Erster Teil des Skriptes "Theorie der Wärme SoSe 2001" von Felix v. Oppen

I. THERMODYNAMIK

1 Grundbegriffe und einfache Systeme

Jedes makroskopisches System ist ein thermodynamisches System.

In der Mechanik wird der Zustand eines Systems von N Massenpunkten durch $3N$ Ortskoordinaten und $3N$ Impulskoordinaten, also $6N$ Phasenraumkoordinaten beschrieben. Diese mikroskopische Beschreibung wird in der Thermodynamik aufgegeben und durch den thermodynamischer Zustand ersetzt, der durch makroskopische Eigenschaften des Systems beschrieben wird wie z.B.

- Volumen V
- Druck P
- Temperatur T
- Magnetfeld H
- Magnetisierung M

Es entspricht der Erfahrung, dass solche Zustandsgrössen zur Beschreibung makroskopischer Systeme für viele Zwecke ausreichend sind.

Die Thermodynamik macht quantitative Aussagen vornehmlich über Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht, d.h. über Systeme, deren thermodynamischer Zustand sich nicht mit der Zeit ändert.

Im thermodynamischen Gleichgewicht sind die thermodynamischen Eigenschaften des Systems durch die Zustandsgleichung miteinander verknüpft, z.B.

$$f(P,T,V) = 0 \quad \text{für Gase und Flüssigkeiten} \tag{1}$$
$$f(T,H,M) = 0 \quad \text{für einfache Magneten.} \tag{2}$$

Die spezielle Form der Zustandsgleichung hängt vom betrachteten System ab und ist im Rahmen der Thermodynamik durch Experimente zu bestimmen. Neben der Zustandsgleichung ist ein System noch durch einen Satz von Systemeigenschaften wie Wärmekapazität, thermischen Expansionskoeffizienten oder Kompressibilität bestimmt. Einige dieser Grössen können direkt aus der Zustandsgleichung berechnet werden. Andere wie z.B. die Wärmekapazität oder die adiabatische Kompressibilität enthalten Information, die von der Zustandsgleichung unabhängig ist.[1] Allerdings sind kann man im Rahmen der Thermodynamik Relationen zwischen diesen Grössen ableiten.

Im Rahmen der klassischen Thermodynamik wird auf eine mikroskopische Beschreibung komplett verzichtet. Erst die Statistische Mechanik versucht, die thermodynamische Beschreibung mikroskopisch d.h. ausgehend von der Hamilton-Funktion bzw. dem Hamilton-Operator des Systems, zu begründen. Im Rahmen der statistischen Mechanik können dann auch die Zustandsgleichung und die Systemeigenschaften wie die Wärmekapazität mikroskopisch hergeleitet werden.

Einfache Beispiele für themodynamische Zustände:

- Chemisch homogenes Gas bzw. Füssigkeit — Zustand definiert durch Volumen V, Druck P und Temperatur T. Im Gleichgewicht ist der Zustand durch zwei der drei Grössen V, P, T eindeutig bestimmt. So hat ein Gas bei gegebener Temperatur und gegebenen Volumen einen wohlbestimmten Druck. Diese Tatsache ist zusammengefasst in der Zustandsgleichung

  $$f(V, P, T) = 0 \tag{3}$$

  deren Form von der speziellen Substanz abhängt. Häufig wird auch noch die Teilchenzahl bzw. Stoffmenge als unabhängige thermodynamische Variable betrachtet.

  Stark verdünnte Gase können häufig als ideale Gase approximiert werden mit der Zustandsgleichung

  $$PV = nRT \tag{4}$$

  wobei n die Stoffmenge in Mol ist und R die Gaskonstante $R = 8,315 J/K$.

  ABBILDUNG - PV DIAGRAMM IDEALES GAS MIT ZWEI ISOTHERMEN

  Man kann die Zustandsgleichung für ideale Gase auch als Definition der (Kelvin-)Temperaturskala auffassen. Dann ist die eigentliche Aussage der Zustandsgleichung für ideale Gase, dass im Gleichgewicht $PV/n = \text{const}$, unabhängig von Volumen, Druck und der Natur des Gases – und nur abhängig von der Temperatur des Systems.

- Chemisch homogene Festkörper — im Gegensatz zum Gas bzw. Flüssigkeit ist der Druck nicht isotrop, sondern muss im allgemeinen durch einen Tensor beschrieben.

- Homogene Mischung verschiedener chemischer Substanzen — hier müssen wir auch die Konzentrationen der verschiedenen Substanzen angeben.

[1] Z.B. hängt die Wärmekapazität bei konstantem Volumen von der Zahl der Freiheitsgerade der Gasmoleküle ab, während die Zustandsgleichung unabhägig von der Zahl der Freiheitsgrade die gleiche Form annimmt.

- Nichthomogene Systeme — z.B. eine Flüssigkeit im Gleichgewicht mit ihrem Dampf; hier muss es möglich sein, das System in eine Reihe von homogenen Systemen aufzuteilen; jedes Subsystem wird dann wie oben beschrieben.

- Einfacher Magnet — als Zustandsgrössen können wir T, H und M wählen. Im Gleichgewicht ist dann z.B. die Magnetisierung eindeutig durch T und H bestimmt, so dass die Zustandsgleichung die Form
$$f(T, H, M) = 0 \tag{5}$$
hat. Als Beispiel für eine solche Zustandsgleichung gilt für Paramagneten das Curie'sche Gesetz $M \sim H/T$.

Es ist eine Erfahrungstatsache, dass thermodynamische Zustandsgrössen im allgemeinen in zwei Klassen fallen: Extensive Grössen wie die Stoffmenge selbst, die innere Energie oder die Entropie sind proportional zur Stoffmenge. Intensive Grössen wie Temperatur oder Druck sind unabhängig von der betrachteten Stoffmenge. Diese Unterteilung ist solange richtig, wie die zwischen den Bestandteilen wirkenden Kräfte genügend kurzreichweitig sind. Sie gilt z.B. nicht streng für ein Elektronengas mit langreichweitiger Coulomb-Wechselwirkung.

Änderungen eines thermodynamischen Zustandes können durch Änderung der externen Parameter des Systems erreicht werden. Eine Zustandsänderung heißt reversibel, wenn das System bei zeitumgekehrtem Durchlaufen der externen Bedingungen die zeitumgekehrte Sequenz von thermodynamischen Zuständen durchläuft. Eine Zustandsänderung kann nur dann reversibel sein, wenn der Zustand des Systems zu jedem Zeitpunkt höchstens infinitesimal vom Gleichgewicht abweicht. Die Umkehrung dieser Aussage gilt nicht: Z.B. ist die *freie* Expansion eines Gases in aufeinanderfolgende infinitesimal grössere Volumen nicht reversibel.[2]

Die Wärmemenge Q wird von einem homogenen System absorbiert bzw. abgegeben, wenn sich seine Temperatur ändert, ohne dass an dem System Arbeit verrichtet wird. Die aufgenommene Wärmemenge hängt mit der (infinitesimalen) Temperaturänderung über die Wärmekapazität C zusammen,
$$\Delta Q = C \Delta T. \tag{6}$$
Die Wärmekapazität hängt von der Art ab, wie man das System erwärmt. Typisch definiert man die Wärmekapazitäten C_V bei konstantem Volumen und C_P bei konstantem Druck.[3] Wie bekannt, ist die kalorische Einheit der Wärmemenge die Kalorie: Eine Kalorie entspricht der Wärmemenge, die man benötigt, um ein Gramm Wasser bei Normaldruck von 14 auf 15°C zu erwärmen.

[2] Unter freier Expansion eines Gases versteht man den folgenden Prozess: Ein Behälter ist durch eine Trennwand in zwei Teile geteilt, wobei ein Teil mit Gas gefüllt ist und in dem anderen ein Vakuum herrscht. Nimmt man die Trennwand nun heraus, so expandiert das Gas *frei* in das Vakuum.

[3] Wenn man das System bei konstantem Druck erwärmt, so verrichtet das System natürlich auch Arbeit, da die Temperaturänderung mit einer Volumenänderung einhergeht.

Ein Wärmereservoir ist ein derart grosses System, dass das Aufnehmen bzw. Abgeben jeder beliebigen Wärmemenge seine Temperatur nicht ändert. Ein System heisst thermisch isoliert, wenn keine Wärme zwischen ihm und seiner Umgebung ausgetauscht werden kann.

Thermodynamische Zustandsänderungen heissen (falls reversibel)

- isotherm — bei konstanter Temperatur
- isobar — bei konstantem Druck
- isochor — wenn an dem System keine Arbeit verrichtet wird
- adiabatisch — falls keine Wärme zwischen System und Umgebung ausgetauscht wird.[4] In der Praxis kann ein langsamer adiabatischer Prozess recht schnell sein. So muss z.B. bei einer Volumenänderung durch einen beweglichen Kolben die Kolbengeschwindigkeit nur klein sein im Vergleich zur Schallgeschwindigkeit, da dies die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Drucks ist.

2 Erster Hauptsatz (Energieerhaltungssatz)

2.1 Formulierung des ersten Hauptsatzes

Der erste Hauptsatz formuliert die Energieerhaltung für thermodynamische Systeme: Die Änderung der Energie eines thermodynamischen Systems bei einer beliebigen Transformation ist gleich der Energie, die das System aus der Umgebung aufnimmt bzw. an sie abgibt.

In konservativen mechanischen Systemen setzt sich die Energie aus potentieller und kinetischer Energie zusammen und ist eine Funktion des mechanischen Zustandes. Bei einer Änderung des Zustandes von A nach B ist die Differenz der Energien $U_B - U_A$ gleich der an dem System verrichteten Arbeit W[5]

$$U_B - U_A = -W. \tag{7}$$

In der Mechanik hängt also die verrichtete Arbeit nur vom Anfangs- und Endzustand ab. In der Thermodynamik ist das offensichtlich nicht der Fall: Wasser in

[4] Sie kennen vielleicht den Begriff der Adiabatizität in der Mechanik, wo er einen langsamen Prozess beschreibt. Dies hängt mit dem thermodynamischen Begriff insofern zusammen, als die langsame Zustandsänderung eines abgeschlossenen thermodynamischen Systems adiabatisch ist – sie ist reversibel weil langsam und tauscht mit der Umgebung keine Wärme aus weil abgeschlosssen. Es ist allerdings verwirrend, dass in der Praxis adiabatische Prozesse in der Thermodynamik häufig hinreichend schnell sein müssen. Dies rührt daher, dass ein System immer über eine kleine aber endliche Wärmeleitfähigkeit mit der Umgebung gekoppelt ist. Adiabatische Prozesse müssen schnell genug sein, damit die ausgetauschte Wärmemenge vernachlässigbar bleibt.

[5] An dem System verrichtete Arbeit wird als negativ definiert, vom System verrichtete Arbeit zählt positiv!

einem Behälter z.B. bei atmosphärischem Druck kann auf verschiedene Weisen von T_1 auf T_2 erhitzt werden:

- Man kann eine Kerze drunterhalten oder
- man kann so lange in dem Wasser rühren, bis es sich aufgrund der Reibung von T_1 auf T_2 erwärmt hat.

Wenn man nicht die Energieerhaltung aufgeben möchte, muss die Energie im ersten Fall auf eine nichtmechanische Weise – genannt Wärme – übertragen worden sein. Wir müssen also den Energiesatz in der Thermodynamik erweitern auf

$$U_B - U_A = -W + Q, \tag{8}$$

wobei Q die an das System von der Umgebung (Kerze) abgegebene Wärmemenge ist.[6] Dies definiert die Funktion U, die sogenannte innere Energie, bis auf eine additive Konstante.

Der **erste Hauptsatz** besagt dann, dass die Änderung von U, definiert durch

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W, \tag{9}$$

gleich ist bei allen Transformationen von einem gegebenen Anfangs- zu einem gegebenen Endzustand.

Die vom System verrichtete Arbeit ist hierbei

$$dW = \int_{\partial V} PdSdh = PdV, \tag{10}$$

solange wir von nicht-mechanischer Arbeit und Systemen mit anisotropem Druck absehen. Hier ist dS ein Flächenelement auf der Oberfläche des Volumens V und dh die lokale Verschiebung der Oberfläche in Normalenrichtung, so dass PdS die lokal auf das System wirkende Kraft ist und $PdSdh$ die lokal verrichtete Arbeit. Integrieren wir diesen Ausdruck über die Oberfläche ∂V erhalten wir die gesamte verrichtete Arbeit.

Für infinitesimale Transformationen kann man den ersten Hauptsatz auch so ausdrücken, dass das Differential

$$dU = dQ - dW \tag{11}$$

exakt ist, d.h. es existiert eine Funktion U, deren Differential dU ist, oder $\int dU$ ist unabhängig vom Pfad und hängt nur von den Integrationsgrenzen ab.

Mathematischer Einschub: Exakte Differentiale

Ein gegebenes Differential

$$df = g(A, B)dA + h(A, B)dB \tag{12}$$

[6] Von dem System aufgenommene Wärme wird positiv gerechnet, vom System abgegebene Wärme wird negativ gezählt.

ist exakt, wenn gilt

$$\partial g/\partial B = \partial h/\partial A. \tag{13}$$

Beweis: s. Übungen

Wir betonen noch einmal, dass die Eigenschaft der Exaktheit nicht gilt für die Wärmemenge und die Arbeit. Während die Änderung der inneren Energie nur von Anfangs- und Endzustand abhängt, muss man für die aufgenommene Wärmemenge bzw. geleistete Arbeit zusätzlich den speziellen Pfad vom Anfangs- zum Endzustand angeben.

2.2 Konsequenzen des ersten Hauptsatzes

2.2.1 dQ-Gleichungen

Wir betrachten ein System, das durch die Grössen P, V, T beschrieben werden kann, wie z.B. ein homogenes Gas oder eine homogene Flüssigkeit. Wir betrachten den Druck P und das Volumen V als unabhängige Variable - die Temperatur ist dann gegeben durch die Zustandsgleichung.

Dann haben wir[7]

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P dV \tag{14}$$

und die Exaktheit von U führt auf

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_P \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V\right] = \left(\frac{\partial}{\partial P}\right)_V \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P\right]. \tag{15}$$

Die absorbierte Wärmemenge bei einer infinitesimalen Zustandsänderung ist

$$\begin{aligned} dQ &= dU + dW \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P\right] dV. \end{aligned} \tag{16}$$

Ähnliche Gleichungen erhält man für die Fälle, dass man T und P bzw. T und V als unabhängige Variable wählt,

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right] dP \tag{17}$$

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV. \tag{18}$$

Diese Gleichungen bezeichnet man auch als die dQ Gleichungen.

[7]Es ist üblich in der Thermodynamik, die festgehaltenen Grössen als Subskripte an die partiellen Ableitungen zu schreiben. Dies ist deswegen notwendig, da wir es im allgemeinen nicht mit orthogonalen Koordiantensystemen zu tun haben. (s. Übungen)

2.2.2 Die Wärmekapazität

Mit Hilfe dieser Formeln können wir Ausdrücke für die Wärmekapazität angeben,

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{19}$$

$$C_P \equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P . \tag{20}$$

Eine Erwärmung bei konstantem Druck geht mit einer thermischen Ausdehnung einher, wodurch das System Arbeit verrichten muss. Demnach muss man also bei konstantem Druck mehr Wärmemenge zuführen als bei konstantem Volumen, um das System um dieselbe Temperaturdifferenz zu erwärmen. Dies ist der Ursprung des zweiten Termes in dem Ausdruck für C_P.

2.2.3 Ideale Gase

Freie Expansion — Die innere Energie eines idealen Gases hängt bei fester Stoffmenge nur von der Temperatur, nicht aber vom Volumen ab. Dies ist eine Konsequenz des Joule'schen Versuchs zur freien Expansion eines Gases. Später werden wir sehen, dass dieses auch auf rein theoretischem Wege abgeleitet werden kann aus dem 2. Hauptsatz.

Der Joule'sche Versuch betrachtet einen aus zwei voneinander getrennten Kammern bestehenden Gaszylinder, der sich in einem Wasserbad befindet. Die Temperatur des Wasserbades wird mit Hilfe eines Thermometers gemessen. Das Gas ist zunächst in einer der beiden Kammern, während in der anderen ein Vakuum ist. Wird nun die Trennwand zwischen den beiden Kammern entfernt und das Gas dehnt sich auf das gesamte Volumen auf, so beobachtet man, dass sich die Temperatur des Wasserbades praktisch nicht ändert. Man extrapoliert, dass sich die Temperatur im Grenzfall eines idealen Gases gar nicht ändert.

ABBILDUNG: JOULE'SCHER VERSUCH

Da das Gas keine Arbeit verrichtet, $\Delta W = 0$, und da $\Delta Q = 0$ da $\Delta T = 0$, ist nach dem ersten Hauptsatz auch $\Delta U = 0$. Das heisst, die beiden Zustände gleicher Temperatur, aber unterschiedlichen Volumens haben dieselbe innere Energie. Da Temperatur und Volumen den thermodynamischen Zustand vollständig beschreiben, folgt daraus, dass die innere Energie eines idealen Gases nur von der Temperatur abhängt, $U = U(T)$.

Für die Wärmekapazität bei konstantem Volumen folgt, dass

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{dU}{dT} \tag{21}$$

Wenn wir annehmen, dass C_V unabhängig von der Temperatur ist, so folgt

$$U = C_V T + \text{const.} \tag{22}$$

Für die spezifische Wärme bei konstantem Druck haben wir unter Benutzung der Zustandsgleichung $PV = nRT$, dass

$$
\begin{aligned}
C_P &\equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\
&= C_V + nR, \qquad (23)
\end{aligned}
$$

oder

$$C_P - C_V = nR \qquad (24)$$

Dies ist ein einfaches Beispiel für eine Relation zwischen den Systemeigenschaften, die im Rahmen der Thermodynamik abgeleitet werden kann.

Adiabatische Expansion — Wie erwähnt ist eine thermodynamische Expansion dann adiabatisch, wenn sie reversibel ist und keine Wärmemenge mit der Umgebung ausgetauscht wird. Dies erreicht man dadurch, dass das Gas in einem Behälter mit wärmeisolierenden Wänden und einem beweglichen Kolben einschlossen wird und der Kolben langsam bewegt wird.

Wenn das Gas adiabatisch expandiert, verrichtet es Arbeit. Da gleichzeitig keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht wird, nimmt die innere Energie und damit wegen $U = U(T)$ auch die Temperatur des Gases ab. Quantitativer haben wir für eine infinitesimale Transformation aufgrund des ersten Hauptsatzes

$$
\begin{aligned}
0 &= dQ \\
&= dU + dW \\
&= C_V dT + P dV \\
&= C_V dT + nRT\frac{dV}{V} \qquad (25)
\end{aligned}
$$

oder

$$\frac{dT}{T} + \frac{nR}{C_V}\frac{dV}{V} = 0. \qquad (26)$$

Integrieren liefert unter der Annahme einer temperaturunabhängigen Wärmekapazität

$$\ln(T/T_0) = (nR/C_V)\ln(V/V_0) \qquad (27)$$

wobei V_0 und T_0 die Anfangswerte sind. Mit der Abkürzung

$$K = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_V + nR}{C_V} = 1 + \frac{nR}{C_V} \qquad (28)$$

erhalten wir

$$TV^{K-1} = T_0 V_0^{K-1} = \text{const.} \qquad (29)$$

Durch Ausnutzen der Zustandsgleichung eines idealen Gases erhält man

$$PV^K = \text{const.} \qquad (30)$$

und

$$T/P^{(K-1)/K} = \text{const} \tag{31}$$

Dies sollte man mit $PV = \text{const}$ für eine isotherme Transformation vergleichen. Da $K > 1$ sind Adiabaten in einem PV-Diagramm steiler als Isothermen.

ABBILDUNG PV DIAGRAMM MIT ISOTHERME UND ADIABATE

Wir können diese Resultate anwenden, um die Höhenabhängigkeit der Temperatur in der Atmosphäre zu berechnen. Die Abhängigkeit der Temperatur der Atmosphäre kommt hauptsächlich daher, dass Konvektionsströme permanent Luft aus unteren in höhere Lagen und umgekehrt befördern. Da die Luft beim Ansteigen in Bereiche niederen Drucks gerät, expandiert sie. Ausserdem gibt es, da Luft ein schlechter Wärmeleiter ist, kaum Wärmeaustausch mit der umgebenden Luft; der Prozess ist also adiabatisch und die Luft kühlt mit zunehmender Höhe ab. Die Druckänderung mit der Höhe h ist gegeben durch

$$dP = -\rho g dh, \tag{32}$$

wobei $\rho = Mn/V$ die Dichte ist (M ist die Molmasse) und g die Erdbeschleunigung. Die Zustandsgleichung idealer Gase gibt dann

$$\frac{dP}{P} = -\frac{gM}{RT} dh. \tag{33}$$

Aus den Adiabaten-Gleichungen folgt

$$\frac{dT}{T} = \frac{K-1}{K}\frac{dP}{P} = -\frac{K-1}{K}\frac{gM}{RT} dh \tag{34}$$

und daher

$$\frac{dT}{dh} = -\frac{K-1}{K}\frac{gM}{R}. \tag{35}$$

Durch Einsetzen ergibt dies $dT/dh = -9,8\mathrm{K/km}$. In der Realität gibt es Abweichungen von dieser Formel wegen der Kondensation von Wasserdampf.

3 Der zweite Hauptsatz

3.1 Formulierungen von Kelvin und Clausius

Der erste Hauptsatz verbietet die Existenz eines Perpetuum Mobiles, d.h. einer Maschine, die Energie produziert. Er legt aber der Umwandlung einer Energieform in eine andere keinerlei Beschränkung auf. Nach dem ersten Hauptsatz wäre also eine Maschine erlaubt, die der Umgebung Wärme entzieht und sie komplett in Arbeit umwandelt. Da die in der Erde und Atmosphäre gespeicherte Wärmemenge für praktische Zwecke unendlich gross ist, wäre eine solche Maschine effektiv äquivalent zu einem Perpetuum Mobile. Sie heisst daher auch Perpetuum Mobile zweiter Art.

Wir wissen aus der Erfahrung, dass wir Wärme nicht unbegrenzt in Arbeit umwandeln können und dass es noch niemandem gelungen ist, ein Perpetuum Mobile zweiter Art zu konstruieren. Dies ist der wesentliche Inhalt des zweiten Hauptsatzes in der Formulierung von Kelvin: *Eine thermodynamische Transformation, deren einziger Effekt es ist, aus einem Wärmereservoir entnommene Wärme gänzlich in Arbeit umzuwandeln, ist unmöglich.*

Es ist ein wesentlicher Bestandteil der Formulierung von Kelvin, dass die Transformation von Wärme in Arbeit das *einzige* Resultat des Prozesses ist. Ohne diese Einschränkung ist es durchaus möglich, Wärme komplett in Arbeit umzuwandeln. Betrachte z.B. die isotherme Expansion eines idealen Gases, das im Kontakt mit einem Wärmebad steht. Da die Temperatur konstant bleibt, bleibt die innere Energie des Gases bei dem Prozess unverändert, so dass nach dem ersten Hauptsatz die durch die Expansion verrichtete Arbeit gleich der aus dem Wärmebad entnommenen Wärme ist, $\Delta W = \Delta Q$. Aber dies ist *nicht* der einzige Effekt, da das Gas am Ende ein grösseres Volumen einnimmt.

Eine unabhängige Formulierung des zweiten Hauptsatzes stammt von Clausius: *Eine Transformation, deren einziges Resultat es ist, Wärme von einem kälteren auf einen wärmeren Körper zu übertragen, ist unmöglich.* Eine von der Temperaturskala unabhängige Definition von "wärmer" und "kälter" kann folgendermassen gegeben werden: Bringen wir zwei Körper unterschiedlicher Temperatur zusammen, so fliesst die Wärme spontan vom Wärmeren zum Kälteren. Die Aussage von Clausius kann also auch folgendermassen umformuliert werden: *Wenn Wärme spontan von einem Körper A zu einem Körper B fliesst, so ist eine Transformation, deren einziges Resultat es ist, Wärme von B nach A zu transferieren, unmöglich.*

Wir müssen nun zunächst die Äquivalenz der beiden Aussagen beweisen:
Kelvin falsch $\Longrightarrow$ Clausius falsch: Ist die Kelvin'sche Aussage fasch, so könnten wir Wärme aus einem beliebigen Körper extrahieren und komplett in Arbeit verwandeln, die dann benutzt werden kann, um einen beliebigen anderen Körper, insbesondere einen wärmeren Körper, mittels Reibung zu erwärmen. Im Widerspruch zur Clausius'schen Aussage würde dies bedeuten, dass dieser Prozess ausschliesslich Wärme von einem kälteren auf einen wärmeren Körper übertragen hätte.

Um den zweiten Teil des Beweises (Clausius falsch $\Longrightarrow$ Kelvin falsch) zu führen, müssen wir zunächst die Möglichkeiten, Wärme in Arbeit zu verwandeln untersuchen.

3.2 Carnot-Zyklus

Da es nach der Kelvin'schen Aussage unmöglich ist, Wärme aus *einem* Reservoir einzig komplett in Arbeit umzuwandeln, brauchen wir dafür mindestens zwei Reservoire bei unterschiedlichen Temperaturen $T_2 > T_1$. Eine Möglichkeit für einen solchen Prozess ist der Carnot'sche Kreisprozess. Diese zyklische

Transformation besteht aus zwei Adiabaten, die durch zwei Isotherme verknüpft werden. Dies ist in der folgenden Abbildung in einem PV-Diagramm dargestellt.

ABBILDUNG CARNOT (WIE IN FERMI FIG 7)

Wir werden sehen, dass der Carnot-Prozess insofern besonders ist, als es keinen anderen Prozess, der zwischen zwei Temperaturen arbeitet, gibt, der effizienter Wärme in Arbeit verwandelt.

Realisierung eines Carnot-Zyklus: Ein Zylinder mit wärmeisolierenden Wänden wird am oberen Ende durch einen ebenfalls isolierenden, aber beweglichen Kolben abgeschlossen, so dass Wärme nur durch das untere, unbewegliche und abgeschlossene Ende mit der Umgebung ausgetauscht weerden kann. Ist das System zunächst in dem Zustand A (oben links im Carnot Zyklus), so plazieren wir den Zylinder auf das Wärmebad T_2 und expandieren mit Hilfe des Kolben isotherm bis zum Punkt B (oben rechts). Nun schliessen wir das untere Ende des Zylinders auch durch einen Wärmeisolator ab und expandieren adiabatisch bis zum Punkt D (unten rechts). Dabei kühlt das System auf T_1 ab. Wenn wir nun das System auf das Wärmereservoir T_1 plazieren, so können wir es isotherm komprimieren bis zum Punkt C (unten links). Schliesslich isolieren wir das untere Ende wieder und komprimieren adiabatisch, bis das System wieder beim Ausgangszustand A angekommen ist.

ABBILDUNG: REALISIERUNG EINES CARNOT ZYKLUS

Während der isothermen Expansion AB absorbiert das System eine Wärmemenge Q_2 aus dem Reservoir T_2. Während der isothermen Kompression DC gibt es Wärme $-Q_1$ an das Reservoir T_1 ab. Während der adiabatischen Prozesse wird per definitionem keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht. Die totale absorbierte Wärme wird nach dem ersten Hauptsatz in Arbeit verwandelt,

$$Q_2 - Q_1 = W, \tag{36}$$

da wir es mit einem Kreisprozess zu tun haben. Wir sehen, dass nur ein Teil der von dem wärmeren Reservoir aufgenommenen Wärmemenge in Arbeit umgewandelt wird. Der Rest wird an das kältere Reservoir wieder abgegeben. Wir können die Effizienz des Carnot Zyklus definieren als das Verhältnis zwischen verrichteter Arbeit und aufgenommener Wärmemenge Q_2,

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \tag{37}$$

Da der Carnot-Prozess reversibel ist, können wir ihn auch in umgekehrter Richtung durchlaufen. Dabei wird Arbeit an dem System verrichtet, Wärme aus dem kälteren Reservoir absorbiert und als Resultat Wärme an das wärmere Reservoir abgegeben.

Wir werden nun den Carnot-Prozess benutzen, um den Beweis der Äquivalenz von Kelvin und Clausius zu vervollständigen.

Clausius falsch $\Longrightarrow$ Kelvin falsch: Nehmen wir im Widerspruch zur Clausius'schen Behauptung an, dass es möglich ist, ohne weiteren Effekt eine Wärmemenge Q_2 von einem Reservoir T_1 zu einem wärmeren Reservoir T_2 zu transferieren. Nun können wir diese transferierte Wärme Q_2 mit Hilfe einer zwischen T_2 und T_1 arbeitenden Carnot-Maschine in Arbeit verwandeln. Da die vom Reservoir T_2 aufgenommenen und abgegebenen Wärmemenge gleich sind, bleibt das Reservoir T_2 insgesamt unverändert und der einzige Effekt der Transformation ist, Wärme aus dem Reservoir T_1 in Arbeit zu verwandeln. Dies ist im Widerspruch zur Kelvin'schen Aussage.

3.3 Das Carnot'sche Theorem

Theorem: *Kein thermodynamischer Kreisprozess, der zwischen zwei Temperaturen arbeitet, ist effizienter als der Carnot Prozess.*
Beweis: Betrachten wir einen Carnot Prozess C und einen weiteren beliebigen, nicht notwendigerweise reversiblen Kreisprozess X, die beide zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 ($T_2 > T_1$) arbeiten. Dann haben wir aufgrund des ersten Hauptsatzes:

$$W = Q_2 - Q_1 \tag{38}$$

$$W' = Q_2' - Q_1' \tag{39}$$

wobei ungestrichene (gestrichene) Grössen zu C (X) gehören. Wir können zu beliebiger Genauigkeit

$$\frac{Q_2}{Q_2'} = \frac{N'}{N} \tag{40}$$

nähern, wobei N, N' (beliebig grosse) natürliche Zahlen sind. Jetzt lassen wir den Carnot Prozess N mal rückwärts durchlaufen, und den X Prozess N' mal vorwärts. Dies ist die Stelle, an der wir benutzen, dass C ein Carnot-Prozess ist, da wir ihn nur reversible Prozesse rückwärts laufen lassen können! Insgesamt haben wir dann

$$W_{\text{total}} = N'W' - NW \tag{41}$$

$$(Q_2)_{\text{total}} = N'Q_2' - NQ_2 = 0 \tag{42}$$

$$(Q_1)_{\text{total}} = N'Q_1' - NQ_1 \tag{43}$$

Ausserdem haben wir

$$W_{\text{total}} = (Q_2)_{\text{total}} - (Q_1)_{\text{total}} = -(Q_1)_{\text{total}} \tag{44}$$

Das Endresultat ist daher im Widerspruch zur Kelvin'schen Aussage, es sei denn $W_{\text{total}} \leq 0$ bzw. $(Q_1)_{\text{total}} \geq 0$. Daraus folgt

$$N'Q_1' - NQ_1 \geq 0 \tag{45}$$

$$Q_2Q_1' - Q_2'Q_1 \geq 0 \tag{46}$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} \leq \frac{Q_1'}{Q_2'} \tag{47}$$

Und schliesslich folgt

$$1 - \frac{Q_1}{Q_2} \geq 1 - \frac{Q_1'}{Q_2'} \tag{48}$$

was den Beweis beendet.

Schliesslich kann X, da es beliebig ist, auch ein Carnot-Zyklus sein. Dann können wir die Rollen von C und X vertauschen, so dass folgt:
Korollar: *Alle Carnot-Prozesse zwischen den Temperaturen T_2 und T_1 haben dieselbe Effizienz, unabhängig von der speziellen Substanz etc.*

3.4 Die absolute Temperaturskala

Wir können dieses Korollar ausnutzen, um eine von der speziellen Substanz unabhängige *absolute* Temperaturskala zu definieren.[8] Dies ist im Gegensatz zu der über ein Gasthermometer definierten Temperaturskala. Dazu nehmen wir an, dass wir einen Satz von Wärmereservoiren $T_1 < T_2 < T_3 < \ldots < T_n$ haben, wobei zwischen T_{n+1} und T_n je ein Carnot-Kreisprozess operiert, die jeweils dieselbe Arbeit pro Umlauf verrichten, so dass die von einer Carnot Maschine an ein Reservoir abgegebene Wärme von der nächsten Carnot Maschine aufgenommen wird. Daher

$$Q_{n+1} - Q_n = W \tag{49}$$

Wir definieren nun eine absolute Temperaturskala θ durch die Relation

$$\frac{\theta_n}{\theta_{n+1}} = \frac{Q_n}{Q_{n+1}}. \tag{50}$$

Natürlich ist diese Temperaturskala nur bis auf einen multiplikativen Faktor gegeben. Diesen setzen wir wie üblich fest, indem wir den Temperaturbereich zwischen dem Gefrier- und dem Siedepunkt von Wasser in 100 Schritte unterteilen. Daraus folgt

$$\frac{\theta_n}{Q_n} = \frac{\theta_{n+1}}{Q_{n+1}} = x \tag{51}$$

wobei x unabhängig von n ist. Daher $\theta_n = xQ_n$ und

$$\theta_{n+1} - \theta_n = x(Q_{n+1} - Q_n) = xW. \tag{52}$$

Dies zeigt, dass wir auf diese Weise eine Temperaturskala mit konstanten Temperaturschritten definiert haben.

Schliesslich ist es einfach zu zeigen, dass diese Temperaturskala mit der vorher definierten Temperaturskala T zusammenfällt. (siehe Übungen) Daher werden wir in der Folge auf eine unterschiedliche Bezeichnung der idealen-Gas-Temperatur-Skala T und der absoluten Temperatur θ verzichten, und beide mit T bezeichnen.

[8] Die absolute Temperatur wurde 1848 von Kelvin eingeführt.

Aus der Definition der absoluten Temperaturskala folgt, dass die Effizienz eines Carnot-Prozesses gegeben ist durch

$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}. \tag{53}$$

4 Entropie

4.1 Theorem von Clausius und der Entropie-Begriff

Der zweite Hauptsatz erlaubt uns, eine weitere Zustandsgrösse zu definieren, die Entropie S. Dies folgt aus dem folgenden Theorem:
Clausius'sches Theorem: *In einem beliebigen thermodynamischen Kreisprozess $\mathcal{O}$, in dem die Temperatur durchgängig definiert ist, gilt*

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0. \tag{54}$$

wobei sich das Integral über einen Zyklus des Prozesses erstreckt. Die Gleichheit gilt für reversible Prozesse.
Beweis: Um das Theorem zu beweisen, unterteilen wir den Kreisprozess in n infinitesimale Schritte, wobei die Temperatur T_i während des i-ten Schrittes als konstant angenommen werden kann. Wir können uns also vorstellen, das System sukzessive mit n Wärmebädern $T_1, T_2, \ldots T_n$ in Kontakt zu bringen. Sei Q_i die aus dem Reservoir T_i absorbierte Wärmemenge.

Ferner konstruieren wir n Carnot-Maschinen $C_1, C_2 \ldots C_n$, die

1. zwischen T_0 und T_i operieren ($T_0 > T_i$ für alle i),
2. eine Wärmemenge $Q_i^{(0)}$ aus dem Reservoir T_0 absorbieren und
3. eine Wärmemenge Q_i an das Bad T_i abgeben.

Nach Definition der Temperaturskala haben wir dann

$$\frac{Q_i^{(0)}}{Q_i} = \frac{T_0}{T_i}. \tag{55}$$

Betrachte jetzt einen Prozess $\mathcal{O} + (C_1 + C_2 + \ldots + C_n)$. Das Endresultat dieses Prozesses ist, dass die Wärmemenge

$$Q_0 = \sum_{i=1}^{n} Q_i^{(0)} = T_0 \sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \tag{56}$$

aus dem Reservoir T_0 absorbiert wird und komplett in Arbeit umgewandelt wird. Beachte, dass jedes der Reservoire $T_1, \ldots, T_n$ zwar während $\mathcal{O}$ die Wärmemenge

Q_i an das System abgibt, dieselbe Wärmemenge aber per Konstruktion durch den Carnot-Prozess C_i wiederbekommt. Aus dem zweiten Hauptsatz können wir nun folgern, dass Q_0 negativ sein muss und daher

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \tag{57}$$

Im Limes $n \to \infty$ folgt damit der erste Teil des Theorems. Ist der Prozess $\mathcal{O}$ reversibel, so kehren wir ihn um und durchlaufen dieselben argumentativen Schritte - dann erhalten wir zusätzlich

$$-\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \tag{58}$$

Daher muss in diesem Fall das Gleichheitszeichen gelten. Das schliesst den Beweis ab.

Damit haben wir das folgende
Korollar: *Für einen reversiblen Prozess ist das Integral*

$$\int \frac{dQ}{T} \tag{59}$$

unabhängig vom Weg und hängt damit nur vom Anfangs- und Endzustand ab. Daraus folgt weiter, dass

$$dS = dQ/T \tag{60}$$

ein exaktes Differential ist.

Indem wir einen Referenzzustand O definieren, können wir also eine neue Zustandsfunktion definieren, die Entropie S, durch

$$S(A) = \int_O^A \frac{dQ}{T}, \tag{61}$$

wobei der Integrationsweg ein beliebiger *reversibler* Prozess von O nach A ist. Die Entropie ist damit bis auf eine Konstante definiert. Die Entropiedifferenz zweier Zustände ist jedoch komplett definiert,

$$S(A) - S(B) = \int_B^A \frac{dQ}{T}, \tag{62}$$

wobei der Weg von B nach A wieder reversibel sein muss.[9]

Aus dem Clausius'schen Theorem folgen unmittelbar die folgenden Eigenschaften der Entropie:

[9] Hier nehmen wir an, dass wir auf reversiblem Wege von B nach A kommen können. Dies muss nicht immer der Fall sein, da die Zustandsgleichung aus mehreren unzusammenhängenden Blättern bestehen kann. In diesem Fall wird die Entropiedifferenz erst durch den dritten Hauptsatz eindeutig definiert.

1. Für eine beliebige Transformation gilt
$$\int_B^A \frac{dQ}{T} \leq S(A) - S(B) = \int_{B,\text{reversibel}}^A \frac{dQ}{T} \tag{63}$$
Das Gleichheitszeichen gilt für reversible Prozesse.

2. Die Entropie eines thermisch isolierten Systems nimmt niemals ab, da ein thermisch isoliertes System keinerlei Wärme mit der Umgebung austauschen kann, $dQ = 0$.

3. Aus der letzten Eigenschaft folgt unmittelbar, dass der Gleichgewichtszustand eines thermisch isolierten Systems der Zustand grösster Entropie ist.

4. Zusammen mit dem ersten Hauptsatz folgt für reversible Prozesse die wichtige Relation
$$dU = TdS - PdV. \tag{64}$$

4.2 Beispiele

4.2.1 Isotherme Expansion eines idealen Gases

Da das Gas ideal, gilt $U = U(T)$, so dass nach dem ersten Hauptsatz $\Delta Q = \Delta W$ und somit
$$\Delta Q = \int_{V_1}^{V_2} PdV = nRT\ln(V_2/V_1). \tag{65}$$
Die Entropieänderung des Gases ist damit
$$(\Delta S)_{\text{Gas}} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{\Delta Q}{T} = nR\ln(V_2/V_1). \tag{66}$$
Das Reservoir stellt in diesem Prozess die Wärmemenge $-\Delta Q$ zur Verfügung, so dass
$$(\Delta S)_{\text{Reservoir}} = -\frac{\Delta Q}{T} = -nR\ln(V_2/V_1). \tag{67}$$
Die Entropie des Gesamtsystems Gas+Reservoir ändert sich demnach nicht.

4.2.2 Freie Expansion eines idealen Gases

Da Anfangs- und Endzustand des Gases identisch sind mit dem isothermen Prozess, haben wir
$$(\Delta S)_{\text{Gas}} = nR\ln(V_2/V_1). \tag{68}$$
Da keine Wärmemenge durch das Reservoir zur Verfügung gestellt wird, ist
$$(\Delta S)_{\text{Reservoir}} = 0. \tag{69}$$

Damit hat die Entropie des Gesamtsystems bei diesem irreversiblen Prozess um

$$(\Delta S) = nR\ln(V_2/V_1). \tag{70}$$

zugenommen.

4.2.3 Wärmeleitung

Fliesst pro Zeiteinheit die Wärmemenge Q von einem Wärmebad T_2 in ein Wärmebad T_1, so ist die Rate der Entropieänderung

$$Q\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) > 0. \tag{71}$$

4.2.4 Reibung

Durch Reibungsarbeit können wir einem Körper erwärmen. Da man denselben Zustand auch durch Zuführen von Wärme erhalten kann, erhöht sich seine Entropie. Dem steht im Falle der Reibung aber keine Entropieerniedrigung eines anderen Teilsystems gegenüber, da nirgends Wärme entzogen wird. (Eher wird der reibende Körper selbst erwärmt und somit auch seine Entropie erhöht.)

4.3 Unmittelbare Anwendungen des Entropiebegriffs

4.3.1 Gleichgewichtsbedingungen

Wir haben gesehen, dass der Gleichgewichtszustand eines thermisch isolierten Systems der Zustand maximaler Entropie ist. Es folgt, dass für kleine Abweichungen aus dem Gleichgewicht $dS = 0$ ist. Hieraus können wir eine Reihe von Gleichgewichtsbedingungen ableiten.

Wir betrachten zwei Teilsysteme 1 und 2, getrennt durch eine bewegliche und wärmeleitende Trennwand. Für jedes der Teilsysteme ($i = 1, 2$) gilt aufgrund der beiden Hauptsätze

$$dS_i = \frac{1}{T_i}dU_i + \frac{P_i}{T_i}dV_i. \tag{72}$$

Hier betrachten wir die Entropie als Funktion der inneren Energie und des Volumens. Die Entropie des Gesamtsystems ist $S = S_1 + S_2$. Die Teilsysteme 1 und 2 können Energie austauschen und ihre Volumina ändern. Da aber das Gesamtsystem eine feste Energie und ein festes Volumen hat, gilt $dU_1 = -dU_2$ und $dV_1 = -dV_2$. Dann haben wir

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T_1}dU_1 + \frac{1}{T_2}dU_2 + \frac{P_1}{T_1}dV_1 + \frac{P_2}{T_2}dV_2 \\ &= \left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)dU_1 + \left(\frac{P_1}{T_1}-\frac{P_2}{T_2}\right)dV_1. \end{aligned} \tag{73}$$

Ist der Energieaustausch eine infinitesimale Abweichung aus dem Gleichgewicht, so folgen, da dU_1 und dV_1 unabhängig voneinander sind, die Gleichgewichtsbedingungen

$$T_1 = T_2. \tag{74}$$

und

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \tag{75}$$

bzw.

$$P_1 = P_2. \tag{76}$$

4.3.2 TdS-Gleichungen

Die Tatsache, dass die Entropie S eine Zustandsfunktion und damit dS ein exaktes Differential ist, hat eine Reihe von Konsequenzen.

Wir beginnen mit einer der dQ Gleichungen,

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV \tag{77}$$

und ersetzen $dQ = TdS$, so dass

$$dS = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV. \tag{78}$$

Da dS ein exaktes Differential ist, folgt

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_T \left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right] &= \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V \left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T}\right]. \\ &= -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - \frac{P}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \end{aligned} \tag{79}$$

und daher

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \tag{80}$$

Wir werden diese Gleichung weiter unter benutzen, um zu zeigen, dass die innere Energie idealer Gase nicht vom ihrem Volumen abhängt. Ausserdem beruht eine Ableitung der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung für den Dampfdruck auf dieser Relation.

Nun wollen wir die Gleichung (78) für dS vollständig durch experimentell zugängliche Grössen ausdrücken. Dazu setzen wir Gl. (80) in Gl. (78) ein und ersetzen $C_V = (\partial U/\partial T)_V$, so erhalten wir

$$TdS = C_V dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV. \tag{81}$$

Ausserdem definieren wir

$$\alpha \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{thermischer Expansionskoeffizient} \tag{82}$$

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad \text{isotherme Kompressibilität} \tag{83}$$

$$\kappa_S \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \quad \text{adiabatische Kompressibilität} \tag{84}$$

Mathematischer Einschub: Sei $f(x,y,z)=0$ und w eine Funktion, die von zwei der Variablen x,y,z abhängt. Dann gilt

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_w = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_w \tag{85}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{(\partial y/\partial x)_z} \tag{86}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \tag{87}$$

Beweis: s. Übungen

Damit finden wir

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= -\frac{1}{(\partial T/\partial V)_P(\partial V/\partial P)_T} = -\frac{(\partial V/\partial T)_P}{(\partial V/\partial P)_T} \\ &= \frac{\alpha}{\kappa_T}\end{aligned} \tag{88}$$

und wir erhalten die erste sogenannte TdS-Gleichung,

$$TdS = C_V dT + \frac{\alpha T}{\kappa_T} dV. \tag{89}$$

Unter Benützung der Relationen

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \tag{90}$$

$$= \alpha V dV - \kappa_T V dP. \tag{91}$$

und

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP \tag{92}$$

$$= \frac{1}{\alpha V} dV + \frac{\kappa_T}{\alpha} dP. \tag{93}$$

erhalten wir zwei weitere TdS Gleichungen

$$TdS = \left[C_V + \frac{\alpha^2 T V}{\kappa_T}\right] dT - \alpha T V dP \tag{94}$$

und
$$TdS = \frac{C_V \kappa_T}{\alpha} dP + \left[\frac{C_V}{V\alpha} + \frac{T\alpha}{\kappa_T} \right] dV. \tag{95}$$
Mit Hilfe von Gl. (94) erhalten wir
$$C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = C_V + \frac{\alpha^2 TV}{\kappa_T}, \tag{96}$$
so dass wir die Relation
$$C_P - C_V = \frac{\alpha^2 TV}{\kappa_T} \tag{97}$$
finden. Dies ist eine Verallgemeinerung der Relation $C_P - C_V = nR$ für ideale Gase.

Mit Hilfe von Gl. (95) können wir einen Ausdruck für die adiabatische Kompressibilität ableiten. Wir haben nämlich
$$\begin{aligned} \kappa_S &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \\ &= \frac{C_V \kappa_T / V\alpha}{C_V/V\alpha + T\alpha/\kappa_T} \\ &= \frac{\kappa_T}{1 + VT\alpha^2/C_V \kappa_T}. \end{aligned} \tag{98}$$
Damit haben wir
$$\kappa_S = \frac{C_V}{C_P} \kappa_T. \tag{99}$$

4.3.3 Ideale Gase

Mit Hilfe der Zustandsgleichung finden wir aufgrund der Exaktheit von dS für ideale Gase [aus Gl. (80)]
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \frac{nR}{V} - \frac{nRT}{V} = 0 \tag{100}$$
und damit $U = U(T)$. Wir hatten dieses Resultat schon mit Hilfe des ersten Hauptsatzes aus dem Joule'schen Experiment zur freien Expansion eines idealen Gases gewonnen. Nun haben wir es auf rein theoretischem Wege noch einmal abgeleitet.

Mit Hilfe dieses Resultats können wir nun die Entropie eines idealen Gases explizit berechnen. Dazu bemerken wir
$$dS = \frac{1}{T} [C_V dT + PdV] \tag{101}$$
$$= \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV \tag{102}$$

Integrieren wir zunächst von T_0 bis T bei konstantem Volumen V_0 und anschliessend von V_0 bis V bei konstanter Temperatur T, so erhalten wir

$$S = C_V \ln T + nR \ln V + C, \tag{103}$$

wobei C eine Integrationskonstante ist, die noch von n abhängen kann.[10]

Betrachten wir Transformationen des Gases der Stoffmenge n als Ganzes, so ist dieser Ausdruck ausreichend, da nur Entropiedifferenzen eine Rolle spielen, bei denen sich die Integrationskonstante heraushebt. Anders sieht es aus, wenn wir auch die Abhängigkeit von der Stoffmenge n betrachten. Dazu betrachten wir einen durch eine Schiebewand in zwei Teile getrennten Behälter. Beide Teilräume seien mit demselben Gas gefüllt und miteinander im Gleichgewicht, d.h. $T_1 = T_2 \equiv T$ und $P_1 = P_2 \equiv P$. Wir können nun die Schiebewand *reversibel* herein- oder herausschieben, womit bei diesem Prozess keine Entropieänderung einhergehen sollte. Daher haben wir die Bedingung, dass $S_1 + S_2 = S_{1+2}$ oder

$$\begin{aligned} &C_{V,1} \ln T + C_{V,2} \ln T + n_1 R \ln V_1 + n_2 R \ln V_2 + C_1 + C_2 \\ &= C_{V,1+2} \ln T + (n_1 + n_2) R \ln(V_1 + V_2) + C_{1+2}. \end{aligned} \tag{104}$$

Diese Gleichung können wir im allgemeinen nur erfüllen, wenn die Konstante C auf nicht-triviale Weise von der Stoffmenge abhängt, nämlich

$$C = -nR \ln n + n\sigma. \tag{105}$$

Da nun

$$S = C_V \ln T + nR \ln(V/n) + n\sigma \tag{106}$$

und da sich das spezifische Volumen V/n beim Herausziehen der Trennwand nicht ändert, ist damit die Bedingung erfüllt.

Wir werden im Rahmen der kinetischen Theorie bzw. statistischen Mechanik sehen, dass wir diese n-Abhängigkeit von C erst im Rahmen der Quantenmechanik mikroskopisch vestehen können. Sie ist nämlich ein Ausdruck der Ununterscheidbarkeit der Gasteilchen.

Benutzen wir schliesslich die Zustandsgleichung, so können wir die Entropie auch als Funktion von T und P schreiben,

$$S = C_P \ln T - nR \ln P + n(R \ln R + \sigma), \tag{107}$$

wobei wir die Relation $C_P = C_V + nR$ für ideale Gase benutzt haben.

[10] Hier nehmen wir an, dass die Wärmekapazität eines idealen Gases temperaturunabhängig ist. Dies ist nicht notwendigerweise der Fall, z.B. wenn mit zunehmender Temperatur interne Freiheitsgrade der Gas-Moleküle angeregt werden. Die Verallgemeinerung aller Formeln auf den Fall einer temperaturabhängigen Wärmekapazität bereitet keine Probleme.

5 Chemisches Potential

Sowohl innere Energie als auch Entropie sind extensive Grössen, d.h. sie sind proportional zur Stoffmenge oder Teilchenzahl.[11] Fassen wir die innere Energie als Funktion der extensiven Grössen S, V und Teilchenzahl N auf, so folgt

$$U = Nf\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right). \tag{108}$$

Betrachten wir nun die Teilchenzahl als variablen Parameter, so müssen wir zum vollständigen Differential der inneren Energie einen Term hinzufügen,

$$dU = TdS - PdV + \mu dN, \tag{109}$$

wobei wir das chemische Potential

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} \tag{110}$$

definiert haben. Das chemische Potential ist also die Energieänderung eines Systems bei Hinzufügung eines Teilchens, unter Bedingungen *konstanter Entropie* und *konstanten Volumens*. Unter Ausnutzung von Gl. (108) haben wir dann

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{U}{N} - N\frac{\partial f}{\partial(S/N)}\frac{S}{N^2} - N\frac{\partial f}{\partial(V/N)}\frac{V}{N^2} \\ &= \frac{U}{N} - \frac{1}{N}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} S - \frac{1}{N}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} V \\ &= \frac{1}{N}(U - TS + PV) \end{aligned} \tag{111}$$

Nehmen wir als unabhängige Variable die beiden intensiven Grössen P und T, so ist $U = Nu(P,T)$, $S = Ns(P,T)$ und $V = Nv(P,T)$. Daraus folgt sofort, dass das chemische Potential, wird es als Funktion von P und T ausgedrückt, unabhängig von der Teilchenzahl ist, $\mu = \mu(P,T)$.

Hiermit können wir nun eine zusätzliche Gleichgewichtsbedingung für Systeme angeben, die untereinander Teilchen austauschen. Da die Gesamtzahl der Teilchen konstant bleibt, ist $dN_1 = -dN_2$. Nehmen wir ferner an, dass die Teilsysteme keine innere Energie austauschen und festes Volumen haben, so erhalten wir für jedes Teilsystem

$$0 = T_i dS_i + \mu_i dN_i \tag{112}$$

[11] Im folgenden werden wir die Teilchenzahl als Variable benutzen. Streng genommen ist dies im Rahmen der Thermodynamik nicht angemessen. Stattdessen müsste man alles durch die Stoffmengen ausdrücken. Wir werden hier gleich mit der Teilchenzahl operieren, um uns spätere Umdefinitionen zu ersparen.

und somit als Änderung der Gesamtentropie $S = S_1 + S_2$

$$dS = \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right) dN_1 \tag{113}$$

und damit für eine infinitesimale Abweichung vom Gleichgewicht die zusätzliche Gleichgewichtsbedingung (da $T_1 = T_2$)

$$\mu_1(P,T) = \mu_2(P,T). \tag{114}$$

Diese Relation ist u.a. wichtig, wenn man die Bedingungen studieren möchte, unter denen zwei oder mehr Phasen eines Systems koexistieren können. Dies werden wir im nächsten Abschnitt näher betrachten.

Schliesslich wollen wir noch einen Ausdruck für das Differential des chemischen Potentials angeben. Dazu definieren wir die molekularen Grössen $u = U/N$, $s = S/N$ und $v = V/N$. Damit folgt

$$\begin{aligned} d\mu &= d(u - Ts + Pv) \\ &= du - d(Ts) + d(Pv) \\ &= Tds - Pdv - d(Ts) + d(Pv) \end{aligned} \tag{115}$$

und wir erhalten

$$d\mu = -sdT + vdP. \tag{116}$$

Hierbei haben wir ausgenutzt, dass das chemische Potential nicht von der Teilchenzahl abhängt, wenn man es als Funktion von Druck und Temperatur betrachtet. Daher können wir uns diese Rechnung als bei festem N durchgeführt denken.

6 Phasenkoexistenz und Phasenübergänge

6.1 Phänomenologie

Viele makroskopische Systeme treten in verschiedenen Phasen auf. So ist Wasser bei Normaldruck oberhalb von 100°C gasförmig, zwischen 0°C und 100°C flüssig und unterhalb von 0∘C fest. Transformationen von einer in die andere Phase nennt man Phasenübergänge. Weitere Beispiele für Phasenübergänge sind z.B. der Übergang vom Para- zum Ferromagneten oder vom Normal- zum Supraleiter.

Unter gewissen Bedingungen können zwei oder mehr Phasen miteinander koexistieren. Füllt z.B. eine Flüssigkeit einen Behälter nicht ganz, so wird sich der Rest des Behälters mit ihrem Dampf füllen.

Dies beschreibt man häufig durch Phasendiagramme, in denen man die unabhängigen Variablen (z.B. P und T oder P und V) auf den Achsen aufträgt und die Bereiche einträgt, in denen die Phasen homogen sind oder koexistieren.

Es stellt sich heraus, dass man mit Hilfe der Thermodynamik eine Reihe von allgemeinen Aussagen über die Topologie von Phasendiagrammen und die Physik von Phasentransformationen machen kann. Dies wollen wir im folgenden am Beispiel von Systemen, die sich durch P, V, T beschreiben lassen, tun.

ABBILDUNG: PHASENDIAGRAMM EINES EINKOMPONENTIGEN SYSTEMS IN PT

6.2 Topologie einfacher Phasendiagramme

6.2.1 *PT* Diagramme

Koexistieren zwei Phasen, so müssen für sie die schon abgeleiteten Gleichgewichtsbedingungen gelten, nämlich dass im Gleichgewicht beide Phasen die gleiche Temperatur und den gleichen Druck haben müssen. Ausserdem müssen, da beide Phasen Stoffmenge austauschen können, die chemischen Potentiale der beiden Phasen gleich sein. Dies führt für zwei Phasen auf die Koexistenzbedingung

$$\mu_1(P,T) = \mu_2(P,T). \tag{117}$$

Ist also eine der beiden Grössen P und T gegeben, so ist die zweite vollständig bestimmt und die Punkte, auf denen Phasenkoexistenz möglich ist, liegen in einem PT Diagramm auf einer Kurve, genannt Grenzkurve. Auf beiden Seiten Seiten der Koexistenzkurve ist der Stoff entweder in der einen oder der anderen Phase. Wir sehen auch, dass entlang der Koexistenzkurve der Druck (Temperatur) ganz durch die Temperatur (Druck) bestimmt ist und unabhängig vom Volumen ist. Im Fall der Koexistenz von Flüssigkeit mit ihrem Dampf spricht man auch vom Dampfdruck.

Für das simultane Gleichgewicht von drei Phasen haben wir die analoge Bedingung

$$\mu_1(P,T) = \mu_2(P,T) = \mu_3(P,T). \tag{118}$$

Wir sehen also, dass die Koexistenz dreier Phasen in einem PT Diagramm durch isolierte Punkte dargestellt wird, sogenannte Tripelpunkte.

Offensichtlich ist die Koexistenz von mehr als drei Phasen ein und desselben Stoffes unmöglich.

Diese allgemeinen Überlegungen werden durch das obige Phasendiagramm einfacher Substanzen illustriert.

Der Übergang von einer Phase in die andere geht im allgemeinen mit der Aufnahme bzw. Abgabe einer gewissen Wärmemenge ΔQ einher, der sogenannten Übergangswärme bzw. latenten Wärme. Dies folgt daraus, dass die Phasentransformation nach den Gleichgewichtsbedingungen bei konstantem Druck und konstanter Temperatur geschieht und sich beide Phasen während des gesamten Übergangs miteinander im Gleichgewicht befinden. Daher haben wir

$$\Delta Q = \int_{\text{Phase 1}}^{\text{Phase 2}} T dS = T \int_1^2 dS = T(S_2 - S_1). \tag{119}$$

Natürlich müssen die Entropien der beiden Phasen am Übergangspunkt nicht gleich sein.

6.2.2 Clausius-Clapeyron-Gleichung

Wir können nun eine Beziehung zwischen der Änderung des Drucks mit der Temperatur entlang einer Grenzkurve und der latenten Wärme herstellen. Dazu differenzieren wir die Koexistenzbedingung Gl. (117) nach T, wobei wir beachten müssen, dass auch der Druck P als Funktion von T angesehen werden muss.

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P . \tag{120}$$

Die Ableitungen der chemischen Potentiale können mit Hilfe von Gl. (116) ausgeführt werden. Dann erhalten wir

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}, \tag{121}$$

wobei s die molekulare Entropie und v das molekulares Volumen ($v = V/N$ und $s = S/N$) bezeichnen. Drücken wir die Entropiedifferenz durch die molekulare latente Wärme q aus, so erhalten wir die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)}, \tag{122}$$

Wenn wir einen Gas-Flüssigkeitsübergang betrachten, so können wir hieraus die Grenzkurve näherungsweise berechnen. In diesem Fall können wir häufig annehmen, dass das spezifische Volumen der Flüssigkeit sehr viel kleiner ist als das des Gases, $v_2 \gg v_1$ und davon ausgehen, dass sich das Gas wie ein ideales Gas verhält. Da $V = v_2 N$ haben wir mit Hilfe der Zustandsgleichung

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dT} &= \frac{q}{Tv_2} = \frac{qN_2}{TV_2} \\ &= \frac{q_{\mathrm{mol}} P}{RT^2}, \end{aligned} \tag{123}$$

wobei q_{mol} die molare latente Wärme ist, oder

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{q_{\mathrm{mol}}}{RT^2} \tag{124}$$

Wenn wir annehmen, dass die latente Wärme q über einen weiten Bereich von der Temperatur unabhängig ist, so können wir die Gleichung integrieren und erhalten die Dampfdruckkurve

$$P(T) = \mathrm{const} \times \exp(-q_{\mathrm{mol}}/RT). \tag{125}$$

6.2.3 PV oder TV Diagramme

Druck und Temperatur entlang der Dampfdruckkurve sind unabhängig vom Volumen. Bei einer Volumenänderung eines Systems, in dem zwei Phasen im Gleichgewicht sind, bleiben also T und P unverändert. Die dabei verrichtete Arbeit wird vielmehr benutzt, um die latente Wärme dafür aufzubringen, dass etwas Stoffmenge von einer Phase in die andere übergeht. Dies ist deswegen möglich, weil die Dichten der beiden Phasen im Gegensatz zu Druck und Temperatur nicht gleich sein müssen. Daraus folgt, dass die Punkte, an denen zwei Phasen koexistieren können, in einem TV oder einem PV Diagramm ein ganzes Gebiet der Ebene ausfüllen.

ABBILDUNG: KOEXISTENZBEREICHE ZWEIER PHASEN IM P(T)V DIAGRAMM, MIT UND OHNE KRITISCHEN PUNKT

Analog findet man, dass ein Tripelpunkt in PV bzw. TV Diagrammen die in der Abbildung gezeigte Gestalt hat.

ABBILDUNG: TRIPELPUNKT IN P(T)V DIAGRAMM

6.2.4 Der kritische Punkt

Die Grenzkurve für die Koexistenz zweier Phasen kann in einem PT Diagramm in einem Punkt enden. Dieser Punkt heisst <u>kritischer Punkt</u> und die entsprechende Temperatur T_c und der entsprechende Druck P_c heissen <u>kritische Temperatur</u> und <u>kritischer Druck</u>. Bei Temperaturen oberhalb von T_c und Drücken oberhalb von P_c verschwindet der Unterschied zwischen den beiden Phasen und das System ist immer homogen.

Nähert man sich dem kritischen Punkt entlang der Grenzkurve, so gleichen sich die spezifischen Volumina der beiden Phasen im kritischen Punkt an. Daher schrumpft der Koexistenzbereich bei T_c, P_c in einem TV oder einem PV Diagramm auf einen Punkt wie in der Abbildung im vorigen Unteraschnitt gezeigt.

Endet die Koexistenzlinie zwischen zwei Phasen in einem kritischen Punkt, so kann zwischen zwei beliebigen (nicht auf der Grenzkurve liegenden) Zuständen ein Übergang stattfinden, ohne dass jemals eine Phasenseparation auftritt. Im strengen Sinne kann man also nur in Punkten auf der Grenzkurve von zwei unterschiedlichen Phasen sprechen.

Ein kritischer Punkt kann offensichtlich die Koexistenzlinie zweier Phasen nur dann terminieren, wenn beide Phasen sich nur rein quantitativ unterscheiden. Dies ist z.B. der Fall für Flüssigkeit und Gas, die sich nur durch die Grösse der Dichte unterscheiden. Unterscheiden sich zwei Phasen durch ihre Symmetrieeigenschaften wie z.B. bei Flüssigkeit und Festkörper, so kann man immer angeben, in welcher Phase das System ist und eine Koexistenzlinie zwischen zwei derartigen Phasen kann nicht in einem kritischen Punkt enden.

6.3 Die Van-der-Waals Gleichung

Diese allgemeinen Überlegungen lassen sich durch die Van-der-Waals Gleichung illustrieren. Die Van-der-Waals-Gleichung ist eine besonders einfache und daher (zumindest in Lehrbüchern) auch erfolgreiche Zustandsgleichung für reale Gase. Sie beschreibt bei richtiger Interpretation auch den Phasenübergang zwischen Gas und Flüssigkeit.

Mikroskopisch berücksichtigt die Van-der-Waals-Gleichung im Gegensatz zur Zustandsgleichung eines idealen Gases auch die endliche Ausdehnung der Gasmoleküle und deren Wechselwirkung. Die Van-der-Waals'sche Zustandsgleichung für ein Mol hat die Form

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT. \tag{126}$$

Die Konstante b (das sogenannte Kovolumen) parametrisiert die Grösse der Gaspartikel, die das effektive Volumen gegenüber einem idealen Gas verringert, $V \to V - b$. Die zweite Konstante a (der sogenannte Binnendruck) parametrisiert die Wechselwirkung zwischen den Teilchen. Der (fiktive) effektive Druck des Gases scheint erhöht, da die Teilchen jetzt nicht nur durch den äusseren Druck in dem Volumen gehalten werden, sondern zusätzlich durch die attraktive Wechselwirkung zwischen den Gasteilchen. Da die Wechselwirkung proportional zur Dichte im Quadrat ist, finden wir eine Korrektur zum Druck proportional zu $1/V^2$, $P \to P + a/V^2$. Die Van-der-Waals'sche Zustandsgleichung erhält man dann dadurch, dass man effektiven Druck und effektives Volumen in die Zustandsgeichung idealer Gase einsetzt.

Die Van-der-Waals Gleichung wird intensiv im Rahmen eines Übungsblattes besprochen werden.

7 Thermodynamische Potentiale

Es ist üblich, einige weitere thermodynamische Zustandsfunktionen zu definieren.

7.1 Die freie Energie

Man hat es in der Thermodynamik häufig mit isothermen Prozessen zu tun. Für solche Prozesse ist es hilfreich, die <u>freie Energie</u>

$$F = U - TS \tag{127}$$

einzuführen. Die Bedeutung der freien Energie beruht auf den folgenden Überlegungen.

Für einen beliebigen Prozess gilt aufgrund des zweiten Hauptsatzes

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A). \tag{128}$$

so dass für beliebige isotherme Prozesse $\Delta Q \leq T\Delta S$ und damit

$$\begin{aligned} \Delta W &= \Delta Q - \Delta U \leq T\Delta S - \Delta U \\ &= -\Delta(U - TS) \\ &= -\Delta F. \end{aligned} \tag{129}$$

Die freie Energie gibt also an, wieviel Arbeit ein System bei konstanter Temperatur maximal verrichten kann. Diese Überlegungen können wir in dem folgenden Theorem samt Korollar zusammenfassen:
Theorem: *Für einen beliebigen Prozess bei konstanter Temperatur ist die vom System verrichtete Arbeit maximal das Negative der freien Energie. Die Änderung der freien Energie ist gleich der verrichteten Arbeit für reversible isotherme Prozesse. Ist das System zusätzlich mechanisch isoliert, so nimmt die freie Energie niemals zu.*
Korollar: *Für ein mechanisch isoliertes System bei konstanter Temperatur ist der Gleichgewichtszustand der Zustand minimaler freier Energie.*

Für eine infinitesimale reversible Transformation gilt

$$\begin{aligned} dF &= dU - d(TS) = dQ - dW - d(TS) \\ &= TdS - PdV + \mu dN - TdS - SdT \end{aligned} \tag{130}$$

so dass

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN. \tag{131}$$

Daher sagt man, dass die <u>natürlichen Variablen</u> der freien Energie die Temperatur, das Volumen und die Teilchenzahl sind, und wir finden die Relationen

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} \tag{132}$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \tag{133}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}. \tag{134}$$

Aus der Exaktheit des Differentials dF folgen die Relationen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} \tag{135}$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N} \tag{136}$$

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}. \tag{137}$$

Gleichungen dieser Art heissen <u>Maxwell-Relationen</u>.

7.2 Die Enthalpie

Vielen Prozesse laufen bei konstantem Druck, nicht bei konstantem Volumen ab. Für diese Prozesse kann es hilfreich sein, die Enthalpie

$$H = U + PV \tag{138}$$

einzuführen. Das Differential der Enthalpie ist

$$dH = dU + PdV + VdP = dQ + VdP. \tag{139}$$

Für einen beliebigen Prozess bei konstantem Druck ist also die Änderung der Enthalpie gerade gleich der zugeführten Wärmemenge.[12] Ist das System zusätzlich thermisch isoliert, so bleibt die Enthalpie konstant. Für einen reversiblen Prozess haben wir weiter

$$dH = TdS + VdP + \mu dN. \tag{140}$$

Betrachten wir die Enthalpie als Funktion ihrer natürlichen Variablen S, P und N, so haben wir die Relationen

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,N} \tag{141}$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,N} \tag{142}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P}. \tag{143}$$

Ausserdem haben wir z.B. die Maxwell-Relation

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,N}. \tag{144}$$

Die Wärmekapazität bei konstantem Druck kann mit Hilfe der Enthalpie durch

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,N} \tag{145}$$

ausgedrückt werden.

7.3 Die freie Enthalpie (auch Gibbs'sches Potential oder Gibbs'sche freie Energie)

Ein Potential, das die beiden intensiven Grössen P und T als natürliche Variable hat, ist die freie Enthalpie[13]

$$\Phi = U + PV - TS \tag{146}$$

[12]Daher auch der Name: Enthalpie heisst so etwas wie "enthaltene Wärme."

[13]Die Bezeichnung "freie Enthalpie" ist in der deutschen Literatur üblich, Gibbs'sches Potential oder Gibbs'sche freie Energie in der angelsächsischen.

auch Gibbs'sches Potential genannt. Seine Bedeutung beruht darauf, dass es in Prozessen bei konstantem Druck und konstanter Temperatur nicht zunimmt.

Um dies zu sehen, betrachten wir einen Prozess bei konstantem Druck und konstanter Temperatur. Dann ist wegen des zweiten Hauptsatzes $\Delta Q \leq T\Delta S$ und somit

$$\Delta H = \Delta Q \leq T\Delta S. \tag{147}$$

Dies heisst, dass

$$\Delta\Phi = \Delta(H - TS) \leq 0, \tag{148}$$

so dass die freie Enthalpie nicht zunimmt. Im Gleichgewicht ist die freie Enthalpie also bei festem Druck und fester Temperatur minimal.

Das Differential der freien Enthalpie kann man als

$$\begin{aligned} d\Phi &= dH - d(TS) \\ &= -SdT + VdP + \mu dN \end{aligned} \tag{149}$$

schreiben und somit findet man

$$S = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{P,N} \tag{150}$$

$$V = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial P}\right)_{T,N} \tag{151}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial N}\right)_{T,P}. \tag{152}$$

Eine entsprechende Maxwell-Relation lautet z.B.

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}. \tag{153}$$

Betrachten wir Φ als Funktion von N, so wissen wir, dass

$$\Phi = Nf(P,T) \tag{154}$$

wegen der Extensivität von Φ. Zusammen mit Gl. (152) folgt daraus die sogenannte Gibbs-Duhem Relation

$$\Phi = \mu N. \tag{155}$$

Das chemische Potential ist also die freie Enthalpie pro Teilchen.

7.4 Thermodynamische Potentiale als Funktion des chemischen Potentials

Bisher haben wir alle thermodynamischen Potentiale als Funktion der Teilchenzahl N (bzw. Molzahl n) betrachtet. Wir können nun auf analoge Weise auch thermodynamische Potentiale definieren, die als natürliche Variable das chemisches Potential haben. Besonders gebräuchlich ist insbesondere in der Statistik das grosskanonische Potential[14]

$$\Omega = F - \mu N \tag{156}$$

mit Differential

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu. \tag{157}$$

Damit haben wir die Relationen

$$\begin{aligned} S &= -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} && (158) \\ P &= -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} && (159) \\ N &= -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V}. && (160) \end{aligned}$$

Eine entsprechende Maxwell-Relation ist

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu}. \tag{161}$$

Schliesslich können wir die Relation

$$\begin{aligned} \Omega &= U - TS - \mu N \\ &= \Phi - PV - \mu N \\ &= \mu N - PV - \mu N \\ &= -PV \end{aligned} \tag{162}$$

ableiten.

8 Mischungen und Lösungen

8.1 Thermodynamische Variable

Für die bisher besprochenen einkomponentigen Systeme sind Temperatur T, Druck P und Volumen V ein kompletter Satz thermodynamischer Variablen. Ausserdem können wir noch die Teilchenzahl spezifizieren. Als unabhängige Varialen können wir hier also z.B. Druck, Temperatur und Teilchenzahl nehmen. Für Gemische müssen wir neben Druck und Temperatur die Teilchenzahlen N_i $(i = 1, \ldots, n)$ *aller* n im Gemisch enthaltenen Substanzen angeben.

[14]Der Ursprung des Namens liegt in der statistischen Mechanik.

Lösungen sind Gemische verschiedener Stoffe, in denen ein Stoff (das Lösungsmittel) häufiger vorkommt als die anderen (die gelösten Stoffe). Für Lösungen ist es natürlich, die Gleichgewichtszustände durch Druck, Temperatur, die Teilchenzahl des Lösungsmittels und die Konzentrationen der verschiedenen gelösten Stoffe zu beschreiben.[15] Wir werden in diesem Abschnitt annehmen, dass zwischen den verschiedenen Komponenten keine chemischen Reaktionen stattfinden.

Lösungen heissen verdünnt, wenn die Menge der gelösten Stoffe sehr klein ist verglichen mit der Menge des Lösungsmittels. Betrachten wir N Teilchen des Lösungsmittels und seien $N_1, \dots N_g$ die Teilchenzahlen der g gelösten Stoffe $A_1, \dots, A_g$, so gilt für verdünnte Lösungen die Ungleichung $\sum_{i=1}^{g} N_i \ll N$ und damit auch $N_i \ll N$ für alle $i = 1, \dots, g$.

8.2 Gibbs'sche Phasenregel

Zunächst wollen wir allgemeine Bedingungen für das thermische Gleichgewicht in Gemischen von n Stoffen aufstellen.

Dazu definieren wir zu jedem Stoff i ein chemisches Potential μ_i durch

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V,N_j} \tag{163}$$

wobei $j \neq i$, so dass

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i. \tag{164}$$

Die Gleichgewichtsbedingung dafür, dass mehrere Phasen der Lösung im Gleichgewicht koexistieren, ist in unmittelbarer Verallgemeinerung der bisher abgeleiteten Gleichgewichtsbedingungen, dass alle Phasen dieselbe Temperatur T und denselben Druck P haben und dass das chemische Potential jedes einzelnen Stoffes in allen Phasen denselben Wert annehmen muss.[16] Bezeichnen wir die verschiedenen Phasen durch römische Zahlen, so haben wir die Gleichgewichtsbedingungen

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots \tag{165}$$

für $i = 1, \dots, n$. Jedes dieser chemischen Potentiale ist eine Funktion von $n + 1$

[15] Die Konzentrationen können auf die Teilchenzahl des Lösungsmittels bezogen werden oder auf die Gesamtteilchenzahl der Lösung. Wir werden je nach Bequemlichkeit die eine oder andere Definition bevorzugen, da beide Definitionen leicht ineinander umgerechnet werden können.

[16] Die chemischen Potentiale verschiedener Stoffe müssen natürlich nicht gleich sein, da es keinen Teilchenaustausch zwischen ihnen geben kann.

unabhängigen Variablen: Dem Druck, der Temperatur und den $n-1$ unabhängigen Konzentrationen.[17]

Für den Fall von r verschiedenen Phasen haben wir also $n(r-1)$ unabhängige Gleichungen bei $2+r(n-1)$ Unbekannten, nämlich Druck, Temperatur und die $n-1$ Konzentrationen der r Phasen. Damit diese Gleichungen Lösungen haben können, muss die Anzahl der Unbekannten grösser oder gleich der Zahl der Gleichungen sein, d.h. $n(r-1) \leq 2+r(n-1)$ oder

$$r \leq n+2. \tag{166}$$

In einem System von n Komponenten können sich also nicht mehr als $n+2$ Phasen miteinander im Gleichgwicht befinden. Ist die Zahl r der koexistierenden Phasen kleiner als $n+2$, so können $n+2-r$ Variable verändert werden, ohne den Koexistenzbereich zu verlassen. Die Zahl der Veränderlichen, die sich ändern lassen, ohne die Koexistenz der Phasen eines Systems zu zerstören, heisst thermodynamischer Freiheitsgrad des Systems. Bezeichnen wir diesen mit f, so haben wir die Gibbs'sche Phasenregel

$$f = n+2-r. \tag{167}$$

Schon bekannte Beispiele für die Phasenregel sind die Grenzkurve zweier Phasen eines einkomponentigen Systems ($n=1$, $r=2$ und $f=1$) und der Tripelpunkt ($n=1$, $r=3$ und $f=0$).

8.3 Verdünnte Lösungen

Zur Beschreibung verdünnter Lösungen werden wir zunächst die freie Enthalpie des Systems bestimmen. Der Einfachheit halber beschränken wir uns auf den Fall eines gelösten Stoffes. Die Verallgemeinerung auf g gelöste Stoffe macht keine Schwierigkeiten.

Betrachten wir zunächst die innere Energie U der Lösung, bestehend aus N Teilchen des Lösungsmittels und N' Teilchen des gelösten Stoffes, wobei wegen der Annahme, das es sich um eine verdünnte Lösung handelt, $N' \ll N$. Die innere Energie ist sicherlich bei konstanter Konzentration $c = N'/N$ des gelösten Stoffes extensiv in der Stoffmenge des Lösungsmittels,

$$U = Nu(P,T,c) \tag{168}$$

Wir nehmen nun an, dass wir für eine verdünnte Lösung in der kleinen Grösse c entwickeln können. Behalten wir Terme bis zur linearen Ordnung, so haben wir

$$U = Nu_0(P,T) + Ncu_1(P,T) = Nu_0(P,T) + N'u_1(P,T), \tag{169}$$

[17] Analog zum Fall eines einkomponentigen Systems können die chemischen Potentiale μ_i – da intensiv – nicht von der absoluten Teilchenzahl abhängen, sondern nur von den $n-1$ unabhängigen Quotienten (z.B. den Konzentrationen der gelösten Stoffe) der Teilchenzahlen.

wobei der erste Term sehr viel grösser als der zweite ist. u_0 hat hier die Bedeutung der inneren Energie pro Teilchen im reinen Lösungsmittel. u_1 hat keine entsprechende anschauliche Bedeutung.

Eine analoge Argumentationskette gibt

$$V = Nv_0(P,T) + N'v_1(P,T) \tag{170}$$

für das Volumen.

Damit können wir einen Ausdruck für die Entropie der Lösung angeben. Naiverweise würde man die obigen Argumente für U und V auch auf die Entropie übertragen. Wir haben aber schon beim idealen Gas gesehen, dass die Entropie eine nicht-triviale Abhängigkeit von der Stoffmenge hat. Daher werden wir auch hier vorsichtiger vorgehen. Dazu betrachten wir eine infinitesimale reversible Transformation, in der sich T und P infinitesimal um dT und dP ändern, während N und N' konstant bleiben. Dann ist

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T}(dU + PdV) = N\frac{du_0 + Pdv_0}{T} + N'\frac{du_1 + Pdv_1}{T}. \tag{171}$$

Da dS ein exaktes Differential ist für beliebige N, N' folgt, dass die

$$ds_i = \frac{du_i + pdv_i}{T} \tag{172}$$

für $i = 0, 1$ exakte Differentiale sind. Integrieren wir diese exakten Differentiale, so haben wir für die Entropie

$$S = Ns_0(P,T) + N's_1(P,T) + C(N,N') \tag{173}$$

wobei die integrierten Differentiale s_i nicht von den Teilchenzahlen abhängen (da u und v nicht davon abhängen). Dagegen hängt die Konstante C von den Teilchenzahlen, nicht aber von T und P ab.

Da wir keine Annahmen über T und P gemacht haben, können wir die Konstante berechnen in dem Limes, in dem P so klein und T so gross ist, dass das Lösungsmittel sowie der gelöste Stoff in der Gasphase sind und als ideale Gase behandelt werden können. Aus dem schon abgeleiteten Ausdruck (107) der Entropie idealer Gase erhalten wir

$$\begin{aligned} S &= C_{P,0}\ln T - nR\ln P_0 + n(\sigma_0 + R\ln R) \\ &\quad + C_{P,1}\ln T - n'R\ln P_1 + n'(\sigma_1 + R\ln R), \end{aligned} \tag{174}$$

wobei P_0 (P_1) den Partialdruck des Lösungsmittels (gelösten Stoffes) bezeichnet. Er ist gegeben durch (dies folgt sofort aus $U = U_0 + U_1$ für das Gemisch zweier idealer Gase)

$$P_0 = \frac{N}{N+N'}P \simeq (1 - N'/N)P \tag{175}$$

$$P_1 = \frac{N'}{N+N'}P \simeq \frac{N'}{N}P. \tag{176}$$

Damit erhalten wir

$$\begin{aligned}
S &= C_{P,0}\ln T - nR\ln P + n(\sigma_0 + R\ln R) \\
&\quad + C_{P,1}\ln T - n'R\ln P + n'(\sigma_1 + R\ln R) \\
&\quad - nR\ln(1 - N'/N) - n'R\ln(N'/N) && (177) \\
&= C_{P,0}\ln T - nR\ln P + n(\sigma_0 + R\ln R) \\
&\quad + C_{P,1}\ln T - n'R\ln P + n'(\sigma_1 + R\ln R) \\
&\quad + n'R - n'R\ln(N'/N) && (178)
\end{aligned}$$

und durch direkten Vergleich

$$C(N, N') = n'R - n'R\ln(N'/N) = -n'R\ln(N'/eN). \qquad (179)$$

Damit erhalten wir für die Entropie der verdünnten Lösung (nun wieder bei allgemeinen Drücken und Temperaturen)

$$S = Ns_0(P,T) + N's_1(P,T) - n'R\ln(N'/eN). \qquad (180)$$

Daraus können wir nun Ausdrücke für die freie Energie $F = U - TS$ und die freie Enthalpie $\Phi = U - TS + PV$ der Lösung angeben,

$$F = Nf_0(P,T) + N'f_1(P,T) + n'RT\ln(N'/eN), \qquad (181)$$

wobei $f_i = u_i - Ts_i$, und

$$\Phi = N\varphi_0(P,T) + N'\varphi_1(P,T) + n'RT\ln(N'/eN), \qquad (182)$$

wobei $\varphi_i = u_i - Ts_i + Pv_i$.

Schliesslich erhalten wir aus der freien Enthalpie für die chemischen Potentiale μ des Lösungsmittels und μ' des gelösten Stoffes

$$\begin{aligned}
\mu &= \varphi_0(P,T) - (N'/N)k_BT && (183) \\
\mu' &= \varphi_1(P,T) + k_BT\ln(N'/N). && (184)
\end{aligned}$$

Hier haben wir die Boltzmann-Konstante $k_B = R/N_A$ mit der Avogadro'schen Zahl N_A definiert. Es ist wichtig zu bemerken, dass φ_0 gerade das chemische Potential des reinen Lösungsmittels ist! φ_1 hat keine derart einfache Interpretation. Es sei auch noch darauf hingewiesen, dass in unmittelbarer Verallgemeinerung der Gibbs-Duhem Relation gilt $\Phi = N\mu + N'\mu'$.

8.4 Osmotischer Druck

Betrachte zwei durch eine semipermeable Wand getrennte, gleichartige Lösungen unterschiedlicher Konzentration $c_1 = N_1'/N_1$ und $c_2 = N_2'/N_2$. Die semipermeable Wand soll nur Teilchen des Lösungsmittels, nicht aber des gelösten Stoffes durchlassen. Dann werden im Gleichgewicht die Drücke auf beiden Seiten verschieden sein, da die früher angestellten Betrachtungen über die Gleichheit der Drücke wegen der semipermeablen Wand nicht anwendbar sind. Die Differenz der Drücke heisst osmotischer Druck.

ABBILDUNG: OSMOTISCHER DRUCK

Der osmotische Druck ist leicht auf kinetischer Basis zu verstehen. Da die semipermeable Wand für das Lösungsmittel durchlässig ist, wird der Partialdruck des Lösungsmittels auf beiden Seiten im Gleichgewicht identisch sein. Dazu kommt aber noch der Druck, der durch die gelösten Teilchen auf die Zwischenwand ausgeübt wird. Da dieser auf beiden Seiten nicht gleich sein muss, entsteht eine Druckdifferenz – der osmotische Druck.

Im Gleichgewicht der beiden Teilsysteme müssen neben der Temperatur auch die chemischen Potentiale μ_1 und μ_2 des Lösungsmittels in den beiden Phasen gleich sein. (Natürlich brauchen die chemischen Potentiale des gelösten Stoffes in den beiden Teilsystemen nicht gleich zu sein, da der gelöste Stoff nicht durch die semipermeable Wand ausgetauscht werden kann.) Daher haben wir

$$\varphi_0(P_1, T) - c_1 k_B T = \varphi_0(P_2, T) - c_2 k_B T. \tag{185}$$

Für verdünnte Lösungen ist der osmotische Druck $\Delta P = P_2 - P_1$ klein, so dass man φ_0 zu linearer Ordnung in ΔP entwickeln kann. Dann erhalten wir

$$\Delta P \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial P} \right)_T = (c_2 - c_1) k_B T. \tag{186}$$

Schliesslich ist nach Gl. (116) die Ableitung von φ_0 das molekulare Volumen v des reinen Lösungsmittels, so dass wir für den osmotischen Druck die Relation

$$\Delta P = (c_2 - c_1) \frac{k_B T}{v}. \tag{187}$$

finden. Besteht speziell eine Lösung aus dem reinen Lösungsmittel, d.h. $c_1 = 0$, dann gilt die Van't-Hoff'sche Formel

$$V \Delta P = N' k_B T = n' R T. \tag{188}$$

Diese Gleichung hat grosse Ähnlichkeit mit der Zustandsgleichung idealer Gase. Streng genommen ist hier V das Volumen des reinen Lösungsmittels. Unter der plausiblen Annahme, dass das Hinzufügen des gelösten Stoffes zu keiner signifikanten Volumenänderung führt, können wir V auch als Volumen der Lösung betrachten.

8.5 Koexistenz von Phasen des Lösungsmittels

Berühren sich zwei Phasen I und II des Lösungsmittels, die beide gewisse Mengen desselben Stoffes gelöst haben, im Gleichgewicht, so müssen neben Temperatur und Druck auch die chemischen Potentiale von Lösungsmittel und gelöstem

Stoff gleich sein. Aus der Gleichheit der chemischen Potentiale des Lösungsmittels folgt

$$\varphi_0^I(P,T) - c_I k_B T = \varphi_0^{II}(P,T) - c_{II} k_B T, \tag{189}$$

wobei $c_I = N_I'/N$ und $c_{II} = N_{II}'/N$. In Abwesenheit des gelösten Stoffes ist das Gleichgewicht durch

$$\varphi_0^I(P_0,T_0) = \varphi_0^{II}(P_0,T_0) \tag{190}$$

gegeben. Für verdünnte Lösungen sind die Grenzkurven von reinem Lösungsmittel und Lösung benachbart. Entwickeln wir zu linearer Ordnung in den Abweichungen $\Delta P = P - P_0$ und $\Delta T = T - T_0$ und beachten wir, dass φ_0 das chemische Potential des reinen Lösungsmittels ist, so erhalten wir

$$v_I \Delta P - s_I \Delta T - c_I k_B T = v_{II} \Delta P - s_{II} \Delta T - c_{II} k_B T \tag{191}$$

oder

$$(v_I - v_{II})\Delta P + \frac{q}{T}\Delta T = (c_I - c_{II}) k_B T, \tag{192}$$

wobei v das molekulare Volumen des *reinen* Lösungsmittels bezeichnet und $q = T(s_{II} - s_I)$ die latente Wärme beim Übergang von I nach II des *reinen* Lösungsmittels ist.

Wir betrachten zunächst die Änderung der Übergangstemperatur zwischen den beiden Phasen durch den gelösten Stoff bei gleichem Druck (d.h. $\Delta P = 0$) und erhalten

$$\Delta T = \frac{(c_I - c_{II}) k_B T^2}{q}. \tag{193}$$

Ist eine Phase das reine Lösungsmittel, $c_{II} = 0$ und $c_I = c$, dann haben wir

$$\Delta T = \frac{c k_B T^2}{q}. \tag{194}$$

Diese Formel gibt die Änderung des Gefrierpunktes an, wenn der Stoff in der festen Phase nicht lösbar ist. Dann ist II die feste Phase und I die flüssige, so dass $q \leq 0$. Der Gefrierpunkt wird in diesem Fall also durch den gelösten Stoff erniedrigt.

Analog kann man Gleichungen für die Änderung des Drucks bei gleicher Temperatur durch den gelösten Stoff ableiten.

Schliesslich können wir einen Ausdruck für das Verhältnis der Konzentrationen des gelösten Stoffes angeben, indem wir die Gleichheit der chemischen Potentiale des gelösten Stoffes ausnutzen. Wir haben

$$\varphi_1^I(P,T) + k_B T \ln c_I = \varphi_1^{II}(P,T) + k_B T \ln c_{II}, \tag{195}$$

so dass

$$\frac{c_{II}}{c_I} = \exp[-(\varphi_1^{II} - \varphi_1^I)/k_B T]. \tag{196}$$

Die rechte Seite hängt hier nur von Temperatur und Druck ab.

8.6 Wärmeentwicklung beim Lösungsprozess

Wir betrachten einen Prozess, bei dem der Lösung bei konstantem Druck und konstanter Temperatur $\delta N'$ Moleküle des gelösten Stoffes zugeführt werden. Dabei kann je nach System Wärme abgegeben oder absorbiert werden. Die vom System aufgenommene Wärme ist dann gleich der Änderung der Enthalpie des Gesamtsystems, bestehend aus Lösung und reinem zu lösenden Stoff. Die Enthalpie kann mit Hilfe des folgenden Tricks aus der freien Enthalpie berechnet werden

$$H = \Phi + TS = \Phi - T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\Phi}{T}\right)_P. \tag{197}$$

Damit haben wir für die freigesetzte Wärme bei Lösung von $\delta N'$ Molekülen des gelösten Stoffes den Ausdruck

$$\delta Q = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\delta\Phi}{T}\right)_P. \tag{198}$$

Die Änderung der freien Enthalpie $\delta\Phi$ setzt sich zusammen aus der freien Enthalpie der Lösung, $\delta\Phi_{\text{Lösung}}$, und der des reinen zu lösenden Stoffes, $\delta\Phi'_0$. Wir haben

$$\delta\Phi_{\text{Lösung}} = \left(\frac{\partial \Phi_{\text{Lösung}}}{\partial N'}\right)_{P,T,N} \delta N' = \mu'\delta N' \tag{199}$$

und

$$\delta\Phi'_0 = \left(\frac{\partial \Phi'_0}{\partial N'}\right)_{P,T,N} (-\delta N') = -\mu'_0\delta N', \tag{200}$$

wobei μ'_0 das chemische Potential des reinen gelösten Stoffes ist. Damit ist die gesamte Änderung der freien Enthalpie

$$\delta\Phi = \delta N'(\mu' - \mu'_0). \tag{201}$$

Setzen wir den Ausdruck (184) für μ' ein, so erhalten wir

$$\delta\Phi = -\delta N'(\mu'_0 - \varphi_1 - k_B T \ln c). \tag{202}$$

Nach der Gleichgewichtseigenschaft der freien Enthalpie gilt $\delta\Phi = 0$, wenn der reine gelöste Stoff mit der Lösung im Gleichgewicht ist. Dies ist gerade für die gesättigte Lösung der Fall. Für deren Konzentration c_0 können wir also schreiben

$$c_0(P,T) = \exp[(\mu'_0 - \varphi_1)/k_B T]. \tag{203}$$

Somit erhalten wir (jetzt wieder für die ungesättigte Lösung)

$$\delta\Phi = -k_B T \delta N' \ln[c_0(P,T)/c]. \tag{204}$$

Die freiwerdende Wärme ist schliesslich mit Gl. (198)

$$\delta Q = k_B T^2 \delta N' \left(\frac{\partial \ln c_0}{\partial T} \right)_P . \tag{205}$$

Die aufgenommene Wärme beim Lösungsprozess hängt also mit der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit zusammen.[18]

9 Chemische Reaktionen

In diesem Abschnitt wollen wir Mischungen betrachten, in denen die verschiedenen Komponenten miteinander chemisch reagieren können. Insbesondere wollen wir uns mit Reaktionsgleichgewichten beschäftigen: Jede chemische Reaktion führt letztlich zu einem Gleichgewichtszustand, in dem sich die Konzentrationen der verschiedenen Substanzen nicht mehr ändern. Jede chemische Reaktion kann grundsätzlich in beide Richtungen ablaufen – Gleichgewicht tritt dann ein, wenn die Reaktion in beide Richtungen mit der gleichen Rate stattfindet. Die Thermodynamik macht Aussagen zu den Konzentrationen der verschiedenen Stoffe im Gleichgewicht.

Ganz allgemein kann man eine chemische Reaktion schematisch durch die Reaktionsgleichung

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \tag{206}$$

beschreiben, wobei A_i die an der Reaktion beteiligten Substanzen bezeichnen soll und die Koeffizienten ν_i positive oder negative ganze Zahlen sind. Als Beispiel können wir die Reaktion $2H_2 + O_2 \to 2H_2O$ betrachten, die wir auch als $2H_2 + O_2 - 2H_2O = 0$ schreiben können mit den Koeffizienten $\nu_{H_2} = 2$, $\nu_{O_2} = 1$ und $\nu_{H_2O} = -2$.

9.1 Gleichgewichtsbedingung für chemische Reaktionen

Wir nehmen an, dass die chemische Reaktion bei konstanter Temperatur und konstantem Druck abläuft. Dann wissen wir, dass die freie Enthalpie als Funktion der Konzentrationen im Gleichgewicht minimal ist. Eine notwendige Bedingung für das Gleichgewicht ist also, dass kleine Abweichungen aus dem Gleichgewicht die freie Enthalpie in erster Ordnung unverändert lassen. Bezeichnen wir die Teilchenzahl der Komponente A_i mit N_i, so haben wir

$$\sum_i \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} \right)_{P,T} dN_i = 0. \tag{207}$$

[18] Ist δQ negativ, so wird beim Lösungsprozess Wärme vom System abgegeben.

Die Änderungen der Teilchenzahlen der verschiedenen Stoffe sind über die Reaktionsgleichung miteinander verknüpft. Betrachten wir dN_1 als unabhängig, so haben wir

$$dN_i = \frac{\nu_i}{\nu_1} dN_1. \tag{208}$$

Beachten wir schliesslich, dass die Ableitung der freien Enthalpie nach der Teilchenzahl bei konstantem T und konstantem P das chemische Potential ist, so finden wir die Gleichgewichtsbedingung

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \tag{209}$$

für chemische Reaktionen. Man kann sie dadurch erhalten, dass man die A_i in der Reaktionsgleichung durch die entsprechenden chemischen Potentiale ersetzt. Erfolgen mehrere verschiedene Reaktionen in einer Mischung, so haben wir eine solche Gleichgewichtsbedingung für jede Reaktion.

Es sei darauf hingewiesen, dass die Gleichgewichtsbedingung unabhängig davon gilt, ob die Reaktion in der Gasphase oder einer Lösung stattfindet oder ob manche der Reaktionsteilnehmer in fester Form vorliegen. Die Gleichgewichtsbedingung gilt auch, wenn die Reaktionsteilnehmer über zwei koexistierende Phasen des Lösungsmittels verteilt sind, da das chemische Potential der Reaktionsteilnehmer in beiden Phasen gleich sein muss.

9.2 Massenwirkungsgesetz

Betrachten wir zunächst chemische Reaktionen in der Gasphase. Wir nehmen an, dass alle Substanzen, die an der Reaktion teilnehmen, als ideale Gase behandelt werden können. Wir müssen also zunächst das chemische Potential eines idealen Gases berechnen. Dazu schreiben wir die freie Energie $F = U - TS$ eines idealen Gases als

$$\begin{aligned} F &= C_V T + N\epsilon_0 - C_V T \ln T - nRT \ln(V/n) - nT\sigma & (210) \\ &= -C_V T \ln T - Nk_B T \ln(V/n) - NT\zeta + N\epsilon_0. & (211) \end{aligned}$$

Der Term $N\epsilon_0$ spiegelt die freie Wahl des Nullpunktes der inneren Energie wieder. Die Konstante

$$\zeta = -C_V/N + \sigma/N_A \tag{212}$$

heisst <u>chemische Konstante</u> des Gases. Damit erhalten wir für das chemische Potential des Gases

$$\begin{aligned} \mu &= \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} & (213) \\ &= -(C_V/N) T \ln T - k_B T \ln(V/n) + k_B T - T\zeta + \epsilon_0 & (214) \\ &= -(C_P/N) T \ln T + k_B T \ln P - k_B T \ln(R/e) - T\zeta + \epsilon_0 & (215) \\ &= k_B T \ln P + \chi(T), & (216) \end{aligned}$$

wobei

$$\chi(T) = \epsilon_0 - (C_P/N)T \ln T - k_B T \ln(R/e) - T\zeta. \tag{217}$$

Die chemischen Potentiale der in einem Gemisch idealer Gase enthaltenen Substanzen erhalten wir nun, indem wir den Druck durch den jeweiligen Partialdruck ersetzen.

Setzen wir dieses Resultat in die Gleichgewichtsbedingung für chemische Reaktionen ein, so erhalten wir

$$k_B T \sum_i \nu_i \ln P_i + \sum_i \nu_i \chi_i = 0, \tag{218}$$

wobei P_i der Partialdruck des Stoffes i ist. Damit erhalten wir

$$\prod_i P_i^{\nu_i} = \exp(-\sum_i \nu_i \chi_i / k_B T), \tag{219}$$

oder, wenn wir die Partialdrücke $P_i = c_i P$ durch die Konzentrationen $c_i = N_i/N$ (N ist hier die Gesamtteilchenzahl) ausdrücken,

$$\prod_i c_i^{\nu_i} = K_c(P, T). \tag{220}$$

Hier haben wir die Massenwirkungskonstante

$$K_c(P, T) = P^{-\sum_i \nu_i} \exp(-\sum_i \nu_i \chi_i / k_B T) \tag{221}$$

definiert. Die Gleichung (220) heisst Massenwirkungsgesetz und bestimmt die Gleichgewichtskonzentrationen der an einer in der Gasphase stattfindenden chemischen Reaktion beteiligten Stoffe. Dies ist selbst dann, wenn die χ_i unbekannt sind, eine wichtige Aussage, da $K_c(P, T)$ nicht von den Konzentrationen und auf einfache Weise vom Druck abhängt.

Das Massenwirkungsgesetz gilt in analoger Form für in Lösung stattfindende Reaktionen, solange die Lösung als verdünnt angenommen werden kann. In dem Fall haben wir die chemischen Potentiale μ_i' für die g gelösten Stoffe schon im Rahmen des Abschnitts über Lösungen berechnet,

$$\mu_i' = \varphi_i(P, T) + k_B T \ln c_i \tag{222}$$

mit $c_i = N_i'/N$. Hier bezeichnet N die Teilchenzahl des Lösungsmittels und N_i' die Teilchenzahl des gelösten Stoffes i. Wir nehmen an, dass das Lösungsmittel nicht selbst an der Reaktion beteiligt ist. Setzen wir diese chemischen Potentiale in die Gleichgewichtsbedingung für chemische Reaktionen ein, so erhalten wir

$$k_B T \sum_{i=1}^{g} \nu_i \ln c_i + \sum_{i=1}^{g} \nu_i \varphi_i = 0. \tag{223}$$

Dies können wir umschreiben in das Massenwirkungsgesetz

$$\prod_i c_i^{\nu_i} = K(P,T) \tag{224}$$

mit der Massenwirkungskonstanten

$$K(P,T) = \exp(-\sum_{i=1}^{g} \nu_i \varphi_i / k_B T). \tag{225}$$

Im Gegensatz zur Massenwirkungskonstanten für Reaktionen in der Gasphase ist die Druckabhängigkeit von $K(P,T)$ nicht bekannt. Allerdings ist auch $K(P,T)$ nicht von den Konzentrationen abhängig.

9.3 Reaktionswärme

Chemische Reaktionen können endotherm oder exotherm sein, je nachdem ob sie Wärme absorbieren oder freisetzen. Wir wollen nun zeigen, dass die bei einer Reaktion freigesetzte Wärme mit der Massenwirkungskonstanten verknüpft ist, auch wenn die Reaktion nicht notwendigerweise im Gleichgewicht abläuft. Die Rechnung ist der Berechnung der Lösungswärme sehr ähnlich.

Betrachten wir also zunächst die durch δn Elementarreaktionen bei konstanter Temperatur und konstantem Druck hervorgerufene Änderung der freien Enthalpie. Bei einer Elementarreaktion werden gerade ν_i Teilchen des Stoffes i umgesetzt, so dass

$$\delta\Phi = \sum_i \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_i}\right)_{P,T} = \sum_i \mu_i \delta N_i. \tag{226}$$

Damit gilt

$$\delta\Phi = -\delta n \sum_i \nu_i \mu_i, \tag{227}$$

da $\delta N_i = -\nu_i \delta n$ in δn Elementarreaktionen.

Betrachten wir nun zunächst eine Reaktion in der Gasphase, so haben wir

$$\begin{aligned}
\delta\Phi &= -\delta n \sum_i \nu_i (k_B T \ln P_i + \chi_i) &(228)\\
&= -\delta n k_B T \sum_i (\ln P_i^{\nu_i} + \nu_i \chi_i / k_B T) &(229)\\
&= -\delta n k_B T \left[\ln \prod_i c_i^{\nu_i} + \ln P^{\sum_i \nu_i} + \ln e^{\sum_i \nu_i \chi_i / k_B T}\right] &(230)\\
&= -\delta n k_B T \left[\ln \prod_i c_i^{\nu_i} - \ln K_c(P,T)\right]. &(231)
\end{aligned}$$

Die mit der Reaktion verknüpfte Wärmeentwicklung ist demnach

$$\delta Q = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\delta \Phi}{T} \right)_P = -\delta n k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln K_c(P,T)}{\partial T} \right)_P . \qquad (232)$$

Man beachte, dass der druckabhängige Faktor der Massenwirkungskonstanten ganz aus diesem Ausdruck herausfällt.

Analog findet man für in Lösung stattfindende Reaktionen

$$\delta \Phi = -\delta n k_B T \left[\sum_i \nu_i \ln c_i - \ln K(P,T) \right] \qquad (233)$$

und damit

$$\delta Q = -\delta n k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln K(P,T)}{\partial T} \right)_P . \qquad (234)$$

Aus diesem Gleichungen entnehmen wir, dass wir dem System Wärme zuführen müssen ($\delta Q > 0$), d.h. dass die Reaktion endotherm ist, wenn die Massenwirkungskonstante mit zunehmender Temperatur abnimmt. Nimmt die Massenwirkungskonstante mit zunehmender Temperatur zu, so haben wir es mit einer exothermen Reaktion zu tun.

Eine Abnahme der Massenwirkungskonstante hat zur Folge, dass die Reaktion im Gleichgewicht in Richtung der Reaktionsprodukte verschoben wird. Wir können also schliessen, dass bei Erwärmung das Reaktionsgleichgewicht in Richtung der endothermen Reaktion verschoben wird, bei Abkühlung in die umgekehrte, exotherme Richtung.

10 Landau'sche Theorie der Phasenübergänge zweiter Art

10.1 Symmetrie und Phasenübergänge

Viele Phasenübergänge gehen mit einer Symmetrieänderung des Systems einher. Ein Beispiel, das wir schon kennengelernt haben, ist der Übergang aus der flüssigen in die feste Phase eines einkomponentigen Systems. Während die Flüssigkeit invariant unter beliebigen Translationen und Rotationen ist, gilt dies für den Festkörper nicht. Der Festkörper entspricht also einer Phase *niedrigerer* Symmetrie. Beim Übergang flüssig-fest tritt die Gittersymmetrie des Festkörper sprunghaft auf. Ausserdem sind mit der Phasentransformation sprunghafte Änderungen verschiedener thermodynamischer Zustandsfunktionen verknüpft – so haben Flüssigkeit und Festkörper z.B. unterschiedliche spezifische Volumina und Entropien. Letzteres führt, wie wir schon gesehen haben, dazu, dass dieser Übergang mit latenter Wärme verknüpft ist. Wir haben im Rahmen unserer Diskussion einfacher Phasendiagramme darauf hingewiesen, dass die unterschiedlichen

Symmetrien der beiden Phasen dazu führen, dass die dazugehörige Koexistenzkurve nicht in einem kritischen Punkt enden kann.

Phasenübergänge, die mit einer solchen sprunghaften Änderung der thermodynamischen Zustandsfunktionen einhergehen, werden als Phasenübergänge erster Ordnung bezeichnet.

Eine wichtige Eigenschaft eines Phasenüberganges erster Art ist, dass in ihnen beide Phasen auch auf der jeweils anderen Seite des Phasenüberganges einem metastabilen thermodynamischen Zustand entsprechen – z.B. kann man unter geeigneten Umständen eine Flüssigkeit überhitzen oder ein Gas unterkühlen.

Es gibt aber in der Natur auch Phasenübergänge, die zwar mit einer Symmetrieänderung des Systems einhergehen, die aber trotzdem kontinuierlich ablaufen, in dem Sinne dass die thermodynamischen Funktionen wie die Entropie oder das Volumen am Übergang stetig sind. In diesem Fall spricht man von Phasenübergängen zweiter Art. Wir wollen uns in diesem Abschnitt intensiver mit dieser Art von Phasenübergängen beschäftigen.

Ein bekanntes Beispiel für eine Phasentransformation zweiter Art ist der Übergang zwischen Para- und Ferromagneten. Während der Paramagnet völlig isotrop ist, ist in der ferromagnetischen Phase die Richtung der spontanen Magnetisierung ausgezeichnet. Diese spontane Magnetisierung kann zwar in beliebige Richtung zeigen, nimmt aber in der ferromagnetischen Phase nur eine bestimmte Ausrichtung an.[19]

Wenn man nun ein solches magnetisches System abkühlt, so wird ab einer bestimmten Temperatur, der sogenannten kritischen Temperatur T_c, die Magnetisierung des Systems endlich, während die Magnetisierung oberhalb von T_c verschwindet. Sie tut dies auf kontinuierliche Weise, d.h. es gibt bei keiner Temperatur einen Sprung in der Magnetisierung. Eine Grösse, die in der symmetrischen Phase verschwindet und in der unsymmetrischen Phase endlich ist, heisst Ordnungsparameter des Phasenüberganges. Der Ordnungsparameter des ferromagnetischen Übergang ist also die Magnetisierung. Der Begriff des Ordnungsparameters ist zentral für die Theorie der Phasenübergänge zweiter Ordnung.

ABBILDUNG: PHASENDIAGRAMM UND MAGNETISIERUNGSKURVE MAGNETISCHER SYSTEME

Das magnetische Beispiel zeigt deutlich, dass der Ordnungsparameter keine skalare Grösse zu sein braucht. Hat man es z.B. mit einem isotropen Magneten zu tun (also einem sogenannten Heisenberg-Magneten), so ist die ferrromagnetische Phase nicht nur durch den Betrag der Magnetisierung, sondern auch durch ihre Richtung charakterisiert. In diesem Fall ist der Ordnungsparameter z.B. ein Vektor im dreidimensionalen Raum.

[19] Die möglichen Richtungen, in die die Magnetisierung zeigen kann, hängen von der Art des Magneten an. Kann die Magnetisierung nur entlang einer Richtung liegen, so spricht man von einem Ising-Magneten. Kann die Magnetisierung beliebige Richtungen annehmen, so spricht man von einem Heisenberg-Magneten. Liegt der Spin schliesslich vorzugsweise in einer Ebene, so bezeichnet man das System als einen xy-Magneten.

Ein weiteres Beispiel für einen Phasenübergang zweiter Ordnung ist der ferroelektrische Übergang von $BaTiO_3$. Bei hohen Temperaturen hat $BaTiO_3$ ein kubisches Gitter, wobei die Ba Atome auf den Eckpunkten sitzen, die Ti Atome im Zellenmittelpunkt und die O Atome in den Flächenmittelpunkten. Bei tiefen Temperaturen beginnen sich die Ti und O Atome relativ zu den Ba Atomen entlang einer der kubischen Achsen zu verschieben. Mit dieser Verschiebung geht eindeutig eine Reduktion der Symmetrie des Systems einher (z.B. hat die Einheitszelle in der Tieftemperaturphase in Richtung der Verschiebung keine Reflexionssymmetrie mehr). Auch hier können wir mit der Verschiebung einen Ordnungsparameter definieren, der in der symmetrischen Phase verschwindet und in der unsymmetrischen Phase endlich ist. Wie im Fall der magnetischen Systeme bleibt der Ordnungsparameter am Übergang stetig.[20]

Andere Beispiele für Phasenübergänge zweiter Art sind der suprafluide Übergang in beiden Helium-Isotopen und der supraleitende Übergang in Metallen. In diesen Fällen ist die Natur des Ordnungsparameter anschaulich nicht einfach anzugeben. Es stellt sich heraus, dass der Ordnungsparameter in beiden Fällen eine komplexe Zahl Ψ ist.[21]

10.2 Landau-Theorie

Um eine phänomenologische Theorie der Phasenübergänge zweiter Ordnung aufzustellen, nutzen wir aus, dass der Ordnungsparameter in der Nähe des Phasenüberganges klein ist. Wir werden daher annehmen, dass wir die freie Enthalpie des Systems in eine Potenzreihe im Ordnungsparameter entwickeln können. Betrachten wir der Einfachheit halber einen skalaren Ordnungsparameter η, so haben wir bis zur vierten Ordnung

$$\Phi(P,T;\eta) = \Phi_0 + \alpha\eta + A\eta^2 + C\eta^3 + B\eta^4, \tag{235}$$

wobei die Koeffizienten α, A, B, C Funktionen von Druck und Temperatur sind. Hierbei ist zu bemerken, dass der Gleichgewichtszustand des (angenommenerweise einkomponentigen) Systems durch Druck und Temperatur vollständig bestimmt ist. *Insbesondere ist also im Gleichgewicht auch der Wert von η durch Druck und Temperatur eindeutig bestimmt.* Die angegebene freie Enthalpie kann also nicht für alle Werte von η einen Gleichgewichtszustand beschreiben. Vielmehr müssen wir den Gleichgewichtszustand nach der allgemeinen Minimaleigenschaft der freien Enthalpie erst durch Minimierung nach η bestimmen. Trotzdem stellt es sich heraus, dass die freie Enthalpie in dieser Form für kleine η

[20] Dieser Übergang entspricht einem ferroelektrischen Übergang aufgrund der unterschiedlichen Ionenladungen an den verschiedenen Gitterplätzen.

[21] Diese Einsicht geht auch vornehmlich auf Landau zurück, der daraus sehr erfolgreiche phänomenologische Theorien für suprafluides Helium und für Supraleiter ableitete, lange bevor die mikroskopische Theorie entwickelt wurde. Ein Triumph dieses phänomenologischen Zugangs ist z.B. die Vorhersage (durch A. Abrikosov), dass es Supraleiter gibt, die ein Magnetfeld nur unvollständig herausdrücken – sogenannte Supraleiter vom Typ II.

einen zwar instabilen, aber definierten thermodynamischen Zustand beschreibt. Das folgt daraus, dass, wie wir noch sehen werden, die Dynamik des Ordnungsparameters in der Nähe des Phasenüberganges sehr langsam wird (kritische Verlangsamung). Insbesondere wird sie langsam verglichen mit der Zeitskala, auf der sich ein konstanter Druck und eine konstante Temperatur in dem System ausbreiten. Wir können also in einer gewissen Umgebung des Phasenüberganges selbst dann von einem Zustand definierten Drucks und definierter Temperatur sprechen, wenn der Ordnungsparameter nicht seinen Gleichgewichtswert annimmt. Die besondere Rolle von η unter den Argumenten der freien Enthalpie haben wir dadurch gekennzeichnet, dass wir sie durch ein Semikolon von den anderen Variablen trennen.

Wir werden nun die in der Landau'schen freien Enthalpie auftretenden Koeffizienten etwas näher bestimmen. Damit Φ einen Phasenübergang zweiter Ordnung beschreibt, müssen wir an $\Phi(P,T;\eta)$ die folgenden Bedingungen stellen: Die Funktion soll für $T \geq T_c$ (wobei T_c die Übergangstemperatur ist) bei $\eta = 0$ ein Minimum haben. Für $T < T_c$ soll Φ ein Minimum bei nicht-verschwindendem η haben. Weiter soll η für $T \to T_c$ kontinuierlich gegen Null streben.

Wir werden weiter unten zeigen, dass der in η lineare Term identisch verschwindet, d.h. $\alpha = 0$, solange beide Phasen wie vorausgesetzt unterschiedliche Symmetrien haben. Weiter muss $B > 0$ gelten, damit die freie Enthalpie das Minimum bei einem endlichen Wert des Ordnungsparameters η annimmt. Damit die freie Enthalpie bei $T \geq T_c$ ein Minimum bei $\eta = 0$ hat, muss der Koeffizient $A(P,T)$ des quadratischen Terms in η in diesem Temperaturbereich grösser Null sein. Auf der anderen Seite soll für $T < T_c$ das Minimum bei einem endlichen Wert von η liegen. Dazu muss $A(P,T)$ kleiner Null sein. Daraus folgt im Übergangspunkt die Bedingung

$$A_c(P,T) = 0, \tag{236}$$

wobei der Index c den Übergang kennzeichnet. In unmittelbarer Umgebung des Überganges nehmen wir an, dass wir den Koeffizienten A in der kleinen Temperaturdifferenz $T - T_c$ entwickeln können. Nehmen wir nur den führenden Term mit, so finden wir

$$A(P,T) = a(P)(T - T_c), \tag{237}$$

wobei $a > 0$. Aus der Tatsache, dass $A_c = 0$ folgt übrigens noch einmal, dass aus Stabilitätsgründen $B_c(P,T) > 0$ sein muss. Weiterhin hat die freie Enthalpie bei T_c nur dann ein Minimum bei $\eta = 0$, wenn ausserdem

$$C_c(P,T) = 0 \tag{238}$$

gilt.

Da die Bedingungen für A und C zwei Gleichungen für zwei Unbekannte sind, kann ein kontinuierlicher Phasenübergang im allgemeinen nur an einem Punkt im PT Diagramm stattfinden. Nun kommt es häufig vor, dass der kubische Term in der Landau'schen freien Enthalpie aus Symmetriegründen verschwindet. Dies ist z.B. für magnetische Systeme der Fall, in denen η die Magnetisierung des Systems ist: Wir wissen, dass sich die freie Enthalpie unter Zeitumkehr nicht ändern kann. Andererseits kehrt die Magnetisierung unter Zeitumkehr ihr Vorzeichen um (da nun die die Magnetisierung verursachenden Ströme in entgegengesetzter Richtung fliessen). Daraus folgt, dass der kubische Term identisch verschwinden muss, d.h. $C = 0$. In einem solchen Fall unterliegt der Übergangspunkt also nur der Gleichung für A, so dass wir eine ganze Kurve von kontinuierlichen Phasenübergängen im PT Diagramm haben. Wir werden uns im folgenden auf diesen Fall konzentrieren. Wir finden also schliesslich die freie Enthalpie in der Form

$$\begin{aligned} \Phi(P,T;\eta) &= \Phi_0(P,T) + A(P,T)\eta^2 + B(P,T)\eta^4 && (239) \\ &= \Phi_0 + a(P)(T-T_c)\eta^2 + B(P)\eta^4. && (240) \end{aligned}$$

Hier haben wir in der zweiten Zeile die Näherung $B(P,T) \simeq B(P,T_c) \equiv B(P)$ gemacht (da T_c als Funktion von P aufgefasst werden kann.) Dieser Ausdruck ist der Ausgangspunkt für die weiteren Überlegungen. Graphisch ist Φ in der Abbildung dargestellt.

ABBILDUNG FREIE ENTHALPIE AM PHASENÜBERGANG ZWEITER ORDNUNG

Es stellt sich heraus, dass die Landau-Theorie strikt genommen nicht richtig ist. Dies hängt damit zusammen, dass die freie Enthalpie bei Phasenübergängen zweiter Art keine analytische Funktion des Ordnungsparameters ist und damit nicht nach Potenzen von η entwickelt werden kann. Physikalisch beruht dies darauf, dass die Fluktuationen an einem Phasenübergang zweiter Ordnung sehr gross werden. Allerdings sind nicht alle falschen Theorien unnütz und dies gilt im besonderen Maße für die Landau-Theorie. Erstens stellt es sich heraus, dass die Landau-Theorie nur in einem häufig sehr engen Bereich um den Übergangspunkt herum zusammenbricht – z.B. ist dieser Bereich beim Übergang vom Normal- zum Supraleiter für konventionelle Supraleiter experimentell kaum zugänglich. Zweitens beruht auch die "richtige" Theorie auf dem Ausdruck (235) für die freie Enthalpie, der in diesem Fall nur anders interpretiert werden muss.

10.2.1 Der Ordnungsparameter in der Landau-Theorie

Minimieren wir die Landau'sche freie Enthalpie, so finden wir die Bedingung

$$\eta(A + 2B\eta^2) = 0. \tag{241}$$

Oberhalb von T_c ist $A > 0$ und wir finden als einzige Lösung $\eta = 0$. Unterhalb von T_c finden wir bei

$$\eta^2 = -\frac{A}{2B} = \frac{a}{2B}(T_c - T) \tag{242}$$

ein weiteres Extremum. Man überzeugt sich leicht, dass unterhalb von T_c das Extremum $\eta = 0$ einem Maximum der freien Enthalpie entspricht, so dass Gleichung (242) das relevante Minimum angibt. Die Tatsache, dass es zwei Minima gibt, in einem homogenen System aber nur ein Wert realisiert sein kann, ist ein Ausdruck der spontanen Symmetriebrechung. Dies bezeichnet den Umstand, dass der Zustand, den das System einnimmt, eine geringere Symmetrie hat, als die Hamilton-Funktion bzw. der Hamilton-Operator des Systems.

In der Landau-Theorie skaliert also der Ordnungsparameter mit der Wurzel der Temperaturabweichung von T_c. Dies beschreibt man häufig durch einen kritischen Exponenten β,

$$\eta \sim (T_c - T)^{\beta}, \tag{243}$$

der demnach in der Landau-Theorie den Wert $\beta = 1/2$ annimmt. Wir sehen, dass der kritische Exponent β im Rahmen der Landau-Theorie universell ist, d.h. er hängt nicht von dem speziellen Phasenübergang ab. Diese Eigenschaft bleibt auch in der "richtigen" Theorie der Phasenübergänge zweiter Art erhalten, allerdings in einer abgeschwächten Form.

10.2.2 Sprung in der Wärmekapazität

Während die thermodynamischen Zustandsfunktionen wie Entropie, Volumen oder Druck am Übergang zweiter Ordnung stetig sind, findet man, dass ihre Ableitungen nicht notwendigerweise stetig sind. Wir wollen das zunächst am Beispiel der Wärmekapazität $C_P = T(\partial S/\partial T)_P$ untersuchen.

Zunächst ist die Entropie des Systems bis zu quadratischer Ordnung im Ordnungsparameter

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P = S_0 - a\eta^2. \tag{244}$$

Die Ableitung des Ordnungsparameters nach der Temperatur muss nicht berücksichtigt werden, da $\partial\Phi/\partial\eta = 0$. Setzen wir für η den Gleichgewichtswert ein, so haben wir

$$S = \begin{cases} S_0 & T > T_c \\ S_0 + \frac{a^2}{2B}(T - T_c) & T < T_c. \end{cases} \tag{245}$$

Damit finden wir für die Wärmekapazität

$$C_P = \begin{cases} C_{P0} & T > T_c \\ C_{P0} + \frac{a^2 T_c}{2B} & T < T_c. \end{cases} \tag{246}$$

Wir sehen also, dass die Wärmekapazität bei Phasenübergängen zweiter Art einen Sprung $\Delta C_P = a^2 T_c/2B$ erleidet. Sie ist grösser in der unsymmetrischen Phase.

Es ist üblich, das Verhalten der Wärmekapazität in der Umgebung des Überganges durch einen weiteren kritischen Exponenten α zu charakterisieren,

$$C_P \sim |T - T_c|^{-\alpha}. \tag{247}$$

Dies ist dadurch motiviert, dass experrimentell und in weitergehenden Theorien die Wärmekapazität häufig eine solche potenzartige Singularität zeigt. Allerdings ist diese Singularität in Übereinstimmung mit dem oben gesagten häufig auf einen recht kleinen Bereich um den Übergang beschränkt. Schaut man nur auf den Bereich ausserhalb dieses Temperaturintervalls, so findet man das von der Landau-Theorie vorhergesagte Verhalten. Den Sprung der Wärmekapazität in der Landau-Theorie interpretiert man als kritischen Exponenten $\alpha = 0$.

Neben der Wärmekapazität C_P haben auch andere Grössen einen Sprung. Entsprechende Gleichungen folgen aus der Tatsache, dass Entropie und Volumen wie angenommen stetig sind,

$$\Delta V = 0 \qquad\qquad \Delta S = 0. \tag{248}$$

Differenzieren wir diese Ausdrücke nach der Temperatur entlang der Übergangskurve (d.h. wir betrachten den Druck als Funktion der Temperatur), so erhalten wir die Gleichungen

$$\begin{aligned} 0 &= \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \frac{dP}{dT}\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \\ &= V\Delta\alpha - \frac{dP}{dT}V\Delta\kappa_T \qquad (249) \\ 0 &= \frac{\Delta C_P}{T} - \frac{dP}{dT}\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ &= \frac{\Delta C_P}{T} - \frac{dP}{dT}V\Delta\alpha, \qquad (250) \end{aligned}$$

wobei wir in der zweiten Gleichung die Maxwell-Relation $(\partial V/\partial P)_T = -(\partial S/\partial P)_T$ benutzt haben. Diese Gleichungen drücken also die Sprünge im thermischen Ausdehnungskoeffizienten α und in der isothermen Kompressibilität κ_T durch den Sprung in der Wärmekapazität aus.

Der Sprung in der Wärmekapazität und ähnlichen Grössen ist der Ursprung der Kategorisierung dieser Phasenübergängen als solche zweiter Art. Während sich bei Phasenübergängen erster Art erste Ableitungen der thermodynamischen Potentiale wie Entropie oder Volumen sprunghaft ändern, gibt es bei Phasenübergängen zweiter Art erst Sprünge in den zweiten Ableitungen wie z.B. der Wärmekapazität. Die allgemeine Klassifikation der Phasenübergänge n-ter Art stammt von Ehrenfest und besagt, das bei einem Phasenübergang n-ter Ordnung die n-te Ableitung der thermodynamischen Potentiale singuläres Verhalten zeigt. Es spielen aber typischerweise nur Phasenübergänge erster und zweiter Ordnung eine Rolle.

10.2.3 Äussere Felder

Betrachten wir als spezielles Beispiel einen magnetischen Übergang, so ist wie erwähnt der Ordnungsparameter die Magnetisierung (pro Volumen) $\mathbf{m}$. Schalten wir nun ein äusseres Magnetfeld **H** ein, so haben wir den zusätzlichen Beitrag $-V\mathbf{mH}$ zur Energie und damit auch zur freien Enthalpie. Wir wollen untersuchen, wie ein solches äusseres Feld einen Phasenübergang zweiter Ordnung beeinflusst. Der Einfachheit halber betrachten wir wieder einen skalaren Ordnungsparameter. Im Falle eines Magneten entspräche dies dem Ising-Fall.

Bezeichnen wir das äussere Feld allgemein mit h, so erhalten wir

$$\Phi(P,T,h;\eta) = \Phi_0 + at\eta^2 + B\eta^4 - \eta hV, \tag{251}$$

mit der Abkürzung $t = T - T_c$. Man muss hier noch einmal betonen, dass Φ das thermodynamische Potential mit natürlichen Variablen P, T, h darstellt. Der Ordnungsparameter η taucht hier nur als Argument auf, da Φ Nichtgleichgewichtssituationen beschreibt!

Minimieren wir die freie Enthalpie nach η, so erhalten wir die Gleichung

$$2at\eta + 4B\eta^3 = hV. \tag{252}$$

Wir sehen zunächst, dass $\eta \neq 0$ sobald $h \neq 0$. Alle Zustände haben also bei endlichem h die Symmetrie des unsymmetrischen Zustandes. Der Phasenübergang wird also durch das äussere Feld über einen endlichen Bereich "verschmiert." Diese Verschmierung ist insbesondere der Grund, warum der lineare Term in η in der freien Enthalpie in Abwesenheit eines äusseren Feldes verschwinden muss, wie oben erwähnt.

Für $T > T_c$ $(t > 0)$ hat die Gleichung (252) nur eine reelle Lösung, die bei $h = 0$ durch $\eta = 0$ geht. Die Funktion $\eta(h)$ ist also eindeutig bestimmt und die Vorzeichen von η und h stimmen überein. Unterhalb von T_c $(t < 0)$ sieht die Situation anders aus. Hier hat die Gleichung (252) über einen gewissen Bereich von h drei Lösungen (s. Abbildung). Der Extremalpunkt, der aus $\eta = 0$ bei $h = 0$ hervorgeht, entspricht auch bei endlichem h einem Maximum. Die beiden anderen Lösungen bei endlichen h-Werten entsprechen tatsächlich Minima der freien Enthalpie, allerdings ist das Minimum, bei dem η und h das gleiche Vorzeichen haben, das absolute und damit relevante Minimum von h. Der Ordnungsparameter als Funktion von h hat also das in der Abbildung gezeigte Verhalten, wobei die Gleichgewichtswerte auf den durchgezogenen Linien liegen, während instabile bzw. metastabile Zustände gestrichelt gezeichnet sind.

ABBILDUNG GLEICHGEWICHT IM ENDLICHEN ÄUSSEREN FELD

Genau am Phasenübergang ist $t = 0$ und der Ordnungsparameter als Funktion des äusseren Feldes verhält sich wie

$$\eta = \left(\frac{hV}{4B}\right)^{1/3} \sim h^{1/3}. \tag{253}$$

Es ist üblich, einen kritischen Exponenten δ zu definieren durch

$$\eta \sim h^{1/\delta}. \tag{254}$$

δ nimmt also in der Landau-Theorie den Wert $\delta = 3$ an.

Schliesslich definieren wir die Suszeptibilität

$$\chi = \left(\frac{\partial\eta}{\partial h}\right)_{T,h\to 0}. \tag{255}$$

Im Falle eines magnetischen Phasenüberganges ist dies gerade die magnetische Suszeptibilität. Indem wir die Gleichgewichtsbedingung (252) nach h differenzieren, erhalten wir

$$\chi = \frac{V}{2at + 12B\eta^2}. \tag{256}$$

Setzen wir den Gleichgewichtswert für den Ordnungsparameter ein, finden wir für die Suszeptibilität

$$\chi = \begin{cases} V/2at & T > T_c \\ -V/4at & T < T_c \end{cases} \tag{257}$$

Die Suszeptibilität divergiert also am Phasenübergang zweiter Art, wobei sie von beiden Seiten des Überganges gegen $+\infty$ geht. Dies ist damit verknüpft, dass am Übergang die quadratische "Rückstellkraft" in der freien Enthalpie verschwindet und damit kleine äussere Felder einen grossen Effekt produzieren. Man definiert auch für die Suszeptibilität einen kritischen Exponenten γ durch

$$\chi \sim |t|^{-\gamma}. \tag{258}$$

Dieser Exponent nimmt also in der Landau-Theorie den Wert $\gamma = 1$ an.

Diese kleine Rückstellkraft ist auch der Grund für die langsame Dynamik des Ordnungsparameters in der Umgebung des Überganges, die für die Definition von Φ als Funktion von η von entscheidender Bedeutung war.

10.3 Trikritische Punkte

Da eine Phasenübergangslinie zweiter Art zwei Phasen unterschiedlicher Symmetrie trennt, kann eine solche Linie nicht terminieren. Dies ist analog zu dem Argument, dass die Übergangslinie erster Art zwischen Flüssigkeit und Festkörper nicht in einem kritischen Punkt terminieren kann. Eine Phasenübergangslinie zweiter Art kann aber in einem Punkt in eine solche erster Art übergehen. Einen solchen Punkt nennt man trikritischen Punkt. Die Landau-Theorie trikritischer Punkte soll im Rahmen einer Übungsaufgabe besprochen werden.

10.4 Der kritische Punkt

Das Verhalten eines Systems in der Nähe eines kritischen Punktes (d.h. eines Endpunktes einer Phasenübergangslinie erster Art) hat viele Gemeinsamkeiten mit Phasenübergängen zweiter Art. Insbesondere gibt es am kritischen Punkt selbst keine Sprünge in den ersten Ableitungen der thermodynamischen Potentiale. Daher ist es vielleicht nicht erstaunlich, dass kritische Punkte ähnlich wie Phasenübergänge zweiter Art beschrieben werden können. Allerdings gibt es auch einige Unterschiede: So sind kritische Punkte in einkomponentigen Systemen auf Punkte im PT Diagramm beschränkt. Ausserdem können sich beide Phasen an einem kritischen Punkt per definitionem nicht in ihrer Symmetrie unterscheiden.

Um eine zu Phasenübergängen zweiter Art analoge Beschreibung für kritische Punkte zu entwickeln, müssen wir zunächst die dem Ordnungsparameter analoge Grösse finden. Eine natürliche Wahl ist die Dichtedifferenz zwischen beiden Phasen: Sie verschwindet kontinuierlich am kritischen Punkt, bleibt oberhalb des kritischen Punktes Null (da es hier keine zwei Phasen gibt) und ist unterhalb des kritischen Punktes endlich. Eine Landau-artige Theorie kann man dann ausgehend von der Bedingung

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad T = T_{\mathrm{kr}} \tag{259}$$

für einen kritischen Punkt entwickeln. Wir bemerken weiter, dass die Isothermen $P(V)$ am kritischen Punkt kein Extremum haben, so dass auch

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \qquad T = T_{\mathrm{kr}} \tag{260}$$

gelten muss. Schliesslich ist demnach die kritische Isotherme $P(V)$ (d.h. bei $T = T_{\mathrm{kr}}$) um den kritischen Punkt herum ein Polynom dritten Grades. Da P eine monoton fallende Funktionen von V ist, haben wir also

$$\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T < 0 \qquad T = T_{\mathrm{kr}}. \tag{261}$$

Diese Bedingungen kann man z.B. an der Van-der-Waals-Gleichung verifizieren.

Wir werden nun alle Grössen relativ zu ihren Werten am kritischen Punkt messen:

$$t = T - T_{\mathrm{kr}} \qquad p = P - P_{\mathrm{kr}} \qquad \eta = n - n_{\mathrm{kr}}. \tag{262}$$

Wir bemerken, dass die Grösse $\eta = n - n_{\mathrm{kr}}$ äquivalent zu der Dichtedifferenz zwischen den beiden Phasen ist, da knapp unterhalb von T_c die Dichten beider Phasen um denselben Betrag vom kritischen Wert abweichen. Ausgedrückt in diesen "reduzierten" Variablen nehmen die Bedingungen für den kritischen Punkt die Form

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \eta}\right)_t = 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \eta^2}\right)_t = 0 \qquad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial \eta^3}\right)_t > 0 \tag{263}$$

für $t = 0$ an. Wir können damit den reduzierten Druck in der Nähe des kritischen Punktes näherungsweise in eine Potenzreihe nach t und η entwickeln,

$$p = bt + 2at\eta + 4B\eta^3 \tag{264}$$

mit $B > 0$. Der Term proportional zu $t\eta^2$ fehlt, da dieser offensichtlich von höherer Ordnung ist. Ausserdem sollte der Druck in einem homogenen System ($t > 0$) mit zunehmender Dichte steigen, so dass $a > 0$.

Wir wollen nun η als Funktion der Temperatur unterhalb des kritischen Punktes berechnen. Hier haben die Isothermen $P(T)$ dieselbe Form wie die Isotheren der Van-der-Waals-Gleichung – sie durchlaufen als Funktion des Volumens ein Minimum und ein Maximum. Der Bereich zwischen Minimum und Maximum ist instabil und die wahre Isotherme folgt aus der Maxwell-Konstruktion. Führt man diese Konstruktion aus, so findet man

$$\eta^2 = \frac{a|t|}{4B} \tag{265}$$

unterhalb von $T_{\rm kr}$. Der Dichteunterschied wächst also mit der Wurzel von t an, in vollständiger Analogie zum Verhalten des Ordnungsparameters bei einem Phasenübergang zweiter Art. Betrachten wir andererseits, wie sich η als Funktion des Druckes bei $t = 0$ verhält, d.h. entlang der kritischen Isotherme, so finden wir

$$\eta \sim |p|^{1/3}. \tag{266}$$

Der Druck spielt an einem kritischen Punkt die Rolle eines äusseren Feldes, da der Ordnungsparameter die Dichte bzw. das spezifische Volumen ist. Dementsprechend finden wir hier also wieder den Exponenten für den Ordnungsparameter als Funktion des äusseren Feldes.

Die isotherme Kompressibilität ist das Analogon zur Suszeptibilität,

$$\begin{aligned}
\kappa_T &\sim -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \\
&= -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial \eta}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial \eta}\right) \\
&\sim \frac{1}{(\partial P/\partial \eta)_T} \\
&\sim \frac{1}{2at + 12B\eta^2} \\
&\sim \frac{1}{t}.
\end{aligned} \tag{267}$$

Schliesslich betrachten wir die Wärmekapazität am kritischen Punkt. Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen hat am kritischen Punkt kein besonderes Verhalten. Im Gegensatz dazu divergiert die Wärmekapazität bei konstantem Druck in derselben Weise wie die isotherme Kompressibilität. Um dies zu zeigen, gehen wir von der Gleichung (88) aus, und erhalten

$$C_P - C_V = \alpha T V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$
\begin{aligned}
&= T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\
&= -T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\frac{1}{(\partial P/\partial V)_T(\partial T/\partial P)_V} \\
&= -T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \\
&= TV\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2\kappa_T
\end{aligned} \tag{268}
$$

Die Divergenz der Wärmekapazität bei konstantem Druck hängt natürlich mit der Ausdehnung des Systems bei Erwärmung zusammen. Wir sehen an den Ergebnissen für die isotherme Kompressibilität und die Wärmekapazität, dass wir nicht alle Resultate für Phasenübergänge zweiter Art auf naive Weise auf kritische Punkte übertragen können.

Trotzdem wird in der Literatur zwischen beiden Phänomenen nur selten sauber unterschieden – sowohl kritische Punkte als auch Phasenübergänge zweiter Art werden unter dem Oberbegriff der kritischen Phänomene zusammengefasst. Schliesslich bemerken wir, dass die langsamen Fluktuationen des Ordnungsparameters für den kritischen Punkt des Überganges zwishen Gas und Flüssigkeit zu der bekannten *kritischen Opaleszenz* führen.