\partial p_1} \right) - \left(\frac{\partial H}{\partial p_2} \right) \right)}_{V_1 - V_2 = 0} dp_1 + \underbrace{\left(\left(\frac{\partial H}{\partial \nu_1} \right) - \left(\frac{\partial H}{\partial \nu_2} \right) \right)}_{\mu_1 - \mu_2 = 0} d\nu_1$$

Also

$$T_1 = T_2 \quad , \quad V_1 = V_2 \quad , \quad \mu_1 = \mu_2$$

5.4.3 Isotherm-isochores System

Es gilt $F = U - TS$, $dF = dU - TdS - SdT$. Subtraktion von $TdS + SdT$ von $dU \leq TdS - pdV + \mu d\nu$ ergibt

$$dF \leq -SdT - pdV + \mu d\nu$$

Mit $T, V, \nu = \text{const.}$ $\rightsquigarrow dF \leq 0$. Also $F = F_{\min}$, $dF = 0$ im Gleichgewicht.

Betrachte wieder $\Sigma = \Sigma_1 + \Sigma_2$, $V = V_1 + V_2$, $\nu = \nu_1 + \nu_2$. Damit $F(V, T, \nu) = F_1(V_1, \nu_1) + F_2(V_2, \nu_2)$ (da $T = \text{const.}$). Damit

$$0 = dS = dS_1 + dS_2 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1, \nu_1} dU_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{U_1, \nu_1} dV_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial \nu_1} \right)_{U_1, V_1} d\nu_1 + \text{System}_2$$

Im Gleichgewicht $d\nu = 0 \Rightarrow d\nu_2 = -d\nu_1$, $dV_2 = -dV_1$. Also

$$0 = dF = \underbrace{\left(\left(\frac{\partial F_1}{\partial V_1} \right) - \left(\frac{\partial F_2}{\partial V_2} \right) \right)}_{-(p_1 - p_2) = 0} dV_1 + \underbrace{\left(\left(\frac{\partial F_1}{\partial \nu_1} \right) - \left(\frac{\partial F_2}{\partial \nu_2} \right) \right)}_{\mu_1 - \mu_2 = 0} d\nu_1$$

Insgesamt also hier: $p_1 = p_2$, $\mu_1 = \mu_2$.

5.4.4 Isotherm-isobares System

Es gilt $G = U + pV - TS$, $dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$. Zu $dU \leq TdS - pdV + \mu d\nu$ also den Term $pdV + Vdp - TdS - SdT$ dazuaddieren ergibt:

$$dG \leq -SdT + Vdp + \mu d\nu$$

Mit $T, p, \nu = \text{const.}$ $\rightsquigarrow dG \leq 0$.

Bei realen Prozessen nimmt dG ab bis im Gleichgewicht gilt $G = G_{\min}$, $dG = 0$.

Betrachte wieder $\Sigma = \Sigma_1 + \Sigma_2$, $T_1 = T_2$ (isotherm), $p_1 = p_2$ (isobar). Damit $G(T, p, \nu) = G(\nu_1) + G(\nu_2)$, also im Gleichgewicht:

$$0 = dG = \underbrace{\left(\left(\frac{\partial G_1}{\partial \nu_1} \right) - \left(\frac{\partial G_2}{\partial \nu_2} \right) \right)}_{\mu_1 - \mu_2 = 0} d\nu_1$$

Also gilt $\mu_1 = \mu_2$. Damit kann das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf bei der Kondensation und beim Verdampfen beschrieben werden.

6 Phasenübergänge

Eine Phase ist ein homogener Teil eines heterogenen Systems. Diese Definition ist anwendbar auf verschiedenen Modifikationen eines Stoffes (α -, γ -Eisen) und auch auf die drei Aggregatzustände fest, flüssig, gasförmig. Für die verschiedenen in sich homogenen Zustände (nach Gibbs ist das eine

Phase) gibt es je eine Zustandsgleichung. Wenn die Phasen im Gleichgewicht sind, sind die intensiven Observablen gleich: $p_1 = p_2, T_1 = T_2, \dots$, die extensiven Observablen nicht unbedingt. Die Phasen können nebeneinander existieren und reversibel ineinander übergehen.

6.1 Gibbs'sche Phasenregel

Betrachte ein System Σ mit p Phasen $\Sigma_1, \dots, \Sigma_p$; jede Phase habe k Komponenten (Molekülsorten): $\nu_i^{(\alpha)}, i = 1 \dots k, \alpha = 1 \dots p$ (Stoffmenge der Komponente i in Phase α). Es gilt $\nu^{(\alpha)} = \sum_i \nu_i^{(\alpha)}, \nu_i = \sum_\alpha \nu_i^{(\alpha)}$. Weitere Größen sind $p^{(\alpha)}, T^{(\alpha)}, \mu_i^{(\alpha)}$ und die Konzentrationen $c_i^{(\alpha)} = \frac{\nu_i^{(\alpha)}}{\nu^{(\alpha)}}, \sum_i c_i^{(\alpha)} = 1$. Wenn nun das System isoliert ist, gilt im Gleichgewicht $S(U, V, \nu^{(\alpha)}) = S_{max}, dS = 0 \rightarrow T^{(\alpha)} = T, p^{(\alpha)} = p, \mu_i^{(\alpha)} = \mu_i$. Im Gleichgewicht koexistenter Phasen sind also p, T überall gleich, das chemische Potential ist für eine Komponente in allen Phasen gleich, aber verschiedenen Komponenten können verschiedenen chemische Potentiale haben.

$$p_{max} = k + 2$$

Gibbs'sche Phasenregel

Beweis Die Anzahl der **Bestimmungsgrößen** beträgt für den Druck $p^{(\alpha)}$ p , ebenso p Bestimmungsgrößen für $T^{(\alpha)}$; da die Konzentrationen noch die Nebenbedingung $\sum_{i=1}^k c_i^{(\alpha)} = 1$ zu erfüllen haben, gibt es hier nur $p \cdot (k - 1)$ Bestimmungsgrößen, insgesamt also $p + p + p \cdot (k - 1) = p \cdot (k + 1)$ Bestimmungsgrößen.

Gleichgewichtsbedingungen gibt es für Temperatur und Druck je $p - 1$, für das chemische Potential wieder $(p - 1) \cdot k$, insgesamt also $(p - 1) + (p - 1) + (p - 1) \cdot k = (k + 2) \cdot (p - 1)$. Die Anzahl **frei wählbarer Variablen** oder **Freiheitsgrade** f im Gleichgewicht ist als Differenz aus den Bestimmungsgleichungen und den Gleichgewichtsbedingungen gegeben: $f = k - p + 2$. Es gilt $f \geq 0$, also bekommt man die maximale Anzahl an Phasen p_{max} mit $f = 0$, damit $p_{max} = k + 2$. Q.e.d.

Beispiele

- Wasser, $k = 1$
 - 3 Phasen (Eis, Wasser, Wasserdampf) können nur in einem einzigen Punkt bei bestimmten p_0, T_0 koexistieren (Tripelpunkt), $\mu_{Wasser}(p_0, T_0) = \mu_{Eis}(p_0, T_0) = \mu_{Wasserdampf}(p_0, T_0)$.
 - $p = 2 \rightarrow f = 1$: Zum Beispiel T beliebig frei wählbar als unabhängige Variable $\rightarrow p(T)$. 2 Phasen können koexistieren.: Wasser – Wasserdampf (Dampfdruckkurve $p(T)$), Eis – Wasser (Schmelzkurve $p'(T)$), Eis – Wasserdampf (Sublimationskurve $p''(T)$). Rechnerisch sind diese Funktionen $p(T)$ bestimmbar, wenn $\mu_{Eis}(p, T), \mu_{Wasser}(p, T), \mu_{Wasserdampf}(p, T)$ bekannt sind. Auf der Dampfdruckkurve gilt $\mu_{Wasser}(p, T) = \mu_{Wasserdampf}(p, T)$. Nach $p = p(T)$ auflösen \rightsquigarrow Dampfdruckkurve.
- Wasser und Ammoniak, $k = 2$, damit $p_{max} = 4$
 - hohe Temperatur: Flüssigkeit (Wasser) und Dampf (Ammoniak) koexistieren, $p = 2 \rightsquigarrow f = 2$, also p, T frei wählbar innerhalb der Grenzen der Voraussetzung (Wasser flüssig, Ammoniak gasförmig), Konzentrationen der Phasen stellen sich ein.
 - Bei tieferen Temperaturen wenn Wasser zu Eis kristallisiert: $p = 3 \rightsquigarrow f = 1$, also wieder nur eine Variable frei vorgebar, z.B. T , damit stellen sich dann p und die $c_i^{(\alpha)}$ entsprechend ein.
 - Wenn man dem System weiter Wärme entzieht führt Eisabscheidung zu übersättigter Lösung von Ammoniak-Gas in Wasser, so dass der Ammoniak als Salz ausfällt, womit es vier Phasen gibt und keine freien Variablen mehr.

- Senkt man die Temperatur noch weiter führt das lediglich zu mehr Ammoniak-Salz-Abscheidung.

6.2 Van-der-Waals-Gas und Phasenübergänge

Der kritische Punkt im p - T -Diagramm entspricht derjenigen Isothermen im p - V -Diagramm, bei der gerade die Maxwell-Gerade zu einem Punkt geschrumpft ist. Anders ausgedrückt: Derjenigen Isothermen bei der die Van-der-Waals-Isotherme kein lokales Minimum und Maximum mehr hat, sondern nur noch einen Terrassenpunkt. Man erhält die kritischen Bedingungen also durch die Bedingungen $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0 \wedge \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0$ mit der Van-der-Waals-Gleichung. Wildes Hin- und Her-Einsetzen ergibt $V_k = 3b, p_k = \frac{a}{27b^2}, T_k = \frac{8a}{27bR}$.

Dieser Erkenntnis ermöglicht das Aufstellen einer **reduzierten Zustandsgleichung** mit der Substitution $\pi = \frac{p}{p_{krit}}, \omega = \frac{V}{V_{krit}}, \tau = \frac{T}{T_{krit}}$. Nach dem Einsetzen der kritischen Werte von oben erhält man so die

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

Reduzierte Van-der-Waals-Gleichung

..., die nur dimensionslose Variablen und Zahlenwerte enthält. Damit kann man das **Gesetz der korrespondierenden Zustände** aufstellen: Die reduzierte Van-der-Waals-Gleichung sollte für alle Substanzen gültig sein, denn sie enthält keine Materialkonstanten. Es zeigt sich experimentell, dass sie sogar besser erfüllt ist, als die Van-der-Waals-Gleichung, von der sie abgeleitet wurde! Man sagt nun, dass sich zwei Substanzen mit denselben (π, ω, τ) -Werten in **korrespondierenden Zuständen** befinden.

Kalorisches Verhalten des van-der-Waals-Gases Mit 7:

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

und der van-der-Waals-Gleichung $\frac{p}{T} = \frac{R}{V-b} - \frac{a}{V^2T}$ erhält man zunächst $\frac{\partial}{\partial T} \frac{p}{T} = \frac{a}{V^2T^2}$, daraus $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}$ und schließlich $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{a}{V^2}\right) = 0 \Rightarrow C_V = C_V(T)$. Die volumenkonstante Wärmekapazität des van-der-Waals-Gases hängt nicht vom Volumen ab.

Der Phasenübergang ist das Gebiet koexistenter Phasen, z.B. flüssig – gasförmig. Betrachte Isotherme mit $T < T_k$:

Der Bereich $A - B$ ist mechanisch instabil, $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$, das Gas möchte sich selbst komprimieren, was unphysikalisch ist, denn in isolierten Systemen muss ein stabiles Gleichgewicht vorliegen. Es ist jedoch experimentell möglich

- ... von B_0 aus kommend fast bis zum Punkt B zu gelangen. Das Gas nennt sich dann **übersättigter Dampf** und kann an kleinsten Kondensationskeimen schlagartig kondensieren \rightsquigarrow Nebelkammer.
- ... von A_0 aus kommend fast bis zum Punkt A zu gelangen. Das Gas befindet sich dann im **Siedeverzug** und kann an kleinsten Siedekeimen anfangen zu kochen / zu verdampfen (\rightsquigarrow Rührmagneten), das ganze wurde in der Blasen-kammer zum Nachweis ionisierender Teilchen ausgenutzt.

Normalerweise fängt das Gas bei B_0 an flüssig zu werden, bis es bei A_0 komplett flüssig ist. Eine weitere Kompression erhöht dann den Druck sehr stark, da Flüssigkeiten fast inkompressibel sind.

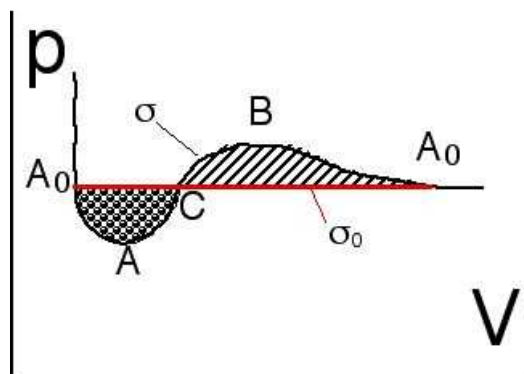


Abbildung 18: Maxwell-Konstruktion

Konstruktion der Maxwell-Geraden Im Gleichgewicht gilt $\mu_{fl}(p, T) = \mu_{gas}(p, T)$. Mit der freien Enthalpie $G = U + pV - TS = \mu\nu$ erhält man $\mu = \frac{U}{\nu} + p\frac{V}{\nu} - T\frac{S}{\nu} = u + pv - Ts$ (kleingeschriebene Größen sind molare Größen). Mit der Gleichgewichtsbedingung für das chemische Gleichgewicht erhält man so

$$(u_{fl} - u_{gas}) + T(s_{gas} - s_{fl}) = p(v_{gas} - v_{fl}) \quad (10)$$

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma} p dV = \int_{A_0(\sigma_0)}^{B_0(\sigma_0)} p dV = p(V_{gas} - V_{fl})$$

Führt man das Integral auf der van-der-Waals-Isothermen σ aus erhält man andererseits:

$$\int_{\sigma} p dV = \int_{\sigma} (T ds - du) = u_{fl} - u_{gas} + T(s_{gas} - s_{fl})$$

Da nun sowohl du als auch ds totale Differentiale sind ist das Integral $\int_{A_0(\sigma_0)}^{B_0(\sigma_0)}$ wegunabhängig. Es gilt also

$$\int_{A_0(\sigma)}^{B_0(\sigma)} p dv = \int_{A_0(\sigma_0)}^{B_0(\sigma_0)} p dv \Leftrightarrow p(v_{gas} - v_{fl}) = \int_{A_0(\sigma)}^{B_0(\sigma)} p dv$$

Mit anderen Worten die beiden Flächen A_0AC und B_0BC sind gleich.

6.3 Verflüssigung von Gasen mit dem Joule-Thomson-Prozess

Betrachte ein adiabatisch isoliertes ($\delta Q = 0$) Gesamtsystem mit zwei Kammern mit den Volumina V_1, V_2 , die über eine Drossel miteinander in Verbindung stehen. Am Anfang sei der Druck in der linken Kammer $p_1(0) > 0$, rechts sei ein Vakuum. Auf beiden Seiten greifen konstante Kräfte an, sodass das Gesamtsystem auch isobar ist.

Man setzt nun an: $\int dU = U_2 - U_1 = \int \delta W$. Links wird $+p_1 dV_1$ an Arbeit reingesteckt, rechts die Arbeit $-p_2 dV_2$ geleistet. Damit

$$\int \delta W = \int \delta W_1 + \int \delta W_2 = \int_{V_1}^0 (-p_1 dV_1) + \int_0^{V_2} (-p_2 dV_2) = \int_0^{V_1} (+p_1 dV_1) + \int_0^{V_2} (-p_2 dV_2) = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

Das lässt sich auch als $U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2 = \text{const.}$ ausdrücken. Die Enthalpie bleibt also beim Joule-Thomson-Prozess erhalten.

Beispiele für $p_1 - p_2 \approx 1 \text{ atm}$, $T_1 = 25^\circ \text{C}$: Luft: $\Delta T \approx -\frac{1}{4}^\circ \text{C}$, CO_2 : $\Delta T \approx -\frac{3}{4}^\circ \text{C}$, H_2 : $\Delta T \approx +\frac{1}{10}^\circ \text{C}$ und für das ideale Gas: $\Delta T = 0^\circ \text{C}$ (Rechnung für ideales Gas siehe unten). Außerdem hängt ΔT von der Ausgangstemperatur ab und wird bei niedrigeren Temperaturen größer.

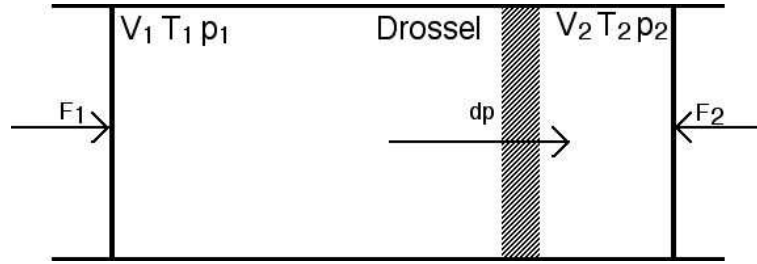


Abbildung 19: Joule-Thomson

Berechnung von ΔT : Betrachte den differentiellen Prozess

$p_2 - p_1 = dp, T_2 - T_1 = dT \rightarrow dH(S, p) = TdS + Hd p = 0$. Es gilt $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$. Für die Entropie $dS = \frac{\delta Q}{T}$ erhält man:

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_p = \frac{T \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_p - \delta Q}{T^2} = \frac{1}{T} \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} C_p$$

Damit

$$dS(T, p) = \frac{1}{T} C_p dT - dV dp$$

$$0 = dH = TdS + Vdp = T \left(\frac{1}{T} C_p dV - \alpha V dp \right) + Vdp = C_p dT + (V - \alpha VT) dp$$

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_H = \frac{\alpha VT - V}{C_p} = \frac{VT}{C_p} \left(\alpha - \frac{1}{T} \right)$$

Damit gibt es folgende Fälle

- $\alpha = \frac{1}{T}$ (ideales Gas) $\rightarrow \left(\frac{dT}{dp}\right)_H = 0$
- $\alpha > \frac{1}{T} \rightarrow \left(\frac{dT}{dp}\right)_H > 0$ und da ja $dp < 0$ folgt damit $dT < 0$: Temperaturerniedrigung bei Entspannung
- $\alpha < \frac{1}{T} \rightarrow \left(\frac{dT}{dp}\right)_H < 0 \Rightarrow dT > 0$: Das Gas erwärmt sich, wenn es die Drossel passiert.

Allgemein gibt man eine Funktion $\alpha = \alpha(p, T)$ an, um die Inversionskurve (siehe unten) zu erhalten. Wende dazu $\frac{\partial}{\partial T}$ auf beide Seiten der van-der-Waals-Gleichung an:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + (V - b) \left(-\frac{2a}{V^3}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = R$$

Umformen mit van-der-Waals-Gleichung:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \frac{1 - \frac{b}{V}}{1 - \frac{2a(V-b)^2}{RTV^3}}$$

Mit der Näherung $V \gg b, RTV \gg a$ erhält man $\alpha \approx \frac{1}{T} \left(1 - \frac{b}{V} + \frac{2a}{RTV}\right)$ oder

$\alpha - \frac{1}{T} \approx \frac{b}{RV} \left(\frac{2a}{Rb} \cdot \frac{1}{T} - 1\right)$ und mit der Inversionstemperatur $T_i = \frac{2a}{Rb} \rightsquigarrow \alpha - \frac{1}{T} \approx \frac{b}{TV} \left(\frac{T_i}{T} - 1\right)$. Damit

$$\frac{dT}{dp}_H \approx -\frac{b}{c_p} \left(1 - \frac{T_i}{T}\right)$$

Also Abkühlung, wenn $T < T_i$. Einsetzen der van-der-Waals-Konstanten in T_i ergibt $T_i = \frac{27}{4}T_k$. Die Grenzlinie zwischen Abkühlung und Erwärmung auf der $\alpha - \frac{1}{T} = 0 \Leftrightarrow \alpha(p, T) = \frac{1}{T}$ gilt heißt **Inversionskurve**. So erhält man zwar eine Bedingung für die Inversionskurve, es ist aber nicht möglich, die van-der-Waals-Gleichung trivial nach V aufzulösen.

Definition der absoluten Temperatur mit dem Joule-Thomson-Prozess

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{VT}{c_p} \left(\alpha - \frac{1}{T}\right) \quad (11)$$

Führe zunächst Messungen zur empirischen Temperatur Θ mit Thermometer durch. Messergebnisse: $C'_p = \left(\frac{\delta Q}{\delta \Theta}\right)_p$, $\alpha' = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \Theta}\right)_p$, $\frac{d\Theta}{dp}$. Klar ist, dass $T = f(\Theta)$ sein muss.

Es gilt: $C'_p = \frac{\delta Q}{\delta T}_p = \frac{\delta Q}{\delta \Theta}_p \frac{d\Theta}{dT}$, $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \Theta}\right)_p \frac{d\Theta}{dT}$, also

$$C_p = C'_p \frac{d\Theta}{dT} \quad (12)$$

$$\alpha = \alpha' \frac{d\Theta}{dT} \quad (13)$$

$$\frac{dT}{dp} = \frac{dT}{d\Theta} \cdot \frac{d\Theta}{dp} \quad (14)$$

Aus (11) = (14) folgt dann $\frac{dT}{d\Theta} \cdot \frac{d\Theta}{dp} = \frac{VT}{C_p} \left(\alpha - \frac{1}{T}\right)$ und mit (12) und (13) folgt

$\frac{dT}{d\Theta} \cdot \frac{d\Theta}{dp} = \frac{VT}{C'_p \frac{d\Theta}{dT}} \left(\alpha' \frac{d\Theta}{dT} - \frac{1}{T}\right)$. Wegen $\frac{1}{\frac{dT}{d\Theta}} = \frac{dT}{d\Theta}$ erhält man

$\frac{dT}{d\Theta} \cdot \frac{d\Theta}{dp} = \frac{VT}{C'_p} \left(\alpha' - \frac{1}{T} \frac{dT}{d\Theta}\right) \rightarrow \frac{dT}{d\Theta} \cdot \frac{d\Theta}{dp} + \frac{V}{C'_p} \frac{dT}{d\Theta} = \frac{VT}{C'_p} \cdot \alpha'$. Also schließlich

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{d\Theta} = \frac{V\alpha'}{C'_p} \cdot \frac{1}{\frac{d\Theta}{dT} \frac{V}{C'_p}} = \frac{V\alpha'}{V + C'_p \frac{d\Theta}{dp}}$$

Die rechte Seite der obigen Gleichung enthält nur empirisch bestimmbare Größen. Man kann sie als Differentialgleichung auffassen:

$$\int_{T_0}^{T_1} \frac{1}{T} dT = \int_{\Theta_0}^{\Theta_1} \frac{V\alpha'}{V + C'_p \frac{d\Theta}{dp}} d\Theta$$

Mit der Skalenfestlegung $\Theta_0 = 0^\circ\text{C}$, $\Theta_1 = 100^\circ\text{C} = \Theta_0 + 100^\circ\text{C}$, $T_1 = T_0 + 100$ wird die linke Seite zu $\ln\left(\frac{T_0+100}{T_0}\right) = \ln\left(1 + \frac{100}{T_0}\right)$.

Durch Integration der rechten Seite erhält man einen funktionalen Zusammenhang der beiden Temperaturen; dies erfordert aber Kenntnis der oben genannten Messungen. Das Ergebnis / der Zusammenhang zwischen absoluter und empirischer Temperatur ist:

$$T = \Theta + 273.15$$

6.4 Dampfdruckkurve und Clausius-Clapeyron-Gleichung

Gleichgewicht in einkomponentigem System zwischen Flüssigkeit und Gas liefert mit $\mu_{fl}(p, T) = \mu_{gas}(p, T) \rightarrow G_{fl}(p, T) = G_{gas}(p, T)$ die Dampfdruckkurve; analog erhält man die Schmelz- und die Sublimationskurve durch Auflösen nach $p = p(T)$. Im einkomponentigen System liefert die Gibbs'sche Phasenregel $p_{max} = 1 + 2 = 3$, Koexistenz aller drei „Phasen“ (fest, flüssig,

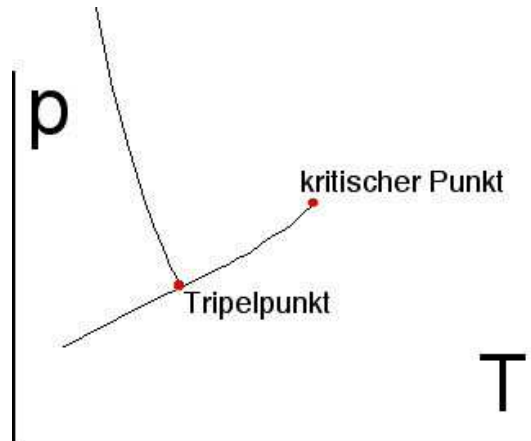


Abbildung 20: Tripelpunkt bei 0.0075°C und kritischer Punkt bei 374.2°C für Wasser

gasförmig) ist also nur in einem Punkt möglich – anders ausgedrückt: die drei oben genannten Kurven schneiden sich in einem Punkt, dem **Tripelpunkt**.

Alternativ erhält man $p(T)$ indem man eine Differentialgleichung aufstellt. Mit den thermodynamischen Relationen aus 5.2.3 erhält man:

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

Betrachte nun die beiden Punkte (p, T) und $(p + dp, T + dT)$ auf der Dampfdruckkurve $G_{fl} = G_{gas}$:
 $0 = G_{fl}(p + dp, T + dT) - G_{gas}(p + dp, T + dT) = G_{fl}(p, T) + V_{fl} dp - S_{fl} dT - G_{gas}(p, T) - V_{gas} dp + S_{gas} dT = \underbrace{G_{fl}(p, T) - G_{gas}(p, T)}_{=0} + (V_{fl} - V_{gas}) dp + (S_{gas} - S_{fl}) dT$, also:

$$(V_{fl} - V_{gas}) dp = (S_{fl} - S_{gas}) dT$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{gas} - S_{fl}}{V_{fl} - V_{gas}} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

Definiere **Verdampfungswärme** $r(T) = T\Delta S$. Diese wird zur Überwindung der Kohäsionskräfte zwischen den Teilchen benötigt. Damit

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{r(T)}{T\Delta V}}$$

Clausius-Clapeyron-Gleichung

Voraussetzungen für die Anwendbarkeit sind $\Delta S \neq 0, \Delta V \neq 0 \Rightarrow \mu_{fl}(p, T) = \mu_{gas}(p, T)$ und

$$\left(\frac{\partial \mu_{fl}}{\partial T}\right)_p \neq \left(\frac{\partial \mu_{gas}}{\partial T}\right)_p \quad ; \quad \left(\frac{\partial \mu_{fl}}{\partial p}\right)_T \neq \left(\frac{\partial \mu_{gas}}{\partial p}\right)_T$$

Nur für solche Übergänge – das sind **Phasenübergänge 1. Ordnung** – gilt die Clausius-Clapeyron-Gleichung.

Bei einem **Phasenübergang 2. Ordnung** sind C_p, α_T und β unstetig. Ein derartiger Übergang tritt zum Beispiel in Supraleitern bei der Sprungtemperatur T_c auf.

Es gilt: $G = H - TS$ und $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$; hier: $\Delta G = 0$ und $T\Delta S = r(T)$, also
 $0 = \Delta H - r(T) \Leftrightarrow r(T) = \Delta H$. Dies ergibt eine anschauliche Bedeutung der Enthalpie als **latente**

Wärme. Die Clausius-Clapeyron-Gleichung ist integrierbar, falls $r = r(T)$, $V = V(p, T)$ bekannt sind.

Für eine qualitative Vorstellung lässt sie sich näherungsweise integrieren mit den Näherungen $V_{fl} \ll V_{gas}$, $\Delta V = V_{gas}$ und der idealen Gasgleichung als Näherung für den gesättigten Dampf: $V_{gas} \approx \frac{RT}{p}$. Damit erhält man $\frac{dp}{dT} = p \frac{r(T)}{RT^2} \rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{r(T)}{RT^2} dT$ und damit

$$\ln \frac{p}{p_0} = \int_{T_0}^T \frac{r(T')}{RT'^2} dT'$$

Die Messung ergibt $r(T) \approx r_0 = \text{const.}$ Damit lässt sich die obige Gleichung leicht integrieren:

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{r_0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{r_0}{R} \cdot \frac{1}{T_0} \rightarrow p = \left(p_0 \cdot e^{\frac{r_0}{RT_0}} \right) \cdot e^{-\frac{r_0}{RT}}$$

Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckss wird also vornehmlich durch die latente Wärme r_0 bzw. $r(T)$ bestimmt.

6.5 Chemische Reaktionen

In Systemen mit mehreren chemischen Komponenten sind chemische Reaktionen möglich. Man sucht nun nach dem Gleichgewicht von k Komponenten (Molekülsorten) in p Phasen. Die Reaktionsgleichungen, z.B. $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$ lassen sich dabei kompakt als $\sum_{i=1}^k \gamma_i C_i = 0$ schreiben, wobei C_i die Komponenten $i = 1 \dots k$ sind und die γ_i die stöchiometrischen Koeffizienten / stöchiometrischen Umsatzzahlen sind. Es gilt für Edukte $\gamma_i < 0$, für Produkte $\gamma_i > 0$. Im Beispiel hier also $C_1 = NH_3$, $\gamma_1 = -2$, $C_2 = N_2$, $\gamma_2 = 1$, $C_3 = H_2$, $\gamma_3 = 3$. Die Gesamtzahl der Atome bleibt bei chemischen Reaktionen natürlich erhalten. Daraus ergeben sich die Bedingungen an die Stoffmengen

$$\frac{d\nu_2^{(\alpha)}}{d\nu_1^{(\alpha)}} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \quad \text{oder :} \quad \frac{d\nu_1^{(\alpha)}}{d\gamma_1} = \dots = \frac{d\nu_k^{(\alpha)}}{d\gamma_k} = d\xi^{(\alpha)}$$

$\xi^{(\alpha)}$ ist der Reaktionsgrad, der angibt, wie weit die Reaktion bereits abgelaufen ist (0: Reaktion ist am Anfang, 1: Reaktion ist beendet).

$\alpha = 1, \dots, p$ ist die Phase.

Gleichheit besteht also für alle Komponenten in einer bestimmten Phase.

Die Gleichgewichtsbedingungen sind: $T^{(\alpha)} = T, p^{(\alpha)} = p, \mu_i^{(\alpha)} = \mu_i$. Außerdem muss chemisches Gleichgewicht herrschen, das heißt

$$\sum_{i=1}^k \gamma_i \mu_i = 0 \tag{15}$$

Für ein Gemisch idealer Gase mit chemischen Reaktionen verwendet man folgendes chemischen Potential:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{p_i}{p_0} \right)$$

Darin sind μ_i^0 das Potential bei Standarddruck p_0 , und p_i der Partialdruck von Komponente i .

Also

$$0 = \sum_{i=1}^k \gamma_i \mu_i = \sum_i \gamma_i \left(\mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{p_i}{p_0} \right) \right)$$

$$\Leftrightarrow 0 = \sum_{i=1}^k \gamma_i \mu_i^0(T) + RT \sum_i \gamma_i \ln \left(\frac{p_i}{p_0} \right)$$

$$\Leftrightarrow e^{-\frac{\sum_i \gamma_i \mu_i^0(T)}{RT}} = \left(\frac{p_1}{p_0} \right)^{\gamma_1} \cdot \dots \cdot \left(\frac{p_k}{p_0} \right)^{\gamma_k} = \prod_{i=1}^k \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{\gamma_i}$$

Man erhält also das

$$\prod_{i=1}^k \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{\gamma_i} = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} =: K(T)$$

Massenwirkungsgesetz

$K(T)$ ist die Temperatur-abhängige **Gleichgewichtskonstante**.

Für die Konzentrationen $c_i = \frac{\nu_i}{\nu} = \frac{p_i}{p}$ erhält man

$$\prod_{i=1}^k c_i^{\gamma_i} = \prod_{i=1}^k \left(\frac{p_i}{p} \right)^{\gamma_i} = K(T) \cdot \left(\frac{p_0}{p} \right)^{\sum_{i=1}^k \gamma_i}$$

Herleitung von (15): Man denke sich ein System Σ aus p Teilsystemen zusammengesetzt. Dann gilt $S = \sum_{\alpha=1}^p S(\alpha)$, $dS = \sum_{\alpha=1}^p dS(\alpha)(U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, \nu_1^{(\alpha)}, \dots, \nu_k^{(\alpha)}) = 0$ (im thermodynamischen Gleichgewicht).

Mit dem 1. und 2. Hauptsatz erhält man

$$dS = \sum_{\alpha} \left[\frac{1}{T^{(\alpha)}} dU^{(\alpha)} + \frac{p^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} dU^{(\alpha)} - \sum_{i=1}^k \frac{\mu_i^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} d\nu_i^{(\alpha)} \right] = 0$$

Und mit $T^{(\alpha)} = T$, $\sum_{\alpha} dU^{(\alpha)} = dU = 0$, $p^{(\alpha)} = p$, $\sum_{\alpha=1}^p dU^{(\alpha)} = dU = 0$ (im Gleichgewicht) erhält man

$$\sum_{\alpha=1}^p \sum_{i=1}^k \frac{\mu_i^{(\alpha)}}{T} d\nu_i^{(\alpha)} = 0 \tag{16}$$

$\nu_i^{(\alpha)}$ ändert sich durch Reaktion um $\gamma_i d\xi^{(\alpha)}$ und durch Übergang in andere Phasen um $d\nu_i^{(\alpha)}$. Damit gilt im Gleichgewicht

$$0 = d\nu_i = \sum_{\alpha=1}^p (d\nu_i^{(\alpha)} - \gamma_i d\xi^{(\alpha)})$$

Mit (16) ergibt das $\sum_{\alpha} \sum_i \frac{\mu_i^{(\alpha)}}{T} \gamma_i d\xi^{(\alpha)} = 0$. Im Gleichgewicht gilt $d\xi^{(\alpha)} = d\xi$. Mit $\sum_{\alpha=1}^p \mu_i^{(\alpha)} = \mu_i \rightarrow \frac{1}{T} \sum_{i=1}^k \mu_i \gamma_i d\xi = 0$ und damit dann $\sum_{i=1}^k \mu_i \gamma_i = 0$ (q.e.d.).

7 Mehrkomponentiges ideales Gas und Mischungsentropie

Untersuchung von Entropieänderung bei Diffusion zweier idealer Gase: Vorher, Bild ??-1, gibt es die Größen $C_v^{(1)}, p, T, V$ und $C_v^{(2)}, p, T, V$, nachher ist das Volumen doppelt so groß $V' = 2V$, da die innere Energie sich aber nicht geändert hat und $U = U(T)$ gilt, muss gelten $p' = p, T' = T$, die gestrichelten Größen sind jeweils nachher. Aber $dS > 0$ bei diesem irreversiblen Prozess!

Mit (8) und $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{NR T}{V} \right) = \frac{NR}{V}$ gilt $dS = C_V \frac{dT}{T} + NR \frac{dV}{V}$, ($\nu = 1$). Damit hat man

$S_{Anfang} = C_V^{(1)} \ln T + R \ln V + S_0^{(1)} + C_V^{(2)} \ln T + R \ln V + S_0^{(2)}$, $S_{Mischung} > S_{Anfang}$. Zur Berechnung

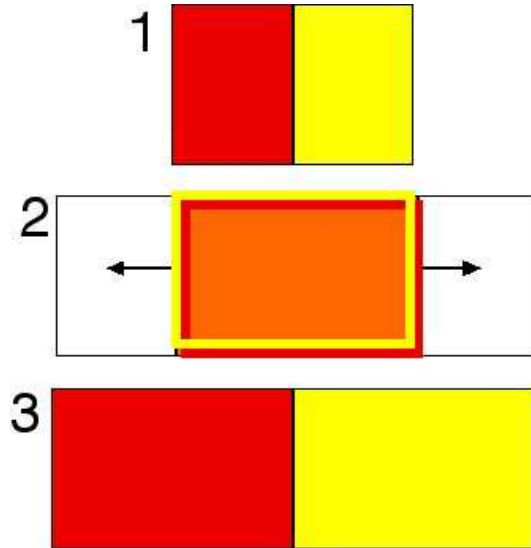


Abbildung 21: Zur Mischungsentropie. Zu Anfang (Bild 1) hat man getrennte Gase (rot, gelb). Die Trennwand wird herausgezogen und die beiden mischen sich (Bild 2, orange). Bei der adiabatischen Entmischung in werden die beiden ineinandergeschachtelten Gefäße (Bild 2: gelber, roter Rand) auseinandergezogen, wobei die gelbe Wand für die gelben Teilchen durchlässig ist, die rote für die roten, am Ende hat man – wie in Bild 3 gezeigt – links nur noch rote, rechts nur noch gelbe, aber im doppelten Volumen wie zu Beginn.

von S_{Mischung} führt man eine adiabatische irreversible Entmischung durch. Wegen $\Delta S = 0$ bei dem Prozess gilt $S_{\text{Mischung}} = S_{\text{entmischt}} > S_{\text{Anfang}}$.

Bei dem Entmischungsprozess wird keine Arbeit verrichtet, da jedem Gas die ganze Zeit das Volumen $2V$ zur Verfügung steht, $dV = 0$. Damit

$$S_{\text{entmischt}} = C_V^{(1)} \ln T + R \ln(2V) + S_0^{(1)} + C_V^{(2)} \ln T + R \ln(2V) + S_0^{(2)}. \text{ Damit } \Delta S = 2R \ln 2V - 2R \ln V = 2R \ln 2 > 0. \Delta S \text{ heißt } \mathbf{Mischungsentropie}.$$

1. Verallgemeinerung: Verschiedene Anfangsvolumina, verschiedene Stoffmengen. $pV_i = \nu_i RT$.

Bei der Entmischung bleibt der Gesamtdruck $p = \text{const.}$, aber die Partialdrücke ändern sich

$p_i = p \cdot \frac{V_i}{V}$, $\sum_i p_i = p$. Bei der Entmischung hat man dann

$$S_{\text{entmischt}}(T, p, \nu_i) = \sum_i S^{(i)}(T, p_i, \nu_i) = \sum_i \nu_i s^{(i)}(T, p_i). \text{ Das ideale Gas hat die molare Entropie } S^{(i)}(T, p_i) = C_p^{(i)} \ln T - R \ln p_i + \text{const.}. \text{ Damit } \Delta S = \sum_i (s^{(i)}(T, p_i) - s^{(i)}(T, p)) = R \sum_i \nu_i R \ln \frac{p}{p_i}.$$

2. Verallgemeinerung: k Komponenten mit Stoffmengen ν_i , Partialdrücken p_i :

$$S_{\text{entmischt}}(T, p, \nu_i) = \sum_{i=1}^k \nu_i s^{(i)}(T, p_i) \rightarrow \Delta S = R \sum_{i=1}^k \nu_i R \ln \frac{p}{p_i}. \text{ Mit } p_i V_i = \nu_i RT \text{ ergibt das } \frac{p}{p_i} = \frac{\nu}{\nu_i} \text{ und schließlich}$$

$$\Delta S = R \sum_{i=1}^k \nu_i R \ln \frac{\nu}{\nu_i}$$

Mischungsentropie

Die Entropie der Mischung beträgt

$$\Delta S = S_{\text{entmischt}} - S_{\text{Anfang}} \rightarrow S_{\text{Mischung}}(T, p) = \sum_{i=1}^k \nu_i \left(s^{(i)}(T, p) + R \ln \frac{p}{p_i} \right) \quad (17)$$

Freie Enthalpie G $G = U - TS + pV = H - TS$. Für ein Gemisch gilt

$U = U(T) = \sum_{i=1}^k \nu_i u^{(i)}(T)$ und ebenso

$H = H(T) = U + pV = \sum_{i=1}^k \nu_i u^{(i)}(T) + \sum_{i=1}^k p_i V = \sum_{i=1}^k (\nu_i u^{(i)}(T) + p_i(V)) = \sum_{i=1}^k \nu_i h^{(i)}(T)$. Mit der Mischungsentropie aus (17) folgt für G :

$G(T, p) = \sum_{i=1}^k \nu_i \left(h^{(i)}(T) - T s^{(i)}(T, p) - RT \ln \frac{p}{p_i} \right) = \sum_{i=1}^k \nu_i \left(g^{(i)}(T, p) - RT \ln \frac{p}{p_i} \right)$. Ebenso gilt

$G(T, p) = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i(T, p)$. Es folgt für das **molare chemische Potential**

$\mu_i(T, p) = g_i(T, p) - RT \ln \frac{p}{p_i}$.

Gibbs'sches Paradoxon Die Mischungsentropie zweier verschiedenen idealer Gase ist $\Delta S = 2R \ln 2$. In dieser Gleichung steht aber nirgendwo, dass es sich um zwei verschiedene Gase handeln muss. Bei zwei identischen Gasen vergrößert sich die Entropie aber beim Herausziehen der Trennwand nicht, also $\Delta S = 0$. Dieser Widerspruch heißt **Gibbs'sches Paradoxon** und lässt sich erst mit der statistischen Thermodynamik lösen.