

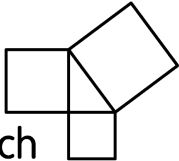
# Thermodynamik



Werner Langbein

# Thermodynamik

Gleichgewicht, Irreversible Prozesse, Schwankungen

Verlag  
Harri  
Deutsch 

### **Der Autor**

Prof. Dr. phil.nat. Werner Langbein ist Privatdozent (theoretische Physik) am Fachbereich Physik der Universität Kaiserslautern. Seine Schwerpunkte liegen in den Bereichen Thermodynamik und Transportphänomene, Statistische Mechanik und Teilchenphysik sowie Mathematische Physik. Zu seinen bisherigen Wirkungsstätten zählen die Universität Würzburg, das Internationale Zentrum für theoretische Physik Triest, das Max-Planck-Institut für Physik München sowie Hochtemperatur-Reaktorbau (Asea Brown Boveri) Mannheim und Heidelberg.

### **Die Webseite zum Buch**

<http://www.harri-deutsch.de/1853.html>

### **Der Verlag**

Wissenschaftlicher Verlag Harri Deutsch GmbH  
Gräfstraße 47  
60486 Frankfurt am Main  
verlag@harri-deutsch.de  
www.harri-deutsch.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

**ISBN 978-3-8171-1853-3**

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt.

Alle Rechte, auch die der Übersetzung, des Nachdrucks und der Vervielfältigung des Buches – oder von Teilen daraus – sind vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form (Fotokopie, Mikrofilm oder ein anderes Verfahren), auch nicht für Zwecke der Unterrichtsgestaltung, reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet werden.

Zu widerhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Der Inhalt des Werkes wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autor und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

3. überarbeitete und erweiterte Auflage 2010

©Wissenschaftlicher Verlag Harri Deutsch GmbH, Frankfurt am Main, 2010

Druck: fgb – freiburger graphische betriebe <[www.fgb.de](http://www.fgb.de)>

Printed in Germany

## Vorwort

Das vorliegende Buch soll den Studenten der Natur- und Ingenieurwissenschaften mit den Grundlagen der Thermodynamik vertraut machen und an prägnanten Beispielen mit ausführlichen Lösungen zeigen, wie konkrete Probleme anzugehen sind. Die Begriffe Temperatur und Wärme entsprechen der Alltagserfahrung. Anders als in der Mechanik und Elektrodynamik ist es jedoch erst nach 1900 zu einer mathematisch tragfähigen Formulierung der Thermodynamik gekommen. Dies liegt vor allem daran, daß sie alltägliche Vorgänge der Vielteilchenphysik beschreibt, die ihrer Natur nach statistischen Unbestimmtheiten unterliegen. Deshalb besitzt die Thermodynamik eine andere mathematische Struktur als etwa die Mechanik und wird im Prinzip erst durch die statistische Mechanik vollständig beschrieben, die makroskopische Eigenschaften aus den mikroskopischen molekularen Eigenschaften herleitet. Demgegenüber interessieren in den technischen Anwendungen vor allem die Beziehungen zwischen makroskopischen Mittelwerten, wobei Abweichungen von diesen Mittelwerten nur gelegentlich eine Rolle spielen. In der Thermodynamik gelingt es, die für die Anwendungen wichtigsten statistischen Sachverhalte bereits durch zwei Größen nämlich Temperatur und Entropie darzustellen, ohne die mikroskopischen Eigenschaften der Moleküle heranziehen zu müssen. Die beiden Größen lassen sich über wenige Erfahrungstatsachen (Hauptsätze) der makroskopischen Physik widerspruchsfrei einführen. Für die meisten Anwendungen in der technischen Thermodynamik und physikalischen Chemie erweist sich diese makroskopische Beschreibung als hinreichend.

Das Buch besteht aus vier Teilen:

Teil I befaßt sich mit den Grundbegriffen der Thermodynamik. Sie werden für die Gleichgewichtszustände der Systeme über die vier Hauptsätze (Null bis drei) eingeführt. Die Hauptsätze reichen aus, um die Rolle der Temperatur und der thermodynamischen Potentiale zu verstehen und das physikalische Verhalten am absoluten Nullpunkt herzuleiten. Die Anwendungen sind so ausgewählt, daß die wesentlichen Begriffsbildungen an charakteristischen Beispielen aus den verschiedenen Spezialgebieten der Thermodynamik geklärt werden.

Teil II behandelt die Thermodynamik irreversibler Prozesse. Hier wird die lineare Theorie der Ausgleichsvorgänge in räumlich inhomogenen Systemen beschrieben. Diese Systeme werden als Vereinigung vieler kleiner homogener Materialelemente mit Konvektionsbewegung dargestellt, von denen sich jedes in einem inneren Gleichgewicht im Sinne von Teil I befindet. Aus der Unterschiedlichkeit der Gleichgewichtsparameter ergeben sich dann Näherungen für den Zeitverlauf des Ausgleichsvorgangs. Auf diese Weise entsteht eine zeitabhängige Kontinuumsthermodynamik, die für die meisten praktischen Anwendungen hinreichend ist. Dabei sind die Phä-

nomene der thermischen Schwankungen vernachlässigt, die man bei sehr kleinen Materialelementen gesondert beachten muß.

Teil III erläutert deshalb die thermischen Schwankungen. Hier werden die statistischen Methoden soweit besprochen, als es für Verständnis und Beurteilung der Schwankungen notwendig ist. Eine zentrale Rolle spielt dabei das Schwankungs-Dissipations Theorem, welches die Höhe und Breite der mittleren Fluktuation abschätzt. Darüberhinaus stellt Teil III den Zusammenhang zwischen Thermodynamik und klassischer Mechanik des Vielteilchensystems auf Basis der statistischen Mechanik der Gleichgewichtsphänomene dar. Hier wird der statistische Hintergrund der thermodynamischen Potentiale und der Temperatur erläutert.

Teil IV enthält die ausführlichen Lösungen aller Aufgaben.

Das Buch ist auch zum Nachschlagen für Physiker, Chemiker und Lehrer geeignet. Mathematisch werden nur Kenntnisse der Differential- und Integralrechnung sowie der Vektoranalysis vorausgesetzt. Zur Orientierung in der Vielfalt der Spezialgebiete werden Hinweise zu Lehrbüchern der technischen Thermodynamik und physikalischen Chemie gegeben. Die Tabellen im Anhang stellen dem Leser einige für die Praxis wichtige Daten direkt zur Verfügung.

Meinem Sohn Max danke ich für die Hilfe bei den Graphiken und Tex-Anwendungen und Herrn Horn vom Verlag Harri Deutsch für die gute Zusammenarbeit.

W. Langbein

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>I Gleichgewichtsthermodynamik</b>	<b>3</b>
<b>1 Thermodynamische Systeme</b>	<b>5</b>
1.1 Geometrie und Inventar . . . . .	5
1.2 Wechselwirkungen . . . . .	5
1.3 Zustandsgrößen und Gleichgewichtszustände . . . . .	7
1.4 Mathematische Formulierung . . . . .	8
1.5 Aufgaben . . . . .	10
<b>2 Empirische Temperatur und nullter Hauptsatz</b>	<b>11</b>
2.1 Nullter Hauptsatz und lineare Ordnung der Gleichgewichtszustände	11
2.2 Temperaturskalen . . . . .	12
2.3 Aufgaben . . . . .	13
<b>3 Energiebilanz und erster Hauptsatz</b>	<b>15</b>
3.1 Bilanzierung von Arbeit und Wärme . . . . .	16
3.2 Differentialformen für Arbeit und Wärme . . . . .	17
3.3 Aufgaben . . . . .	18
<b>4 Wirkungsgrade und zweiter Hauptsatz</b>	<b>21</b>
4.1 Reversible Zustandsänderungen . . . . .	21
4.2 Wirkungsgrade periodischer Maschinen . . . . .	22
4.3 Absolute Temperatur und Wirkungsgrad . . . . .	25
4.4 Die Zustandsfunktion Entropie . . . . .	27
4.5 Wege ins Gleichgewicht . . . . .	31
4.6 Thermodynamische Potentiale . . . . .	35
4.6.1 Potentiale und Gleichgewichtsbedingungen . . . . .	36
4.6.2 Potentiale und Maxwell-Relationen . . . . .	37
4.6.3 Homogenitätsrelationen für extensive und intensive Größen	39
4.7 Aufgaben . . . . .	40
<b>5 Reine Stoffe</b>	<b>47</b>
5.1 Thermische Strahlung und Stefan-Boltzmann Gesetz . . . . .	47
5.2 Verhalten realer und idealer Gase . . . . .	49
5.2.1 Gay-Lussac Expansion und Molekülkräfte ( $U = \text{const}$ ) . .	50

5.2.2	Joule-Thomson Expansion und Gasverflüssigung ( $H = \text{const}$ )	51
5.2.3	Reversible adiabatische Expansion ( $S = \text{const}$ )	56
5.2.4	Ideale Gase und Virialentwicklung	56
5.2.5	Van der Waals Modell und kinetische Gastheorie	58
5.3	Phasenübergänge bei einer Stoffsorte	62
5.4	Clausius-Clapeyron Gleichung	69
5.5	Aufgaben	70
<b>6</b>	<b>Einphasige Mischungen</b>	<b>75</b>
6.1	Ideale Mischungen	75
6.2	Verdünnte Stoffmischungen	78
6.3	Osmotischer Druck in verdünnten Lösungen	81
6.4	Chemische Reaktionen und Massenwirkungsgesetz	82
6.5	Nichtideale Mischungen	89
6.6	Aufgaben	92
<b>7</b>	<b>Mehrphasige Stoffmischungen</b>	<b>95</b>
7.1	Thermodynamische Stabilität	95
7.2	Stabilitätsbedingungen	98
7.3	Physikalische Konsequenzen der Stabilität	99
7.4	Instabile Isothermen und Phasenübergänge	101
7.5	Phasenregel von Gibbs	103
7.6	Binäre Mischungen mit 2 koexistierenden Phasen	108
7.7	Clausius-Clapeyron Gleichung in binären Mischungen	110
7.8	Stoffmischungen mit Flüssigphase und Gasphase	113
7.9	Stoffmischungen mit Flüssigphase und fester Phase	116
7.10	Mischlücken in binären Systemen	117
	7.10.1 Mischlücke in der Flüssigphase	119
	7.10.2 Mischlücke in der festen Phase	120
7.11	Aktivitäten in koexistierenden Phasen	120
7.12	Aufgaben	122
<b>8</b>	<b>Arbeitskoeffizienten realer Substanzen</b>	<b>129</b>
8.1	Arbeitseintrag in feste Substanzen	130
8.2	Oberflächenenergien	130
8.3	Oberflächenspannung an Phasengrenzflächen	132
8.4	Aufgaben	134
<b>9</b>	<b>Systeme in elektromagnetischen Feldern</b>	<b>137</b>
9.1	Magnetische Effekte	140
9.2	Thermodynamik von Supraleitern	143
9.3	Neutrale Systeme in äußeren elektrischen Feldern	147
9.4	Elektrische Felder und Energieumwandlung	149
9.5	Aufgaben	155



<b>10 Der dritte Hauptsatz</b>	<b>159</b>
10.1 Experimentelle Überprüfung . . . . .	162
10.2 Kühlung durch adiabatische Entmagnetisierung . . . . .	163
10.3 Konstanten in chemischen Gleichgewichtsbedingungen . . . . .	164
10.4 Aufgaben . . . . .	167
<b>11 Phasenübergänge 2. Art und kritische Punkte</b>	<b>169</b>
11.1 Übergänge in Stoffmischungen . . . . .	170
11.2 Übergänge in Supraleitern . . . . .	172
11.3 Übergang im flüssigen Helium . . . . .	173
11.4 Kritische Punkte . . . . .	175
11.5 Aufgaben . . . . .	177
<b>II Thermodynamik irreversibler Prozesse</b>	<b>181</b>
<b>12 Zeitabhängige Kontinuumsthermodynamik</b>	<b>183</b>
12.1 Lokale Bilanzierung extensiver Größen . . . . .	187
12.2 Die Massebilanz . . . . .	190
12.3 Die Impulsbilanz . . . . .	190
12.4 Aufgaben . . . . .	191
12.5 Energiebilanz und erster Hauptsatz . . . . .	192
12.6 Aufgaben . . . . .	195
12.7 Entropiebilanz und zweiter Hauptsatz . . . . .	196
12.8 Aufgaben . . . . .	200
<b>13 Kinetische Koeffizienten und Relaxation</b>	<b>205</b>
13.1 Aufgaben . . . . .	209
<b>14 Mechanische und chemische Dissipation</b>	<b>211</b>
14.1 Volumenreibung und chemische Reaktionen . . . . .	211
14.2 Navier-Stokes Gleichungen . . . . .	212
14.3 Aufgaben . . . . .	213
<b>15 Wärmeleitung und Diffusion</b>	<b>217</b>
15.1 Wärmeleitung . . . . .	218
15.2 Diffusion . . . . .	218
15.3 Kreuzeffekte zwischen Wärmeleitung und Diffusion . . . . .	219
15.4 Aufgaben . . . . .	223
<b>16 Thermoelektrische Effekte</b>	<b>227</b>
16.1 Aufgaben . . . . .	233
<b>17 Chemische Reaktionen</b>	<b>235</b>
17.1 Aufgaben . . . . .	240

<b>III Thermische Schwankungen</b>	<b>243</b>
<b>18 Schwankungs-Dissipations Theorem</b>	<b>245</b>
18.1 Statistische Funktionen . . . . .	245
18.2 Fluktuationen im dynamischen Gleichgewicht . . . . .	249
18.3 Aufgaben . . . . .	256
<b>19 Symmetrie der kinetischen Koeffizienten</b>	<b>259</b>
19.1 Erwartungswerte nach Feststellung des Ungleichgewichts . . . . .	259
19.2 Onsager Relationen . . . . .	260
19.3 Aufgaben . . . . .	262
<b>20 Zeitumkehr in der Thermodynamik</b>	<b>263</b>
20.1 Zeitsymmetrische Erwartungswerte . . . . .	263
20.2 Zeitsymmetrie und kinetische Gleichungen . . . . .	267
20.3 Zustandsgrößen und dynamisches Gleichgewicht . . . . .	270
20.4 Aufgaben . . . . .	272
<b>21 Statistische Mechanik</b>	<b>275</b>
21.1 Ergodenhypothese und Phasenraum . . . . .	275
21.2 Statistische Temperatur eines ergodischen Systems . . . . .	278
21.3 Aufteilung der Energie in Arbeit und Wärme . . . . .	283
21.4 Boltzmann-Konstante und Temperatur . . . . .	286
21.5 Mikrokanonische und kanonische Verteilung . . . . .	287
21.6 Thermische Schwankungen und Wärmekapazitäten . . . . .	292
21.7 Schwankungshäufigkeit und Boltzmann-Verknüpfung . . . . .	298
21.8 Normierung des Zustandspotentials . . . . .	303
21.9 Aufgaben . . . . .	308
<b>IV Lösungen zu den Aufgaben</b>	<b>315</b>
Lösungen zu Teil I . . . . .	317
Lösungen zu Teil II . . . . .	362
Lösungen zu Teil III . . . . .	376
<b>V Anhang</b>	<b>387</b>
<b>A Vertiefungen</b>	<b>389</b>
Temperatur und Entropie nach Caratheodory . . . . .	389
Zustandsgrößen an kritischen Punkten . . . . .	395
<b>B Tabellen</b>	<b>399</b>
<b>C Literatur</b>	<b>409</b>

# Einleitung

Die Thermodynamik behandelt Vorgänge, die mit den Begriffen Temperatur und Wärme zusammenhängen. Betrachtet werden naturgemäß nur solche Systeme, für die diese Begriffe sinnvoll sind, nämlich Systeme mit sehr vielen Teilchen, für die nur wenige experimentell zugängliche Größen gemessen werden. Die Sonderrolle der Thermodynamik unter den physikalischen Theorien besteht darin, daß sie mit einer anderen Strategie an die physikalischen Vorgänge herangeht. Sie verzichtet von vornherein auf eine vollständige Beschreibung des Gesamtsystems und beschränkt sich auf wenige makroskopisch zugängliche Meßgrößen, wobei natürlich die Existenz vieler ungemessener mikroskopischer Variablen nicht übersehen wird. Die Thermodynamik leitet Gesetzmäßigkeiten zwischen makroskopischen Mittelwerten her, die nicht von den ungemessenen Variablen der Einzelmoleküle abhängen und begrenzt dadurch den theoretischen Aufwand bei der Bewertung physikalischer Systeme. Die statistischen Eigenschaften der betrachteten Vielteilchensysteme werden dabei nur zur physikalischen Orientierung, nicht aber zur Herleitung von Gesetzmäßigkeiten benutzt. Typisch für dieses Vorgehen ist die Einführung der Temperatur des Systems. In der statistischen Mechanik ist sie der Parameter einer Wahrscheinlichkeitsverteilung. Die Thermodynamik kommt dagegen ohne Wahrscheinlichkeitsverteilungen aus und führt die Temperatur über eine Reihe von Hauptsätzen ein, die auf wenigen einfachen Erfahrungen mit makroskopischen Systemen beruhen. Die Umsetzung der Hauptsätze in eine mathematisch widerspruchsfreie Definition der Grundbegriffe Temperatur und Entropie erfordert einiges Argumentieren mit periodischen Maschinen, das zugleich gründliche Einsichten in die Natur von Wärmekraftmaschinen liefert. Da die Thermodynamik Beziehungen zwischen makroskopischen Größen ohne Bezug auf die Statistik des Vielteilchensystems herleiten kann, ist sie ein wertvolles Werkzeug für praktische Anwendungen in Wärmetechnik und physikalischer Chemie. Wegen der Einfachheit ihrer Grundannahmen kann sie dabei sehr allgemeine Systeme beschreiben.

Die Thermodynamik der Gleichgewichtszustände hat das mittlere Verhalten der Zustandsgrößen nach Erreichen des Gleichgewichts zum Gegenstand. Sie begründet die Begriffe der Wärmelehre, die auch für die Beschreibung zeitabhängiger Vorgänge wichtig bleiben. Die Grundbegriffe der Gleichgewichtsthermodynamik erläutern wir in Kapiteln 1–4. Anschließend betrachten wir das Gleichgewicht von Stoffmischungen mit chemischen Reaktionen und Phasenübergängen im Rahmen der mechanisch isotropen  $pdV$ -Thermodynamik, in der als Arbeitskoordinate nur das Volumen auftritt (Kapitel 5–7). Danach behandeln wir auch Systeme mit allgemeineren Arbeitskoordinaten wie Oberflächeninhalten oder magnetischen und elektrischen Dipolmomenten in äußeren Feldern (Kapitel 8, 9). Die makroskopischen Phänomene

bei tiefen Temperaturen werden im Rahmen des dritten Hauptsatzes besprochen (Kapitel 10). Anschließend gehen wir auf das thermodynamische Verhalten an kritischen Punkten sowie die Skalenhypothese ein (Kapitel 11).

Die Art und Weise wie makroskopische Größen zeitlich ihr Gleichgewicht erreichen ist Gegenstand der Thermodynamik irreversibler Prozesse, die wir als Kontinuums-  
theorie formulieren: In Kapitel 12 erläutern wir die Bilanzen von Masse, Impuls, Energie und Entropie in der Kontinuumsthermodynamik. Eine besondere Rolle spielt dabei die Energiebilanz des reversiblen Ersatzprozesses (Fundamentalgleichung von Gibbs) sowie die Abspaltung der Konvektionsbewegung. Kapitel 13 betrifft die kinetischen Gleichungen als Relaxationsgleichungen für die Zustandsfelder. Hier wird das Konzept der kinetischen Koeffizienten als Parameter der linearen Relaxation eingeführt, das den meisten Anwendungen aus der technischen Thermodynamik und physikalischen Chemie zugrundeliegt. Die Anwendungen in den folgenden Kapiteln 14–17 sind nach den Eigenschaften der kinetischen Koeffizienten geordnet und umfassen der Reihe nach: Mechanische und chemische Dissipation, Wärmeleitung und Diffusion, thermoelektrische Effekte und chemische Reaktionen. Diese Phänomene werden durch die Relaxationsgleichungen der makroskopischen Thermodynamik in guter Näherung beschrieben.

Abweichungen von den Lösungen der Relaxationsgleichungen werden in der Praxis erst dann wichtig, wenn die zeitlichen Schwankungen um die makroskopischen Mittelwerte nicht mehr vernachlässigbar sind. Dies ist bei sehr kleinen Systemen oder auch in der Nähe kritischer Punkte der Fall. Hier muß auf die Berechnungsmethoden der statistischen Mechanik zurückgegriffen werden, die wir in Kapiteln 18–20 soweit erläutern, wie es zum Verständnis der thermischen Schwankungen notwendig ist.

Schließlich stellen wir in Kapitel 21 den Zusammenhang zwischen Thermodynamik und der klassischen Mechanik des Vielteilchensystems auf Basis der statistischen Mechanik des Gleichgewichts dar. Hier wird auch der quantenmechanische Einfluß auf die thermodynamischen Größen angesprochen.

# **Teil I**

## **Gleichgewichtsthermodynamik**



# 1 Thermodynamische Systeme

Die Thermodynamik ist eine Rahmentheorie zur Behandlung allgemeiner physikalischer Systeme und hat deshalb einen breiten Anwendungsbereich. Charakteristisch für die zugrundegelegten Systeme ist, daß sie sehr viele physikalische Variablen enthalten, von denen nur wenige leicht meßbare Größen Gegenstand der physikalischen Betrachtung sind. Es ist für die Thermodynamik wesentlich, daß man zusammen mit dem System auch stets seine Umgebung im Auge behalten muß. Die wichtigsten Systemeigenschaften werden in den folgenden Abschnitten zusammengefaßt.

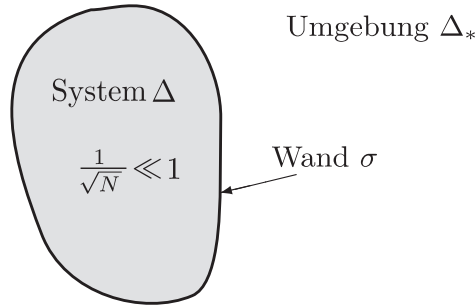
## 1.1 Geometrie und Inventar

Thermodynamische Systeme sind Teilstücke der Welt, die sehr viele Teilchen (auch Anregungsquanten von Feldmoden) enthalten. Es werden nur solche Systemgrößen hinterfragt, die sich aus den Beiträgen von sehr vielen Teilchen zusammensetzen. Die Teilchenzahl soll so groß sein, daß sich für die Systemgrößen nach hinreichenden Wartezeiten (Relaxationszeiten) nahezu konstante Werte einstellen, wenn das System isoliert ist. In den Anwendungen wird ein Physiker kaum Mühe haben zu entscheiden, welche zeitlichen Restschwankungen vernachlässigbar sind. Die geometrischen Begrenzungen des Systems sollen einen geschlossenen Rand bilden. Sie können mit den Innenflächen eines Gefäßes übereinstimmen, müssen es aber nicht. Letzterer Fall liegt z. B. vor, wenn man ein geometrisch definiertes Teilvolumen eines Gasraumes betrachtet. Wir verwenden für das System (Raumanteil mit Inventar) die Bezeichnung  $\Delta$ . Seine geometrische Begrenzung (Wand) sei  $\sigma$  und seine Umgebung  $\Delta_*$ . Die Definitionen sind in Abb. 1.1 noch einmal zusammengestellt.

## 1.2 Wechselwirkungen

Für das Systemverhalten wesentlich sind die Wechselwirkungen mit der Umgebung, die durch die Systemwände übertragen werden. Die Klassifizierung der Wechselwirkungen des Systems  $\Delta$  erfolgt am einfachsten über die Rückhalteeigenschaften seiner Wand  $\sigma$ :

- ▶ Das System  $\Delta$  ist *materiell abgeschlossen*, wenn seine Wand  $\sigma$  jeden Materialaustausch verhindert. Für materiell abgeschlossene Systeme ist die Gesamtmasse zeitlich konstant, während sich die Teilmengen der einzelnen Stoffsorten durch chemische Reaktionen noch ändern können. Bei der Diskussion chemischer Prozesse ist es gelegentlich sinnvoll, semipermeable Wände zu betrachten, die



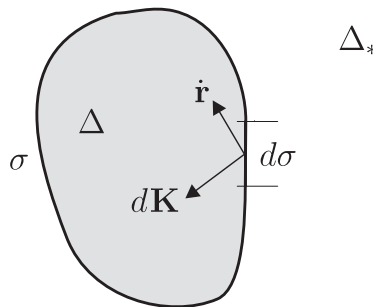
**Abbildung 1.1** Thermodynamisches System

für manche Stoffsorten durchlässig, für andere dicht sind. Heißer Quarz ist durchlässig für Helium, aber dicht für andere Gase.

- Das System  $\Delta$  ist *mechanisch abgeschlossen*, wenn seine Wand  $\sigma$  undurchlässig für mechanische Arbeit ist. Die an das System  $\Delta$  übertragene Arbeitsleistung ist

$$\dot{A} = \int_{\sigma} \dot{\mathbf{r}} d\mathbf{K} \quad (1.1)$$

wobei  $d\mathbf{K}$  die von der Umgebung auf das Flächenelement  $d\sigma$  der Systemwand  $\sigma$  ausgeübte Kraft ist.  $\dot{\mathbf{r}}$  ist die Geschwindigkeit des Wandelements  $d\sigma$ . Insbe-



**Abbildung 1.2** Arbeitseintrag in das System  $\Delta$

sondere findet durch starre Wände, also für  $\dot{\mathbf{r}} = 0$ , kein Arbeitsübertrag statt. Es muß hier angemerkt werden, daß es in der Thermodynamik auch den Begriff der nichtmechanischen Arbeit gibt. Diesen Begriff führt man ein, wenn in die Betrachtung Größen aufgenommen sind, deren Änderung zeitlich umkehrbar durch Übertrag (Ein- oder Austrag) mechanischer Arbeit vollzogen werden



kann. Dazu zählt z. B. der Ladezustand einer Batterie, der über einen idealen Elektromotor in beiden Richtungen durch Übertrag mechanischer Arbeit geändert werden kann (chemische Arbeit). Dasselbe gilt auch für die magnetische Polarisierung eines Materialstücks, die durch Übertrag mechanischer Arbeit geändert werden kann, indem man das Material geeignet durch magnetische Felder bewegt (magnetische Arbeit). Drückt man den äquivalenten mechanischen Arbeitsübertrag durch die Änderungen von Aufladung oder Magnetisierung aus, so erhält man den Übertrag an chemischer bzw. magnetischer Arbeit.

- ▶ Auch wenn das System materiell und mechanisch abgeschlossen ist, kann es noch energetischen Kontakt mit der Umgebung haben, z. B. der Wassertopf auf der heißen Ofenplatte. Es handelt sich um thermische Energieüberträge, die über Stoßwechselwirkungen der Einzelteilchen des Systeminventars mit der Umgebung erfolgen. Diese Wechselwirkung kann an den mechanischen, chemischen und elektromagnetischen Größen des Systems nicht abgelesen werden und wird durch die Eigenschaften der Temperatur reguliert. Das System  $\Delta$  ist *adiabatisch abgeschlossen*, wenn durch seine Wand  $\sigma$  keine thermische Energie (Wärme) übertragen werden kann. Die Wände einer guten Thermosflasche kommen der Idealisierung einer adiabatischen Wand recht nahe.
- ▶ Das System  $\Delta$  ist *isoliert*, wenn es materiell, mechanisch und adiabatisch abgeschlossen ist.

### 1.3 Zustandsgrößen und Gleichgewichtszustände

In der Thermodynamik werden nur makroskopische Größen hinterfragt, also Variablen, die sich aus den Beiträgen von sehr vielen Teilchen zusammensetzen. Unter den etwa  $10^{23}$  Variablen eines makroskopischen Systems zeichnen sich die makroskopischen Größen dadurch aus, daß ihre relativen Schwankungen während eines charakteristischen Zeitintervalls (etwa der mittleren Stoßzeit eines Einzelteilchens) wegen der vielen Einzelbeiträge ein vorgegebenes schmales Fehlerband unterschreiten. Wie dieses Fehlerband zu wählen ist, hängt von der konkreten physikalischen Situation ab. Nur die Kurzzeitmittelwerte dieser makroskopischen Größen sind als thermodynamische Variable zu betrachten. Zum Beispiel ist der Druck einer Teilzelle des Systems eine thermodynamische Variable, wenn hinreichend viele Teilchen in der Zelle sind. Der zugrundeliegende physikalische Sachverhalt ist dadurch gekennzeichnet, daß die Schwankungen der Kurzzeitmittelwerte für makroskopische Größen ebenso gering sind, wie die Schwankungen der Langzeitmittelwerte für mikroskopische Größen. Präzisierungen findet man in der statistischen Mechanik. Für thermodynamische Variablen sind also während einiger Stoßzeiten nur geringe Schwankungen zu erwarten. Dies schließt nicht aus, daß die thermodynamischen Variablen systematischen Langzeitänderungen unterliegen, die von der Kopplung des Systems  $\Delta$  an seine Umgebung abhängen. Man trifft dann die folgenden Definitionen:

- ▶ Eine Zustandsgröße ist eine thermodynamische Variable, die bei zeitunabhängiger Kopplung des Systems an seine Umgebung nach einer systemabhängigen Wartezeit (Relaxationszeit) einen nahezu konstanten Wert annimmt. Dies ist der Gleichgewichtswert der Zustandsgröße. Eine Präzisierung wird in Kap. 20.3 gegeben.
- ▶ Der Gleichgewichtszustand ist durch die Gesamtheit der Zustandsgrößen nach Relaxation gegeben. In den Anwendungen sind erfahrungsgemäß nur wenige Zustandsgrößen unabhängig voneinander. Jede Teilmenge von Zustandsgrößen, die alle anderen Zustandsgrößen festlegt, ist zur Definition des Gleichgewichtszustandes hinreichend. Solche Teilmengen wollen wir als vollständige Sätze von Zustandsgrößen bezeichnen.

Erläuterungen sind im nächsten Abschnitt zusammengefaßt.

## 1.4 Mathematische Formulierung

Die Aussagen der Thermodynamik werden durch Beziehungen zwischen den Zustandsgrößen dargestellt. Es werden dabei stets auch langsame Ausgleichsvorgänge zwischen verschiedenen Systemen betrachtet, von denen sich jedes einzelne im inneren Gleichgewicht befindet. Es ist deshalb sinnvoll, den Begriff der Zustandsgröße auch schon dann zu verwenden, wenn er sich nur auf Teilzellen des betrachteten Systems bezieht, die sich relativ zueinander noch im Ungleichgewicht befinden. Wir verwenden die folgende Beschreibung: Systeme  $\Delta$  werden durch endlich viele Zustandsgrößen  $\Theta_\alpha$ ,  $\alpha = 1 \dots J$  beschrieben. Dies sind makroskopische Größen im Sinne von Kap. 1.3, die bis auf vernachlässigbare Restschwankungen gegen zeitlich konstante Grenzwerte streben, wenn das System  $\Delta$  zeitlich konstanten äußeren Einflüssen unterliegt. Die Relaxationseigenschaft wird damit zum Auswahlkriterium für Zustandsgrößen gemacht. Dabei ist es sinnvoll, für die Formulierung des Systemverhaltens die Idealisierung

$$|\lim_{t \rightarrow \infty} \Theta_\alpha(t) - \Theta_\alpha| \simeq 0$$

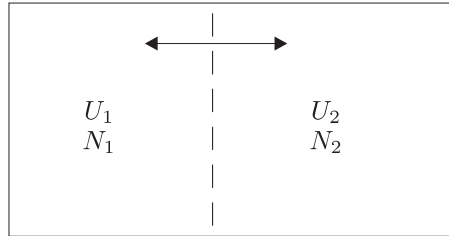
zu treffen, d. h. die Restschwankungen außer acht zu lassen. Diese Näherung liegt allen Darstellungen der Thermodynamik zugrunde. Zum Beispiel sind die Orte der Einzelteilchen des Systeminventars keine Zustandsgrößen, wohl aber die makroskopischen Größen: Druck  $p$ , Volumen  $V$ , Teilchenzahl  $N$ , Gesamtenergie  $U$ , elektrische oder magnetische Polarisation, ..., Temperatur, ...

In der Thermodynamik kommt man mit einer begrenzten Zahl von Zustandsgrößen aus, die einen vollständigen Satz bilden. Ihre Anzahl sei  $J$ . Für die Zustände des Systems  $\Delta$  ergibt sich dann die Darstellung

$$Z(t) = (\Theta_1(t) \dots \Theta_J(t)) \in \mathbb{R}^J$$

wobei  $Z(t)$  der Zustandsvektor und  $\mathbb{R}^J$  der  $J$ -dimensionale Zustandsraum des Systems ist. Für große Zeiten  $t$  streben die Zustandsgrößen  $\Theta_\alpha(t)$  gegen Konstanten

$\Theta_\alpha$ , und das System  $\Delta$  gelangt ins thermodynamische Gleichgewicht. Was dabei physikalisch passiert, illustrieren wir an dem folgenden einfachen Beispiel. Man betrachte ein reines Gas in einem räumlich heterogenen Zustand, bestehend aus zwei gleich großen Zellen mit einer Innenwand, die geringfügig durchlässig für Gasmoleküle und Wärme ist. Solange die beiden Zellen nicht im thermodynami-



**Abbildung 1.3** Relaxationsvorgang

schen Gleichgewicht sind wird der Zustand durch je zwei Werte von Energie und Teilchenzahl beschrieben:

$$Z(t) = (U_1 \quad N_1 \quad U_2 \quad N_2) \in \mathbb{R}^4$$

Nach Relaxation  $t \rightarrow \infty$  gelten die beiden Gleichgewichtsbedingungen  $U_1 = U_2$ ,  $N_1 = N_2$ . Der Gleichgewichtszustand (thermostatischer Zustand) läßt sich deshalb bereits durch 2 (statt 4) unabhängige Zustandsgrößen darstellen. Die Gleichgewichtszustände füllen hier nur einen zweidimensionalen Unterraum (Hyperfläche) des Zustandsraumes  $\mathbb{R}^4$  aus. Die mathematische Seite dieser Situation läßt sich so zusammenfassen:

- (a) Allgemeine thermodynamische Zustände werden durch zeitabhängige Zustandsvektoren  $Z(t) = (\Theta_1(t) \dots \Theta_J(t)) \in \mathbb{R}^J$  beschrieben, die für große Zeiten relaxieren, sodaß die Grenzwerte

$$\Theta_\alpha \simeq \lim_{t \rightarrow \infty} \Theta_\alpha(t) \quad , \alpha = 1 \dots J$$

existieren. Damit alle interessierenden Zustandsgrößen durch  $Z(t)$  ausgedrückt werden können, müssen die Zustandsgrößen  $\Theta_1(t) \dots \Theta_J(t)$  einen vollständigen Satz bilden.

- (b) Die nach (a) existierenden Gleichgewichtszustände  $Z$  liegen in einem Unterraum  $\overline{\mathbb{R}}$  von  $\mathbb{R}^J$  mit einer Dimension kleiner als  $J$ , da sie eine Reihe von Gleichgewichtsbedingungen erfüllen. Diese Bedingungen treffen vor der Relaxation nicht zu:

$$Z = (\Theta_1 \dots \Theta_J) \in \overline{\mathbb{R}} \subset \mathbb{R}^J \quad .$$

Die Ungleichgewichtszustände  $Z(t)$  erreichen den Gleichgewichtsraum  $\overline{\mathbb{R}} \subset \mathbb{R}^J$  erst nach der Relaxation. Wir wollen  $\overline{\mathbb{R}}$  auch die thermostatische Hyperfläche nennen.

Dieser Rahmen ist zur Beschreibung der thermodynamischen Phänomene hinreichend.

## 1.5 Aufgaben

### Aufgabe 1-1: Reziprozitätsbeziehung

Wir bezeichnen mit  $\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C$  die Ableitung bei fixiertem C wenn A von B und C abhängt. Beweise die Beziehung

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C \left(\frac{\partial B}{\partial C}\right)_A \left(\frac{\partial C}{\partial A}\right)_B = -1.$$

### Aufgabe 1-2:

100 g NaCl und 150 g Zucker  $C_{12}H_{22}O_{11}$  sind in 0,5 kg reinem Wasser gelöst. Wie groß sind die Molzahlen der drei Komponenten? Wie groß ist das Molvolumen des Systems wenn sein Volumen  $200 \text{ cm}^3$  ist?

(Die Atomgewichte für Na Cl C H O sind 23,00 35,45 12,01 1,008 16,00)

### Aufgabe 1-3:

Natürlich vorkommendes Bor hat das Atomgewicht 10,811. Es ist eine Mischung der Isotopen  $^{10}\text{B}$  mit Atomgewicht 10,0129 und  $^{11}\text{B}$  mit Atomgewicht 11,0093. Wie groß ist der Molanteil des  $^{10}\text{B}$  in der Mischung?

### Aufgabe 1-4:

Eine 10 g Probe besteht aus 50 Molprozenten  $\text{H}_2$ , 30 Molprozenten HD (Wasserstoffdeuterid) und 20 Molprozenten  $\text{D}_2$ . Wie groß sind die Molzahlen? Welche Zusatzmasse  $\text{D}_2$  muß zugemischt werden, damit der  $\text{D}_2$ -Molanteil 30 Prozent erreicht? (Die Atomgewichte für H und D sind 1,00814 und 2,01474)

## 2 Empirische Temperatur und nullter Hauptsatz

Ihrer Natur nach ist die Temperatur eines Systems der Parameter einer Wahrscheinlichkeitsverteilung für unvollständig kontrollierte Variablen. Der physikalische Hintergrund wird in der statistischen Mechanik beschrieben. Demgegenüber wird die Temperatur in der Thermodynamik auf empirischem Wege eingeführt.

### 2.1 Nullter Hauptsatz und lineare Ordnung der Gleichgewichtszustände

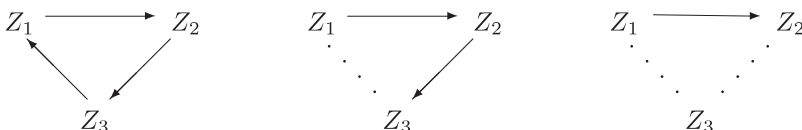
In der phänomenologischen Thermodynamik muß die Temperatur über die Eigenschaften des systematischen Wärmeübertrags eingeführt werden. Man sucht eine Zustandsfunktion  $\tau(Z)$ , die beschreibt, daß die Wärme von „heiß“ nach „kalt“ fließt. Die notwendigen Forderungen werden im *Nullten Hauptsatz* zusammengefaßt: Es existiert in  $Z \in \overline{IR}$  mindestens eine Zustandsfunktion  $\tau(Z)$  mit der Eigenschaft, daß die Relationen

$$\tau(Z_1) \begin{matrix} > \\ < \\ = \end{matrix} \tau(Z_2)$$

äquivalent sind zu den Wärmeübertragsrichtungen

$$Z_1 \begin{matrix} \longrightarrow \\ \longleftarrow \\ \dots \end{matrix} Z_2$$

Dabei bedeuten die Relationen  $Z_1 \longrightarrow Z_2$  (bzw.  $Z_1 \dots Z_2$ ), daß bei thermischem Kontakt Wärme vom System  $\Delta(Z_1)$  zum System  $\Delta(Z_2)$  fließt (bzw. kein systematischer Wärmeübertrag stattfindet).  $\Delta(Z_1)$  und  $\Delta(Z_2)$  sind zwei Ausfertigungen des Systems  $\Delta$  in den Gleichgewichtszuständen  $Z_1$  und  $Z_2$ . Um den physikalischen Inhalt dieser Forderungen zu erfassen, vergegenwärtigen wir uns, was sie für den Wärmeübertrag bedeuten. Der nullte Hauptsatz kann nur richtig sein, wenn die Wärmeübertragsrelationen  $\longrightarrow$  und  $\dots$  ebenso wie die Temperaturvergleichsrelationen  $\geq$  mathematisch transitiv sind, also für die Gleichgewichtszustände eine lineare Ordnung definieren (Gleichheit wenn kein Wärmeübertrag). Was dies physikalisch bedeutet, läßt sich am einfachsten an Situationen verstehen, die diese Transitivität verletzen, also dem nullten Hauptsatz widersprechen. Nichttransitiv sind die Wärmeeizkel



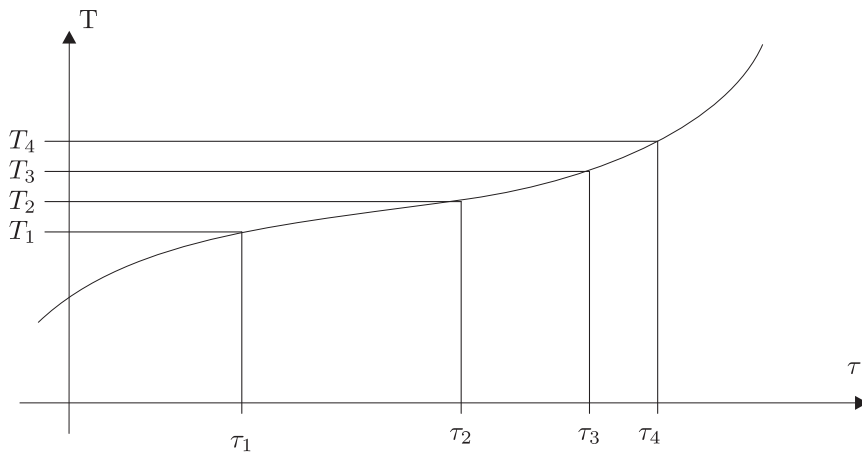
Solche Zirkel zwischen Gleichgewichtszuständen mit Wärmeleitung werden in der Natur nicht beobachtet.

## 2.2 Temperaturskalen

Nach Kap. 2.1 definieren die Eigenschaften des Wärmeübetrags für jeden vorgegebenen Satz von Gleichgewichtszuständen eine lineare Wärmeordnung, die bei geeigneter Indizierung die Form

$$Z_1 \longleftarrow \dots \longleftarrow Z_2 \longleftarrow \dots \longleftarrow Z_3 \longleftarrow \dots \longleftarrow \dots$$

hat. Temperaturzuordnungen  $\tau_j = \tau(Z_j)$ ,  $j = 1, 2, \dots$  im Einklang mit der Bedingung des Wärmeübertrags von heiß nach kalt sind dann alle aufsteigenden Zahlenreihen  $\tau_1 \leq \tau_2 \leq \tau_3 \leq \dots$ . Offensichtlich legt diese Bedingung die Zahlen nicht vollständig fest. Jede streng monoton steigende Funktion  $T = f(\tau)$  definiert wieder eine aufsteigende Zahlenreihe  $T_1 \leq T_2 \leq T_3 \leq \dots$  im Einklang mit der Bedingung des Wärmeübertrags von heiß nach kalt. Die endgültige Festlegung der



**Abbildung 2.1** Änderung der Temperaturskala

Temperatur wird erst im Zusammenhang mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik getroffen. Man wählt eine Temperaturskala, in der sich die Umwandlungen zwischen Wärme und Arbeit besonders einfach darstellen und gelangt dadurch zum Begriff der absoluten Temperatur (Kap. 4.3).

Im Vorgriff geben wir die Skalen der absoluten Temperatur schon hier an: Der 3-Phasenzustand von Wasser (Tripelpunkt, Kap. 5.3) definiert die Kelvin-Skala:

$$1 \text{ Kelvin} = 1 \text{ K} = \frac{\text{absolute Temperatur des Tripelpunkts von H}_2\text{O}}{273,16}.$$

Mit dieser Definition liegen 100 K zwischen Schmelztemperatur und Siedetemperatur von Wasser bei 760 Torr. Die Celsius-Skala unterscheidet sich von der Kelvin-Skala nur um die additive Konstante 273,15 K. Damit gilt für Wasser:

$$\begin{aligned}\text{Schmelztemperatur}(760 \text{ Torr}) &= 273,15 \text{ K} = 0^\circ \text{Celsius} , \\ \text{Siedetemperatur}(760 \text{ Torr}) &= 373,15 \text{ K} = 100^\circ \text{Celsius} , \\ \text{Tripelpunkt} &= 273,16 \text{ K} = 0,01^\circ \text{Celsius} .\end{aligned}$$

In den USA wird auch die Fahrenheit-Skala (F) mit 32 F bei  $0^\circ \text{C}$  und 212 F bei  $100^\circ \text{C}$  benutzt.  $0 \text{ F} = -17,8^\circ \text{C}$  wurden von Fahrenheit durch eine Kältemischung von Wasser, Eis und Salmiak festgelegt und entsprechen niedrigen Wintertemperaturen.  $100 \text{ F} = 37,8^\circ \text{C}$  liegen geringfügig über der Körpertemperatur des Menschen.

## 2.3 Aufgaben

### Aufgabe 2-1: Isothermen mit Schnittpunkt

Nach Kap. 2.1 sind Zustände  $Z_1, Z_2$  zueinander isotherm, wenn sie sich im thermischen Gleichgewicht befinden: Zwischen dem System im Zustand  $Z_1$  und einem Systemduplikat im Zustand  $Z_2$  findet bei Kontakt kein Wärmeübertrag statt.

Man zeige: Isothermen zu verschiedenen Temperaturen schneiden sich nicht.

### Aufgabe 2-2: Empirische Temperatur

Die Systeme  $\Delta$  und  $\Delta'$  sind Gase mit den Zustandskoordinaten  $p, V$  und  $p', V'$ . Experimentell sei festgestellt, daß  $\Delta$  und  $\Delta'$  im thermischen Gleichgewicht sind wenn  $pV - p'V' + Ap'V'/V = 0$  gilt. Definiere eine empirische Temperatur und drücke sie durch die Zustandskoordinaten der beiden Systeme aus.

### Aufgabe 2-3: Gasthermometer

Die Gasinhalte zweier Thermometer haben die Werte  $p, V$  und  $p', V'$  für Druck und Volumen.

(a) Im Gleichgewicht nach Kontakt der beiden Thermometer soll stets

$$p + A/V^2 - p'V'/(V - B) = 0$$

gelten. Man definiere eine empirische Temperatur und drücke sie durch die Koordinaten der Gasinhalte aus.

(b) Man betrachte die Thermometer bei fixierten Volumina  $V, V'$  und definiere zwei neue Temperaturen  $t$  und  $t'$  durch Linearität im jeweiligen Thermometerdruck und Eichung auf 0 und 100 bei Eispunkt und Siedepunkt des Wassers (1 atm). Zeige, daß  $t$  und  $t'$  eine empirische Temperatur definieren, also daß im Gleichgewicht der beiden Thermometer immer  $t = t'$  gilt.





### 3 Energiebilanz und erster Hauptsatz

Der erste Hauptsatz ist der Energiesatz der Thermodynamik. Da die Energieerhaltung universell gilt, müssen wir uns nicht auf Gleichgewichtszustände beschränken. Die Besonderheit der Thermodynamik ist, daß hier anders als in der Mechanik oder Elektrodynamik zwei verschiedene Energietypen auftreten. Neben der Arbeit wird die Energieform Wärme eingeführt. Der allgemeine Hintergrund dieser Aufteilung ist die Tatsache, daß in der Thermodynamik zwei verschiedene Klassen physikalischer Variablen betrachtet werden. Es sind nur wenige makroskopisch kontrollierte Variablen Gegenstand des direkten physikalischen Interesses, während man von der Existenz sehr vieler anderer Variablen zwar weiß, diese aber nicht kontrolliert. Entsprechend gibt es in der Energiebilanz einen besonderen Pauschalbeitrag Wärme, der alle unkontrollierten Variablen betrifft. Bereits aus dieser Klassifizierung geht hervor, daß die Wärme schwerer nutzbar ist als die Arbeit. Zur genauen Definition ist es sinnvoll, so kleine Energieüberträge zu betrachten, daß die Darstellung durch Differentiale gerechtfertigt ist.

- (a) Zur *Arbeit* zählen insbesondere alle Energieüberträge, die proportional zur Änderung der Geometrieparameter des Systems sind, wobei der Energiekoeffizient einer Kraft entspricht (siehe Kap. 1.2 und 3.2). In der Thermodynamik gibt es auch den Begriff der nichtmechanischen Arbeit. Dies sind Energieüberträge, die zwar zu nichtmechanischen Phänomenen gehören, sich aber zeitlich umkehrbar *auf mechanische* Energieüberträge zurückführen lassen. Ein Beispiel ist die Energie, die aufzuwenden ist, wenn man ein Materialstück so durch ein magnetisches Feld bewegt, daß nach Rückkehr zum Startpunkt eine Polarisation verbleibt. Der resultierende mechanische Arbeitsübertrag wird durch die Änderung der Polarisation ausgedrückt und als *magnetische Arbeit* bilanziert. Ebenso läßt sich die Materialverteilung in einer Batterie durch Drehung der Kurbel einer Lichtmaschine zeitlich umkehrbar ändern. Die mechanischen Arbeitsüberträge werden durch die Änderung der Materialzusammensetzung ausgedrückt und als *chemische Arbeit* bilanziert.
- (b) Alle Energieüberträge, die keine Arbeitsüberträge sind, werden als *Wärme* überträge definiert. Sie erfolgen typisch durch Stoßwechselwirkungen einzelner Teilchen von Umgebung und System. Zur Beschreibung der Wärmeüberträge wird in der Thermodynamik der Temperaturbegriff eingeführt (Vgl. Kapitel 2).

### 3.1 Bilanzierung von Arbeit und Wärme

Der Satz von der Erhaltung der Gesamtenergie trifft für alle physikalischen Systeme zu, also auch für thermodynamische Systeme, die sich *nicht* im Gleichgewicht befinden. Die betrachteten Ungleichgewichtszustände sollen sich jedoch noch durch einen Satz von Zustandsgrößen

$$Z = (\Theta_1 \dots \Theta_J) \in \mathbb{R}^J$$

gemäß Kap. 1.4 vollständig beschreiben lassen. Da die Gesamtenergie  $U$  eines thermodynamischen Systems selbst eine Zustandsgröße ist, geht sie aus  $Z$  eindeutig hervor. Es gibt also eine Funktion  $U(Z)$ , die die Gesamtenergie durch die Zustandkoordinaten ausdrückt. Im folgenden betrachten wir Wege ( $Z_1 \Rightarrow Z_2$ ) im Zustandsraum  $\mathbb{R}^J$ , mit Startpunkt  $Z_1$  und Endpunkt  $Z_2$ . Die Überträge von Arbeit, Wärme und Gesamtenergie an das System auf dem Zustandsweg ( $Z_1 \Rightarrow Z_2$ ) seien  $A(Z_1 \Rightarrow Z_2)$ ,  $Q(Z_1 \Rightarrow Z_2)$ ,  $E(Z_1 \Rightarrow Z_2)$ . Sie hängen neben  $Z_1, Z_2$  grundsätzlich auch von allen anderen Zuständen des Weges ab. Dabei ist die Bilanz der Gesamtenergie durch

$$U(Z_2) = U(Z_1) + E(Z_1 \Rightarrow Z_2)$$

gegeben. Das bedeutet zugleich, daß der Übertrag an Gesamtenergie

$$E(Z_1 \Rightarrow Z_2) = U(Z_2) - U(Z_1)$$

stets nur von Anfangs- und Endzustand abhängt:  $E(Z_1 \Rightarrow Z_2) = E(Z_1, Z_2)$ . Insbesondere verschwindet deshalb der Gesamtenergieübertrag  $E(Z \Rightarrow Z)$  längs eines geschlossenen Zustandsweges:  $E(Z, Z) = 0$ . Für die separaten Überträge von Arbeit und Wärme können jedoch längs geschlossener Wege (Zustandsschleifen) resultierende Überträge

$$a = A(Z \Rightarrow Z), \quad q = Q(Z \Rightarrow Z)$$

verbleiben. Aus

$$a + q = E(Z, Z) = 0$$

folgt lediglich, daß die Überträge  $a$  und  $q$  verschiedene Vorzeichen haben. Qualitativ sind die beiden Fälle  $a = -q > 0$  bzw.  $a = -q < 0$  möglich. Sie entsprechen dem Betrieb des Systems  $\Delta$  als Wärmepumpe bzw. als Wärmemotor (wir definieren künftig eine Pumpe durch  $a > 0$ , einen Motor durch  $a < 0$ ). Die Umwandlungsregeln zwischen den zyklischen Arbeitsüberträgen  $a$  und Wärmeüberträgen  $q$  bilden den Gegenstand des zweiten Hauptsatzes. Wir bemerken abschließend, daß im Falle  $a = -q \neq 0$  keine separaten Zustandsfunktionen  $A(Z)$  und  $Q(Z)$  existieren, da Mehrdeutigkeiten um Vielfache von  $a$  bzw.  $q$  verbleiben.  $A(Z)$  bzw.  $Q(Z)$  lassen sich nur in Sonderfällen, z. B. bei adiabatischen Systemwänden definieren.

### 3.2 Differentialformen für Arbeit und Wärme

Kleine Energieüberträge gehen mit kleinen Zustandsänderungen  $dZ$  einher und lassen sich linear durch die Änderungen  $d\Theta_\alpha$  der Zustandkoordinaten ausdrücken. Arbeitsüberträge  $\delta A = A(Z \Rightarrow Z + dZ)$  hängen dabei in der Regel nur von den Änderungen eines Teils der Zustandkoordinaten  $x_l$  ab, die wir Arbeitskoordinaten (Stellgrößen) nennen wollen. Damit sind allgemein Größen gemeint, die durch äußeren Eingriff eingestellt werden, also nicht aus der Systemdynamik berechnet werden müssen. Dazu zählen die relevanten Geometrieparameter des Systems (etwa das Volumen  $V$ ) sowie Parameter von nichtmechanischen Arbeitseinträgen. Bei magnetischer Arbeit sind dies Polarisationsgrößen und bei chemischer Arbeit Teilchenzahlen, vgl. Kap. 3(a). Dementsprechend benutzen wir die Zustandsdarstellung

$$Z = (\Theta_1 \dots \Theta_J) = (x_1 \dots x_L, W_1 \dots W_I) \in \mathbb{R}^J \quad , \quad L + I = J \quad ,$$

$x_l$  =Arbeitskoordinaten,  $W_i$  =innere Koordinaten. Zu den inneren Koordinaten zählt z. B. die Temperatur des Systems. Mit diesen Vereinbarungen lautet die Differentialform für den Arbeitsübertrag:

$$\delta A = \sum_{l=1}^L a^l(Z) dx_l$$

wobei  $a^l(Z)$  die Arbeitskoeffizienten des Systems sind. Dabei gilt mit  $\alpha = 1 \dots J$

$$(\dots a^\alpha \dots) = (a^1 \dots a^L, 0 \dots 0) \quad .$$

Analog lauten die Differentialformen der Überträge von Wärme und Gesamtenergie

$$\delta Q = \sum_{\alpha=1}^J q^\alpha(Z) d\Theta_\alpha$$

$$\delta U = \sum_{\alpha=1}^J u^\alpha(Z) d\Theta_\alpha$$

Für die Gesamtenergie definieren die Überträge  $\delta U$  eine Zustandsfunktion  $U(Z)$ , deren Änderung durch  $dU(Z) = \delta U$  gegeben ist. Es gilt deshalb  $u^\alpha(Z) = \partial U(Z) / \partial \Theta_\alpha$ .

Aus  $\partial u^\alpha / \partial \Theta_\beta - \partial u^\beta / \partial \Theta_\alpha = 0$

sowie  $\delta U = \delta A + \delta Q$  also  $u^\alpha = a^\alpha + q^\alpha$  folgt dabei

$$\left( \frac{\partial a^\alpha}{\partial \Theta_\beta} - \frac{\partial a^\beta}{\partial \Theta_\alpha} \right) + \left( \frac{\partial q^\alpha}{\partial \Theta_\beta} - \frac{\partial q^\beta}{\partial \Theta_\alpha} \right) = 0$$

wobei die beiden Terme der linken Seite im allgemeinen einzeln nicht verschwinden. Dies ist die differentielle Darstellung des Sachverhalts, daß es für die Gesamtenergie

immer eine Zustandsfunktion gibt, während separate Zustandsfunktionen Arbeit und Wärme im allgemeinen nicht existieren.

Allgemein definiert die Differentialform  $\delta F = \sum_{\alpha=1}^J f^\alpha(Z) d\Theta_\alpha$  genau dann eine Zustandsfunktion  $F(Z)$  mit  $dF(Z) = \delta F$  wenn  $\oint \delta F = 0$  für jeden geschlossenen Weg in  $\mathbb{R}^J$  erfüllt ist. Dies ist nach dem Integralsatz von Stokes zu

$$\partial f^\alpha / \partial \Theta_\beta - \partial f^\beta / \partial \Theta_\alpha = 0 \quad \text{in } \mathbb{R}^J$$

äquivalent.

Der Energiesatz wird in der Thermodynamik so formuliert, daß alle Energieänderungen als Überträge von Arbeit und Wärme *durch die Systemwände* erscheinen, wobei der Arbeitsübertrag auch Teilchenzahlbeiträge enthalten kann. Die Gesamtenergie wird also nur durch solche Änderungen des Teilchenzahlinventars beeinflusst, die durch Teilchenaustausch mit der Umgebung verursacht sind. Dies ist für das Verständnis chemischer Reaktionen wichtig. Diese verlaufen bei konstanter Gesamtenergie, wenn die fixierten Gefäßwände materiell und adiabatisch abgeschlossen sind. Dabei heben sich die Änderungen von potentieller und kinetischer Energie der Moleküle im Innern des Gefäßes auf.

### 3.3 Aufgaben

#### Aufgabe 3-1: Verbrennung

In einem Reaktor mit konstantem Volumen, der in ein Wasserbad getaucht ist, findet eine chemische Verbrennung statt. Während des Vorgangs steigt die Wassertemperatur an. Man betrachte die Brennstoff-Sauerstoff Mischung als das System: Fand ein Wärmeübertrag statt? Wurde Arbeit übertragen? Welches Vorzeichen hat  $\Delta U$ ?

#### Aufgabe 3-2: Reibung

In einem wärmeisolierten Gefäß wird eine Flüssigkeit umgerührt und dadurch erwärmt. Man betrachte die Flüssigkeit als das System: Fand ein Wärmeübertrag statt? Wurde Arbeit übertragen? Welches Vorzeichen hat  $\Delta U$ ?

#### Aufgabe 3-3: Kalorie

1 kg Wasser wird um 1 °C erwärmt. Wie hoch könnte man dieses Wasser mit der eingetragenen Wärmemenge heben, wenn man diese vollständig in Arbeit umsetzen könnte (benutze Tabelle III und beachte, daß 1 g Wasser bei 15 °C durch 1 cal um 1 °C erwärmt wird).

#### Aufgabe 3-4: Arbeit und Wärme

Ein Gas ist in einem Zylinder mit beweglichem Kolben adiabatisch eingeschlossen, wobei quasistatisch eine Beziehung  $p^3 V^5 = \text{const}$  zwischen Druck und Volumen beobachtet wird.

- (a) Welche Arbeit wird frei wenn man das Gas langsam von  $0,001 \text{ m}^3$  auf  $0,008 \text{ m}^3$  expandiert. Der Anfangsdruck sei  $10^5$  Pascal.
- (b) Ausgehend vom Anfangszustand nach (a) expandiere man zuerst unter konstantem Druck (bei Wärmeeintrag) bis  $0,008 \text{ m}^3$  und senke dann den Druck bei konstantem Volumen durch Kühlung auf  $10^5/32$  Pascal. Wie groß ist der gesamte Wärmeeintrag auf diesem zweigeteilten Weg zwischen Anfangs- und Endzustand aus (a)?

### Aufgabe 3-5: Druckausgleich

Ein evakuiertes wärmedichtes Gefäß steht über ein Ventil mit der Außenluft (Druck  $p_0$ ) in Verbindung. Nach Öffnung des Ventils dringt Luft in das Gefäß ein ein bis Druckausgleich eingetreten ist. Zeige daß für die molare innere Energie der Luft im Gefäß nach dem Vorgang  $u = u_0 + p_0 v_0$  gilt, wobei  $u_0, v_0$  molare innere Energie und molares Volumen der Außenluft sind (zum Beweise denke man sich die bei dem Vorgang eindringende Außenluft durch einen kräftefreien Sack über dem Ventilausgang von der Umgebung abgegrenzt).

### Aufgabe 3-6: Wärmekapazität

Die Wärmekapazität eines Metalls ändert sich bei tiefen Temperaturen gemäß  $C(\tau) = A\tau^3/\theta^3 + B\tau$ . Wieviel Wärme muß zugeführt werden um die Temperatur von  $0,1\theta$  auf  $0,2\theta$  zu ändern.

### Aufgabe 3-7:

Wärmekapazität und Volumenänderung. Man betrachte Energie  $U(\tau, p)$  und Volumen  $V(\tau, p)$  einer Gasmenge als Funktion von Temperatur  $\tau$  und Druck  $p$ . Der thermische Expansionskoeffizient  $\beta$  und die isotherme Kompressibilität  $\kappa$  sind durch

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{\partial V(\tau, p)}{\partial \tau}, \quad \kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V(\tau, p)}{\partial p}$$

definiert. Man zeige

- (a)  $\delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial \tau} + p \frac{\partial V}{\partial \tau} \right) d\tau + \left( \frac{\partial U}{\partial p} + p \frac{\partial V}{\partial p} \right) dp$
- (b)  $\frac{\partial U}{\partial \tau} = C_p - \beta p V$
- (c)  $\frac{\partial U}{\partial p} = \kappa p V - (C_p - C_V) \frac{\kappa}{\beta}$

wobei  $C_p, C_V$  die Wärmekapazitäten bei  $p = \text{const}$  und  $V = \text{const}$  sind.

### Aufgabe 3-8: Spezifische Wärme

In einer offenen Thermosflasche mit  $200 \text{ cm}^3$  Wasser von  $15^\circ \text{C}$  wird ein  $100 \text{ g}$  - Kupferstück von  $100^\circ \text{C}$  gegeben. Nach dem thermischen Gleichgewicht werden

18,8 °C gemessen. Berechne die spezifische Wärme  $c$  des Kupferstücks. Man vernachlässige die Änderung der Wärmekapazitäten im Temperaturbereich sowie den Wärmeaustausch mit der Luft an der Flaschenöffnung. Wird  $c_p$  oder  $c_V$  gemessen?

### Aufgabe 3-9:

Wärmekapazitäten aus Zustandsgleichungen. Ein Mol eines Gases besitze die Zustandsgleichungen

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = R\tau \quad , \quad U = c\tau - \frac{a}{V} \quad ,$$

wobei  $a, b, R$  Konstanten sind. Berechne die Wärmekapazitäten  $C_V$  und  $C_p$ .

### Aufgabe 3-10: Volumenänderungen Festkörper

Die Zustandsgleichung eines 1-atomigen Festkörpers ist

$$U(p, V) = U_0(V) + \frac{pV}{\Gamma} \quad , \quad \Gamma = \text{const} \quad .$$

Man zeige, daß

$$\Gamma = \frac{\beta V}{\kappa C_V} \quad (\text{Grüneisen Beziehung})$$

gilt, wobei  $\beta = V^{-1}\partial V/\partial\tau$  der thermische Expansionskoeffizient ist und  $\kappa = -V^{-1}\partial V/\partial p$  die Kompressibilität (siehe Aufgabe 3-6). Hinweis: Beweise zuerst die allgemeinere Beziehung  $\partial U(p, V)/\partial p = \kappa C_V/\beta$

### Aufgabe 3-11: Adiabaten

Experimentell sei die Beziehung  $U = 2,5pV + \text{const}$  für die innere Energie einer Flüssigkeit festgestellt. Gib die Gleichung für ihre Adiabaten in der  $p, V$ -Ebene an.

### Aufgabe 3-12: Arbeit an Umgebung

Grauer Zinn und weißer Zinn haben die Dichten  $5750 \text{ kg/m}^3$  und  $7280 \text{ kg/m}^3$ . Berechne die Arbeit, die ein Stück Zinn bei 1 atm Luftdruck an der Umgebung leistet wenn es vom weißen in den grauen Zustand umgewandelt wird. Drücke die Antwort in Joule/Mol aus.

## 4 Wirkungsgrade und zweiter Hauptsatz

Die vollständige Umwandlung von Arbeit in Wärme ist eine Alltagserfahrung. Umgekehrt gelingt dagegen die Gewinnung von Arbeit aus Wärme nur zum Teil. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik macht eine allgemeine Aussage zum Wirkungsgrad, mit dem Wärme in Arbeit umgesetzt werden kann. Auf ihm basieren die Begriffe absolute Temperatur und Entropie, die die wechselseitige Umwandlung der Energieformen Arbeit und Wärme in der Thermodynamik ordnen. Eine wesentliche Rolle spielt dabei die Möglichkeit der reversiblen Prozeßführung, die es erlaubt, Folgen von Gleichgewichtszuständen in beiden Richtungen zu durchlaufen.

### 4.1 Reversible Zustandsänderungen

In der Thermostatik (Kap. 1.4) ist eine Zustandsänderung (Prozeß) eine Folge von Gleichgewichtszuständen, die nacheinander durchlaufen werden. Da Gleichgewichtszustände statische Zustände sind, muß ihre zeitliche Änderung erläutert werden. Um Zustandsbewegungen physikalisch zu realisieren, muß man offensichtlich kleine Abweichungen vom statischen Gleichgewicht zulassen, also nicht vollständig relaxierte Zustände betrachten. Um andererseits im Rahmen der Thermostatik zu bleiben, dürfen diese Abweichungen nicht zu groß werden. Bei langsamer Prozeßführung haben die Störungen durch äußere Einwirkung Gelegenheit, bereits während der Einwirkzeit abzuklingen, sodaß gleichgewichtsnah Zustände erwartet werden können. Zustandsänderungen werden *quasistatisch* genannt, wenn die Einwirkzeit groß gegen die Relaxationszeit des Systems ist, also eine *langsame Prozeßführung* vorliegt. Ein Problem bilden Störungen, die während normaler Einwirkzeiten ungehemmt in das System eindringen, aber im ungekoppelten System extrem große Relaxationszeiten haben. Beispiele sind die metastabilen Gitterversetzungen nach Verbiegen eines Bleches oder die Restmagnetisierung eines Eisenstücks nach Entfernung aus dem Magnetfeld. Nach solchen Einwirkungen wird das System auch bei (innerhalb realer Zeitvorgaben) langsamer Prozeßführung merklich außerhalb des Gleichgewichts bleiben, wobei die Reststörungen von der zeitlichen Vorgeschichte der Einwirkung abhängen. Solche Störungen werden durch die Bedingung der *zeitlichen Umkehrbarkeit* des Vorgangs ausgeschlossen. Bei zeitlich umgekehrter Abfolge der äußeren Einwirkung soll das System die umgekehrte Reihenfolge gleichgewichtsnaher Zustände durchlaufen. Extrem langlebige Ungleichgewichtszustände, die vom Vorzeichen der Einwirkung abhängen (Zustandshysteresen), scheiden dadurch aus. Damit ist zugleich sichergestellt, daß die Arbeitsüberträge auf Hin- und Rückweg einer geometrischen Systemänderung den gleichen Betrag bei geändertem Vorzeichen haben und sich alle Energieüberträge umkehren. Ferner werden Reibungseffekte

durch diese Bedingung ausgeschlossen. Die Existenz idealisierter Systeme mit der Möglichkeit der exakten Umkehrung aller Bewegungen und Energieumsätze ist für die Schlußweisen der Thermodynamik wesentlich. Deshalb trifft man die folgende Definition: Zustandänderungen, die im Gleichgewicht starten und sowohl *quasistatisch* als auch *umkehrbar* geführt werden, sind *reversibel*. Für reversible Vorgänge wird Gleichgewichtsnähe durch langsame Prozeßführung gewährleistet und Hysterese der Arbeitskoeffizienten durch die Bedingung der Umkehrbarkeit ausgeschlossen. Prozesse, die nicht quasistatisch oder nicht umkehrbar verlaufen, heißen irreversibel.

## 4.2 Wirkungsgrade periodischer Maschinen zwischen zwei Wärmebädern

Wir betrachten eine Zustandsschleife ( $Z_0 \implies Z_0$ ) eines Systems im Sinne von Kap. 3.1, wobei der Anfangszustand  $Z_0$  nun ein Gleichgewichtszustand sein soll, während alle anderen Zustände  $Z$  der Schleife auch Ungleichgewichtszustände sein können ( $Z_0 \in \overline{\mathbb{R}}, Z \in \mathbb{R}^J$  gemäß Kap. 1.4). Eine periodische Wärmemaschine ist durch das System und die benutzte Zustandsschleife gekennzeichnet. Es handelt sich um eine Wärmepumpe bzw. Wärmemotor, wenn die Arbeitsüberträge  $a = -q$  auf der benutzten Zustandsschleife positiv bzw. negativ sind. Für *reversible* Maschinen besteht die Zustandsschleife nur aus Gleichgewichtszuständen, die in beiden Zeitrichtungen durchlaufen werden können, wobei Pumpe und Motor dieselben Zustände in entgegengesetzter Reihenfolge annehmen. Alle Energieüberträge haben bei Rückwärtslauf den gleichen Betrag bei geänderten Vorzeichen. Für *irreversible* Maschinen ist der exakte Rückwärtslauf in der Regel nicht realisierbar. Dabei ist anzumerken, daß der geometrische Rückwärtslauf des Systems immer erzwungen werden kann, indem man die Schleife für die Arbeitskoordinaten  $x_1 \dots x_l$  nach Kap. 3(b) rückwärts durchläuft. Die inneren Koordinaten  $W_1 \dots W_I$  schlagen dabei in der Regel eine andere Zustandsschleife als auf dem Hinweg ein (Hysterese), sodaß bei Betrieb des Systems als Pumpe oder Motor verschiedene Zustandsmengen durchlaufen werden. Bei geometrischen Rückwärtslauf können die Energieüberträge neben ihrem Vorzeichen auch den Betrag ändern. Der *zweite Hauptsatz* schränkt die Umwandlung von Wärme in Arbeit durch periodische Maschinen erheblich ein. Er läßt sich auf sehr prägnante Weise so formulieren:

### 2. Hauptsatz nach Planck(Thomson)

„Es ist unmöglich, eine periodisch funktionierende Maschine zu konstruieren, die weiter nichts bewirkt als Hebung einer Last und Abkühlung eines Wärmereservoirs“ (Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art).

Zur Diskussion der Konsequenzen des zweiten Hauptsatzes ist die Betrachtung von Wärmebädern wichtig. Dies sind sehr große Wärmereservoirs, deren Temperatur sich bei Wärmeüberträgen nur vernachlässigbar wenig ändert. Für periodische



Maschinen, die mit nur einem Wärmebad Wärme austauschen, hat der zweite Hauptsatz offensichtlich die folgenden Konsequenzen:

Wenn eine periodische Wärmemaschine mit *nur einem* Wärmebad Wärme austauscht, so handelt es sich *nicht* um einen Wärmemotor. Für den Arbeitsübertrag  $a$  an die Maschine während einer Zustandsschleife gilt stattdessen  $a = -q \geq 0$ . Es liegt also eine Wärmepumpe vor oder es wird weder Arbeit noch Wärme übertragen.

Die Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf zusammengesetzte periodische Maschinen ermöglicht die Definition eines Wirkungsgrades, der *nur* von den Temperaturen der beteiligten Wärmebäder, nicht aber von den anderen Systemdetails abhängt. Zur Herleitung betrachtet man periodische Maschinen, für die Wärmeaustausch mit nur *zwei* Wärmebädern der Temperaturen  $\tau_K < \tau_H$  stattfindet. Die bei diesen Temperaturen zugeführten Wärmen seien  $Q_K = -\bar{Q}_K$  und  $Q_H = -\bar{Q}_H$  (mit der Vorzeichenkonvention  $\bar{Q} = -Q$  sind  $\bar{Q}$  stets die den Wärmebädern zugeführten Wärmen). Die von der Maschine während einer Periode nach außen abgegebene Arbeit ist  $\bar{a} = Q_H - \bar{Q}_K$ .

Als *Wirkungsgrad* der Maschine definieren wir

$$w = \frac{\bar{a}}{Q_H} = \frac{a}{\bar{Q}_H}$$

und als *Verlustfaktor*

$$v = 1 - w = \frac{\bar{Q}_K}{Q_H} = \frac{Q_K}{\bar{Q}_H}$$

Im Falle reversibler periodischer Maschinen haben die Energieüberträge im Pumpenbetrieb (P) und im Motorbetrieb (M) die gleichen Beträge bei entgegengesetzten Vorzeichen, sodaß  $w_P = w_M, v_P = v_M$  gilt. Für irreversibel arbeitende Maschinen sind diese Relationen im allgemeinen nicht erfüllt. Eine oft betrachtete idealisierte periodische Maschine mit reversibler Prozeßführung ist die Carnot Maschine. Ihre Zustandsschleife besteht aus den vier Zustandswegen:

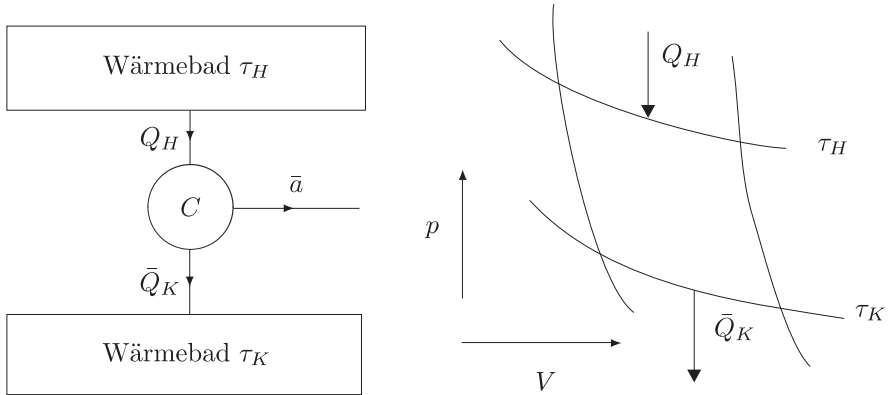
- ▶ Isotherme Expansion bei  $\tau_H$  mit Wärmeaufnahme  $Q_H$ .
- ▶ Adiabatische Expansion von  $\tau_H$  nach  $\tau_K$ .
- ▶ Isotherme Kompression bei  $\tau_K$  mit Wärmeabgabe  $\bar{Q}_K$ .
- ▶ Adiabatische Kompression von  $\tau_K$  nach  $\tau_H$ .

Allgemeiner werden reversible periodische Maschinen, die bei nur zwei Temperaturen Wärme mit der Umgebung austauschen, Carnot Maschinen genannt. Nach diesen Vorbereitungen beweisen wir die folgende *Wirkungsgradregel*:

Seien  $w_P$  und  $w_M$  die Wirkungsgrade einer Pumpe  $P$  und eines Motors  $M$ , die beide nur bei den Temperaturen  $\tau_K$  und  $\tau_H$  Wärme mit der Umgebung austauschen, dann gilt unabhängig von der Konstruktion der beiden Maschinen  $w_P \geq w_M$ .

Der Motor arbeitet also höchstens so wirksam wie die Pumpe.

Zum Beweise betrachten wir zwei Wärmebäder mit den Temperaturen  $\tau_K$  und  $\tau_H$  und lassen sowohl die Pumpe als auch den Motor zwischen ihnen arbeiten. Wir

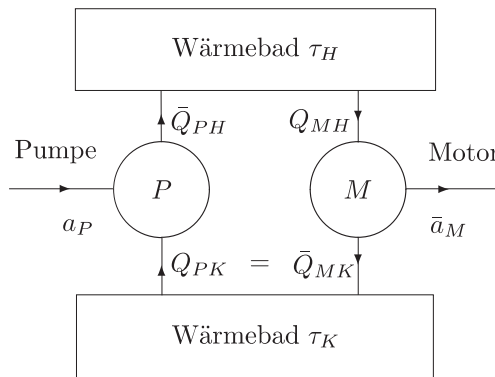


**Abbildung 4.1** Carnot Maschine. Gasförmiges Arbeitsmedium als Beispiel

stimmen die Zustandsschleifen der beiden Maschinen so ab, daß die Abwärme  $\bar{Q}_{MK}$  des Motors gleich der Zuwärme  $Q_{PK}$  der Pumpe aus dem kalten Bad ist

$$Q_{PK} = \bar{Q}_{MK} \geq 0$$

und betrachten die aus Pumpe und Motor zusammengesetzte periodische Maschine. Diese Maschine tauscht nur bei *einem* Temperaturniveau  $\tau_H$  Wärme mit seiner



**Abbildung 4.2** Beweis der Wirkungsgradregel

Umgebung aus und muß nach dem zweiten Hauptsatz eine Wärmepumpe sein, also während einer Periode Arbeit aufnehmen:

$$a_P + a_M = -(Q_{PH} + Q_{MH}) \geq 0 \quad , \quad \text{also} \quad \bar{Q}_{PH} - Q_{MH} \geq 0 \quad (4.1)$$

Division von (4.1) durch  $Q_{PK} = \bar{Q}_{MK}$  ergibt für die Verlustfaktoren der Einzelmachineschinen

$$\frac{1}{v_P} - \frac{1}{v_M} \geq 0 \quad , \quad \text{also } v_P \leq v_M \quad .$$

Damit ist die Wirkungsgradregel  $w_P \geq w_M$  bewiesen.

Diese Regel hat eine wichtige Konsequenz: Zwei *verschiedene* reversible Maschinen 1 und 2 , die beide zwischen den Temperaturen  $\tau_K$  und  $\tau_H$  arbeiten, haben den *gleichen* Wirkungsgrad. Wir beachten zuerst, daß sich die Wirkungsgrade reversibler Maschinen im Pumpen- und Motorbetrieb nicht unterscheiden, also

$$w_{1P} = w_{1M} = w_1 \quad , \quad w_{2P} = w_{2M} = w_2 \quad .$$

Zusammen mit der Wirkungsgradregel folgt daraus

$$w_1 = w_{1P} \geq w_{2M} = w_2 \quad , \quad w_2 = w_{2P} \geq w_{1M} = w_1 \quad .$$

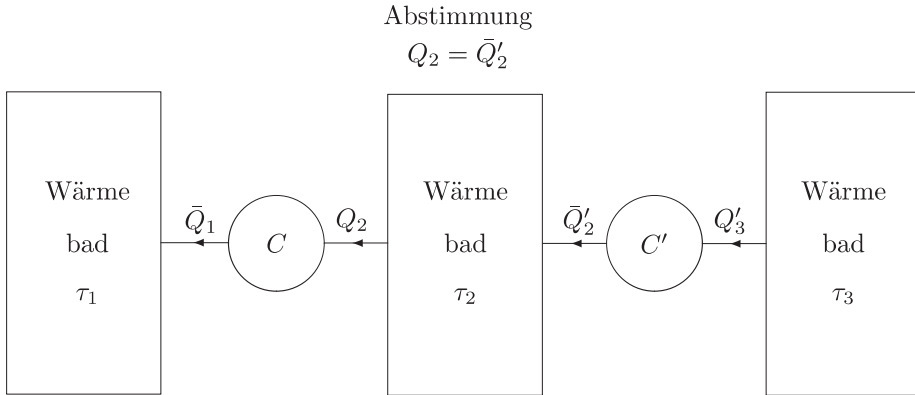
Daraus ergibt sich unmittelbar die Gleichheit der Wirkungsgrade  $w_1 = w_2$  . Das bedeutet aber, daß es für reversible periodische Wärmemaschinen einen universellen Wirkungsgrad  $w(\tau_K, \tau_H)$  gibt, der *nur* von den Temperaturen der Wärmeüberträge, nicht aber von den Maschinendetails abhängt. Auf dieser Tatsache basiert die Definition der absoluten Temperaturskala im folgenden Abschnitt.

### 4.3 Absolute Temperatur und Wirkungsgrad

Die universelle Funktion  $v(\tau_K, \tau_H) = 1 - w(\tau_K, \tau_H)$ , die den Verlustfaktor  $\bar{Q}_K/Q_H$  einer reversiblen Maschine zwischen zwei Wärmebädern durch die beteiligten Temperaturen ausdrückt, unterliegt einer einfachen Rekursionsbeziehung. Zur Herleitung betrachten wir zwei reversible Maschinen, von denen die erste zwischen den Temperaturen  $\tau_1, \tau_2$  und die zweite zwischen den Temperaturen  $\tau_2, \tau_3$  arbeitet. Ihre Verlustfaktoren sind

$$\frac{\bar{Q}_1}{Q_2} = v(\tau_1, \tau_2) \quad , \quad \frac{\bar{Q}'_2}{Q_3} = v(\tau_2, \tau_3)$$

Die Zustandsschleifen der beiden Maschinen seien so abgestimmt, daß die Abwärme  $\bar{Q}'_2$  der zweiten gleich der Zuwärme  $Q_2$  der ersten ist. Die zusammengesetzte Maschine ist dann wieder eine reversible periodische Maschine, die nur zwischen zwei Temperaturen  $\tau_1, \tau_3$  arbeitet, da mit dem Wärmebad der Temperatur  $\tau_2$  insgesamt keine Wärme ausgetauscht wird. Der Verlustfaktor  $\bar{Q}_1/Q'_3$  der zusammengesetzten Maschine ist deshalb ebenfalls durch die universelle Funktion  $v(\tau_K, \tau_H)$  bestimmt. Es gilt also  $\bar{Q}_1/Q'_3 = v(\tau_1, \tau_3)$ . Aus der Abstimmungsbedingung  $Q_2 = \bar{Q}'_2$  ergibt sich andererseits



**Abbildung 4.3** Rekursionsbeziehung für den Verlustfaktor  $v(\tau_1, \tau_3)$  aus hintereinandergeschalteten Maschinen

$$\frac{\bar{Q}_1}{Q'_3} = \frac{\bar{Q}_1}{Q_2} \cdot \frac{\bar{Q}'_2}{Q'_3} = v(\tau_1, \tau_2) \cdot v(\tau_2, \tau_3)$$

Die universelle Funktion  $v(\tau_K, \tau_H)$  erfüllt deshalb die Rekursionsformel

$$v(\tau_1, \tau_2) \cdot v(\tau_2, \tau_3) = v(\tau_1, \tau_3) \quad .$$

### Kommentare

- (a) Die Herleitung gilt zunächst nur für den Bereich  $\tau_K \leq \tau_H$ , also auch  $\tau_1 \leq \tau_2 \leq \tau_3$ . Dort ist  $0 < v(\tau_K, \tau_H) \leq 1$ , weil nach dem zweiten Hauptsatz  $0 \leq w(\tau_K, \tau_H) < 1$  gilt. Durch die Vereinbarung

$$v(\tau_H, \tau_K) = \frac{1}{v(\tau_K, \tau_H)} = \frac{Q_H}{\bar{Q}_K} = \frac{\bar{Q}_H}{Q_K}$$

läßt sich der Definitionsbereich der universellen Funktion  $v(\tau, \tau')$  auf  $\tau > \tau'$  erweitern. Die Rekursionsformel ist dann für beliebige Tripel  $\tau_1, \tau_2, \tau_3$  richtig, da die Relation  $v(\tau, \tau') = \bar{Q}_\tau / Q_{\tau'}$  nach der Erweiterung für beliebige  $\tau, \tau'$  zutrifft. Insbesondere bedeutet dies  $v(\tau_0, \tau_0) = 1$ .

- (b) Die Funktion  $T(\tau) = v(\tau, \tau_0)$  ist bei konstantem  $\tau_0$  monoton steigend. Zum Beweis betrachten wir  $v(\tau_1, \tau_2) \cdot v(\tau_2, \tau_0) = v(\tau_1, \tau_0)$  für  $\tau_1 \leq \tau_2$ . Da nach (a)  $0 < v(\tau_1, \tau_2) \leq 1$  gilt, schließt man  $v(\tau_1, \tau_0) \leq v(\tau_2, \tau_0)$  für  $\tau_1 \leq \tau_2$ , was zu zeigen war.

Nach (b) und Kap. 2.2 ist  $T(\tau) = v(\tau, \tau_0)$  eine mögliche Temperaturfunktion, die nach (a) bei  $\tau_0$  den Wert 1 annimmt (vgl. Abb. 2.1 S.12). Um die Rolle der Referenztemperatur  $\tau_0$  zu verstehen, betrachten wir die beiden Temperaturfunktionen  $T(\tau) = v(\tau, \tau_0)$  und  $T'(\tau) = v(\tau, \tau'_0)$ . Aus  $v(\tau, \tau_0) \cdot v(\tau_0, \tau'_0) = v(\tau, \tau'_0)$  also  $T(\tau)v(\tau_0, \tau'_0) = T'(\tau)$  folgt, daß sich die beiden Temperaturfunktionen nur um einen Skalierungsfaktor unterscheiden, der nicht von  $\tau$  abhängt. Verschiedene  $\tau_0$  ergeben also nur unwesentlich verschiedene Temperaturfunktionen. Man definiert dann folgendes:

Ein System  $\Delta$  mit der empirischen Temperatur  $\tau$  hat die *absolute Temperatur*  $T(\tau) = v(\tau, \tau_0)$ .

Die absolute Temperatur  $T$  eines Systems  $\Delta$  ist also gleich dem Verlustfaktor einer reversiblen Wärmemaschine, die zwischen  $\Delta$  und einem Referenzwärmebad der Temperatur  $\tau_0$  arbeitet. Der Wert von  $\tau_0$  legt dabei nur fest, wo die absolute Temperatur den Wert 1 annimmt. Konkret wird die Skalierung so festgelegt, daß die absolute Temperatur des Tripelpunktes Eis/Flüssig/Dampf von Wasser bei 273.16 Kelvin liegt. Die Temperaturdifferenz zwischen Gefrierpunkt und Siedepunkt des Wassers bei 1 bar Druck beträgt dann 100 Kelvin. Nach diesen Festlegungen gilt für den Verlustfaktor einer Carnotmaschine, die bei den empirischen Temperaturen  $\tau_K$  und  $\tau_H$  Wärme austauscht

$$\frac{\bar{Q}_K}{Q_H} = v(\tau_K, \tau_H) = v(\tau_K, \tau_0) \cdot v(\tau_0, \tau_H) = \frac{v(\tau_K, \tau_0)}{v(\tau_H, \tau_0)} = \frac{T_K}{T_H}.$$

Zu- und Abwärme der Maschine verhalten sich also wie die absoluten Temperaturen, zwischen denen die Maschine arbeitet. Wir bemerken zum Schluß, daß die absolute Temperatur  $T$  eines physikalischen Systems stets positiv ist, da sie als Verlustfaktor definiert ist und es nach dem zweiten Hauptsatz keine reversiblen verlustfreien Wärmemaschinen gibt (die Unmöglichkeit eines perpetuum mobile zweiter Art verbietet die Existenz eines Wärmebades am absoluten Nullpunkt, vgl. Kap. 10).

## 4.4 Die Zustandsfunktion Entropie

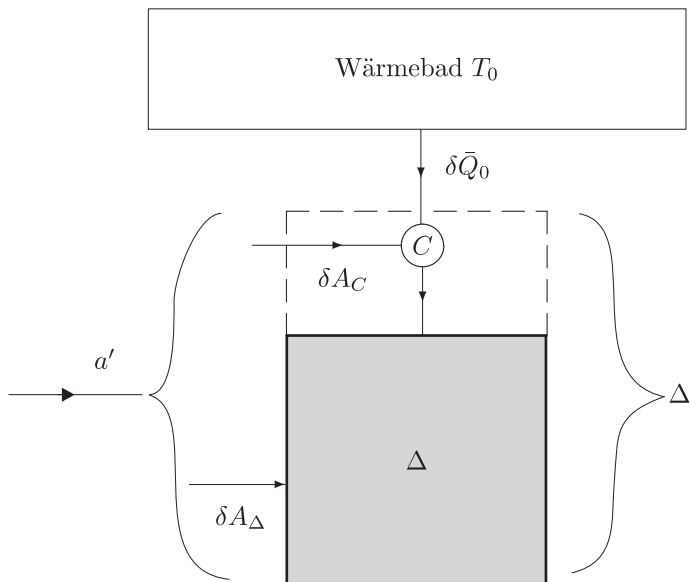
Nach dem ersten Hauptsatz definieren die Energieüberträge an ein System eine Zustandsfunktion, die den gesamten Energieinhalt des Systems wiedergibt. Es gibt jedoch im allgemeinen *keine* Zustandsfunktion Wärme, deren Änderung mit den Wärmeüberträgen identisch ist. Stattdessen führt man die Zustandsfunktion Entropie ein, deren Änderung zu den Wärmeüberträgen proportional ist, und die zu einer einfachen Zusammenfassung der Aussagen des zweiten Hauptsatzes führt. Zur Definition der Entropie des Systems  $\Delta$  ergänzen wir das System durch eine Carnotmaschine  $C$ , die zwischen  $\Delta$  und einem Wärmebad der Temperatur  $T_0$  arbeitet. Das System  $\Delta$  soll außer mit der Carnotmaschine  $C$  keinen Wärmekontakt mit der Umgebung haben. Die Maschine  $C$  wirkt dabei als Wärmefähre zwischen

dem Wärmebad der Temperatur  $T_0$  und dem System  $\Delta$  (Kontakttemperatur  $T$ ) und soll als Carnotföhre bezeichnet werden. Die bei einem Zyklus der Carnotföhre an  $\Delta$  übertragene Wärme  $\delta Q$  soll so klein sein, daß sich die Kontakttemperatur  $T$  nur vernachlässigbar ändert.

Wir betrachten dann eine Zustandschleife  $(Z \Rightarrow Z) \in \mathbb{R}^J$  des Systems  $\Delta$ , wobei  $Z \in \overline{\mathbb{R}}$  ein Gleichgewichtszustand sein soll. Im Laufe dieser Zustandsschleife werden viele kleine Wärmebeträge  $\delta Q$  an  $\Delta$  übertragen, die jeweils einem Zyklus der Carnotföhre entsprechen sollen (diese durchläuft während der Zustandsschleife von  $\Delta$  viele Zyklen). Da die Carnotföhre reversibel arbeitet, gilt für ihren Verlustfaktor nach Kap. 4.3  $\delta \bar{Q}_0 / \delta Q = T_0 / T$ , wobei  $\delta \bar{Q}_0$  die während eines Zyklus von  $C$  aus dem Wärmebad entnommene Wärme ist. Das bedeutet  $\delta Q / T = \delta \bar{Q}_0 / T_0$ . Nach Integration über die Zustandsschleife  $(Z \Rightarrow Z)$  folgt also

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T_0} \oint \delta \bar{Q}_0 = \frac{\bar{q}_0}{T_0},$$

wobei  $\bar{q}_0$  die gesamte dem Wärmebad  $T_0$  während der Zustandsschleife entnommene Wärme ist.



**Abbildung 4.4** Ungleichung von Clausius

Für die weitere Betrachtung ist es wesentlich, das zusammengesetzte System  $\Delta'$  zu betrachten, das aus dem System  $\Delta$  und der Carnotföhre  $C$  besteht.  $\Delta'$  ist ebenfalls eine periodische Maschine, wenn  $C$  und  $\Delta$  so abgestimmt werden, daß auf die Zustandschleife von  $\Delta$  eine ganze Zahl vollständiger Zyklen von  $C$  entfallen. Nach

dem ersten Hauptsatz in der Darstellung Kap. 3.1 gilt dabei  $\bar{q}_0 + a' = 0$ , wobei  $a'$  die Summe der Arbeitsüberträge ist, die während einer Periode von  $\Delta'$  dem System  $\Delta$  und der Carnotföhre  $C$  zugeführt werden. Da  $\Delta'$  periodisch ist und nur bei der Temperatur  $T_0$  Wärme mit seiner Umgebung austauscht, kann  $\Delta'$  nach dem zweiten Hauptsatz kein Wärmemotor sein. Für die während einer Periode zugeführte Arbeit gilt also  $a' = -\bar{q}_0 \geq 0$ . Daraus folgt aber:

$$\frac{\bar{q}_0}{T_0} = \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (\text{Clausius}).$$

Dies ist die Ungleichung von Clausius. Sie faßt die Aussagen des zweiten Hauptsatzes für thermodynamische Systeme in prägnanter Weise zusammen. Diese Ungleichung trifft auch zu, wenn die Zustandsschleife ( $Z \implies Z$ ) *irreversible* Zustandsänderungen enthält. Auf der Schleife können dann Ungleichgewichtszustände auftreten, für die keine einheitliche Temperatur definiert ist. Die in der Clausius-Ungleichung auftretende Temperatur  $T$  ist dann die Kontakttemperatur, mit der die Carnotföhre die Wärme  $\delta Q$  an das System  $\Delta$  überträgt.

Wenn ( $Z \implies Z$ )  $\in \overline{\mathbb{R}}$  eine *reversible* Zustandsschleife ist, so ist auch die Schleife für  $\Delta'$  reversibel. Diese Schleife kann dann zeitumgekehrt durchlaufen werden, wobei alle Energieüberträge bei gleichem Betrag das Vorzeichen wechseln. Da die Clausius-Ungleichung auch für die umgekehrte Schleife gilt, wenn der Rückwärtslauf physikalisch möglich ist, bedeutet dies:

$$\frac{(-\bar{q}_0)}{T_0} = \oint \frac{(-\delta Q)}{T} \leq 0 \quad \text{oder} \quad \oint \frac{\delta Q}{T} \geq 0$$

Zusammen mit der Ungleichung für den Vorwärtslauf folgt daraus

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

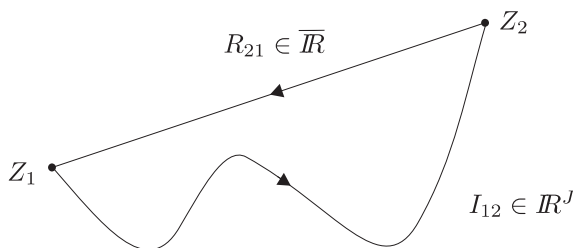
Diese Relation ist für *alle* Zustandsschleifen im Raum  $\overline{\mathbb{R}}$  der Gleichgewichtszustände richtig. Nach Kap. 3.2 bedeutet dies: Es gibt in  $\overline{\mathbb{R}}$  eine Zustandsfunktion  $S(Z)$  mit der Eigenschaft  $\delta Q/T = dS(Z)$ , wobei der Gradient von  $S(Z)$  durch  $q^\alpha(Z)/T = \partial S/\partial \Theta_\alpha$  gegeben ist.  $S(Z)$  ist die Entropie des Systems  $\Delta$  im Gleichgewichtszustand  $Z$ .

Demgegenüber läßt die Clausius-Ungleichung für irreversible Zustandsschleifen ( $Z \implies Z$ )  $\in \mathbb{R}^J$  auch den Fall  $\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$  zu. Da die Entropie als Zustandsfunktion am Anfang und Ende der Zustandsschleife den gleichen Wert  $S(Z)$  hat, ist dann offensichtlich während eines Umlaufs die Summe der Änderungen  $\delta Q/T$  kleiner als die Entropieänderung. Um zu zeigen, daß dies auch für die Entropieänderung zwischen zwei verschiedenen Gleichgewichtszuständen  $Z_1, Z_2$  gilt, betrachten wir eine Schleife, die aus einem irreversiblen Prozeß ( $Z_1 \implies Z_2$ ) =  $I_{12}$  und einem reversiblen Prozeß ( $Z_2 \implies Z_1$ ) =  $R_{21}$  besteht.  $R_{21} \in \overline{\mathbb{R}}$  enthält nur Gleichgewichtszustände während  $I_{12} \in \mathbb{R}^J$  auch Ungleichgewichtszustände enthalten kann (vgl.

Kap. 1.4). Für die zusammengesetzte Schleife  $I_{12} \cup R_{21}$  lautet die Clausius-Ungleichung  $\int_{I_{12}} \frac{\delta Q}{T} + \int_{R_{21}} \frac{\delta Q}{T} \leq 0$ . Für den reversiblen Wegeanteil gilt gemäß obiger Definition der Zustandsfunktion Entropie  $\int_{R_{21}} \frac{\delta Q}{T} = \int dS(Z) = S(Z_1) - S(Z_2)$ . Die Clausius-Ungleichung erhält somit die Darstellung

$$\int_{I_{12}} \frac{\delta Q}{T} \leq \int_{Z_1}^{Z_2} dS(Z) = S(Z_2) - S(Z_1)$$

und besagt, daß die Entropieänderung bei irreversibler Prozeßführung im allgemeinen größer ist als die Summe der durch die Kontakttemperaturen geteilten Wärmeüberträge. Bei reversibler Prozeßführung gilt dabei stets das Gleichheitszeichen.



**Abbildung 4.5** Clausius Ungleichung für die Entropieänderung zwischen zwei Gleichgewichtszuständen  $Z_1, Z_2$

Für kleine Wegelemente vereinfacht sich diese Ungleichung auf die *differentielle Form der Clausius-Ungleichung*:

$$\delta Q \leq T dS \quad (4.2)$$

### Kommentare

Zwei Gleichgewichtszustände mit der Zustandsdifferenz  $dS, dU$  können immer auch durch einen reversiblen Ersatzprozeß mit der geänderten Energieaufteilung  $dU = \delta Q' + \delta A'$  verbunden werden. Da er reversibel ist gilt  $\delta Q' = T dS$ . Es folgt:

$$dU = \delta Q + \delta A = T dS + \delta A' \quad , \quad \text{also} \quad dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta A - \delta A'}{T} \quad . \quad (4.3)$$

Für diesen Ersatzprozess liegt bei gleicher Zustandsänderung nach der Clausius-Ungleichung  $\delta Q' = T dS \geq \delta Q$  ein größerer Wärmeeintrag, also ein kleinerer Arbeitseintrag  $\delta A' \leq \delta A$  vor. Der Entropiebeitrag  $(\delta A - \delta A')/T$  in (4.3) ist deshalb positiv. Er stellt die bei irreversiblen Hinweg und reversiblen Rückweg im System dissipierte Energie dar. Der Arbeitseintrag  $\delta A$  wird dabei teilweise in Wärme umgesetzt. Ein solcher Sachverhalt liegt zum Beispiel vor, wenn man ein Blech



biegt oder plastisches Material knetet.

Für adiabatisch abgeschlossene Systeme ist  $\delta Q = 0$  und die Clausius-Ungleichung geht in  $dS \geq 0$  über. Die gesamte Entropieänderung wird hier durch den irreversiblen Beitrag  $dS = (\delta A - \delta A')/T$  bestritten.

Bei reversiblen Vorgängen geht die gesamte Entropieänderung auf Wärmeüberträge  $\delta Q$  durch die Oberfläche zurück, da innerhalb des Systems keine Entropiequellen auftreten:

$$(\delta A - \delta A')/T = 0, \quad dS = \delta Q/T.$$

Caratheodory (1909,1925) hat gezeigt, daß man die Zustandsfunktion Entropie auch ohne Bezug auf Wärmebäder und Carnot-Prozesse definieren kann. Die Herleitung wird in Anhang A wiedergegeben.

## 4.5 Wege ins Gleichgewicht

Für die Anwendungen der Thermodynamik ist eine Erläuterung der Relaxationsvorgänge, die vom Ungleichgewicht zum Gleichgewicht führen, unentbehrlich. Es ist deshalb wichtig, neben den Gleichgewichtszuständen auch Systeme im partiellen Gleichgewicht zu betrachten. Diese bestehen aus einer Anzahl räumlich abgegrenzter Teilsysteme, von denen sich jedes nahezu im inneren Gleichgewicht befindet. Ihre Kopplungen sollen so gering sein, daß die Abweichungen von den inneren Einzelgleichgewichten vernachlässigbar klein sind (die Überträge von Wärme, Arbeit und Teilchenzahl durch die Wände der Teilsysteme sollen also quasistatisch erfolgen, vgl. Kap. 4.1). Partielle Gleichgewichte werden auch als gehemmte Gleichgewichte bezeichnet.

Die einfachsten Systeme  $\Delta$  mit partiellem Gleichgewicht bestehen aus zwei Teilsystemen (Zellen)  $\Delta_1$  und  $\Delta_2$ . Siehe Abb. 1.3 S.9. Die Gleichgewichtszustände der Einzelzellen seien durch Energie, Volumen und Teilchenzahl (nur eine Stoffsorte) gegeben, also:

$$Z_1 = (U_1, V_1, N_1) \in \overline{\mathbb{R}}_1, \quad Z_2 = (U_2, V_2, N_2) \in \overline{\mathbb{R}}_2.$$

Das System  $\Delta$  hat im partiellen Gleichgewicht nach Kap. 1.4 den Zustandsraum

$$Z = (Z_1, Z_2) \in \overline{\mathbb{R}}_1 \times \overline{\mathbb{R}}_2 = \mathbb{R}^J.$$

Wir beschränken uns zunächst auf den Fall einer starren, materiell undurchlässigen Wand zwischen den beiden Zellen. Teilchenzahlen und Volumina sind dann konstant und die Energieüberträge bestehen nur aus Wärmeanteilen. Ferner soll mit der Umgebung des Zweizellensystems  $\Delta$  kein Wärmeaustausch bestehen (adiabatischer Abschluß nach außen). Bei quasistatischer Prozeßführung besitzen die Wärmeüberträge an die Einzelsysteme die Darstellung  $\delta Q_1 = T_1 dS_1, \delta Q_2 = T_2 dS_2$ . Wir zeigen zuerst, daß sich bei verschiedenen Bedingungen für den Wärmeausgleich

unterschiedliche Wege vom Ungleichgewicht mit den Temperaturen  $T_1 > T_2$  zum Gesamtgleichgewicht mit  $T_1 = T_2$  ergeben.

### Reversibler Wärmeausgleich:

Wir schalten wie in Kap. 4.4 eine Carnotföhre zwischen die Zellen  $\Delta_1$  und  $\Delta_2$ , die alle Wärmeüberträge vermitteln soll. Nach Kap. 4.3 gilt dann  $\delta Q_1/T_1 + \delta Q_2/T_2 = 0$ , da  $\delta \bar{Q}_1$  und  $\delta Q_2$  Zu- und Abwärme der Carnotföhre sind. Das bedeutet aber  $dS_1 + dS_2 = 0$ . Definieren wir also die Gesamtentropie des Systems durch  $S = S_1 + S_2$ , so gilt auf dem reversiblen Zustandsweg ins Gleichgewicht  $dS = 0$ , so daß die Gesamtentropie  $S$  konstant ist. Anders verhält es sich mit der inneren Energie  $U$  des Systems. Da alle Energieüberträge an  $\Delta_1$  und  $\Delta_2$  über die Carnot-Maschine erfolgen, beträgt die Änderung von  $U$  während eines Carnotzyklus

$$dU = \delta Q_1 + \delta Q_2 = \delta A \neq 0$$

wobei  $\delta A$  die der Maschine zugeführte Arbeit ist.  $\delta A = \delta Q_1(1 - T_2/T_1)$  ist ebenso wie  $\delta Q_1$  negativ, da die wärmere Zelle  $\Delta_1$  mehr Wärme abgibt als die kältere Zelle  $\Delta_2$  aufnimmt. Die innere Energie  $U$  nimmt also bei reversiblen Wärmeausgleich um die von der Carnot-Maschine nach außen abgegebene Arbeit ab, bis sie nach Temperaturlausgleich  $T_1 = T_2$  ihr Minimum erreicht. Der Minimalwert  $U_{min}$  ist zugleich die Energie des Gesamtgleichgewichts von  $\Delta$  bei fixierter Gesamtentropie  $S$ , also  $U_{min} = U(S)$ .

### Irreversibler Wärmeausgleich bei konstanter Gesamtenergie:

Wir ersetzen die Carnotföhre zwischen  $\Delta_1$  und  $\Delta_2$  durch eine Wand geringer Wärmeleitfähigkeit. Nach außen wird dann keine Energie abgegeben, und es gilt

$$dU = \delta Q_1 + \delta Q_2 = 0.$$

Dagegen tritt nun eine Entropieänderung

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = \frac{\delta Q_2}{T_2} \left( -\frac{T_2}{T_1} + 1 \right) > 0$$

auf. Die Nichtumkehrbarkeit des Wärmeausgleichs äußert sich im Anstieg der Entropie des energetisch abgeschlossenen Systems. Dies ist eine Folge der Clausius-Ungleichung, die wir in Kap. 4.4 besprochen haben. Die Entropie steigt bei konstanter Gesamtenergie  $U$  an, bis sie bei  $T_1 = T_2$  ihr Maximum erreicht. Der Maximalwert ist zugleich die Entropie des Gesamtgleichgewichts von  $\Delta$  bei fixierter Energie  $U$ , also  $S_{max} = S(U)$ .

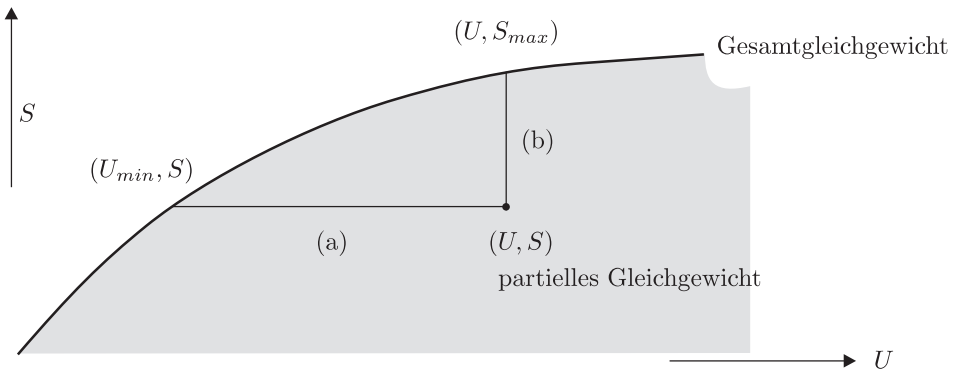
Die Gleichgewichtsentropie  $S(U)$  eines thermodynamischen Systems ist eine konkave Funktion von  $U$ . Es gilt also

$$S\left(\frac{U + U'}{2}\right) \geq \frac{S(U) + S(U')}{2}$$

für beliebige Paare  $U, U'$ . Geometrisch bedeutet dies, daß die Kurve  $S(U)$  wie in Abb. 4.6 nach oben gewölbt ist. Zum Beweis betrachten wir eine Kopie  $\Delta'$  des Systems  $\Delta$  sowie den Wärmeausgleich zwischen  $\Delta$  und  $\Delta'$  gemäß (b) bei fester Energie  $U + U'$  des Gesamtsystems. Volumen und Materialinhalt von  $\Delta$  und  $\Delta'$  seien gleich, sodaß die beiden Systeme die gleiche innere Zustandsfunktion  $S(U)$  besitzen. Im Gleichgewicht haben beide Teilsysteme  $\Delta$  und  $\Delta'$  die innere Energie  $(U + U')/2$  und es gilt für die Gesamtentropie:

$$\begin{aligned} \text{Ungleichgewicht:} \quad & S(U) + S(U') \\ \text{Gleichgewicht:} \quad & S\left(\frac{U + U'}{2}\right) + S\left(\frac{U + U'}{2}\right) \end{aligned}$$

Da die Gesamtentropie nach (b) auf dem Weg ins Gleichgewicht ansteigt, folgt  $2S\left(\frac{U + U'}{2}\right) \geq S(U) + S(U')$  wie oben behauptet. Der Zustandsbereich des partiellen Gleichgewichts mit zwei Teilsystemen ist in Abb. 4.6 dargestellt.



**Abbildung 4.6** Ungleichgewicht als partielles Gleichgewicht für zwei Teilsysteme

Neben dem Wärmeausgleich bei fester Gesamtentropie nach (a) oder fester Gesamtenergie nach (b) gibt es natürlich viele andere Wege vom Ungleichgewicht ins Gleichgewicht.

Sie werden im nächsten Abschnitt zusammen mit den thermodynamischen Potentialen besprochen.

Nach diesen Vorbereitungen sind wir in der Lage, die Bedingungen für den thermischen Ausgleich zweier Teilsysteme allgemeiner zu formulieren. Wir beschränken uns wieder auf quasistatische Vorgänge bei denen sich jedes Teilsystem im inneren Gleichgewicht befindet (partielles Gleichgewicht). Die Teilsysteme sollen nun auch variable Volumina  $V_j$  und Teilchenzahlen  $N_j$  haben. Ihre inneren Energien seien

$$U_j(S_j, V_j, N_j) \quad , \quad j = 1, 2.$$

Die Arbeitsüberträge an die Teilsysteme  $\Delta_j$  sind dann durch

$$\delta A_j = -p_j dV_j + \mu_j \delta N_j$$

gegeben, wobei  $p_j$  und  $\mu_j$  Druck und chemisches Potential von  $\Delta_j$  sind. Dabei ist  $-p_j dV_j$  die mechanische Arbeit. Sie ist als Arbeitsübertrag bei *bewegten undurchlässigen* Wänden definiert, wobei die Kräfte mikroskopisch durch die Impulsüberträge der an den Wänden reflektierten Teilchen verursacht sind. Ferner ist  $\mu_j \delta N_j$  die chemische Arbeit. Sie ist als Arbeitsübertrag bei *nichtbewegten durchlässigen* Wänden (Diffusion) definiert, und entspricht der potentiellen Energie die bei Eintrag von  $\delta N_j$  Teilchen durch die Systemwände aufzuwenden ist. Dieser Teilcheneintrag kann nur bei Abwesenheit chemischer Reaktionen als Änderung  $dN_j$  der Zustandfunktion  $N_j$  betrachtet werden. Für den Rest dieses Abschnitts setzen wir dies voraus und schreiben  $\delta N_j = dN_j$ . Die zusammenfassende Bilanz für die innere Energie  $U_j(S_j, V_j, N_j)$  bei reversibler Zustandsänderung im Einzelsystem  $\Delta_j$  ist dann wegen  $\delta Q_j = T dS_j$ :

$$dU_j = T_j dS_j - p_j dV_j + \mu_j dN_j.$$

Daraus ergeben sich die partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial U_j}{\partial S_j} = T_j, \quad \frac{\partial U_j}{\partial V_j} = -p_j, \quad \frac{\partial U_j}{\partial N_j} = \mu_j.$$

Ein reversibler Weg in das thermodynamische Gleichgewicht des *Gesamtsystems* ist nach (a) durch das Minimum der Energie bei konstanter Gesamtentropie  $S$  gekennzeichnet. Im Gleichgewicht weist deshalb die innere Energie

$$U = U_1(S_1, V_1, N_1) + U_2(S - S_1, V - V_1, N - N_1)$$

als Funktion von  $S_1, V_1, N_1$  ein relatives Minimum auf, wenn die Werte  $S, V, N$  für das Gesamtsystem konstant gehalten werden.

Das bedeutet bei beliebiger Wahl von  $dS_1, dV_1, dN_1$ :

$$\left(\frac{\partial U_1}{\partial S_1} - \frac{\partial U_2}{\partial S_2}\right)dS_1 + \left(\frac{\partial U_1}{\partial V_1} - \frac{\partial U_2}{\partial V_2}\right)dV_1 + \left(\frac{\partial U_1}{\partial N_1} - \frac{\partial U_2}{\partial N_2}\right)dN_1 = 0$$

oder

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2.$$

Die selben Bedingungen für das Gleichgewicht ergeben sich aus der Forderung (b) für den irreversiblen Weg, daß die Gesamtentropie

$$S = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U - U_1, V - V_1, N - N_1)$$

bei fixierten Werten  $U, V, N$  für das Gesamtsystem maximal wird. Dies folgt aus

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)dU_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)dV_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)dN_1 = 0$$

und Anwendung der Beziehungen

$$\frac{\partial S_j}{\partial U_j} = \frac{1}{T_j} \quad \frac{\partial S_j}{\partial V_j} = \frac{p_j}{T_j} \quad \frac{\partial S_j}{\partial N_j} = -\frac{\mu_j}{T_j}.$$

Wir bemerken abschließend, daß sich obige Beschreibung des Übergangs vom Ungleichgewicht zweier Teilsysteme (Zellen) zum Gesamtgleichgewicht leicht auf eine größere Zellenzahl verallgemeinern läßt, wenn die Ausgleichsvorgänge so langsam sind, daß ein partielles Gleichgewicht der Zellen vorliegt. Das Gesamtgleichgewicht ist dann wieder durch die Gleichheit aller Temperaturen, aller Drucke und aller chemischen Potentiale gekennzeichnet. Dabei ist es für die Situation im Zustandsraum charakteristisch, daß der Raum  $\overline{\mathbb{R}}$  der Gleichgewichtszustände die Berandung des Raums  $\mathbb{R}^J$  der Ungleichgewichtszustände bildet (Kap. 1.4). Daraus ergibt sich der allgemeine Sachverhalt, daß unterschiedliche Wege ins Gleichgewicht immer die Eigenschaft haben, daß eine der Zustandsgrößen extremal wird, während andere konstant gehalten werden. Zur einfachen Darstellung häufig benutzter Wege nach  $\overline{\mathbb{R}}$  führt man die thermodynamischen Potentiale ein.

## 4.6 Thermodynamische Potentiale

Die thermodynamischen Potentiale sind energieartige Zustandsgrößen, die für die in der Praxis besonders häufig benutzten Zustandswege eine einfache Darstellung des Ausgleichsvorgangs erlauben: sie nehmen ebenso wie mechanische Potentiale im Gleichgewicht Minimalwerte an. Anderen Zustandswegen werden dabei jeweils andere Potentiale zugeordnet. Darüberhinaus ermöglichen die thermodynamischen Potentiale die einfache Herleitung einiger Eigenschaften der Funktionen

$$T(S, V, N), \quad p(S, V, N), \quad \mu(S, V, N)$$

für die Gleichgewichtswerte von Temperatur, Druck und chemischem Potential, die als Maxwell-Relationen bekannt sind. Für die Bilanzierung der Energieüberträge haben die Potentiale dagegen nur eine untergeordnete Bedeutung.

Wir beschränken uns wie oben auf Systeme mit der Gesamtentropie  $S$  in denen nur die Arbeitskoordinaten Volumen  $V$  und Teilchenzahl  $N$  auftreten und definieren die Potentiale:

$$\begin{aligned} F &= U - TS && = \text{freie Energie} \\ H &= U + pV && = \text{Enthalpie} \\ G &= U - TS + pV && = \text{Gibbs-Potential (freie Enthalpie)} \end{aligned}$$

Für Ungleichgewichtszustände eines Systems  $\Delta$  werden  $F, G$  bezüglich einer einheitlichen Außentemperatur  $T$  definiert, bei der alle Wärmeüberträge aus der Umgebung an  $\Delta$  erfolgen sollen. Ebenso ist  $p$  in  $H, G$  ein einheitlicher Außendruck

für die Überträge mechanischer Arbeit an  $\Delta$ <sup>1</sup>.

Für Gleichgewichtszustände liegen die Außenwerte  $T, p$  auch im Inneren von  $\Delta$  vor. In diesem Fall kann  $T \cdot S$  als Wärmehalt und  $-p \cdot V$  als Arbeitsinhalt betrachtet werden. Die Potentiale entsprechen dann den folgenden Energieinhalten des Systems:

$F$  = Arbeitsinhalt,  $H$  = Wärmehalt+chemische Arbeit,  $G$  = chemische Arbeit. Diese Deutung ist allerdings auf reversible Vorgänge bei konstanten Werten  $T, p$  beschränkt. Nur dann ist  $d(TS)$  mit dem Wärmeübertrag und  $-d(pV)$  mit dem mechanischen Arbeitsübertrag identisch.

#### 4.6.1 Potentiale und Gleichgewichtsbedingungen

Wichtiger ist die Rolle der Potentiale bei der Formulierung der Gleichgewichtsbedingungen. Wir beginnen mit der differentiellen Clausius-Ungleichung nach Kap. 4.4

$$\delta Q \leq T dS \quad ,$$

wobei das Gleichheitszeichen für reversible Prozesse gilt (Entropieänderung *nur* durch Wärmeübertrag  $\delta Q$  von außen). Dabei ist  $T$  die Temperatur mit der  $\delta Q$  aus der Umgebung in das System  $\Delta$  eingetragen wird. Wir betrachten ferner die Bilanz für die innere Energie von  $\Delta$ :

$$dU = \delta Q - p dV + \mu \delta N \quad .$$

Hier ist  $\mu$  der Außenwert des chemischen Potentials, bei dem  $\delta N$  Teilchen aus der Umgebung in das System eingetragen werden (Teilchenzahländerungen  $\Delta N$  durch chemische Reaktionen *im* System liefern keinen Beitrag zu  $dU$ , da lediglich Umsetzung von chemischer Arbeit in kinetische Energie bei ungeänderter Gesamtenergie  $U$  erfolgt, vgl. Kap. 3.2 und Kap. 6.4). Für Systeme, die sich noch im inneren Ungleichgewicht befinden, ergibt sich aus der Clausius-Ungleichung für die Änderungen der vier Potentiale:

$$\begin{aligned} dU &\leq T dS - p dV + \mu \delta N \\ dF &\leq -S dT - p dV + \mu \delta N \\ dH &\leq T dS + V dp + \mu \delta N \\ dG &\leq -S dT + V dp + \mu \delta N \quad . \end{aligned}$$

Bei verschwindenden Differentialen auf der rechten Seite wird für jede der vier Zeilen ein anderer Weg vom Ungleichgewicht ins Gleichgewicht eingeschlagen, da jeweils andere Koordinaten fixiert sind (vgl. Kap. 4.5). All diesen Wegen ist

<sup>1</sup> Bei Bezug von  $T, p$  auf die Außenwand  $\sigma$  des Systems werden  $F, H, G$  auch als verfügbare Potentiale bezeichnet und  $F$  als Exergie des Systems bezüglich der Umgebungstemperatur (Baehr, Thermodynamik)

jedoch gemeinsam, daß eines der thermodynamischen Potentiale absinkt, bis es im Gleichgewicht seinen Minimalwert erreicht. Im einzelnen gilt:

Fixierte Koordinate	Clausius-Ungleichung	Gleichgewichtsbedingung
$S, V, N$	$dU \leq 0$	$U$ minimal
$T, V, N$	$dF \leq 0$	$F$ minimal
$S, p, N$	$dH \leq 0$	$H$ minimal
$T, p, N$	$dG \leq 0$	$G$ minimal

Zur Erläuterung bemerken wir, daß sich die Potentiale  $U, F, H, G$  des Systems  $\Delta$  auch bei fixierten Koordinaten  $S, V, N, T, p$  (siehe erste Spalte) während des Ausgleichsvorgangs im allgemeinen noch ändern. Beispiele wurden in Kap. 4.5 beschrieben. In der vollständigen Beschreibung des Ungleichgewichts treten als Extravariablen auch die Differenzen der Teilsystemwerte  $S_\alpha, V_\alpha, N_\alpha, T_\alpha, p_\alpha$  (vgl. Kap. 1.4) auf, die die Potentiale auf dem Wege ins Gleichgewicht beeinflussen. Erst die Minimalwerte von  $U, F, H, G$  sind eindeutige Funktionen der Gleichgewichtskordinaten  $S, V, N, T, p$ .

#### 4.6.2 Potentiale und Maxwell-Relationen

Die im Gleichgewicht erreichten Minimalwerte der Potentiale sind eindeutige Funktionen

$$U(S, V, N), \quad F(T, V, N), \quad H(S, p, N), \quad G(T, p, N)$$

der in Kap. 4.6.1 genannten Zustandsgrößen. Aus den zweiten Ableitungen dieser Funktionen ergeben sich eine Reihe von nützlichen Beziehungen zwischen den ersten partiellen Ableitungen der Zustandsgrößen, die ohne Einführung der Potentiale nur schwer zu erkennen sind. Zur Herleitung benutzen wir einen Satz über die Legendre-Transformierten einer Funktion  $A(\Theta_1 \dots \Theta_J)$ . Wir teilen die Indexmenge  $1 \dots J$  gemäß  $\{1 \dots J\} = \bar{I} \cup I$  in zwei elementfremde Mengen  $\bar{I}, I$  und definieren mit  $\alpha \in \bar{I}, \beta \in I$

$$a_\beta = \frac{\partial A}{\partial \Theta_\beta}, \quad \tilde{A} = A - \sum_{\beta} \Theta_\beta \frac{\partial A}{\partial \Theta_\beta} \quad .$$

$\tilde{A}$  ist die Legendre-Transformierte von  $A$  bezüglich des Variablensatzes  $\Theta_\beta, \beta \in I$ . Ferner benutzen wir die Schreibweise

$$\tilde{A}(\cdot \cdot \Theta_\alpha \cdot \cdot \Theta_\beta \cdot \cdot) = \tilde{A}[\cdot \cdot \Theta_\alpha \cdot \cdot a_\beta \cdot \cdot] \quad ,$$

wobei die Klammern  $(\cdot \cdot)$  und  $[\cdot \cdot]$  die unterschiedlichen Abbildungen der verschiedenen Variablensätze  $\Theta_\alpha, \Theta_\beta$  und  $\Theta_\alpha, a_\beta$  auf die gleiche Zahl  $\tilde{A}$  kennzeichnen.  $\Theta_\alpha, a_\beta$  werden als natürliche Variablen der Legendre-Transformierten  $\tilde{A}$  bezeichnet. Es gilt dann für die Ableitungen von  $\tilde{A}$ :

$$\frac{\partial \tilde{A}[\cdot \cdot]}{\partial \Theta_\alpha} = \frac{\partial A(\cdot \cdot)}{\partial \Theta_\alpha}, \quad \frac{\partial \tilde{A}[\cdot \cdot]}{\partial a_\beta} = -\Theta_\beta \quad . \quad (4.4)$$

Die Unterschiede von  $\tilde{A}$  und  $A$  in der ersten Gleichung kompensieren sich dadurch, daß bei der Ableitung nach  $\Theta_\alpha$  auf der linken Seite  $a_\beta$ , aber rechts  $\Theta_\beta$  festgehalten wird. Zum Beweise schreiben wir den Zuwachs  $d\tilde{A}$  sowohl als Linearkombination von  $d\Theta_\alpha, da_\beta$  als auch von  $d\Theta_\alpha, d\Theta_\beta$ :

$$\begin{aligned} d\tilde{A} &= \sum_{\alpha} \frac{\partial A(\cdot \cdot)}{\partial \Theta_{\alpha}} d\Theta_{\alpha} - \sum_{\beta} \Theta_{\beta} da_{\beta} \\ &= \sum_{\alpha} \frac{\partial \tilde{A}[\cdot \cdot]}{\partial \Theta_{\alpha}} d\Theta_{\alpha} + \sum_{\beta} \frac{\partial \tilde{A}[\cdot \cdot]}{\partial a_{\beta}} da_{\beta} \quad , \end{aligned}$$

wobei in der ersten Zeile zwei Beiträge  $\sum_{\beta} \frac{\partial A(\cdot \cdot)}{\partial \Theta_{\beta}} d\Theta_{\beta}$  verschiedenen Vorzeichens gekürzt sind. Aus dem Koeffizientenvergleich folgt unmittelbar die Behauptung. Die Legendre-Transformierte  $\tilde{A}$  hängt offensichtlich von der Auswahl der Variablen  $\Theta_{\beta}, \beta \in I$  ab, bezüglich denen transformiert wird. Wir schreiben deshalb auch  $\tilde{A} = \tilde{A}^I$ . Wegen der Beziehungen  $\partial U(S, V)/\partial S = T, \partial U(S, V)/\partial V = -p$  lassen sich die thermodynamischen Potentiale als Legendre-Transformierte der inneren Energie  $U$  identifizieren. Im einzelnen gilt:

$$\begin{aligned} F &= U - S \partial U / \partial S &= \tilde{U}^S[T, V] &= F[T, V] \\ H &= U - V \partial U / \partial V &= \tilde{U}^V[S, -p] &= H[S, p] \\ G &= U - S \partial U / \partial S - V \partial U / \partial V &= \tilde{U}^{S, V}[T, -p] &= G[T, p] \end{aligned}$$

Wenn wir von dem oben gezeigten Satz über Legendre-Transformationen Gebrauch machen, so erhalten wir die folgenden Beziehungen für die ersten und zweiten Ableitungen der Potentiale (partielle Ableitungen nach den natürlichen Variablen in Spalte 1 sind durch untere Indizes gekennzeichnet):

Variablen	Potential	1. Ableitungen der Potentiale	Mischableitungen der Maxwell-Relationen
$S, V$	$U$	$U_S = T$ $U_V = -p$	$U_{SV} = U_{VS}$ $\partial T / \partial V = -\partial p / \partial S$
$T, V$	$F = \tilde{U}^S$	$F_T = -S$ $F_V = -p$	$F_{TV} = F_{VT}$ $\partial S / \partial V = \partial p / \partial T$
$S, -p$	$H = \tilde{U}^V$	$H_S = T$ $H_p = V$	$H_{Sp} = H_{pS}$ $\partial T / \partial p = \partial V / \partial S$
$T, -p$	$G = \tilde{U}^{S, V}$	$G_T = -S$ $G_p = V$	$G_{Tp} = G_{pT}$ $-\partial S / \partial p = \partial V / \partial T$

Das Ergebnis dieser mathematischen Betrachtung ist die letzte Spalte. Durch Berechnung der Mischableitungen der Potentiale ergeben sich eine Reihe von Bedingungen an die ersten Ableitungen der Größen  $S, V, T, p$  die als Maxwell-Relationen bekannt sind. Sie spielen in den Anwendungen der Thermodynamik eine wichtige Rolle. Durch Benutzung der Potentiale wird die Herleitung dieser Relationen erheblich vereinfacht.



### 4.6.3 Homogenitätsrelationen für extensive und intensive Größen

Die Begriffe extensiv und intensiv betreffen das Verhalten der Zustandsgrößen bei Vervielfältigung thermodynamischer Systeme um reelle Faktoren  $\lambda$ . Sind  $Z$  und  $Z_\lambda$  die Zustandsvektoren des Originalsystems und des vervielfältigten Systems, so gelten die Homogenitätsrelationen:

$$\begin{aligned} X(Z_\lambda) &= \lambda X(Z) && \text{für extensive Zustandsgrößen} \\ y(Z_\lambda) &= y(Z) && \text{für intensive Zustandsgrößen.} \end{aligned}$$

Falls  $Z = (\Theta_1 \dots \Theta_J)$  durch extensive Zustandsgrößen  $X_\alpha, \alpha = 1 \dots r$  und intensive Zustandsgrößen  $y_\beta, \beta = r + 1 \dots J$  dargestellt wird, vereinfachen sich diese Beziehungen auf  $X(\lambda X_\alpha, y_\beta) = \lambda X(X_\alpha, y_\beta)$  und  $y(\lambda X_\alpha, y_\beta) = y(X_\alpha, y_\beta)$  oder nach Differentiation bezüglich  $\lambda$  bei  $\lambda = 1$  auf:

$$\sum_{\alpha} X_{\alpha} \frac{\partial}{\partial X_{\alpha}} X(Z) = X(Z) \quad \text{und} \quad \sum_{\alpha} X_{\alpha} \frac{\partial}{\partial X_{\alpha}} y(Z) = 0$$

für extensive Größen  $X$  und intensive Größen  $y$ .

*Intensive* Zustandsgrößen sind Temperatur  $T$ , Druck  $p$ , chemisches Potential  $\mu$ . *Extensive* Zustandsgrößen sind Entropie  $S$ , Volumen  $V$  und Teilchenzahl  $N$ .

In der Thermodynamik wird auch die innere Energie  $U$  als extensive Größe betrachtet. Sie ist allerdings nur insoweit extensiv, als die Wechselwirkungsenergie zwischen den Teilsystemen und die Oberflächenenergie des Systems vernachlässigt werden können (in der statistischen Mechanik entspricht dies dem thermodynamischen Limes). In der gleichen Näherung ist auch die Entropie  $S$  des Systems extensiv, da  $dS$  als Linearkombination von  $dU, dV, dN$  dargestellt werden kann, wobei die Koeffizienten intensive Größen sind. Deshalb sind auch die Potentiale  $F, H, G$  extensive Größen, da sie sich von  $U$  nur um die extensiven Beiträge  $TS$  und  $pV$  unterscheiden. Als Funktionen ihrer natürlichen Variablen erfüllen sie die Homogenitätsrelationen

$$\begin{aligned} F(T, \lambda V, \lambda N) &= \lambda F(T, V, N) \\ H(\lambda S, p, \lambda N) &= \lambda H(S, p, N) \\ G(T, p, \lambda N) &= \lambda G(T, p, N) \end{aligned} \quad (4.5)$$

Differentiation der letzten Gleichung nach  $\lambda$  ergibt

$$\frac{G(T, p, N)}{N} = \frac{\partial}{\partial N} G(T, p, N) \quad .$$

Aus den Eigenschaften der Legendre-Transformation Kap. 4.6.2 folgt andererseits

$$\frac{\partial}{\partial N} G(T, p, N) = \frac{\partial}{\partial N} U(S, V, N) = \mu \quad .$$

Das bedeutet  $G/N = \mu$ . Das chemische Potential  $\mu$ , d. h. die Eintrittsarbeit für ein Teilchen ist also gleich dem Gibbs-Potential pro Teilchen wenn nur eine Teilchensorte auftritt.

Das chemische Potential  $\mu$  ist eine intensive Zustandsgröße und erfüllt

$$\mu(T, p, \lambda N) = \mu(T, p, N) = \mu(T, p) \quad .$$

Daraus ergibt sich die Gibbs-Duhem Beziehung bei einer Teilchenzahl  $N$  :

$$G(T, p, N)/N = \mu(T, p) \quad . \quad (4.6)$$

Bei mehreren Teilchenzahlen  $N_\alpha$ ,  $\alpha = 1 \dots C$  verallgemeinert sich die Gibbs-Duhem Beziehung auf

$$G(T, p, N_1 \dots N_C)/N = \sum_{\alpha} x_{\alpha} \mu_{\alpha}(T, p, x_1 \dots x_C), \quad x_{\beta} = N_{\beta}/N, \quad N = \sum_{\alpha} N_{\alpha}, \quad (4.7)$$

wobei  $\alpha$  verschiedene Phasen oder Komponenten kennzeichnen kann. Die chemischen Potentiale  $\mu_{\alpha} = \partial G / \partial N_{\alpha}$  erfüllen hier als intensive Zustandsgrößen die Homogenitätsrelationen

$$\mu_{\alpha}(T, p, \lambda N_1 \dots \lambda N_C) = \mu_{\alpha}(T, p, N_1 \dots N_C) = \mu_{\alpha}(T, p, x_1 \dots x_C) \quad (4.8)$$

und hängen neben  $T, p$  auch von den Mischungsverhältnissen  $x_{\beta}$  ab. Wegen  $x_1 + \dots + x_C = 1$  sind nur  $C - 1$  von ihnen unabhängig.

## 4.7 Aufgaben

### Aufgabe 4-1: Verträglichkeit Zustandsgleichungen

Gegeben sei eine thermische Zustandsgleichung  $p(\tau, V)$  und eine kalorische Zustandsgleichung  $U(\tau, V)$  in Abhängigkeit von empirischer Temperatur  $\tau$  und Volumen  $V$ . Zeige, daß die beiden Zustandsgleichungen nur dann miteinander verträglich sind wenn

$$\frac{\partial p / \partial \tau}{p + \partial U / \partial V}$$

nicht von  $V$  abhängt.

Beachte, daß die absolute Temperatur eine eindeutige Funktion  $T(\tau)$  von  $\tau$  ist.

### Aufgabe 4-2: Empirische Temperatur

Die Temperaturdefinition  $T = v(\tau, \tau_0) = T_0 \bar{Q} / Q_0$  nach Kap. 4.3 ist für praktische Zwecke wenig geeignet, weil die Wärmeüberträge  $\bar{Q}, Q_0$  nicht sehr genau meßbar

sind. Wir wählen eine beliebige empirische Temperaturskala  $\tau$  und denken uns die besser meßbaren Koeffizienten

$$\frac{\partial p(\tau, V)}{\partial \tau} \quad \text{und} \quad p + \frac{\partial U(\tau, V)}{\partial V}$$

gegeben. Zeige, daß die absolute Temperatur  $T$  aus diesen beiden Funktionen bis auf einen Skalenfaktor  $T_0$  nach

$$T = T_0 e^{\int_{\tau_0}^{\tau} \frac{\partial p / \partial \tau}{p + \partial U / \partial V} d\tau}$$

berechnet werden kann.

### Aufgabe 4-3: Gewässererwärmung

An einem Fluß wird ein Kraftwerk mit einer mechanischen Leistung von  $\dot{A} = 1000$  MW betrieben. Die Wärmequelle im Kraftwerk hat eine Temperatur von  $T_H = 600$  K, das aus dem Fluß zur Kühlung entnommene Wasser die Temperatur  $T_K = 290$  K. Um wieviel Grad wird der Fluß durch den Kraftwerksbetrieb erwärmt, wenn der Wirkungsgrad des Kraftwerks 50% des idealen Wirkungsgrades beträgt? Rechnen Sie mit folgenden Parametern:

Flußquerschnitt	$q = 75 \text{ m}^2$
Strömungsgeschwindigkeit	$v = 1 \text{ m/sek}$
Spezifische Wärme des Kühlwassers	$c_p = 4180 \text{ J/(kgK)}$
Kühlwasserdichte	$\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$

(1J = 1 Wattsek, K = Kelvin).

### Aufgabe 4-4: Wärmepumpe

Ein Elektroofen hält ein Zimmer auf  $20^\circ\text{C}$ . Die Außentemperatur ist  $10^\circ\text{C}$ . Wie stark sinken die Heizkosten wenn man statt des Ofens eine reversible Wärmepumpe zur Heizung verwendet?

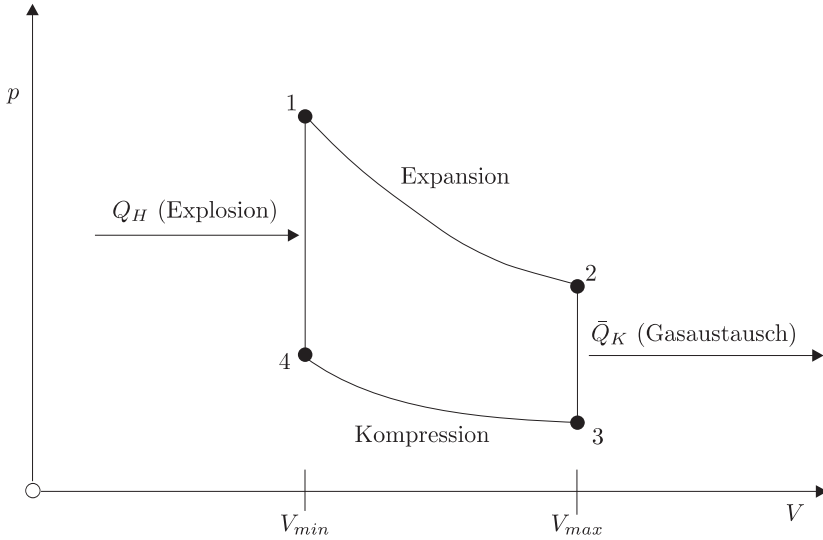
### Aufgabe 4-5: Otto-Motor

Wir betrachten den folgenden Kreisprozeß zur Simulation des Otto-Motors: 1  $\rightarrow$  2: Adiabatische Expansion  
2  $\rightarrow$  3: Abkühlung bei  $V_{max}$  (Gasaustausch)  
3  $\rightarrow$  4: Adiabatische Kompression  
4  $\rightarrow$  1: Erwärmung bei  $V_{min}$  (Explosion)

Es wird reversible Prozeßführung mit einem idealen Gas betrachtet. Die Energiezufuhr erfolgt beim Otto-Motor während Gasaustausch (Eintrag chemischer Energie). Sie wird im Modell durch den Wärmeeintrag  $Q_H$  nach Kompression bei ungeänderter Zusammensetzung des idealen Gases simuliert.

(a) Zeige, daß der Wirkungsgrad des Prozesses durch

$$w = 1 - \frac{T_3}{T_4} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$



**Abbildung 4.7** Kreisprozeß zur Simulation des Otto-Motors

gegeben ist. Benutze die Clausius-Gleichung  $\oint \delta Q/T = 0$ .

- (b) Beachte, daß für die Adiabaten des idealen Gases  $TV^{C_p/C_v-1} = \text{const}$  gilt und drücke den Wirkungsgrad durch das Verdichtungsverhältnis  $V_{min}/V_{max}$  aus.

#### **Aufgabe 4-6: Maximale Arbeit**

Wir betrachten eine Zustandsänderung des Systems, die bei der Temperatur  $T_0$  startet und auch bei  $T_0$  endet. Ferner sollen auch alle Wärmeüberträge an das System bei  $T_0$  erfolgen. Im übrigen kann die Systemtemperatur während des Vorgangs variieren.

Zeige, daß die vom System nach außen abgegebene Arbeit höchstens  $-\Delta F$  beträgt, wobei  $\Delta F$  die Änderung der freien Energie ist. Benutze die Clausius-Ungleichung  $\delta Q \leq TdS$ . Siehe dazu auch Aufgabe 21-3

#### **Aufgabe 4-7: Schnittpunkte Adiabaten-Isothermen**

Zeige, daß eine Adiabate und eine Isotherme des thermodynamischen Systems höchstens einen Schnittpunkt haben, wenn sie nicht zusammenfallen. Benutze den zweiten Hauptsatz und betrachte den Sachverhalt im  $p, V$ -Diagramm.

#### **Aufgabe 4-8: Anomalie des Wassers**

Wasser hat bei  $4^\circ\text{C}$  seine größte Dichte.

- (a) Zeige, daß die  $4^\circ\text{C}$ -Isotherme auch eine Adiabate ist ( $S(4^\circ, V) = \text{const}$ ).
- (b) Eine Carnot-Maschine, die bei  $6^\circ\text{C}$  expandiert und bei  $2^\circ\text{C}$  komprimiert, hätte

wegen  $\partial S(2^0, V)/\partial V < 0 < \partial S(6^0, V)/\partial V$  auf beiden Isothermen Zuwärme, was nach dem 2. Hauptsatz unmöglich ist. Wie löst sich dieser Widerspruch auf? Zeichne qualitativ die Adiabaten in der Nähe von  $4^\circ\text{C}$  im  $T, V$ -Diagramm.

### Aufgabe 4-9: Freie Energie im Schwerfeld und hydrostatische Gleichgewichtsbedingung

Wir betrachten zwei Gasvolumina der gleichen Teilchensorte (Molgewicht  $m$ ), die sich auf verschiedenen Höhen  $z_1, z_2$  im Schwerfeld befinden und die durch einen Kanal verbunden sind. Ihre inneren Energien ohne Schwerfeld seien

$$U^{(0)}(S_1, V_1, n_1), U^{(0)}(S_2, V_2, n_2)$$

Die Lageenergie der Teilsysteme trägt zur Gesamtenergie bei, d. h. es gilt:

$$U = U_1^{(0)} + mg n_1 z_1 + U_2^{(0)} + mg n_2 z_2 \quad .$$

Nach Temperaturlausgleich ist die freie Gesamtenergie  $F = U - TS$  durch

$$F = F^{(0)}(T, V_1, n_1) + mg n_1 z_1 + F^{(0)}(T, V_2, n_2) + mg n_2 z_2$$

gegeben. Für Gleichgewichtszustände ist die freie Energie geringer als für benachbarte Ungleichgewichtszustände.

- (a) Zeige, daß die Bedingung für das Teilchenzahlgleichgewicht der beiden Gasvolumina wie folgt lautet:

$$\mu^{(0)}(T, V_1, n_1) + mg z_1 = \mu^{(0)}(T, V_2, n_2) + mg z_2 \quad .$$

Beachte, daß die Gleichgewichtsbedingungen Kap. 4.6.1 auch im Schwerfeld gelten (die analogen Bedingungen im äußeren elektrischen Feld werden in Kap. 9.4 behandelt).

- (b) Zeige, daß die hydrostatischen Gleichgewichtsbedingung

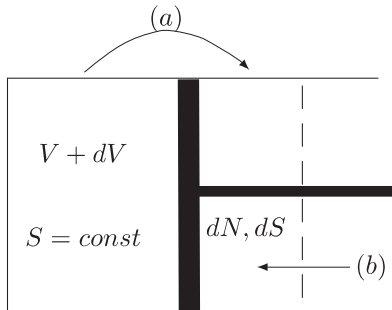
$$\frac{dp(z)}{dz} = -\rho(z)g \quad , \quad \rho = \text{Massendichte}$$

aus (a) hergeleitet werden kann, wenn man (a) auf kontinuierlich viele Höhen  $z$  verallgemeinert.

### Aufgabe 4-10: Isothermer/Isentroper Teilchenübertrag

In einen Behälter mit konstantem Volumen  $V$  werden  $dN$  Teilchen übertragen.

- (a) Stelle die Entropieänderung  $dS$  bei isothermen Übertrag  $dN$  sowie die Temperaturänderung  $dT$  bei isentropem Übertrag  $dN$  durch die Ableitungen des chemischen Potentials dar.
- (b) Benutze  $\partial^2 U(S, V, N)/\partial S^2 \geq 0$  (Konvexität der Funktion  $U(S)$ ) um zu zeigen:  $dS$  und  $dT$  haben verschiedene Vorzeichen.

**Aufgabe 4-11: Energiebilanz bei körperfesten/raumfesten Wänden**

Man zeige, daß die beiden folgenden Zustandsänderungen einer homogenen Substanz die gleiche Energieänderung ergeben

- Adiabatische Kompression ( $dV < 0$ ) mit einem undurchlässigen Kolben (körperfeste Wand) und nachfolgende Vervielfachung des Systems um den Faktor  $(1 - dV/V)$ .
- Isentroper Eintrag von  $dN = -NdV/V$  Teilchen der Substanz durch eine raumfeste durchlässige Wand bei der Anfangsstellung des Kolbens mit nachfolgendem Wärmeertrag  $TdS, dS = -SdV/V$ . Man benutze die Homogenitätsrelation für die innere Energie.

**Aufgabe 4-12: Entropie von System und Umgebung**

1 Kilogramm Wasser von  $0^\circ\text{C}$  wird mit einem Wärmebad von  $100^\circ\text{C}$  in Kontakt gebracht.

- Um wieviel haben sich die Entropien von Wasser, Wärmebad und Gesamtsystem geändert wenn das Wasser  $100^\circ\text{C}$  erreicht hat?
- Wie kann das Wasser auf  $100^\circ\text{C}$  erwärmt werden, ohne daß sich die Gesamtentropie (Wasser+Bad) ändert?

Man verwende  $C_p(\text{H}_2\text{O}) = 4180 \text{ J/K}$  im ganzen Temperaturbereich.

**Aufgabe 4-13: Wärmekapazitäten**

Zeige, daß für die Wärmekapazitäten einer Substanz

$$C_p - C_V = T \frac{\partial p(T, V)}{\partial T} \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} = -T \left( \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} \right)^2 \frac{\partial p(T, V)}{\partial V}$$

gilt, wobei sich  $C_p, C_V$  auf konstanten Druck bzw. konstantes Volumen beziehen. Kann  $C_p - C_V$  negativ werden?

**Aufgabe 4-14: Wärmepumpen**

Drei identische Körper mit konstanter Wärmekapazität haben die Temperaturen  $300 \text{ K}, 300 \text{ K}, 100 \text{ K}$ . Wie groß ist die höchste Temperatur auf die einer der Körper

durch Benutzung von Wärmepumpen oder Wärmemotoren gebracht werden kann, wenn dem Gesamtsystem von außen weder Arbeit noch Wärme zugeführt wird?

**Aufgabe 4-15: Kompressibilität  $\kappa = -V^{-1}\partial V/\partial p$  und Wärmekapazität**

Man zeige, daß die isothermen und adiabatischen Kompressibilitäten  $\kappa_T, \kappa_S$  mit den isobaren und isochoren Wärmekapazitäten  $C_p, C_V$  nach  $C_V/C_p = \kappa_S/\kappa_T$  zusammenhängen.

**Aufgabe 4-16: Energie am absoluten Nullpunkt**

Man zeige:

Die innere Energie einer homogenen Substanzmischung hat bei  $T = 0$  die Darstellung

$$U = -pV + \sum_{\alpha=1}^C N_{\alpha}\mu_{\alpha} \quad , \quad N_{\alpha} = \text{Teilchenzahlen} \quad , \quad \mu_{\alpha} = \text{chemische Potentiale} \quad .$$

Benutze die Homogenitätsrelation  $U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1 \dots \lambda N_C) = \lambda U(S, V, N_1 \dots N_C)$  und beachte, daß die Entropie bei  $T = 0$  nach dem 3. Hauptsatz endlich bleibt.

**Aufgabe 4-17: Jakobi Determinante**

Die Jakobi Determinante für die Koordinatentransformation  $x, y \longrightarrow u(x, y), v(x, y)$  ist durch

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

definiert. Jakobideterminanten haben die Eigenschaft

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(a, b)} \frac{\partial(a, b)}{\partial(x, y)}$$

wenn  $a(x, y), b(x, y)$  ein weiteres Koordinatenpaar ist.

Man zeige: Für ein System konstanter Teilchenzahl gilt  $\frac{\partial(V, p)}{\partial(S, T)} = 1$ .

Beachte die Beziehung  $\frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_y$ .





## 5 Reine Stoffe

In diesem Kapitel behandeln wir die thermodynamischen Eigenschaften von Systemen mit nur einer Teilchensorte.

### 5.1 Thermische Strahlung und Stefan-Boltzmann Gesetz

Wir betrachten einen Hohlraum, dessen Wandelemente sich auf einer einheitlichen Temperatur  $T$  befinden. Die Strahlung im Inneren gelangt ins thermische Gleichgewicht mit der Umgebung, wenn die Wand Licht beliebiger Wellenlänge absorbieren und emittieren kann. Im Gleichgewicht erreichen die pro Zeiteinheit absorbierten und emittierten Energiebeträge gleiche von Null verschiedene Werte. Die Wechselwirkung mit der Wand legt dabei fest, wie schnell das Gleichgewicht erreicht wird. Thermische Isolation von Photonen der Wellenlänge  $\lambda$  tritt nur für den Fall ein, daß für  $\lambda$  Totalreflektion an allen Wandelementen und auch an den Verunreinigungen des Hohlraums besteht (dies läßt sich z. B. durch ein Kohlestäubchen im Hohlraum verhindern). Eine Besonderheit des Strahlungshohlraums ist, daß die Photonenzahl  $N$  wegen des Kontakts mit der Wand *nicht* erhalten ist. Die Photonenzahlen  $N_\lambda$  zur Wellenlänge  $\lambda$  sind fluktuierende Größen, die sich im Gleichgewicht so einstellen, daß die Entropie  $S$  bei vorgegebenen Werten für die innere Energie  $U$  und Hohlraumvolumen  $V$  maximal wird. Dabei erreicht die Photonenzahl einen Mittelwert  $N(U, V)$ , der sich durch die Gleichheit der Emissions- und Absorptionsraten auszeichnet. Die Gleichgewichtszustände des Strahlungshohlraums sind deshalb bereits vollständig durch die beiden Variablen  $U, V$  festgelegt (demgegenüber enthalten die Gleichgewichtszustände von Gasen mit Teilchenzahlerhaltung die Teilchenzahl  $N$  als dritte Variable, die unabhängig von  $U, V$  makroskopisch eingestellt werden kann).

Demgemäß ist der Strahlungshohlraum ein homogenes isotropes thermodynamisches System, dessen Energiebilanz im Gleichgewicht durch

$$dU = TdS - pdV$$

definiert ist.  $p$  ist der Strahlungsdruck. Das Fehlen eines unabhängigen Beitrags  $\mu dN$  wegen der Nichterhaltung der Photonenzahl kann formal durch das Verschwinden des chemischen Potentials berücksichtigt werden. Die Energiebilanz bei konstanter Temperatur lautet nach Division durch  $dV$

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

wobei die Maxwell-Relation  $F_{TV} = F_{VT}$  nach Kap. 4.6.2 benutzt ist. Zur Herleitung des Stefan-Boltzmann Gesetzes benutzen wir zwei Eigenschaften des Strahlungshohlraums:

- Bei Vernachlässigung von Oberflächeneffekten ist die innere Energie  $U(T, V)$  des Hohlraums eine extensive Größe. Deshalb erfüllt die Energiedichte  $U/V = u(T, V)$  als intensive Größe nach Kap. 4.6.3 die Homogenitätsrelation

$$V \frac{\partial u}{\partial V} = 0, \text{ also } \frac{\partial U}{\partial V} = u(T)$$

(bei Gasen mit *erhaltener* Teilchenzahl ist in der Energiedichte neben der Temperatur auch die Teilchenzahl zu berücksichtigen).

- Der Strahlungsdruck  $p$  hängt mit der Energiedichte  $u$  nach  $p = u/3$  zusammen. Dies folgt aus  $u = \frac{1}{8\pi}(\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2)$  sowie aus der Darstellung

$$T_{ik} = p\delta_{ik} = \frac{1}{4\pi} \left[ \frac{1}{2}(\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2)\delta_{ik} - E_i E_k - B_i B_k \right], \quad i, k = 1, 2, 3$$

des Spannungstensors des isotropen Strahlungsfeldes ( $\mathbf{E}$  und  $\mathbf{B}$  sind das elektrische und magnetische Feld). Siehe auch Aufgabe 5-17.

Wegen dieser beiden Eigenschaften geht die Energiebilanz in

$$u(T) = \frac{1}{3} \left( T \frac{du}{dT} - u(T) \right)$$

über, so daß  $u(T)$  die Differentialgleichung

$$T \frac{du}{dT} = 4u(T)$$

erfüllt. Sie hat die allgemeine Lösung

$$u(T) = AT^4 \quad (\text{Stefan-Boltzmann Gesetz der Wärmestrahlung}) .$$

Der Wert der Konstanten  $A$  ist nach der Quantenstatistik des Photongases gegeben durch

$$A = \frac{8\pi^5}{15} \frac{k^4}{(hc)^3} = 7,565 \cdot 10^{-16} \text{ J m}^{-3} \text{K}^{-4}$$

$k, h, c$  = Boltzmann-Konstante, Wirkungsquantum, Lichtgeschwindigkeit .

Von Interesse ist ferner die Entropie  $S(U, V)$  des Strahlungshohlraums. Aus der Energiebilanz folgen die partiellen Ableitungen  $\partial S/\partial U = 1/T, \partial S/\partial V = p/T$  . Als extensive Größe erfüllt  $S(U, V)$  ferner die Homogenitätsrelation

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

Aus  $U = Vu$  und  $p = u/3$  folgt dann

$$S = \frac{V}{T} \frac{4}{3} u(T) = VT^3 \frac{4A}{3} \quad .$$

Für die Adiabaten  $S_0 = \text{const}$  des Hohlraums bedeutet dies

$$VT^3 = \frac{3}{4} \frac{S_0}{A} = \text{const} \quad .$$

Aus diesem Grunde nimmt z. B. die charakteristische Temperatur der Hintergrundstrahlung bei der kosmischen Expansion des Weltalls wie  $1/r$  ab, wenn  $r$  ein Skalenfaktor für seine Ausdehnung ist (für einen adiabatischen Hohlraum des Volumens  $\alpha r^3$  gilt  $r^3 T^3 = \text{const}$ ).

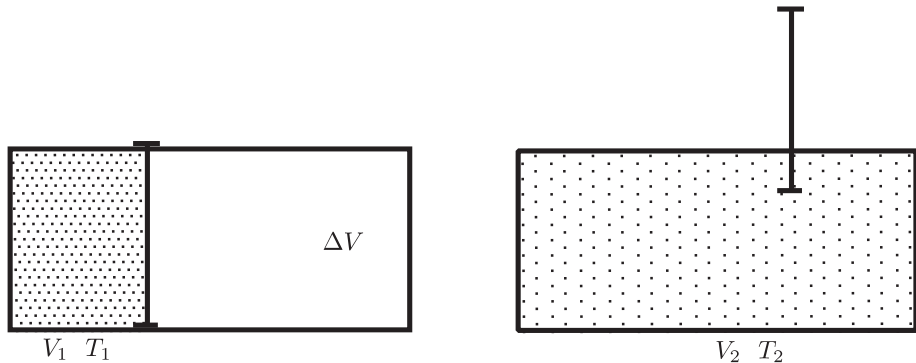
Nimmt man als mittlere Temperatur bei der Entstehung der stabilen Kerne  $kT = 1 \text{ GeV}$  an, so ergibt sich aus der derzeitigen mittleren Temperatur der Hintergrundstrahlung von  $2,7 \text{ K}$  und aus  $rT = \text{const}$  eine Längenexpansion des Weltalls von der Größenordnung  $10^{13}$  seit Kernentstehung.

## 5.2 Verhalten realer und idealer Gase

Gase sind für einfache thermodynamische Betrachtungen besonders geeignet weil als mechanische Arbeitskoordinate nur das Volumen auftritt. Der Spannungstensor des Gleichgewichtszustands ist wegen der Abwesenheit von Zähigkeitseffekten homogen und isotrop und wird durch den Druck vollständig beschrieben. Anders als die Photonenzahlen im Strahlungshohlraum orientieren sich die Molekülzahlen im realen Gas (ohne chemische Reaktionen) nicht an den Emissions- und Absorptionsraten der Wand, sondern sind streng erhalten. Die Teilchenzahlen hängen deshalb nicht von Energie  $U$  und Volumen  $V$  ab und treten als unabhängige Variable auf, die durch kontrollierten Übertrag in das Gefäß vorgegeben werden können. Wesentlichen Aufschluß über die thermischen Eigenschaften realer und idealer Gase gibt das Verhalten bei Expansion. Wir betrachten die irreversible Änderung des Gasvolumens bei konstanter Gesamtenergie und konstanter Gesamtenthalpie, wobei jeweils Anfangs- und Endzustand Gleichgewichtszustände sind. In beiden Fällen ändert sich der materielle Inhalt der Teilvolumina des Systems durch Diffusion, wobei das Gesamtsystem materiell und adiabatisch abgeschlossen sein soll. Es wird also eine Gasmenge fester Teilchenzahl betrachtet, für die sich die Entropie nur durch innere Prozesse ändert. Zum Vergleich erläutern wir die reversible Entspannung bei konstanter Entropie. In allen Fällen hängt das Ergebnis nicht davon ab, ob ein irreversibler oder reversibler Weg zwischen den Gleichgewichtszuständen vor und nach Expansion eingeschlagen wird.

### 5.2.1 Gay-Lussac Expansion und Molekülkräfte ( $U = \text{const}$ )

Bei der Gay-Lussac Expansion (s. Abb. 5.1) ist das Gas zu Anfang durch eine Trennwand in einem Teil des Gefäßes mit dem Volumen  $V_1$  eingescherrt. Der verbleibende Teil mit dem Volumen  $\Delta V = V_2 - V_1$  ist evakuiert. Nach Entfernen der Trennwand breitet sich das Gas im ganzen Gefäß aus. Das Gefäß ist materiell, mechanisch und



**Abbildung 5.1** Gay-Lussac Expansion (konstante Energie  $U$ )

adiabatisch abgeschlossen, so daß für die Gesamtenergie  $U$  während der Expansion  $U = \text{const}$  gilt. Ungleichgewichtszustände treten nur während der Expansion auf. Demgegenüber sind Anfangs- und Endzustand Gleichgewichtszustände, so daß ihre Differenz vollständig durch Gleichgewichtsgrößen ausgedrückt werden kann. Die Änderung der Temperatur  $T(U, V)$  bei einer kleinen Volumenänderung  $\Delta V$  wird in guter Näherung durch

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

beschrieben (wir bezeichnen mit  $\left( \frac{\partial A}{\partial B} \right)_C$  die Ableitung bei fixiertem  $C$ ). Im übrigen benutzen wir die mathematische Identität

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

die aus  $\frac{\partial U}{\partial V} dT + \frac{\partial U}{\partial T} dV = 0$  folgt.  $\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V$  ist die Wärmekapazität bei konstantem Volumen und hat einen positiven Wert. Ferner ist  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$  die Änderung der Gesamtenergie bei isothermer Volumenänderung. Nach dem Gleichverteilungssatz aus der statistischen Mechanik bleibt die kinetische Gesamtenergie des Gases bei isothermer Expansion konstant, so daß  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$  nur die Änderung der potentiellen Gesamtenergie bei der Expansion beschreibt. Für reale Gase sind die mittleren Molekülkräfte anziehend (abstoßende Kräfte treten erst in der kondensierten Phase

bei kleineren Volumina auf). Die potentielle Gesamtenergie des Gases steigt deshalb bei Expansion an und es gilt

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T > 0 \quad \text{oder} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T / C_V < 0 .$$

Bei Gay-Lussac Expansion eines realen Gases kommt es also immer zu einer Abkühlung, da wegen des energetischen Abschlusses die Zunahme der potentiellen Energie durch die Abnahme der kinetischen Energie ausgeglichen werden muß (für das ideale Gas bleibt  $T$  ungeändert, da  $\partial U/\partial V = 0$  gilt, siehe Kap. 5.2.4).

Wir berechnen abschließend die Entropieänderung bei der Expansion. Sowohl Anfangs- als auch Endzustand des Gases werden durch die Gleichgewichtsfunktion  $S(U, V)$  beschrieben. Nach Kap. 4.5 gilt dabei  $\partial S(U, V)/\partial V = p/T$ . Das bedeutet

$$\Delta S = S(U, V_2) - S(U, V_1) = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p(U, V)}{T(U, V)} dV > 0 . \quad (5.1)$$

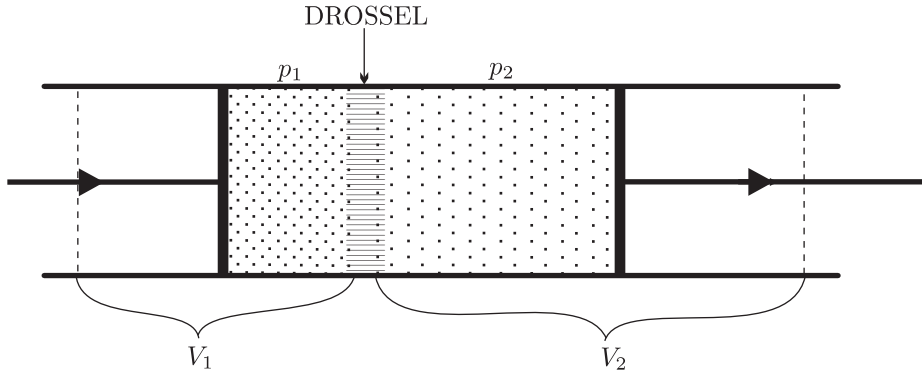
Die Entropie steigt also bei der Expansion an. Reversible Entropieänderungen erfolgen nur bei Wärmeüberträgen durch die Wände. Da die Wände bei der Gay-Lussac Expansion adiabatisch abgeschlossen sind, geht  $\Delta S$  alleine auf die Entropieproduktion im Innern zurück und es liegt ein irreversibler Übergang zwischen den Gleichgewichtszuständen vor. Siehe auch Aufgabe 5-4.

Für den Sonderfall des idealen Gases gilt  $p/T = Nk/V$ , wobei  $N$  die Zahl der Gasmoleküle und  $k$  die Boltzmannkonstante ist. Integration von (5.1) ergibt hier  $\Delta S = Nk \ln V_2/V_1$  und der Entropieanstieg hängt nur vom Volumenverhältnis ab.

### 5.2.2 Joule-Thomson Expansion und Gasverflüssigung ( $H = \text{const}$ )

Statt der Gesamtenergie  $U$  wird bei der Joule-Thomson Expansion die Gesamthalpie  $H$  konstant gehalten. Die Expansion wird auch hier so vollzogen, daß die betrachtete Gasmenge vom Teilvolumen  $V_1$  in das Volumen  $V_2$  diffundiert. Das Volumen  $V_1$  wird nun jedoch durch einen nachfolgenden Stempel vollständig entleert, während das Volumen  $V_2$  durch einen anderen zurückweichenden Stempel für das einströmende Gas geöffnet wird. Damit sich die Teilsysteme wegen makroskopischer Strömungen nicht zu weit von ihren inneren Gleichgewichten entfernen, werden sie durch eine poröse Wand (Drossel) voneinander getrennt. Anfangszustand  $Z_1$  und Endzustand  $Z_2$  sind Gleichgewichtszustände. Der Übergang ist irreversibel, wobei Ungleichgewichtszustände auftreten können. Er wird unter den folgenden Bedingungen geführt:

- ▶ Die Expansion erfolgt adiabatisch, sodaß keine Wärmeaustausch mit der Umgebung erfolgt.
- ▶ Die Druckwerte  $p_1, p_2$  an den Stempeln werden konstant gehalten, sodaß der Arbeitseintrag während der Expansion durch  $p_1 V_1 - p_2 V_2$  gegeben ist.



**Abbildung 5.2** Joule-Thomson Expansion (konstante Enthalpie  $H$ )

Der 1. Hauptsatz gilt auch für irreversible Vorgänge und liefert für die Änderung der inneren Energie

$$U_2 = U_1 + p_1 V_1 - p_2 V_2$$

Für die Enthalpie  $H = U + pV$  der Gleichgewichtszustände  $Z_1, Z_2$  vor und nach Expansion bedeutet dies

$$H(Z_2) = H(Z_1) \quad .$$

Anmerkung: Für die Enthalpiebilanz spielt die Drossel keine Rolle. Die schnelle Entspannung führt nach Erreichen des Gleichgewichts zum gleichen Endzustand wie im gedrosselten Fall, wenn nur die Kontaktwerte  $p_1, p_2$  an den Innenwänden der Stempel konstant gehalten werden. Während dieses Vorgangs sind  $H_1, H_2$  die Enthalpien von Ungleichgewichtszuständen, die nach Kap. 4.6 bezüglich der Druckwerte definiert werden, mit denen alle Arbeitsüberträge erfolgen. Für die Abkühlung bei der Joule-Thomson Expansion gilt

$$\Delta T = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \Delta p \quad ,$$

wobei  $T(H, p)$  durch die Gleichgewichtszustände definiert ist.  $\delta = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$  ist der Joule-Thomson Koeffizient. Wir benutzen dann die mathematische Identität

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

die aus  $\frac{\partial H}{\partial T} dT + \frac{\partial H}{\partial p} dp = 0$  folgt. Der Nenner  $\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p$  ist die Wärmekapazität bei konstantem Druck.

Zur Berechnung des Zählers  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$  differenzieren wir die Funktion  $H(S(T, p), p)$  nach  $p$ . Aus  $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T$ ,  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$  folgt

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

Ferner benutzen wir die Maxwell Relation  $G_{Tp} = G_{pT}$  nach Kap. 4.6.2, nämlich  $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ . Der Joule-Thomson Koeffizient  $\delta$  läßt sich dadurch auf die Wärmekapazität und den thermischen Expansionskoeffizienten bei konstantem Druck zurückführen:

$$\delta = -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \bigg/ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p} \quad . \quad (5.2)$$

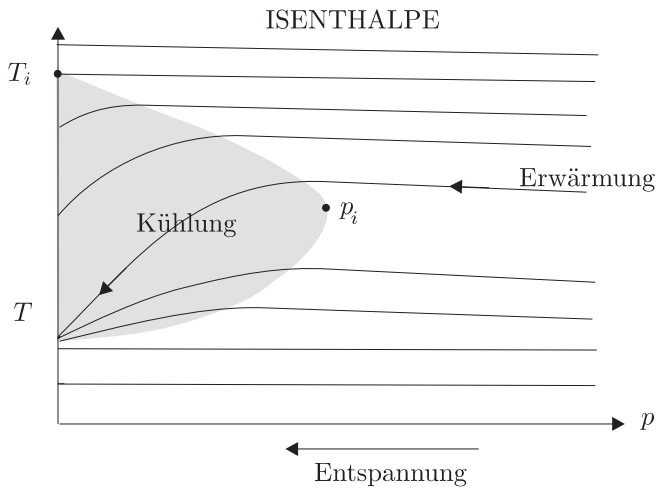
Für reale Gase kann der Koeffizient  $\delta$  beide Vorzeichen annehmen, so daß bei isenthalper Expansion je nach Anfangszustand Erwärmung oder Abkühlung auftreten kann. Der Grund für diesen Sachverhalt geht aus

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

hervor. Der Beitrag des ersten Terms zur Temperaturänderung ist  $-\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \Delta p$ . Dieser Anteil führt wie bei der Gay-Lussac Entspannung (Kap. 5.2.1) immer zur Kühlung, da die potentielle Energie bei Expansion ansteigt und kinetische Energie verbraucht. Der Beitrag des zweiten Terms ist

$$-\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_T \Delta p \simeq \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{C_p} = \frac{\Delta A}{C_p},$$

wobei  $\Delta A$  der Arbeitseintrag bei der isenthalpen Entspannung ist. Er kann beide Vorzeichen annehmen und insbesondere so groß werden, daß er den ersten Term übersteigt und zur Erwärmung führt. Der Gesamteffekt der Joule-Thomson Expansion auf die Temperatur läßt sich an den Isenthalpen in Abb. 5.3 ablesen. Die  $p, T$ -Gebiete mit Erwärmung sind von den Gebieten mit Abkühlung durch die Inversionskurve  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \delta(T, p) = 0$  getrennt. Links der Inversionskurve nach Abb. 5.3 kommt es zur Kühlung, weil der Arbeitseintrag  $\Delta A$  geringer ist als der Anstieg der potentiellen Energie, so daß die kinetische Energie sinkt, rechts der Inversionskurve kommt es zur Erwärmung, weil  $\Delta A$  größer ist als der Anstieg der potentiellen Energie. Bei der Joule-Thomson Expansion von idealen Gasen bleibt die Temperatur konstant.  $\delta(T, p)$  verschwindet in diesem Falle für alle  $T, p$ , weil die Gesamtenthalpie  $H(T, p)$  nicht vom Druck abhängt (Die Inversionskurve entartet zur  $T, p$ -Ebene).



**Abbildung 5.3** Isenthalpen eines realen Gases in der  $p, T$ -Ebene. Die gebrochene Linie ist die Inversionskurve.

Die Entropiedifferenz zwischen den Zuständen vor und nach Expansion folgt aus

$$dH = TdS + Vdp = 0, \quad \text{also} \quad \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_H = -\frac{V}{T} .$$

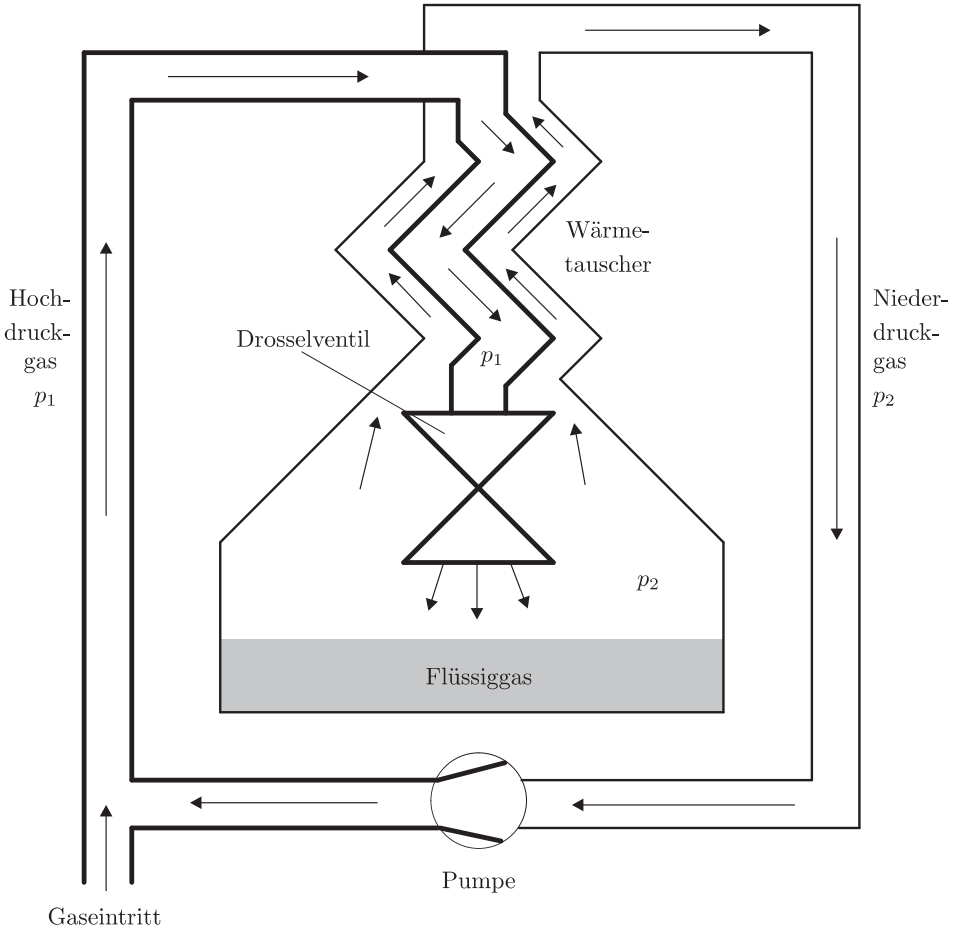
Das bedeutet wegen  $p_1 > p_2$

$$\Delta S = S(H, p_2) - S(H, p_1) = \int_{p_2}^{p_1} \frac{V(H, p)}{T(H, p)} dp > 0 \quad ,$$

wobei  $\Delta S$  wieder irreversibel erzeugt wird (nur Entropieproduktion im Innern). Für das ideale Gas ist  $V/T = Nk/p$ . Es ergibt sich also für Expansion bei  $H = \text{const}$  die gleiche Entropieproduktion  $\Delta S = Nk \ln V_2/V_1$  wie bei der Gay-Lussac Entspannung  $U = \text{const}$ . Dies liegt natürlich daran, daß beim idealen Gas sowohl  $H = \text{const}$  als auch  $U = \text{const}$  zur gleichen Zustandsänderung  $T = \text{const}$  führen.

Die Joule-Thomson Expansion ist ein gebräuchliches Mittel zur Verflüssigung von Gasen. Um Kühlung zu erreichen, muß die Temperatur an der Drossel unter der Inversionstemperatur  $T_i$  liegen. Demnach muß das Gas vorgekühlt werden, wenn  $T_i$  unter der Raumtemperatur liegt. In der Regel ist die Siedetemperatur geringer als die Inversionstemperatur, so daß es hinreicht, die Entspannungszone der Joule-Thomson Apparatur im Gegenstromprinzip durch das verdampfte Gas über der bereits verflüssigten Substanz vorzukühlen. Eine Anordnung nach diesem Prinzip ist in Abb. 5.4 dargestellt. Bei hinreichend wirksamen Wärmetauscher wird das einströmende Hochdruckgas durch das verdampfende Niederdruckgas bis unter





**Abbildung 5.4** Gasverflüssigung nach dem Prinzip der Joule-Thomson Expansion

$T_i$  gekühlt. Nach einer Anlaufzeit wird dann die Temperatur am Drosselventil unter den Siedepunkt fallen, so daß zusätzliches Gas verflüssigt wird.

Inversionstemperaturen  $T_i$  (Zemansky und Dittman 1981) und Siedetemperaturen  $T_s$  (1 bar) für einige Gase sind:

Sorte	${}^4\text{He}$	$\text{H}_2$	$\text{N}_2$	Ar	$\text{CO}_2$
$T_i$ (Celsius)	-230	-69	334	521	1002
$T_s$ (Celsius)	-269	-253	-196	-186	-79

Die Erzeugung der Erstmenge von Flüssiggas der Sorte  $A$  mit einer Inversionstemperatur  $T_i(A)$  unter der Raumtemperatur ist gesondert zu betrachten. Falls nur eine Joule-Thomson Apparatur zur Verfügung steht, verflüssigt man zunächst eine

Menge Fremdgas  $B$  mit einem Siedepunkt unter  $T_i(A)$ , aber mit einer Inversionstemperatur  $T_i(B)$  deutlich über der Raumtemperatur. Zum Beispiel läßt sich durch Erzeugung von flüssigem Stickstoff ( $-196\text{ °C}$ ) in der Apparatur die zur Verflüssigung von  $\text{H}_2$  nötige Anfangstemperatur von weniger als  $-69\text{ °C}$  erreichen.

### 5.2.3 Reversible adiabatische Expansion ( $S = \text{const}$ )

Manche Verflüssigungsverfahren benutzen zur Vorkühlung unter die Inversionstemperatur die näherungsweise adiabatische Entspannung des Gases in einer Turbine. Die Entropie bleibt bei reversibler Prozeßführung konstant, während die innere Energie  $U$  wegen des Arbeitsaustrags absinkt. Die Moleküle werden hier außer durch die anziehenden Kräfte auch durch Reflektion an zurückweichenden Wänden gebremst (siehe Kap. 5.2.5). Die Abkühlung bei reversibler adiabatischer Entspannung um  $\Delta p$  ist

$$\Delta T = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \Delta p \quad .$$

Differentiation von  $T(p, H(S, p))$  ergibt

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H + \frac{V}{C_p}$$

Der Kühleffekt bei reversibler adiabatischer Entspannung ist also um  $V\Delta p/C_p$  größer als bei isenthalper Entspannung, weil hier der Arbeitseintrag durch  $-p\Delta V$  statt durch  $-\Delta(pV)$  gegeben ist. Diese Kühlmethode läßt sich jedoch wegen bewegter Maschinenteile in der Kühlzone bei sehr tiefen Temperaturen nicht mehr realisieren und ist deshalb nur zur Vorkühlung geeignet. Die Kombination aus reversibler Entspannung und Joule-Thomson Entspannung wird z. B. bei der Heliumverflüssigung benutzt.

### 5.2.4 Ideale Gase und Virialentwicklung

Die Gleichgewichtsbeziehungen  $p = p(T, V)$  und  $U = U(T, V)$  einer Substanz werden thermische und kalorische Zustandsgleichung genannt. Das ideale Gas ist durch die *thermische Zustandsgleichung* (englisch: mechanical equation of state)

$$pV = nRT \tag{5.3}$$

definiert. Wegen  $p = -\partial F/\partial V$  entspricht dies der Differentialgleichung

$$\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{nRT}{V}$$

für die freie Energie  $F(T, V)$ . Ihre Integration ergibt bei konstanter Molzahl  $n$

$$F = -nRT \ln V + W(T) \quad , \tag{5.4}$$

mit frei wählbarer Funktion  $W(T)$ . Daraus ergibt sich die *kalorische Zustandsgleichung* (englisch: thermal equation of state)

$$U(T, V) = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = W(T) - TW'(T) = U(T) \quad \text{mit} \quad W' = \partial W / \partial T \quad . \quad (5.5)$$

Die Unabhängigkeit der Energie  $U$  des idealen Gases vom Volumen läßt sich bei irreversibler und energetisch isolierter Expansion zwischen zwei Gleichgewichtszuständen nachweisen (Kap. 5.2.1). Vor und nach der Expansion liegt im stark verdünnten Gas die gleiche Temperatur vor (Versuch von Gay-Lussac). Wegen der thermischen Zustandsgleichung (5.3) hängt auch die Enthalpie  $H = U(T) + nRT$  nur von der Temperatur ab. Für die Wärmekapazitäten  $C_p = \partial H(T, p) / \partial T$  ,  $C_V = \partial U(T, V) / \partial T$  des idealen Gases gilt deshalb die Beziehung

$$C_p(T) = C_V(T) + nR \quad , \quad \text{wobei} \quad C_V(T) = -TW''(T)$$

*nicht* durch die thermische Zustandsgleichung (5.3) festgelegt ist. Weitere Aussagen über  $U(T)$  ergeben sich erst aus der kinetischen Gastheorie. Danach tragen zur inneren Energie  $U$  des idealen Gases nur die Bewegungsenergie und die innere Anregungsenergie der Moleküle bei. Beide sind unabhängig vom Gasvolumen  $V$ , da keine Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Molekülen auftreten. Dabei wird für das ideale Gas eine *lineare* Temperaturabhängigkeit der Summe aus Bewegungs- und Anregungsenergie angenommen. Dies entspricht der kalorischen Zustandsgleichung

$$U(T) = T \cdot C_V + \Phi_0 \quad , \quad C_V, \Phi_0 = \text{const} \quad . \quad (5.6)$$

Mit  $\Phi_0 = 0$  erfüllt der Beitrag  $W(T)$  der freien Energie (5.4) die Differentialgleichung:

$$W(T) - TW'(T) = TC_V \quad . \quad (5.7)$$

Sie hat die Lösung

$$W(T) = TC_V(1 - \ln T) - TS_0 \quad , \quad S_0 = \text{const} \quad . \quad (5.8)$$

Bei linearer Temperaturabhängigkeit der inneren Energie  $U$  lauten deshalb freie Energie und Entropie des idealen Gases:

$$F = -nRT \ln V + TC_V(1 - \ln T) - TS_0 \quad .$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = nR \ln V + C_V \ln T + S_0 \quad .$$

Die aus den Zustandsgleichungen (5.3) und (5.6) folgenden thermodynamischen Potentiale des idealen Gases sind in Tabelle I zusammengestellt <sup>1</sup>. Die Wärmekapazität  $C_V$  erfüllt nach dem Gleichverteilungssatz der statistischen Mechanik

<sup>1</sup> Teilchenzahlen in Einheiten mol bezeichnen wir mit  $n$ , in absoluten Einheiten mit  $N$ .

$1 \text{ mol} = N_{\text{mol}}$  Teilchen,  $N_{\text{mol}} = 6.022 \cdot 10^{23} = \text{Avogadro-Konstante}$ . Die Gaskonstante  $R = 1.986 \text{ cal/K}$  und die Boltzmannkonstante  $k = R/N_{\text{mol}}$  sind Entropieeinheiten. Dementsprechend ist  $nR = Nk$

$C_V = Nf\frac{k}{2} = nf\frac{R}{2}$ . Dabei ist  $f$  die Anzahl der pro Molekül angeregten Freiheitsgrade. Es gilt  $f = 3$  für Punktteilchen,  $f = 5$  für 2-atomige Moleküle (2 Rotationsfreiheitsgrade) und  $f = 6$  für ( $\geq 3$ )-atomige Moleküle (3 Rotationsfreiheitsgrade) ohne Schwingungsanregung. Bei Anregung einer Molekülschwingung steigt  $f$  um *mehr* als 1 an, da  $U(T)$  nach dem Virialsatz nun auch innere molekulare potentielle Energie enthält ( $\Delta f = 2$  bei Anregung einer harmonischen Schwingung. Siehe W. Brenig, Statistische Theorie der Wärme).

Viele Gase erfüllen die kalorische Zustandsgleichung (5.6) nur in bestimmten Temperaturbereichen wobei  $C_V$  innerhalb des Bereichs näherungsweise konstant ist. Für 2-atomige Moleküle (wie  $O_2$  oder  $NO$ ) gibt es einen Temperaturbereich mit  $C_V = n5\frac{R}{2}$  und einen anderen Bereich höherer Temperatur mit  $C_V = n7\frac{R}{2}$  (Übergangstemperatur bei etwa 1000 Kelvin). In den verschiedenen Temperaturbereichen nimmt dann  $\Phi_0$  verschiedene Werte an und die innere Energie ist nur bereichsweise linear in der Temperatur. Bei den Übergangstemperaturen treten dann Abweichungen von der kalorischen Zustandsgleichung (5.6) des idealen Gases auf. Die korrekte Erklärung dieses Übergangsverhaltens liefert erst die Quantenmechanik, nach der ein Freiheitsgrad einfriert, wenn  $kT$  unter die kleinste Anregungsenergie dieses Freiheitsgrads sinkt. Bei steigender Dichte ist darüberhinaus auch die thermische Zustandsgleichung  $p(T, V)$  eines realen Gases von der Idealgasnäherung (5.3) verschieden. Es werden dann Korrekturen wichtig, die die Besonderheiten der Molekülwechselwirkung berücksichtigen. Für kleine Dichten geeignet ist die Entwicklung der thermischen Zustandsgleichung nach Potenzen der molaren Teilchendichte  $n/V = 1/v$  (Virialentwicklung):

$$p = \frac{RT}{v} + \frac{B_1(T)}{v^2} + \frac{B_2(T)}{v^3} + \dots \quad (5.9)$$

wobei die Virialkoeffizienten  $B_j(T)$  die Molekülwechselwirkung beschreiben.  $v$  ist das Molvolumen des Gases. Für kleine Dichten also große  $v$  geht (5.9) in die Idealgasnäherung (5.3) über. Bei steigender Dichte trägt hauptsächlich die Korrektur  $B_1(T)/v^2$  durch den ersten Virialkoeffizienten bei.

### 5.2.5 Van der Waals Modell und kinetische Gastheorie

Die van der Waals Gleichung entsteht aus der thermischen Zustandsgleichung des idealen Gases durch Korrekturen an Volumen und Druck:

$$V_{\text{kin}} p_{\text{kin}} = nRT \quad (5.10)$$

Dabei ist  $V_{\text{kin}}$  das für die Molekülbewegung verfügbare Volumen und  $p_{\text{kin}}$  der zum Impulsübertrag bei der Teilchenreflektion an der Wand proportionale Druckanteil. Die Modellannahmen sind:

- Das für die Molekülbewegung verfügbare Volumen geht aus dem Behältervolumen  $V$  durch Abzug des konstanten Eigenvolumens  $nb$  der Moleküle hervor:

$$V_{\text{kin}} = V - nb \quad .$$

- Man betrachte die Reflektion der Gasmoleküle an einer Flächeneinheit der Behälterinnenwand während eines Zeitintervalls  $\tau$ . Der Impulsübertrag  $\tau p_{\text{kin}}$  an die dort reflektierten Moleküle definiert den kinetischen Druck  $p_{\text{kin}}$ . Nur der Anteil  $\tau p$  dieses Impulsübertrags wird durch den an der Wand gemessenen Druck  $p$  vermittelt, während ein zweiter Anteil  $\tau p_a$  durch die anziehenden Kräfte der anderen Moleküle im Behältervolumen übertragen wird. Dabei ist  $p_a$  der Kohäsionsdruck ( $p_a$  wird auch als Binnendruck bezeichnet). Der kinetische Druck setzt sich deshalb gemäß

$$p_{\text{kin}} = p + p_a \quad (5.11)$$

zusammen. Nach van der Waals ist der Kohäsionsdruck zum Quadrat der Teilchendichte  $n/V = 1/v$  proportional:  $p_a = a/v^2$ , wobei  $a$  eine Stoffkonstante ist. Dies entspricht der Näherung, daß die Kraft auf ein Gasmolekül an der Wand proportional zur Moleküldichte im Inneren des Behälters ist (Anziehung dieses Gasmoleküls durch eine Schicht innerer Moleküle, deren Geometrie nicht von der Dichte abhängt). Für den kinetischen Druck bedeutet dies  $p_{\text{kin}} = p + a/v^2$ .

Zusammen mit (5.10) ergibt sich daraus die Gasgleichung von van der Waals:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad \text{oder auch} \quad p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} . \quad (5.12)$$

Sie entspricht der Virialentwicklung (5.9) mit den Koeffizienten

$$B_1 = -a + bRT \quad , \quad B_j = RT \cdot b^j \quad \text{für} \quad j \geq 2 \quad . \quad (5.13)$$

Die van der Waals Gleichung ist eine Differentialgleichung

$$\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{nR}{V - nb} + \frac{an^2}{V^2}$$

für die freie Energie. Ihre Integration ergibt

$$F = -nRT \ln(V - nb) - \frac{an^2}{V} + W(T) \quad , \quad (5.14)$$

mit frei wählbarer Funktion  $W(T)$ . Danach ergibt sich analog zu (5.5) die kalorische Zustandsgleichung

$$\begin{aligned} U(T, V) &= F - T \frac{\partial F}{\partial T} \\ &= -\frac{an^2}{V} + W(T) - TW'(T) \end{aligned}$$

Für den Kohäsionsdruck  $a/v^2$  folgt daraus die einfache Beziehung  $p_a = \partial U(T, V)/\partial V$ . Er beschreibt also die Steigerung der potentiellen Energie bei isothermer Expansion

(nach der kinetischen Gastheorie ist die kinetische Gesamtenergie bei isothermer Expansion konstant). Die Wärmekapazität  $C_V = \partial U(T, V)/\partial T = -TW''(T)$  hängt ebenso wie beim idealen Gas nicht vom Volumen ab. Bei konstanter Wärmekapazität  $C_V$  ergibt sich statt (5.6) die kalorische Zustandsgleichung

$$U(T, V) = T \cdot C_V + \Phi_0 - \frac{an^2}{V} \quad ,$$

wobei  $\Phi_0 - an^2/V$  die extramolekulare potentielle Energie ist. Für  $\Phi_0 = 0$  trifft die Differentialgleichung (5.7) zu und  $W(T)$  hat wie beim idealen Gas die Darstellung (5.8). Freie Energie und Entropie vereinfachen sich dann auf

$$F = -nRT \ln(V - nb) - \frac{an^2}{V} + TC_V(1 - \ln T) - TS_0 \quad ,$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = nR \ln(V - nb) + C_V \ln T + S_0 \quad .$$

Bei nicht zu großer Temperatur enthält die freie Energie (5.14) einen konkaven Bereich mit  $\partial^2 F/\partial V^2 = -\partial p/\partial V < 0$ . Dort beschreibt die van der Waals Gleichung (5.12) keine stabilen Zustände, da sich die freie Energie bei ungeänderter Stoffmenge durch Zustandsüberlagerung absenken läßt. Dabei entstehen heterogene 2-Phasenzustände. Der Sachverhalt ist unabhängig vom van der Waals Modell in Kap. 7.4 ausführlich erläutert. Das 2-Phasengebiet verschwindet bei Erwärmung auf die kritische Temperatur  $T_c$ , die durch  $\partial p(T, V)/\partial V = 0 = \partial^2 p(T, V)/\partial V^2$  definiert ist. Für diesen Punkt liefert die Gasgleichung (5.12):

$$T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{bR} \quad , \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad , \quad v_c(b) = \frac{V_c}{n} = 3b \quad (5.15)$$

mit der Einschränkung  $8p_c v_c(b)/3T_c = R$ . Die aus den Meßwerten  $T_c$ ,  $p_c$ ,  $v_c$  (siehe Tabelle Kap. 7.4) gebildete Größe  $8p_c v_c/3T_c = c$  stimmt dagegen für reale Gase nur näherungsweise mit  $R$  überein. Das Verhältnis  $c/R = v_c/v_c(b)$  ist deshalb ein Maß dafür wie gut das reale Gas durch das van der Waals Modell beschrieben werden kann. Die Konstanten  $a, b$  werden aus den Meßwerten  $T_c, p_c$  von kritischer Temperatur und Druck nach (5.15) bestimmt. Ergebnisse für einige Gase sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt (nach CRC Handbook of Chemistry and Physics):

Gas	$a$ [bar · liter <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> ]	$b$ [liter · mol <sup>-1</sup> ]	$c/R$
He	0,0346	0,0238	0,800
H <sub>2</sub>	0,2453	0,02651	0,818
N <sub>2</sub>	1,370	0,0387	0,775
O <sub>2</sub>	1,382	0,03186	0,764
CO <sub>2</sub>	3,658	0,04286	0,731
H <sub>2</sub> O	5,537	0,03049	0,612

Das gemessene kritische Volumen  $v_c$  ist für die meisten realen Gase kleiner als der nach (5.15) berechnete Wert  $v_c(b)$ , so daß das Verhältnis  $c/R$  unter 1 liegt. Die modifizierte Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = ncT \quad (5.16)$$

beschreibt das Verhalten der Gase besser als die van der Waals Gleichung (5.12), da nun die 3 Parameter  $a, b, c$  (statt nur  $a, b$ ) angepaßt werden können. Bei Messung von  $T_c, p_c, v_c$  folgen  $a, b, c$  aus

$$a = 3p_c v_c^2, \quad b = \frac{v_c}{3}, \quad c = \frac{8}{3} \frac{p_c v_c}{T_c}.$$

In den dimensionslosen Größen  $\pi = p/p_c$ ,  $\nu = V/V_c$ ,  $t = T/T_c$  hat (5.16) die Darstellung

$$\left(\pi + \frac{3}{\nu^2}\right)(3\nu - 1) = 8t,$$

in der keine Stoffkonstanten mehr auftreten. Zustände verschiedener Substanzen mit gleichen Werten von  $\pi, \nu, t$  werden in der Thermodynamik als korrespondierende Zustände bezeichnet.

Neben der van der Waals Gleichung sind viele andere Modelle für die thermische Zustandsgleichung realer Gase untersucht worden. Sie entsprechen in der formalen Entwicklung (5.9) anderen Virialkoeffizienten  $B_j(T)$ . Statt (5.12) wird häufig die Gasgleichung von Dieterici

$$p = \frac{RT}{v - b} e^{-a/(vRT)} \quad (5.17)$$

benutzt, in der negative Druckwerte bei sinkenden Temperaturen durch den Exponentialfaktor vermieden werden. Der erste Virialkoeffizient ist hier wie im van der Waals Modell durch  $B_1 = -a + bRT$  gegeben.

Für das Verständnis der Zustandsgleichung ist es von Interesse, die Zerlegung (5.10) des kinetischen Drucks durch die thermodynamischen Potentiale auszudrücken. Weicht die Behälterwand langsam mit der Geschwindigkeit  $w$  zurück, so sinkt die Bewegungsenergie eines gegen die Wand stoßenden Moleküls um  $q \cdot w$ , wobei  $q$  der Impulsübertrag bei seiner Reflektion ist. Daraus läßt sich folgern, daß bei isothermer Expansion um das Volumen  $\delta V$  die Wärme  $p_{\text{kin}} \cdot \delta V = \delta Q_{\text{kin}}$  eingetragen werden muß, um die Bewegungsenergie aller an der zurückweichenden Wand reflektierten Moleküle konstant zu halten (siehe Aufgabe 5-9). Multiplikation von (5.11) mit  $\delta V$  ergibt also

$$\delta Q_{\text{kin}} = p\delta V + p_a\delta V \quad (5.18)$$

wobei  $p\delta V$  die an die Umgebung abgegebene Arbeit ist. Andererseits gilt nach dem 1. Hauptsatz bei konstanter Temperatur:

$$\delta Q = p\delta V + p_{\text{pot}}\delta V \quad , \quad p_{\text{pot}} = \frac{\partial U(T, V)}{\partial V} \quad . \quad (5.19)$$

Die Bewegungsenergie der Moleküle ist bei isothermer Expansion konstant und trägt deshalb nicht zu  $\partial U(T, V)/\partial V$  bei. Die innere Anregungsenergie eines Moleküls hängt in der Regel geringfügig vom Gasvolumen  $V$  ab, da die Wechselwirkung mit anderen Molekülen auch die potentielle Energie der Atome des Moleküls beeinflussen kann. Vernachlässigt man diesen Effekt, so trägt zu  $\partial U/\partial V$  nur die Kohäsionswechselwirkung zwischen verschiedenen Molekülen bei und es gilt

$$p_{\text{pot}} = \frac{\partial U(T, V)}{\partial V} = p_a \quad .$$

Nach (5.18, 5.19) bedeutet dies  $\delta Q_{\text{kin}} = \delta Q$ . Division dieser Gleichung durch  $\delta V$  ergibt:

$$p_{\text{kin}} = T \frac{\partial S(T, V)}{\partial V} = T \frac{\partial p(T, V)}{\partial T} \quad , \quad (5.20)$$

wobei die Maxwellrelation für die freie Energie benutzt ist. Bei konstantem Eigenvolumen der Moleküle läßt sich also der kinetische Druck  $p_{\text{kin}}$  aus dem Temperaturverlauf des Wanddrucks  $p(T, V)$  berechnen. Aus der Entwicklung (5.9) von  $p(T, V)$  ergibt sich dann die Virialentwicklung

$$p_a(T, V) = p_{\text{kin}} - p = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{TB'_j(T) - B_j(T)}{v^{j+1}} \quad (5.21)$$

des Kohäsionsdrucks. Für das ideale Gas gilt  $p_a = 0$  da alle  $B_j$  verschwinden. Die zu  $T$  proportionalen Anteile der Koeffizienten  $B_j(T)$  tragen gemäß (5.21) nicht zu  $p_a$  bei. Nach (5.13) geht deshalb in den Kohäsionsdruck  $p_a = a/v^2$  des van der Waals Gases nur der Anteil  $-a$  von  $B_1$  ein. Demgegenüber enthält der Kohäsionsdruck des Dieterici Gases alle Potenzen der Dichte  $1/v$ . Siehe Aufgabe 5-12.

### 5.3 Phasenübergänge bei einer Stoffsorte

Phasenübergänge spielen für das Verständnis der Thermodynamik eine wesentliche Rolle. Sie entsprechen der mikroskopischen Umorientierung des Systems bei *ungeändertem molekularem Inhalt* (Umstrukturierung bei ungeändertem atomarem Inhalt aber variablem molekularem Inhalt werden in der Thermodynamik als chemische Reaktionen gesondert behandelt). Phasenübergänge gehen immer mit ausgeprägten Änderungen der makroskopischen physikalischen Eigenschaften einher. Sie äußern sich in Besonderheiten der Zustandsflächen für die thermodynamischen Größen



bei fixierter Molekülzahl  $N$ . Wir betrachten zuerst die Zustandsfläche  $S(U, V)$  eines reinen Stoffes in einem geschlossenen Gefäß, in dem sich mehrere Phasen der Substanz, z. B. Gas und Flüssigkeit befinden können ( $N$  wird konstant gehalten und nur gelegentlich in der Variablenliste aufgeführt). Nach Kap. 4.5 ist  $S(U, V)$  eine konkave Funktion. Dementsprechend ist die Umkehrfunktion  $U(S, V)$  konvex. Wir betrachten dann das konvexe Gebiet

$$K = \{S, V, U' \mid U' \geq U(S, V)\}$$

oberhalb der der Zustandsfläche  $U(S, V)$ . (Zur Präzisierung merken wir an: Eine Funktion  $f(x, y)$  ist konkav, wenn für beliebige  $w_1 = (x_1, y_1)$  und  $w_2 = (x_2, y_2)$  die Beziehung  $f\left(\frac{w_1+w_2}{2}\right) \geq \frac{f(w_1)+f(w_2)}{2}$  gilt, und konvex, wenn für alle  $w_1, w_2$   $f\left(\frac{w_1+w_2}{2}\right) \leq \frac{f(w_1)+f(w_2)}{2}$  ist. Ein Gebiet ist konvex, wenn zu je zwei Punkten  $x_1, y_1, z_1$  und  $x_2, y_2, z_2$  auch die Verbindungsgerade zum Gebiet gehört. Damit sind Gebiete  $\{x, y, z \mid z \leq f(x, y)\}$  unterhalb konkaver Funktionen  $f$  und Gebiete  $\{x, y, z \mid z \geq f(x, y)\}$  oberhalb konvexer Funktionen  $f$  konvex). Das Gebiet  $K$  enthält die Ungleichgewichtszustände des Systems (siehe Abb. 5.5), seine Oberfläche ist die Zustandsfläche der Gleichgewichtszustände. Ferner betrachten wir eine Tangentialebene  $E$  an  $K$ . Das Berührungsgebiet  $E \cap K$  ist dann ebenfalls konvex und läßt sich nach seiner Dimension klassifizieren:

- (a)  $E \cap K$  ist ein Punkt.
- (b)  $E \cap K$  ist eine konvexe Linie, also eine Gerade.
- (c)  $E \cap K$  ist ein konvexes Flächenstück, also ein Ebenenstück.

Die physikalische Interpretation wird aus den Eigenschaften der gemeinsamen Normalen von Tangentialebene und Zustandsfläche klar. Die Normale ist parallel zum Gradienten der Funktion  $\psi(U, S, V) = U_R(S, V) - U$ , da die Fläche  $U_R(S, V)$  der Gleichgewichtszustände durch den konstanten Wert  $\psi = 0$  definiert ist. Aus

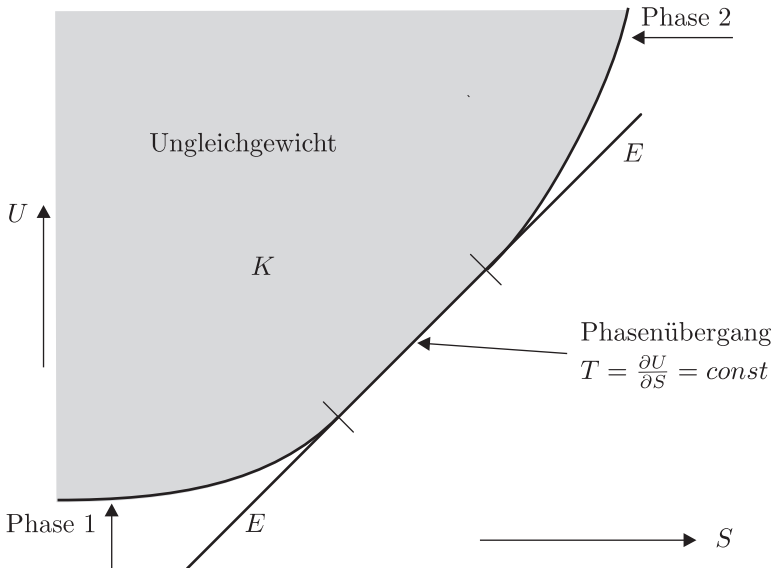
$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial U}, \frac{\partial\psi}{\partial S}, \frac{\partial\psi}{\partial V}\right) = (-1, T, -p)$$

folgt: Die Orientierung der Tangentialebene  $E$  ist durch die Temperatur  $T$  und den Druck  $p$  vollständig bestimmt. Für die drei betrachteten Berührungsfälle bedeutet dies:

- (a) **Punktberührung:** Alle Nachbarzustände zum Zustand  $T, p$  haben andere  $T, p$ -Werte und die Orientierung der Tangentialebene ändert sich bei allen Zustandsänderungen. Dies ist der Normalfall mit nur einer Phase der Substanz.
- (b) **Geradenberührung:** Alle Zustände längs der Berührungsgeraden haben gleiches  $T, p$  bei laufendem  $S, V$ . Es handelt sich um eine 1-dimensionale Menge verschiedener Gleichgewichtszustände, die durch  $T, p$  nicht vollständig beschrieben werden. Physikalisch läßt sich der Sachverhalt als Koexistenz zweier Phasen der gleichen Substanz verstehen. Die mengenmäßige Aufteilung der beiden Phasen variiert längs der Berührungsgeraden bei konstanten  $T, p$

Werten. Dementsprechend kann die Teilchenzahldifferenz  $N_1 - N_2$  der beiden Phasen als neuer innerer Parameter dieser Zustandsmenge gewählt werden, wobei die Gesamtmenge  $N_1 + N_2 = N$  konstant bleibt. Wie  $T, p$  bleibt auch das Gibbs-Potential  $G(T, p)$  der Substanz während des Phasenübergangs konstant.

- (c) **Ebenenberührung:** Da die Orientierung der Normalen an  $E \cap K$  nicht vom Berührungspunkt abhängt, gilt auch hier: Alle Zustände auf der Berührungsebene haben gleiche  $T, p$  bei laufendem  $S, V$ . Zur vollständigen Zustandsbeschreibung sind nun neben  $T, p$  zwei neue innere Parameter erforderlich. Physikalisch läßt sich der Sachverhalt als Koexistenz von drei Phasen der Substanz verstehen, deren mengenmäßige Aufteilung variiert. Als neue Parameter kommen die Teilchenzahldifferenzen  $N_1 - N_2, N_1 - N_3$  der drei Phasen in Frage. Wie oben bleiben die gesamte Substanzmenge  $N_1 + N_2 + N_3 = N$  und das Gibbs-Potential  $G(T, p)$  während des Phasenübergangs konstant.



**Abbildung 5.5** Konvexes Gebiet  $K$  der Ungleichgewichtszustände und Tangentialebene  $E$ . Darstellung in der  $S, U$ -Ebene.

Phasenübergänge lassen sich sinnvoll beschreiben wenn man jeder Phase eine separate Zustandsfunktion zuordnet, die nicht von der Anwesenheit anderer Phasen abhängt (keine Beeinflussung durch Wechselwirkung mit anderen Phasen). Zur Erläuterung beschränken uns zunächst auf den Fall (b) zweier Phasen. Die Gibbs-Potentiale seien  $G_1(T, p)$  oder  $G_2(T, p)$  wenn alle  $N$  Moleküle in Phase 1 oder Phase 2 vorliegen. Nach Kap. 4.6 ist der Gleichgewichtszustand durch das Minimum des Gibbs-Potentials  $G = U - TS + pV$  gekennzeichnet, wobei sich

die einheitlichen Werte  $T, p$  auf die Kopplung mit der Umgebung beziehen. Alle Ungleichgewichtszustände haben höhere Werte für  $G$ , da Überträge von Wärme und Arbeit keinen Beitrag zu  $G$  liefern und alle irreversiblen Entropiesteigerungen  $G$  senken (Voraussetzung ist, daß alle Wärmeüberträge aus der Umgebung bei der Temperatur  $T$  und alle Arbeitsüberträge mit dem Druck  $p$  erfolgen). Der Gleichgewichtszustand des Gesamtsystems wählt demgemäß bei gegebenen  $T, p$ -Werten die Phase 1, wenn  $G_1 < G_2$  gilt, und die Phase 2 für  $G_1 > G_2$ . Im Falle

$$G_1(T, p) = G_2(T, p)$$

legt die Minimalbedingung für  $G$  den Gleichgewichtszustand nicht eindeutig fest, und das System kann zum Teil in Phase 1, zum Teil in Phase 2 vorliegen. Diese Bedingung definiert den Koexistenzwert  $p(T)$  des Drucks ( $p(T) =$  Dampfdruck im Falle des Zweiphasengemischs von Gas und Flüssigkeit). Gemäß obiger Fallunterscheidung (a,b,c) ist es für den Phasenübergang typisch, daß sich Druck und Temperatur nicht ändern, obwohl Volumenänderungen und Wärmeüberträge erfolgen. Bei *reversibler* Prozeßführung ergibt sich daraus wegen  $dU = TdS - pdV$  :

$$dG = d(U - TS + pV) = dU - TdS + pdV = 0 \quad .$$

Das Gibbs-Potential der koexistierenden Phasen bleibt also nach dem 1. Hauptsatz während des Phasenübergangs bei dem Wert  $G_1(T, p) = G_2(T, p)$  stehen, der für die reinen Phasen zu Anfang und Ende vorliegt. Die mengenmäßige Aufteilung  $N = N_1 + N_2$  der beiden Phasen geht erst aus der Messung des Systemvolumens hervor. Zur Darstellung der Volumenänderung gehen wir von der Gibbs-Duhem Beziehung (4.7) für das Gesamtsystem bei Anwesenheit zweier Phasen aus:

$$G = N_1\mu_1\left(T, p, \frac{N_1}{N_1 + N_2}\right) + N_2\mu_2\left(T, p, \frac{N_2}{N_1 + N_2}\right) \quad .$$

Da  $G_1 = N_1\mu_1$  und  $G_2 = N_2\mu_2$  nicht von den Variablen der jeweils anderen Phase abhängen (keine Wechselwirkung mit der koexistierenden Phase) gilt dabei<sup>2</sup>

$$\mu_1\left(T, p, \frac{N_1}{N_1 + N_2}\right) = \mu_1(T, p) \quad , \quad \mu_2\left(T, p, \frac{N_2}{N_1 + N_2}\right) = \mu_2(T, p) \quad .$$

Aus der Konstanz von  $G = (N - N_2)\mu_1(T, p) + N_2\mu_2(T, p)$  bei laufendem  $N_2$  folgt dabei die Gleichheit  $\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$  der chemischen Potentiale für  $T, p$ -Werte mit Phasenkoexistenz. Die beiden Ableitungen  $\partial\mu_1/\partial p$  ,  $\partial\mu_2/\partial p$  können dort jedoch verschieden sein. Sie hängen mit dem Systemvolumen nach

$$V = \frac{\partial G}{\partial p} = N_1 \frac{\partial\mu_1(T, p)}{\partial p} + N_2 \frac{\partial\mu_2(T, p)}{\partial p}$$

<sup>2</sup> Diese Vereinfachung entspricht separaten Gibbs-Duhem Beziehungen (4.6) für die Phasenanteile  $G_1$  und  $G_2$  (siehe Kap. 7.5)

zusammen, das während des Phasenübergangs von  $N\partial\mu_1/\partial p$  nach  $N\partial\mu_2/\partial p$  läuft. Die Aufteilung  $N = N_1 + N_2$  der Phasen stellt sich dabei so ein, daß sie das zur Verfügung gestellte Volumen vollständig ausfüllen. Zur Erläuterung des Vorgangs halten wir die Temperatur konstant und betrachten das Beispiel der Kondensation der Gasphase 1 zur Flüssigphase 2 durch einen nachfahrenden Stempel. Im einfachsten Fall füllen die beiden Phasen räumlich getrennte Gebiete aus (Vgl. Abb. 5.6). Während des Vorgangs sinkt das Volumen bei steigendem Druck. Wir starten in der Gasphase bei geringem Druck und großem Volumen. Dort gilt

$$G_1 < G_2 \quad \text{und} \quad V = \frac{\partial G_1}{\partial p} .$$

Bei einfahrendem Stempel steigt der Druck an, bis er den Dampfdruck  $p(T)$  erreicht. Dort setzt im Normalfall Kondensation ein (vgl. nachfolgende Kommentare). Bei weiterer Volumenabnahme verharrt der Druck bei  $p(T)$ , während die mengenmäßige Aufteilung der Phasen von  $N_1 = N, N_2 = 0$  nach  $N_1 = 0, N_2 = N$  läuft. Bei der Kondensation verharrt  $G$  bei dem Koexistenzwert  $G = N\mu(T, p(T))$ ,  $\mu = \mu_1 = \mu_2$ , während die Steigung  $\partial G/\partial p = V$  von  $\partial G_1/\partial p = V_1$  nach  $\partial G_2/\partial p = V_2$  absinkt. Erst nach vollständiger Kondensation steigen  $p$  und  $G$  bei Volumenverkleinerung weiter an. Das Verhalten des Gibbs-Potentials in der Nähe von  $p = p(T)$  läßt sich so zusammenfassen:

	$N_1$	$N_2$	$G$	$V = \frac{\partial G}{\partial p}$
$p < p(T)$	$N$	$0$	$N\mu_1(T, p)$	$N \frac{\partial\mu_1}{\partial p}$
$p = p(T)$	$N \geq N_1 \geq 0$	$0 \leq N_2 \leq N$	$N\mu(T, p(T))$	$N_1 \frac{\partial\mu_1}{\partial p} + N_2 \frac{\partial\mu_2}{\partial p}$
$p > p(T)$	$0$	$N$	$N\mu_2(T, p)$	$N \frac{\partial\mu_2}{\partial p}$

Abb. 5.6 zeigt den Verlauf des Gibbs-Potentials  $G$  des Gesamtsystems, die sich nach

$$G(T, p) = \min\{G_1(T, p), G_2(T, p)\}$$

stückweise aus den Anteilen der Einzelphasen zusammensetzt. Bei drei Phasen (Fall c) ergibt sich eine analoge Situation. Jede Phase  $\alpha = 1, 2, 3$  definiert ein eigenes Gibbs-Potential  $G_\alpha(T, p)$ . Die Zustandsfunktion  $G$  für das Gleichgewicht des Gesamtsystems ist dann durch

$$G(T, p) = \min_{\alpha} \{G_\alpha(T, p)\}$$

gegeben. Geometrisch bedeutet dies, daß sich das Gesamtsystem aus den verschiedenen Flächen  $G_\alpha(T, p)$  der Einzelphasen abhängig von  $T, p$  jeweils die niedrigste aussucht. Die entstehende zusammengesetzte Fläche hat Kanten bei der Koexistenz von zwei Phasen (Fall b) und Ecken bei der Koexistenz von drei Phasen (Fall c). Ein Phasendiagramm entsteht, wenn man das System der Kanten und Ecken der Gleichgewichtsfläche des  $T, p, G$ -Raums in die  $T, p$ -Ebene projiziert. Das Phasendiagramm für Wasser ist in Abb. 5.7 dargestellt.

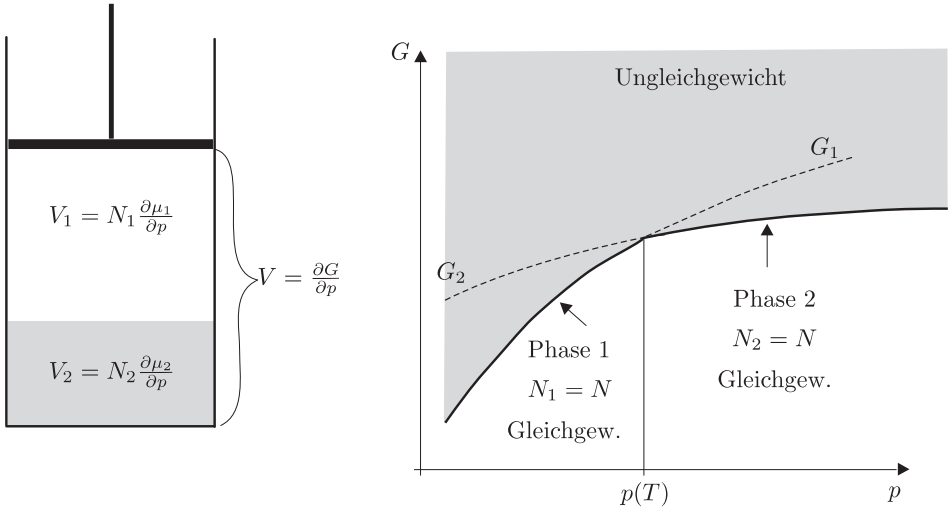
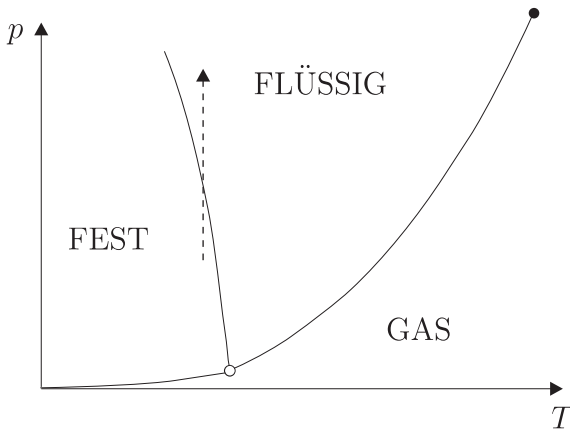


Abbildung 5.6 Gibbs-Potential in der Nähe des Koexistenzpunktes und Phasenübergang



- Tripelpunkt ( 273.16 Kelvin(Def.), 6.1 millibar )
- Kritischer Punkt (647 Kelvin, 221 bar)

Abbildung 5.7 Phasendiagramm für Wasser in der  $T, p$ -Ebene

Die *fest/flüssig*-Linie hat bei Wasser eine negative Steigung, d. h. Eis geht bei Druckerhöhung in Wasser über. Dies erleichtert z. B. das Fließen der Gletscher. Demgegenüber hat die *fest/flüssig*-Linie der meisten reinen Substanzen eine positive Steigung entsprechend einer Verfestigung bei Druckerhöhung.

Längs der *fest/gasförmig*-Linie findet Sublimation, also direkte Verdampfung des Eises ohne flüssigen Zwischenzustand statt.

Der *3-Phasenzustand* von Wasser (Tripelpunkt) liegt bei 273,16 Kelvin und wird zur Definition der Einheit Kelvin benutzt (Kap. 2.2).

Die *flüssig/gasförmig*-Linie hat für viele Substanzen einen Endpunkt, der als *kritischer Punkt* ( $T_c, p_c$ ) bezeichnet wird. Für Wasser ist (siehe Tabelle Kap. 7.4)

$$T_c = 647 \text{ Kelvin} \quad , \quad p_c = 221 \text{ bar}$$

Oberhalb dieses Punktes unterscheiden sich Flüssigkeit und Gas nicht mehr, d. h. aus dem Zweiphasengemisch entsteht eine homogene Phase. Weitere Eigenschaften sind in Kap. 11.4 erläutert. In der Nähe des kritischen Punktes werden die Dichtunterschiede und Übergangswärmen zwischen Flüssigkeit und Gas sehr gering. Dies ist z. B. für den Betrieb von wassergekühlten Kernreaktoren wichtig, da eine homogene Phase die Brennstäbe besser kühlt als ein Zweiphasengemisch. Moderne Druckwasserreaktoren werden in der Nähe des kritischen Punktes betrieben.

Folgende Kommentare sind für das Verständnis der Phasenübergänge wichtig:

- ▶ Nach Erreichen der Gleichheit zweier Zweige  $G_1(T, p), G_2(T, p)$  des Gibbs-Potentials kann es zum *Verzug* des Phasenübergangs kommen. Das System bleibt dann bei weiterer Änderung von  $T, p$  in der ursprünglichen Phase, die nun zum größeren der beiden Werte  $G_1, G_2$  gehört (Siedeverzug der überhitzten Flüssigkeit oder Kondensationsverzug des übersättigten Dampfes, usw.). Verunreinigungen oder Erschütterungen heben diesen metastabilen Zustand in der Regel nach kurzer Zeit auf und das Gleichgewicht wird nach einem irreversiblen Übergang erreicht (siehe auch Aufgabe 5-13).
- ▶ ein typisches Merkmal des Phasenübergangs nach Abb. 5.6 ist die Unstetigkeit der Ableitungen

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

an der Koexistenzlinie  $G_1(T, p) = G_2(T, p)$ . Nicht alle Phasenübergänge sind von diesem Typ. Insbesondere gibt es Phasenübergänge, bei denen neben  $G$  auch  $\partial G/\partial T$  und  $\partial G/\partial p$  stetig sind, wobei jedoch Unstetigkeiten in den zweiten Ableitungen von  $G$  auftreten. Entropie und Volumen verhalten sich dort stetig, jedoch liegen an der Koexistenzlinie Sprünge in Wärmekapazität und Kompressibilität vor. Übergänge dieses Typs werden als Phasenübergänge 2. Art bezeichnet (siehe Kap. 11 und Aufgabe 11-1). Phasenübergänge in Stoffmischungen werden in Kap. 7 behandelt. Dort sind Phasenübergänge 2. Art die Regel.

## 5.4 Übergangswärmen, Volumenänderungen und Clausius-Clapeyron Gleichung

Ein wesentliches Merkmal von Phasenübergängen ist, daß nicht alle Ableitungen von  $G$  an den Koexistenzpunkten  $T, p(T)$  stetig sind. Das Gibbs-Potential  $G$  selbst ist jedoch gemäß seiner Definition bei reversibler Prozeßführung dort stetig. Für die Gibbs-Potentiale der reinen Phasen bedeutet dies

$$G_1(T, p) = G_2(T, p) \quad .$$

Aus diesem Grunde sind auch die Ableitungen von  $G$  in Richtung der Koexistenzlinie  $(T, p(T))$  beiderseits dieser Linie gleich. Es gilt also mit  $p' = dp(T)/dT$

$$\frac{\partial G_1}{\partial T} + p'(T) \frac{\partial G_1}{\partial p} = \frac{\partial G_2}{\partial T} + p'(T) \frac{\partial G_2}{\partial p} \quad .$$

Dies ist gleichbedeutend mit

$$S_2 - S_1 = p'(T)(V_2 - V_1) \quad .$$

Bei *reversibler* Führung des Prozesses ist  $T(S_2 - S_1) = \Lambda_{21}$  die während des Übergangs von Phase 1 nach Phase 2 zugeführte Wärme. Daraus ergibt sich die Clausius-Clapeyron Gleichung

$$p'(T) = \frac{\Lambda_{21}}{T(V_2 - V_1)} \quad . \quad (5.22)$$

Sie kann auch ohne Benutzung des Gibbs-Potentials durch die Betrachtung des Kreisprozesses aus Phasenübergängen bei benachbarten Temperaturen gewonnen werden, wenn man die Darstellungen  $-\oint pdV = \oint V dp$  und  $\oint T dS = -\oint S dT$  für die Einträge von Arbeit und Wärme benutzt (vgl. Becker, Theorie der Wärme). Für die Herleitung ist nur wesentlich, daß der Phasenübergang Zustände mit gleichem Wertepaar  $T, p$  reversibel verbindet. Die Clausius-Clapeyron Gleichung trifft für alle Phasenübergänge zu, bei denen Unstetigkeiten von Entropie und Volumen auftreten, also für Übergänge 1. Art (für Übergänge 2. Art sind Ableitungen höherer Ordnung längs der Koexistenzlinie zu bilden). Insbesondere ist sie für alle Übergänge fest/flüssig, flüssig/gas, gas/fest anwendbar und erlaubt eine Extrapolation des Koexistenzdrucks  $p(T)$  zu Nachbartemperaturen.

Beide Seiten der Clausius-Clapeyron Gleichung sind leicht meßbar. Die Experimente haben zu einer genauen Bestätigung der Gleichung geführt. Dies zeigt, daß Phasenübergänge im Einklang mit  $\Lambda_{21} = T(S_2 - S_1)$  vollzogen werden können, also daß die Aussagen des zweiten Hauptsatzes für reversible Prozeßführung zutreffen. Experimentelle Abweichungen ergeben sich bei *irreversibler* Führung des Phasenübergangs (z. B. nach Siedeverzug). Nach der Clausius-Ungleichung verbleibt in diesem Fall die Aussage

$$p'(T)(V_2 - V_1) = S_2 - S_1 \geq \frac{\lambda_{21}}{T}$$

wobei  $\lambda_{21}$  die bei der Messung zugeführte Wärme ist.

$p'(T)$  ist dann größer als  $\lambda_{21}/T(V_2 - V_1)$ , wenn der Phasenübergang  $1 \rightarrow 2$  das Volumen vergrößert ( $p'(T) < \lambda_{21}/T(V_2 - V_1)$  wenn der Übergang das Volumen reduziert).

Die Clausius-Clapeyron Gleichung wird oft zur Herleitung analytischer Näherungen für den Übergangsdruck  $p(T)$  benutzt.  $\Lambda_{21}(T)$  und  $\Delta V(T) = V_2 - V_1$  ändern sich nur langsam mit der Temperatur und können durch einfache Ansätze beschrieben werden.  $p(T)$  ergibt sich dann aus der Integration der Clausius-Clapeyron Gleichung. Bei Verdampfen von Wasser ist die Näherung

$$\Lambda_{21}(T) = \text{const}, \quad \Delta V(T) = V_2 - V_1 = \frac{NkT}{p}$$

sinnvoll ( $V_2 \gg V_1$  und ideale Gasgleichung für das Dampfvolumen  $V_2$ ). Die Integration von

$$p'(T) = \frac{p(T)\Lambda_{21}}{NkT^2}$$

liefert hier für den Dampfdruck

$$\begin{aligned} p(T) &= p_0 e^{-\Lambda_{21}/NkT} \\ &= p_0 e^{-\Lambda/RT} \end{aligned}$$

wobei  $\Lambda$  die molare Verdampfungswärme (Übergangswärme) und  $R = 8,314 \text{ J/K}$  die Gaskonstante ist. Vgl. Kap. 6.4.

## 5.5 Aufgaben

### Aufgabe 5-1: Stefan-Boltzmann Gesetz

Ein System hat die kalorische Zustandsgleichung  $U = Vf(T)$  und die thermische Zustandsgleichung  $p = U/3V$ .

- Man berechne die Adiabaten des Systems.
- Man zeige: Wenn die Carnot-Prozesse des Systems den idealen Wirkungsgrad haben, so gilt  $f(T) = T^4 \cdot \text{const}$ .

### Aufgabe 5-2: Hohlraumstrahlung

Für die Hohlraumstrahlung gilt  $U(T, V) = AT^4V$ ,  $p = U/3V$ . Unter dieser Voraussetzung berechne man die thermodynamischen Potentiale  $F, H, G$  als Funktion ihrer natürlichen Variablen.

### Aufgabe 5-3: Sonnenkollektor

Nach dem Stefan-Boltzmann Gesetz strahlt eine schwarze Oberfläche pro  $m^2$  die Leistung  $T^4 \cdot 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ WattKelvin}^{-4}$  ab. Die Sonne hat folgende Parameter:



Oberflächentemperatur	$T_S = 5800$ Kelvin
Radius	$R_S = 6,96 \cdot 10^5$ km
mittlerer Abstand zur Erde	$l = 1,5 \cdot 10^8$ km

Am Erdboden beträgt die Strahlungsleistung in der Mittagssonne bei klarem Himmel etwa  $970 \text{ Watt/m}^2$  (Solarkonstante Mitteleuropa). Mit diesen Parametern überlege man sich:

- Welcher Anteil der von der Sonne eingestrahlt Leistung wird von der Atmosphäre durchgelassen? Man erläutere, wo der nicht durchgelassene Anteil verbleibt (betrachte den Fall, daß sich die mittlere Temperatur von Boden und Atmosphäre zeitlich nicht ändert).
- Wie heiß wird eine schwarze Platte, wenn Strahlungsaustausch nur mit der von der Sonne bestrahlten Seite erfolgt? Man vernachlässige Wärmeleitungsübergänge zwischen Platte und Umgebung.
- Man versehe die Oberfläche der Platte mit einem teilweise reflektierenden Material. Die beschichtete Platte soll 90% der auftreffenden Sonnenstrahlung (vorwiegend sichtbares Licht) absorbieren, jedoch im Infrarotbereich (Wärmestrahlung der Platte) nur 30% absorbieren. Wie heiß wird die beschichtete Platte? Beachte, daß die Schicht Absorption und Emission gleichermaßen reduziert. Näherungen wie in (b).

#### Aufgabe 5-4: Gasentspannung

Bei der Gay-Lussac Entspannung ( $U = \text{const}$ ) eines Gases steigt die Entropie durch irreversible Vorgänge um  $\Delta S = (\partial S / \partial V)_U \Delta V$  an, wenn  $\Delta V$  die Volumenzunahme ist. Wir betrachten zum Vergleich die isentrope Entspannung um  $\Delta V$ . Sie läßt sich auf verschiedene Weisen realisieren (siehe Kap. 4.4):

- Gay-Lussac Entspannung mit nachgeschaltetem Wärmeabtrag um  $T \Delta S = -\Delta U$  bei festem Volumen.
- Adiabatische Entspannung um  $\Delta V$  bei zurückweichenden Wänden, wobei die Arbeit  $p \Delta V = -\Delta U$  nach außen abgegeben wird.

Beide Zustandswege (I) und (R) starten im Gleichgewichtszustand  $S, V$  und enden im Gleichgewichtszustand  $S, V + \Delta V$  des Systems.

- Zeige, daß die Abkühlung bei isentroper Entspannung mit der Abkühlung bei Gay-Lussac Entspannung nach  $(\frac{\partial T}{\partial V})_S = (\frac{\partial T}{\partial V})_U - \frac{p}{C_V}$  zusammenhängt.
- Wie unterscheidet sich die Systemumgebung nach der Entspannung (I) von der Umgebung nach der Entspannung (R)?

#### Aufgabe 5-5: Zimmerheizung

Welche Heizenergie  $Q$  muß man aufwenden, um ein Zimmer (Volumen  $V$ , wärmeundurchlässige Wände deren Wärmekapazität vernachlässigt wird, gefüllt mit idealem Gas) um eine endliche Temperaturdifferenz  $T_2 - T_1$  zu erwärmen? Wieviel dieser Energie bleibt im Zimmer? Beachte, daß der Druck konstant bleibt und deshalb Luft

entweichen muß (kleine Überträge an Heizenergie sind durch  $\delta Q = T(ds - Sdn/n)$  gegeben wenn  $dn$  die Molzahländerung ist).

### Aufgabe 5-6: Adiabatengleichung

Zeige, daß längs der Adiabaten des idealen Gases

$$TV^{C_p/C_v-1} = \text{const}$$

gilt. Man nutze aus, daß für das ideale Gas die Beziehungen

$$\frac{\partial U(T, V)}{\partial V} = 0 \quad \text{und} \quad p = \frac{T}{V}(C_p - C_v)$$

zutreffen und daß die Adiabaten durch  $S = \text{const}$  definiert sind.

### Aufgabe 5-7: Thermische und kalorische Zustandsgleichung

Gegeben sei die kalorische Zustandsgleichung  $U = U(T)$ .

Zeige, daß alle damit verträglichen thermischen Zustandsgleichungen durch

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

gegeben sind, wobei  $f(V)$  eine beliebige Funktion ist.

### Aufgabe 5-8: Zustandsgleichungen

Man betrachte die thermischen Zustandsgleichungen des Typs

$$p_Q \cdot (V - nb) = nRT \quad , \quad p_Q = T \frac{\partial p(T, V)}{\partial T} \quad .$$

- Wie lauten die zu dieser Klasse gehörigen Zustandsgleichungen  $p(T, V)$  explizit?
- Wie lauten die entsprechenden kalorischen Zustandsgleichungen?
- Wie hängt die Wärmekapazität  $C = \partial U(T, V) / \partial T$  vom Volumen ab?
- Man stelle die bei isothermer Volumenänderung  $dV$  übertragene Wärme durch  $p_Q$  dar.

### Aufgabe 5-9: Kinetischer Druck

Wir betrachten ein Flächenelement  $\sigma$  der Wand eines Gasbehälters. Während der Zeit  $\tau$  werden die Teilchen  $\alpha = 1 \dots A$  an  $\sigma$  reflektiert. Der kinetische Druck auf  $\sigma$  ist durch die Impulsüberträge  $q_\alpha$  an diese Teilchen nach

$$p_{\text{kin}} = \frac{1}{\tau \sigma} \sum_{\alpha=1}^A q_\alpha$$

definiert.

- (a) Die Wand weicht langsam mit der Geschwindigkeit  $w$  zurück. Zeige, daß die Teilchen während der Zeit  $\tau$  zusammen die Bewegungsenergie

$$Q_{\text{kin}} = p_{\text{kin}} \sigma \tau w$$

verlieren.

- (b) Das Gas bestehe aus Punktteilchen (keine innere Molekülanregung). Die bei isothermer Expansion eingetragene Wärme wird dann alleine zur Aufrechterhaltung der Bewegungsenergie der Gasteilchen verbraucht. Zeige, daß unter diesen Umständen gilt:

$$p_{\text{kin}} = p + \frac{\partial U(T, V)}{\partial V}$$

### Aufgabe 5-10: $C_P - C_V$

Man berechne die Differenz der Wärmekapazitäten

$$C_P = T \frac{\partial S(T, p)}{\partial T} \quad \text{und} \quad C_V = T \frac{\partial S(T, V)}{\partial T}$$

für das van der Waals Gas (5.12).

### Aufgabe 5-11: Inversionstemperatur

Nach (5.2) ist die Inversionstemperatur  $T_i$  eines Gases durch

$$T_i \frac{\partial v(T_i, p)}{\partial T} = v \quad , \quad v = V/n$$

definiert. Für  $T < T_i$  tritt bei isenthalper Entspannung des Gases Abkühlung ein.

- (a) Man berechne die Inversionskurve  $T_i(v)$  des van der Waals Gases (5.12).  
 (b) Wie groß ist die maximale Inversionstemperatur?

### Aufgabe 5-12: Virialkoeffizienten

Man berechne die Koeffizienten der Virialentwicklung (5.9) des Dieterici Gases (5.17).

### Aufgabe 5-13: Siedeverzug

Einer Flüssigkeitsmenge unter konstantem Druck  $p_0$  wird ausgehend vom Siedepunkt  $T_0 = T(p_0)$  ihre Verdampfungswärme  $\Lambda$  zugeführt. Dabei soll es zunächst zum Siedeverzug kommen, wobei die Temperatur auf  $T = T_0 + \Lambda/C_p$  ansteigt (die Wärmekapazität  $C_p$  der Flüssigkeitsmenge sei im Temperaturbereich konstant). Danach verdampft die Flüssigkeit spontan unter Wärmeisolation. Nach Erreichen des Gleichgewichtszustands ist die Entropie insgesamt um  $\Delta S = S_g - S_l$  gestiegen und eine Abkühlung auf die Starttemperatur  $T_0$  eingetreten ( $l = \text{Flüssigphase}$ ,  $g = \text{Gassphase}$ ). Man vergleiche diesen zusammengesetzten Vorgang mit der reversiblen Verdampfung der Flüssigkeit bei  $T_0$  :

- (a) Welcher Anteil von  $\Delta S$  ist bei der Prozeßführung mit Siedeverzug durch irreversible Vorgänge verursacht? Beachte, daß hier der äußere Entropieeintrag geringer ist als bei reversibler Verdampfung, da  $\Lambda$  bei höheren Temperaturen übertragen wird.
- (b) Skizziere die Verdampfung mit und ohne Siedeverzug im  $T, S$ -Diagramm und im  $T, G$ -Diagramm.

#### Aufgabe 5-14: Zustandsgleichungen

Die durch Expansion von  $V_0$  auf  $V$  bei der Temperatur  $T_0$  vom System abgegebene Arbeit sei  $\bar{A} = RT_0 \ln V/V_0$ . Ferner sei die Systementropie durch  $S(T, V) = R(T/T_0)^a V/V_0$ ,  $a > 0$  gegeben. Man berechne die freie Energie  $F(T, V)$  und die thermische Zustandsgleichung des Systems.

#### Aufgabe 5-15: Adiabaten

Ein Gas erfüllt die van der Waals Gleichung und hat eine konstante molare Wärmekapazität  $c_V = C_V/n$ . Zeige, daß die Adiabaten des Gases  $T(V - nb)^{R/c_V} = \text{const}$  erfüllen.

#### Aufgabe 5-16: Entropie des idealen Gases

Man bestimme für ein ideales Gas mit der kalorischen Zustandsgleichung  $U = T \cdot nc_V$ ,  $c_V = \text{const}$  die Entropie  $S(U, V, n)$ . Benutze zur Berechnung der Abhängigkeit von der Molzahl  $n$  die Homogenitätsrelation  $S(U, V, n) = nS(\frac{U}{n}, \frac{V}{n}, 1)$ .

#### Aufgabe 5-17: Strahlungshohlraum als ideales Gas

$u$  und  $p$  seien Energiedichte und Druck des Strahlungshohlraums.

Man zeige: Die Beziehung  $u = 3p$  des Strahlungshohlraums läßt sich aus dem Modell des idealen Photongases herleiten wenn man die Beziehung  $\epsilon = q c$  zwischen Energie  $\epsilon$ , Impuls  $q$ , und Geschwindigkeit  $c$  des Photons benutzt. Man beachte, daß  $u$  und  $p$  unabhängig von der Hohlraumgestalt ist und wähle einen Würfel.

## 6 Einphasige Mischungen

Wir behandeln in diesem Kapitel die Thermodynamik mit mehreren Stoffsorten (chemische Komponenten), wobei wir uns auf 1-phasige Stoffmischungen beschränken. Die Molzahlen der Stoffe seien

$$(n_1 \dots n_C) = \mathbf{n}$$

wobei wir zur Straffung der Darstellung die Vektorschreibweise für die Komponentenzerlegung benutzen. Zur Diskussion des Mischvorgangs und der Osmose in Systemen mit mehreren Stoffsorten ist es sinnvoll, semipermeable Wände zu betrachten, die nur für manche Stoffe undurchlässig sind.

### 6.1 Ideale Mischungen

Mischpotentiale sind als Differenz des Potentials der homogenen Mischung und des Gesamtpotentials der reinen getrennten Stoffe definiert. Sie hängen davon ab wie der Mischprozess geführt wird, d. h. welche Größen konstant gehalten werden.

*T, V-Mischprozess:* Wir beginnen mit dem Fall, daß jeder der  $\alpha = 1 \dots C$  reinen Stoffe vor der Mischung das Volumen  $V$  hat. Es liegt also ein heterogenes System mit dem Gesamtvolumen  $CV$  vor. Die  $C$  Volumina  $V$  werden bei der anschließend bei konstanter Temperatur durchmischt und auf das Gesamtvolumen  $V$  komprimiert. Nach Erreichen des neuen Gleichgewichts ist die freie Energie der Mischung  $F[T, V, \mathbf{n}]$ . Das Mischpotential  $F^M[T, V, \mathbf{n}]$  ist dann durch

$$F^M[T, V, \mathbf{n}] = F[T, V, \mathbf{n}] - \sum_{\alpha} F_{\alpha}(T, V, n_{\alpha}) \quad (6.1)$$

definiert, wobei  $F_{\alpha}$  die freie Energie des reinen ungemischten Stoffs  $\alpha$  im Zustand  $V, T$  ist.  $F^M[T, V, \mathbf{n}]$  ist unabhängig davon, ob der Mischvorgang reversibel oder irreversibel geführt wird, da die Gleichgewichtszustände vor und nach dem Prozess eindeutig durch  $T, V, \mathbf{n}$  bestimmt sind.

*Ideale Mischungen* sind dadurch gekennzeichnet, daß das nach (6.1) definierte Mischpotential verschwindet.

$$F^M[T, V, \mathbf{n}] = 0 \quad (6.2)$$

Als Folge verschwinden auch die Mischpotentiale

$$U^M[T, V, \mathbf{n}], H^M[T, V, \mathbf{n}], G^M[T, V, \mathbf{n}] ,$$

die aus (6.1) durch Legendre-Transformation bezüglich  $T$  und  $V$  hervorgehen. Die Ableitung von (6.2) nach  $T$  ergibt

$$S^M[T, V, \mathbf{n}] = S[T, V, \mathbf{n}] - \sum_{\alpha} S_{\alpha}(T, V, n_{\alpha}) = 0 .$$

Dies bedeutet, daß der ideale Mischvorgang bei reversibler Prozessführung adiabatisch ist<sup>1</sup>. Die Ableitung von (6.2) nach  $V$  führt auf

$$p^M[T, V, \mathbf{n}] = p[T, V, \mathbf{n}] - \sum_{\alpha} p_{\alpha}(T, V, n_{\alpha}) = 0 . \quad (6.3)$$

In der idealen Mischung setzt sich also der Gesamtdruck  $p$  additiv aus den Druckwerten  $p_{\alpha}$  zusammen, die die reinen Stoffe bei den vorgegebenen Werten von  $T$  und  $V$  haben (Partialdruckwerte  $p_{\alpha}$ ). Dieser Sachverhalt ist der Inhalt des Daltonschen Gesetzes. Bei dem hier betrachteten Mischvorgang  $CV \rightarrow V$  ist deshalb der Druck in der Mischung stets größer als der Anfangsdruck in den reinen Stoffen.

*T, p-Mischprozess:* Für die Anwendungen wichtiger ist dagegen eine Prozessführung, in der reine Stoffe und Mischung den gleichen Druck  $p$  aufweisen (man setze alle reinen Stoffe  $\alpha$  unter den Druck  $p$  und starte den Mischvorgang durch Entfernung der Wände zwischen den nun verschiedenen Anfangsvolumina  $V_{\alpha}(T, p, n_{\alpha})$ ). Die resultierenden  $T, p$ -bezogenen Mischpotentiale sind durch

$$G^M(T, p, \mathbf{n}) = G(T, p, \mathbf{n}) - \sum_{\alpha} G_{\alpha}(T, p, n_{\alpha}) . \quad (6.4)$$

und die Legendre-Transformierten bezüglich  $T, p$  definiert. Sie lassen sich aber auf die  $T, V$ -bezogenen Potentiale (6.1) zurückführen, indem man in einem Vorprozess die reinen Stoffe von  $p, V_{\alpha}(T, p)$  nach  $p_{\alpha}(T, V), V$  entspannt und anschließend den  $T, V$ -Mischprozess  $CV \rightarrow V$  durchführt. Siehe Aufgabe 6-10. Bei diesem Vorprozess ändern sich die Gibbs-Potentiale der reinen Stoffe gemäß

$$G_{\alpha}(T, p_{\alpha}, n_{\alpha}) - G_{\alpha}(T, p, n_{\alpha}) = \int_p^{p_{\alpha}} V_{\alpha}(T, p', n_{\alpha}) dp' , \quad V_{\alpha} = \frac{\partial G_{\alpha}}{\partial p'} \quad (6.5)$$

wobei  $p_{\alpha}$  aus  $V_{\alpha}(T, p_{\alpha}, n_{\alpha}) = V$  hervorgeht. Daraus ergibt sich für das Mischpoten-

<sup>1</sup> Die Komponente  $\alpha$  kann isotherm und reversibel adiabatisch ( $S = \text{const}$ ) aus dem Gemisch entfernt werden, indem man einen nur für die Moleküle  $\alpha$  undurchlässigen Stempel quasistatisch durch das Volumen  $V$  zieht (Gesamtvolumen  $2V$  des heterogenen Systems nach Entmischung). Einen solchen Stempel gibt es allerdings nur wenn die Molekülsorte  $\alpha$  von den anderen Sorten physikalisch unterscheidbar ist

tial (6.4) die folgende Darstellung

$$\begin{aligned}
 G^M(T, p, \mathbf{n}) &= G(T, p, \mathbf{n}) - \sum_{\alpha} G_{\alpha}(T, p_{\alpha}, n_{\alpha}) \\
 &+ \sum_{\alpha} (G_{\alpha}(T, p_{\alpha}, n_{\alpha}) - G_{\alpha}(T, p, n_{\alpha})) \\
 &= G^M[T, V, \mathbf{n}] + \sum_{\alpha} \int_p^{p_{\alpha}} V_{\alpha}(T, p', n_{\alpha}) dp'
 \end{aligned}$$

Für *ideale Mischungen*  $G^M[T, V, \mathbf{n}] = 0$  verbleibt das  $T, p$ -bezogene Mischpotential

$$G^M(T, p, \mathbf{n}) = \sum_{\alpha} \int_p^{p_{\alpha}} V_{\alpha}(T, p', n_{\alpha}) dp' \quad . \tag{6.6}$$

Falls sich außerdem die reinen Stoffe wie *ideale Gase* verhalten, gilt  $V_{\alpha}(T, p', n_{\alpha}) = n_{\alpha}RT/p'$ , also nach (6.6)

$$G^M(T, p, \mathbf{n}) = RT \sum_{\alpha} n_{\alpha} \ln \frac{p_{\alpha}}{p} = RT \sum_{\alpha} n_{\alpha} \ln \frac{n_{\alpha}}{n} \quad . \tag{6.7}$$

Dabei machen wir davon Gebrauch, daß wegen  $p_{\alpha} = n_{\alpha}RT/V$  sowie (6.3) die Beziehungen  $p = nRT/V$  und  $p_{\alpha}/p = n_{\alpha}/n$  gelten. Die  $T, p$ -bezogenen Mischpotentiale  $U^M, H^M, F^M$  ergeben sich aus  $G^M(T, p, \mathbf{n})$  durch Legendre-Transformation bezüglich  $T, p$ . Bei idealer Mischung von idealen Gasen ergibt sich nach (6.7):

$$\begin{aligned}
 F^M &= G^M - p \frac{\partial G^M}{\partial p} = G^M \\
 H^M &= G^M - T \frac{\partial G^M}{\partial T} = 0 \\
 U^M &= H^M - p \frac{\partial H^M}{\partial p} = 0 \quad .
 \end{aligned}$$

Diese Darstellung ist auch für viele Flüssigkeitsmischungen eine gute Näherung. In der Thermodynamik wird Gleichung (6.7) für das Mischpotential  $G^M$  auch für flüssige und feste Substanzen zur Definition der idealen Mischung benutzt.

Aus der Ableitung von  $G^M(T, p, \mathbf{n})$  nach  $T$  ergibt sich für die Mischentropie (Entropiesteigerung durch Diffusion nach Entfernung der Trennwände) mit  $x_{\alpha} = n_{\alpha}/n$

$$S^M(T, p, \mathbf{n}) = -Rn \sum_{\alpha} x_{\alpha} \ln x_{\alpha} \quad . \tag{6.8}$$

Sie ist proportional zur informationstheoretischen Entropie der Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\{x_1 \dots x_C\}$ .

Aus der Ableitung von  $G^M$  nach  $p$  folgt ferner

$$V^M(T, p, \mathbf{n}) = V(T, p, \mathbf{n}) - \sum_{\alpha} V_{\alpha}(T, p, n_{\alpha}) = 0 \quad .$$

Bei vorgegebenem Druck  $p$  findet also die ideale Durchmischung ohne Änderung des Gesamtvolumens statt.

Aus (6.4) und (6.7) erhalten wir

$$G(T, p, \mathbf{n}) = \sum_{\alpha} (g_{\alpha}(T, p)n_{\alpha} + RTn_{\alpha} \ln \frac{n_{\alpha}}{n}) \quad . \quad (6.9)$$

Dabei ist  $g_{\alpha} = G_{\alpha}/n_{\alpha}$  das molare Gibbs-Potential des reinen Stoffs  $\alpha$ . Für die Gesamtentropie der idealen Mischung folgt daraus

$$S(T, p, \mathbf{n}) = -\frac{\partial G}{\partial T} = \sum_{\alpha} (s_{\alpha}(T, p)n_{\alpha} - Rn_{\alpha} \ln \frac{n_{\alpha}}{n}) \quad . \quad (6.10)$$

wobei  $s_{\alpha} = -\partial g_{\alpha}/\partial T$  die molaren Entropien der reinen Stoffe sind. Für das chemische Potential  $\mu_{\alpha}$  des Stoffs  $\alpha$  in der idealen Mischung folgt aus (6.9) durch Differentiation nach  $n_{\alpha}$  :

$$\mu_{\alpha}(T, p, \mathbf{n}) = g_{\alpha}(T, p) + RT \ln \frac{n_{\alpha}}{n} = g_{\alpha}(T, p) + RT \ln x_{\alpha} \quad . \quad (6.11)$$

Dies ist für die Berechnung von Diffusionsgleichgewichten wichtig.

## 6.2 Verdünnte Stoffmischungen

Die Darstellung (6.11) der chemischen Potentiale ist in leicht abgewandelter Form auch für nichtideale verdünnte Mischungen noch eine brauchbare Näherung. Der Aggregatzustand des Systems spielt dabei keine Rolle.

Für Mischungen aus  $C$  verschiedenen Stoffen  $0 \dots C-1$ , in denen eine der Molzahlen  $n_0$  (Lösungsmittel) erheblich größer ist als alle anderen Molzahlen  $n_{\gamma}$ , nämlich

$$n_0 \gg n_{\gamma}, \quad \gamma = 1 \dots C-1 \quad (6.12)$$

kann dies wie folgt begründet werden. Wir betrachten die Enthalpie  $H(T, p, \mathbf{n})$  und das Volumen  $V(T, p, \mathbf{n})$  der Mischung. Im Molzahlbereich (6.12) unterstellen wir, daß  $H$  und  $V$  in guter Näherung durch das lineare Glied der Taylorentwicklung nach  $n_1 \dots n_{C-1}$

$$H(T, p, \mathbf{n}) = H_0(T, p, n_0) + \sum_{\gamma \geq 1} h_{\gamma}^0(T, p, n_0)n_{\gamma} \quad , \quad (6.13)$$

$$V(T, p, \mathbf{n}) = V_0(T, p, n_0) + \sum_{\gamma \geq 1} v_{\gamma}^0(T, p, n_0)n_{\gamma}$$



dargestellt werden kann. Da ferner  $H$  und  $V$  bei gegebenen  $T, p$ -Werten linear homogen in den Molzahlen  $\mathbf{n}$  sind, hängen  $h_\gamma^0$  und  $v_\gamma^0$  nicht von  $n_0$  ab und für  $H_0, V_0$  gilt

$$H_0 = h_0(T, p)n_0, \quad V_0 = v_0(T, p)n_0 \quad .$$

Zusammen besitzen also  $H, V$  im Bereich (6.12) die Darstellung

$$\begin{aligned} H(T, p, \mathbf{n}) &= h_0(T, p)n_0 + \sum_{\gamma \geq 1} h_\gamma^0(T, p)n_\gamma, \\ V(T, p, \mathbf{n}) &= v_0(T, p)n_0 + \sum_{\gamma \geq 1} v_\gamma^0(T, p)n_\gamma \end{aligned} \quad (6.14)$$

Dabei ist  $h_0(T, p)$  die molare Enthalpie des reinen Stoffs 0 (Lösungsmittel). Im Gegensatz dazu ist  $h_\gamma^0(T, p)$  *nicht* die molare Enthalpie des reinen Stoffs  $\gamma$ , sondern die Enthalpiezunahme bei Zugabe von 1 mol dieses Stoffs in das reine Lösungsmittel 0. Ein wesentlicher Bestandteil von  $h_\gamma^0$  ist also die Wechselwirkung mit dem Stoff 0. Ebenso ist zwar  $v_0(T, p)$  das molare Volumen des reinen Stoffs 0 aber  $v_\gamma^0(T, p)$  nur die Volumenzunahme bei Zugabe von 1 mol des Stoffs  $\gamma$  in das Lösungsmittel 0.

Im Gegensatz zu  $H$  und  $V$  ist die Entropie  $S$  des Gemischs bei  $n_1 = 0, \dots, n_{C-1} = 0$  im allgemeinen nicht in einer Taylorreihe entwickelbar, da dort nach (6.10) eine logarithmische Singularität zu erwarten ist. Das Verhalten der Entropie läßt sich jedoch folgendermaßen eingrenzen: Wegen der Beziehungen  $\partial H(T, p, \mathbf{n})/\partial T = -TG_{TT}, V(T, p, \mathbf{n}) = G_p$  sowie der Linearität von  $H$  und  $V$  in  $\mathbf{n}$  gilt

$$G_{TT\mathbf{nn}}(T, p, \mathbf{n}) = 0 = G_{Tp\mathbf{nn}}(T, p, \mathbf{n})$$

wobei die partiellen Ableitungen von  $G(T, p, \mathbf{n})$  durch untere Indizes gekennzeichnet sind. Wegen  $S = -G_T$  ergeben sich daraus für die Entropie die Differentialgleichungen

$$S_{T\mathbf{nn}}(T, p, \mathbf{n}) = 0 = S_{p\mathbf{nn}}(T, p, \mathbf{n}) \quad . \quad (6.15)$$

Ihre allgemeine Lösung ist mit zunächst unbekanntem Funktionen  $c_\gamma(T, p), c(\mathbf{n})$

$$S(T, p, \mathbf{n}) = s_0(T, p)n_0 + \sum_{\gamma=1}^{C-1} c_\gamma(T, p)n_\gamma + c(\mathbf{n}) \quad , \quad (6.16)$$

wobei die Homogenitätsrelation  $\mathbf{n} \cdot S_{\mathbf{n}} = S$  berücksichtigt ist. Die Funktion  $c(\mathbf{n})$  ergibt sich aus der Forderung, daß sich die Substanz im Temperaturbereich

$$T \gg T_S(p) = \text{Siedetemperatur} \quad (6.17)$$

wie eine Mischung idealer Gase verhält, so daß dort die Entropie  $S(T, p, \mathbf{n})$  durch (6.10) gegeben ist. Für  $T \rightarrow \infty, p = \text{const}$  verschwindet also die Differenz der

Darstellungen (6.16) und (6.10)

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \left[ \sum_{\gamma=1}^{C-1} (c_\gamma(T, p) - s_\gamma(T, p)) n_\gamma \right] + c(\mathbf{n}) + R \sum_{\gamma=0}^{C-1} n_\gamma \ln \frac{n_\gamma}{n} = 0 \quad (6.18)$$

bei allen  $\mathbf{n}$ . Deshalb hängt der erste Term in (6.18) nicht von  $p$  ab und ist linear in  $\mathbf{n}$  :

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \left[ \sum_{\gamma=1}^{C-1} (c_\gamma(T, p) - s_\gamma(T, p)) n_\gamma \right] = \sum_{\gamma=1}^{C-1} \sigma_\gamma n_\gamma = -c(\mathbf{n}) - R \sum_{\gamma=0}^{C-1} n_\gamma \ln \frac{n_\gamma}{n} .$$

Mit der Definition  $c_\gamma(T, p) - \sigma_\gamma = s_\gamma^0(T, p)$  gilt  $\lim_{T \rightarrow \infty} [s_\gamma^0(T, p) - s_\gamma(T, p)] = 0$  und (6.16) lautet

$$S(T, p, \mathbf{n}) = s_0(T, p) n_0 + \sum_{\gamma=1}^{C-1} s_\gamma^0(T, p) n_\gamma - R \sum_{\gamma=0}^{C-1} n_\gamma \ln \frac{n_\gamma}{n} . \quad (6.19)$$

Die Entropie der verdünnten Mischung hat also formal die gleiche Darstellung wie die des idealen Gasgemischs (6.10). Außerhalb des Temperaturbereichs (6.17) sind jedoch die Funktionen  $s_\gamma^0(T, p)$  und die molaren Entropien  $s_\gamma(T, p)$  der reinen Stoffe  $\gamma$  wegen der Anwesenheit des Lösungsmittels 0 verschieden. Aus (6.14) und (6.19) erhalten wir für das Gibbs-Potential im Molzahlbereich (6.12)

$$G(T, p, \mathbf{n}) = H - TS = g_0(T, p) n_0 + \sum_{\gamma=1}^{C-1} g_\gamma^0(T, p) n_\gamma + RT \sum_{\gamma=0}^{C-1} n_\gamma \ln \frac{n_\gamma}{n} \quad (6.20)$$

wobei

$$g_0(T, p) = h_0(T, p) - T s_0(T, p) \quad , \quad g_\gamma^0(T, p) = h_\gamma^0(T, p) - T s_\gamma^0(T, p)$$

gesetzt ist. Für die chemischen Potentiale ergibt sich daraus

$$\mu_0(T, p, \mathbf{x}) = \frac{\partial G}{\partial n_0} = g_0(T, p) + RT \ln \frac{n_0}{n} \quad (6.21)$$

$$\mu_\gamma(T, p, \mathbf{x}) = \frac{\partial G}{\partial n_\gamma} = g_\gamma^0(T, p) + RT \ln \frac{n_\gamma}{n} \quad (6.22)$$

mit  $(n_1/n, \dots, n_{C-1}/n) = (x_1 \dots x_{C-1}) = \mathbf{x}$  als unabhängigen Molzahlparametern. Diese Darstellung unterscheidet sich formal nicht von den Potentialen (6.11) der idealen Mischung. Sie hat aber eine andere Bedeutung: die  $\mathbf{x}$ -unabhängige Funktion  $g_\gamma^0(T, p)$  ist nicht das molare Gibbs-Potential des reinen Stoffes  $\gamma \geq 1$ , sondern enthält auch eine Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel 0. Für ideale Mischungen trifft (6.20) auch für alle Konzentrationen außerhalb des Bereichs (6.12) zu, so daß  $g_\gamma^0 = g_\gamma$  folgt. Dabei ist  $g_\gamma(T, p)$  das Potential des reinen Stoffes  $\gamma$ , der auch

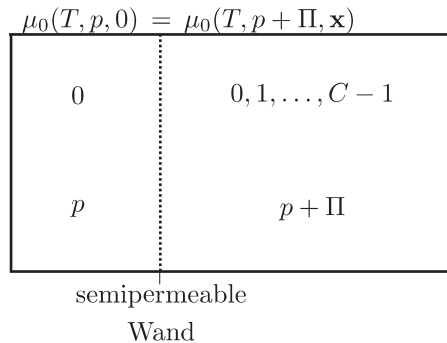
flüssig oder fest sein kann. Mischungen sind näherungsweise ideal, wenn sich die Komponenten chemisch sehr ähnlich sind. Zum Beispiel verhält sich eine Lösung aus flüssigem Äthylenbromid und Propylenbromid fast wie eine ideale Mischung. Nahezu ideale Mischungen im festen Zustand treten auf wenn die reinen Stoffe ähnliche Kristallstrukturen haben. Ein Beispiel ist die Silizium-Germanium Mischung. Die freie Energie der verdünnten Lösung ergibt sich aus (6.20) zu

$$F(T, p, \mathbf{n}) = G - pV = f_0(T, p)n_0 + \sum_{\gamma=1}^{C-1} f_{\gamma}^0(T, p)n_{\gamma} + RT \sum_{\gamma=0}^{C-1} n_{\gamma} \ln \frac{n_{\gamma}}{n} \quad (6.23)$$

$$f_0(T, p) = g_0(T, p) - pv_0(T, p) \quad , \quad f_{\gamma}^0(T, p) = g_{\gamma}^0(T, p) - pv_{\gamma}^0(T, p) \quad ,$$

wobei nun  $f_{\gamma}^0$  neben der molaren freien Energie des reinen Stoffes  $\gamma \geq 1$  auch eine Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel 0 enthält.

### 6.3 Osmotischer Druck in verdünnten Lösungen



**Abbildung 6.1** Osmotischer Druck  $\Pi$

Wir betrachten den Fall, daß das reine Lösungsmittel von der verdünnten Lösung durch eine starre semipermeable Wand getrennt ist, die nur für das Lösungsmittel durchlässig ist (Abb. 6.1). Für verdünnte Mischungen senkt die Zugabe von Stoffen  $\gamma \geq 1$  in das Lösungsmittel 0 das chemische Potential  $\mu_0$  nach (6.21). Das reine Lösungsmittel wird durch die Wand diffundieren, bis die Druckzunahme  $\Pi$  in der Mischung die Senkung von  $\mu_0$  wegen der gelösten Stoffe ausgleicht.  $\mu_0$  hat dann beiderseits der Wand den gleichen Wert

$$\mu_0(T, p, 0) = \mu_0(T, p + \Pi, \mathbf{x})$$

(da der gelöste Stoff  $\gamma$  nicht durch die Wand diffundiert, kann sein Potential links und rechts der Wand im Gleichgewicht verschieden sein). Für verdünnte Lösungen

bedeutet dies nach (6.21)

$$g_0(T, p) = g_0(T, p + \Pi) + RT \ln\left(1 - \sum_{\gamma \geq 1} x_\gamma\right) . \quad (6.24)$$

Nach (6.20) ist  $\partial g_0 / \partial p = v_0(T, p)$  das molare Volumen des Lösungsmittels. Im Bereich (6.12) ist ferner  $\ln(1 - \sum_{\gamma \geq 1} x_\gamma) = -\sum_{\gamma \geq 1} x_\gamma$  eine gute Näherung, so daß (6.24) die Darstellung

$$\int_p^{p+\Pi} v_0(T, p') dp' = RT \sum_{\gamma \geq 1} x_\gamma .$$

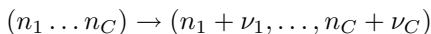
erhält. Bei geringer Kompressibilität des Lösungsmittels kann die Druckabhängigkeit von  $v_0$  vernachlässigt werden und es verbleibt

$$\Pi v_0(T, p) = RT \sum_{\gamma \geq 1} x_\gamma \quad (\text{Gesetz von van't Hoff}) . \quad (6.25)$$

Der von den gelösten Substanzen  $\gamma = 1 \dots C - 1$  auf die semipermeable Wand ausgeübte osmotische Druck  $\Pi$  ist also ebenso groß wie der Gesamtdruck, welchen diese Substanzen als freies ideales Gas bei den gleichen Konzentrationen  $x_\gamma$  ausüben würden. Der osmotische Druck in flüssigen Mischungen kann sehr groß werden, da schon Lösungen mittlerer Konzentration nach dem Gesetz von van't Hoff Gasen entsprechen, die auf Flüssigkeitsdichten komprimiert sind.

## 6.4 Chemische Reaktionen und Massenwirkungsgesetz

Wir betrachten ein homogenes System mit mehreren Teilchensorten und materiell abgeschlossenen Wänden. Im System sollen sich  $n_1 \dots n_C$  Mole der Teilchensorten  $1 \dots C$  befinden ( $1 \text{ mol} = N_{mol}$  Teilchen,  $N_{mol} = 6.022 \cdot 10^{23} =$  Avogadro-Konstante). Die Gibbsfunktion des Systems ist durch  $G = U - TS + pV$  gegeben, wobei sich die Temperatur  $T$  und der Druck  $p$  auf den Kontakt mit der Umgebung beziehen. Zunächst seien chemische Reaktionen durch Antikatalysatoren unterdrückt, so daß  $n_1 \dots n_C$  konstant sind, da keine Teilchenüberträge  $\delta n_\alpha$  durch die Wände erfolgen. Ausgehend vom Ungleichgewicht sinkt die Gibbsfunktion des Systems ab, bis sie im antikatalytisch gehemmten Gleichgewicht den Wert  $G(T, p, n_1 \dots n_C)$  erreicht (vgl. Kap. 4.6.1). Alle Zustandsgrößen sind hier durch die Koordinaten  $T, p, n_\alpha$ ,  $\alpha = 1 \dots C$  ausdrückbar. Ausgehend von diesem Zustand lassen wir chemische Reaktionen vom Typ



zu, indem wir den entsprechenden Antikatalysator entfernen.  $\nu_1 \dots \nu_C$  sind die stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktion. Sie sind für einlaufende Teilchen

negativ und für auslaufende positiv. Bei  $N_{mol} \cdot d\omega$  Elementarreaktionen ändern sich dann die Molzahlen gemäß

$$n_\alpha \rightarrow n_\alpha + \nu_\alpha d\omega \quad , \quad \omega = \text{Reaktionslaufzahl} \quad .$$

Die einfache Reaktion  $2\text{H} + \text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  hat in dieser Schreibweise die Darstellung

$$(n_{\text{H}}, n_{\text{O}}, n_{\text{H}_2\text{O}}) \rightarrow (n_{\text{H}} - 2, n_{\text{O}} - 1, n_{\text{H}_2\text{O}} + 1) \quad .$$

Das System befindet sich nach dem Entfernen des Antikatalysators wieder im thermischen Ungleichgewicht und  $G$  sinkt weiter ab. Nach Kap. 4.6.1 gilt für die Änderung von  $G$ :

$$dG = \delta Q - d(TS) + Vdp = -TdS_{\text{ir}} - SdT + Vdp \quad . \quad (6.26)$$

Dabei ist die Beziehung  $TdS - \delta Q = TdS_{\text{ir}}$  benutzt.  $dS_{\text{ir}}$  ist die irreversible Entropiezunahme und  $\delta Q$  die durch die Systemwände übertragene Wärme. Andererseits wird das Ungleichgewicht durch die Koordinaten  $T, p, n_\alpha$  vollständig beschrieben. Wir gehen davon aus, daß die Beseitigung des Antikatalysators nur die Reaktionsraten, nicht aber die Funktion  $G(T, p, n_1 \dots n_C)$  beeinflusst. Die Änderung von  $G$  bei der Reaktion hat dann die Darstellung:

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + Vdp + Ad\omega \quad . \\ \frac{\partial G}{\partial \omega}(T, p, n_\alpha + \omega\nu_\alpha) &= \sum_\alpha \frac{\partial G}{\partial n_\alpha} \nu_\alpha \\ &= \sum_\alpha \nu_\alpha \mu_\alpha = A(T, p, \omega) = \text{Affinität der Reaktion.} \end{aligned} \quad (6.27)$$

Der Vergleich der Darstellungen (6.26) und (6.27) von  $dG$  ergibt

$$A d\omega = -TdS_{\text{ir}} \leq 0 \quad , \quad (6.28)$$

wobei die Clausius-Ungleichung (4.2) in der Form  $dS_{\text{ir}} \geq 0$  benutzt ist. Die chemische Reaktion läuft solange auf irreversible Weise ab bis im Gleichgewicht  $dS_{\text{ir}} = 0$  erreicht ist. Vorher ist  $dS_{\text{ir}}$  positiv, also  $Ad\omega$  negativ. Das bedeutet: Für negative Affinität verläuft die Reaktion vorwärts ( $d\omega > 0$ ) und für positives  $A$  rückwärts ( $d\omega < 0$ ). Eine quantitative Beschreibung des Zeitablaufs der Reaktion wird in Kap. 17 besprochen.

Die Energiebilanz der Reaktion hängt von der Prozessführung ab.

### Reaktion bei $T, p = \text{const}$

Die aus der Systemumgebung zugeführte Wärme ist durch  $\delta Q = d\omega \cdot \partial H(T, p, n_\alpha + \omega\nu_\alpha) / \partial \omega$  gegeben. Dies gilt auch bei irreversibler Prozessführung. Bezogen auf  $d\omega = 1$ , also auf den Umsatz  $n_\alpha \rightarrow n_\alpha + \nu_\alpha$  ergibt sich der Wärmeübertrag:

$$\Delta H = \frac{\partial H(T, p, n_\alpha + \omega\nu_\alpha)}{\partial \omega} = T \frac{\partial S(T, p, n_\alpha + \omega\nu_\alpha)}{\partial \omega} + A(T, p, n_\alpha + \omega\nu_\alpha). \quad (6.29)$$

Dabei kürzt der Anteil  $A = \partial G(T, p, \omega) / \partial \omega$  den irreversiblen Beitrag zu  $T \partial S / \partial \omega$  und es verbleibt nur der Beitrag aus dem Wärmeübertrag durch die Systemwände.  $\Delta H$  wird als Reaktionsenthalpie für die Reaktion  $n_\alpha \rightarrow n_\alpha + \nu_\alpha$  bezeichnet. Positive (negative)  $\Delta H$  definieren endotherme (exotherme) Reaktionen.

### Reaktion bei $T, V = \text{const}$

Da keine mechanischen Energieüberträge auftreten ist hier die aus der Systemumgebung zugeführte Wärme durch  $\delta Q = d\omega \cdot \partial U[T, V, n_\alpha + \omega \nu_\alpha] / \partial \omega$  gegeben. Bezogen auf den Umsatz  $n_\alpha \rightarrow n_\alpha + \nu_\alpha$  ergibt sich jetzt der Wärmeübertrag:

$$\Delta U = \frac{\partial U[T, V, n_\alpha + \omega \nu_\alpha]}{\partial \omega} = T \frac{\partial S[T, V, n_\alpha + \omega \nu_\alpha]}{\partial \omega} + A[T, V, n_\alpha + \omega \nu_\alpha] \quad (6.30)$$

Der zweite Beitrag  $A = \partial F[T, V, \omega] / \partial \omega$  ist wieder gleich der Affinität der Reaktion<sup>2</sup>.  $\Delta U$  wird als Reaktionsenergie definiert.

Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  und Reaktionsenergie  $\Delta U$  sind Reaktionswärmern, die sich auf unterschiedliche Prozessführung beziehen. Sie sind deshalb im allgemeinen verschieden. Siehe Aufgabe 6-12.

### Kommentare

(a) Auf Zustandswegen mit konstanten  $T, p$ -Werten gilt nach (6.27) und (6.28)

$$dG = Ad\omega = -TdS_{\text{ir}} \leq 0 \quad .$$

Das chemische Gleichgewicht wird im Minium von  $G$  bei verschwindender Affinität  $A$  erreicht:

$$\frac{\partial G}{\partial \omega} = A(T, p, n_\alpha + \omega(T, p)\nu_\alpha) = A[T, p, \omega(T, p)] = 0 \quad (6.31)$$

Diese Gleichung definiert die Reaktionslaufzahl  $\omega(T, p)$  des Gleichgewichts. Die Minima von  $G$  zu verschiedenen  $T, p$  bilden zusammen eine Rinne der Funktion  $G(T, p, \omega)$  über den Gleichgewichtszuständen bei  $A = 0$  (Abb. 6.2)

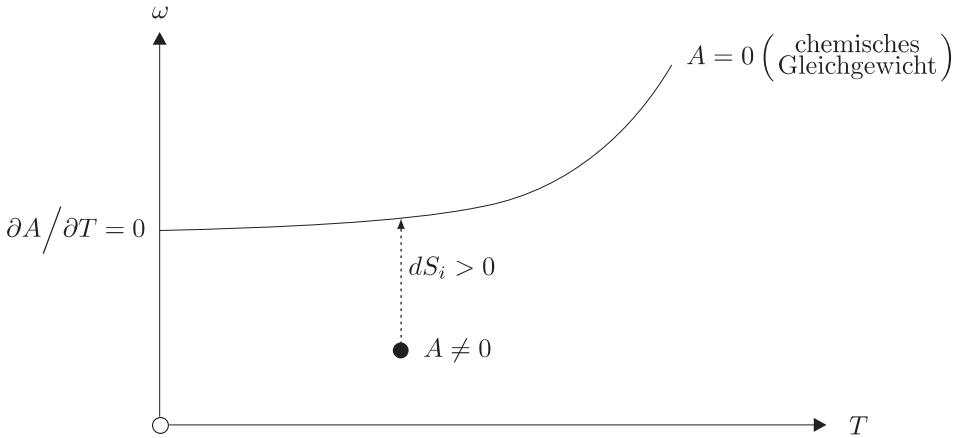
(b) Bei langsamer Änderung von  $T, p$  (reversible Prozeßführung) durchläuft das System die Folge chemischer Gleichgewichtszustände  $T, p, \omega(T, p)$  wobei die Affinität bei  $A = \text{const} = 0$  verbleibt. Wegen  $dS_{\text{ir}} = 0$  ist hier die Änderung der Gesamtentropie alleine durch die mit der Umgebung ausgetauschte Wärme  $\delta Q = TdS$  gegeben. Die Reaktionslaufzahl  $\omega(T)$  des Gleichgewichts erfüllt bei festem Druck  $p$  wegen  $A(T, \omega(T)) = \text{const}$  die Beziehung:

$$\frac{d\omega}{dT} = \left( \frac{\partial \omega}{\partial T} \right)_A = - \frac{\partial A[T, \omega] / \partial T}{\partial A[T, \omega] / \partial \omega} = \frac{\partial S[T, \omega] / \partial \omega}{\partial^2 G[T, \omega] / \partial \omega^2} \quad . \quad (6.32)$$

Dabei haben wir die Maxwell-Relation  $\partial A / \partial T = -\partial S / \partial \omega$  und die Reziprozitätsbeziehung (Aufgabe 1-1) benutzt. Bei  $T = 0$  startet  $\omega(T)$  mit waagrechter Tangente. Dies folgt nach (6.32) aus  $\partial S / \partial \omega = 0$  (3. Hauptsatz, Kap. 10).

<sup>2</sup> Wegen der Eigenschaft (4.4) der Legendre-Transformation gilt

$$A = \partial G[T, p, \omega] / \partial \omega = \partial F[T, V, \omega] / \partial \omega = \partial H[S, p, \omega] / \partial \omega = \partial U[S, V, \omega] / \partial \omega$$



**Abbildung 6.2** Chemische Reaktionen und Affinität  $A[T, p, \omega]$  bei  $p = \text{const}$ .

(c) Phasenübergänge verlaufen nach Kap. 5.3 bei  $G = \text{const}$ , also wie reversibel geführte chemische Reaktionen ( $A = \partial G / \partial \omega = 0$ ). An den Punkten  $T, p$  der Phasenkoexistenz hängt  $A(T, p, \omega)$  nicht von  $\omega$  ab, so daß nach (6.32)  $d\omega/dT = \infty$  gilt. Die Gleichgewichtsfunktion  $\omega(T, p)$  entartet hier zu einer Geraden parallel zur  $\omega$ -Achse. Umgekehrt verlaufen Phasenübergänge nach Verzug (z. B. Siedeverzug Aufgabe 5-13) irreversibel wie chemische Reaktionen mit Affinität wobei  $G$  absinkt. Sowohl bei Phasenübergängen (z. B. Sieden) als auch bei endothermen chemischen Reaktionen wird ein wesentlicher Anteil der zugeführten Wärme in die potentielle Energie des Systems eingetragen. Bei Phasenübergängen sind dabei Kräfte zwischen verschiedenen Molekülen, bei chemischen Reaktionen Kräfte innerhalb der Moleküle betroffen.

### Massenwirkungsgesetz

Nach diesen Vorbereitungen sind wir in der Lage, das Massenwirkungsgesetz für verdünnte Stoffmischungen herzuleiten. Solche Mischungen sind nach (6.14) dadurch gekennzeichnet, daß Enthalpie  $H$  und Volumen  $V$  linear homogen in jeder Molzahl  $n_0 \dots n_{C-1}$  sind. Nach (6.21, 6.22) haben dann die chemischen Potentiale die Darstellung:

$$\mu_\alpha(T, p, n_0 \dots n_{C-1}) = g_\alpha^0(T, p) + RT \ln \frac{n_\alpha}{n}, \quad \alpha = 0 \dots C-1,$$

wobei  $g_\alpha^0(T, p)$  die von den Mischungsverhältnissen  $x_\alpha = n_\alpha/n$  unabhängigen Anteile der chemischen Potentiale sind<sup>3</sup>.

<sup>3</sup> Wir benutzen die Schreibweise  $g_0 = g_0^0$ ,  $v_0 = v_0^0$ ,  $h_0 = h_0^0$  für die Anteile des Lösungsmittels  $\alpha = 0$ .

Die Bedingung

$$\frac{\partial G}{\partial \omega} = \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \mu_{\alpha}(T, p, n_0 \dots n_C - 1) = 0$$

für das chemische Gleichgewicht erhält deshalb die Form

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} g_{\alpha}^0(T, p) + RT \sum_{\alpha} \ln x_{\alpha}^{\nu_{\alpha}} &= 0 \quad \text{oder} \\ e^{-\sum_{\alpha} \nu_{\alpha} g_{\alpha}^0(T, p)/RT} &= \prod_{\alpha} x_{\alpha}^{\nu_{\alpha}} = K(T, p) \end{aligned} \quad (6.33)$$

Dies ist das Massenwirkungsgesetz.

Wir bemerken, daß der zweite Teil der Gleichung auch aus der Eigenschaft hergeleitet werden kann, daß die Rate  $\dot{\omega}_-$  der Vorwärtsreaktion zum Produkt der Konzentrationen der einlaufenden Teilchen proportional ist und die Rate  $\dot{\omega}_+$  der Gegenreaktion zum Produkt der Konzentrationen der auslaufenden Teilchen. Sind  $\nu_{\alpha-} < 0$  und  $\nu_{\alpha+} > 0$  die stöchiometrischen Koeffizienten der einlaufenden und auslaufenden Teilchen, so bedeutet dies:

$$\dot{\omega}_- = K_-(T, p) \prod_{\alpha-} x_{\alpha-}^{-\nu_{\alpha-}} \quad , \quad \dot{\omega}_+ = K_+(T, p) \prod_{\alpha+} x_{\alpha+}^{\nu_{\alpha+}} \quad ,$$

wobei die Konstanten  $K_-$ ,  $K_+$  nicht mehr von den Konzentrationen abhängen. Im Gleichgewicht sind die Teilchenzahlen zeitlich konstant und es gilt

$$\dot{\omega}_- = \dot{\omega}_+ \quad , \quad \text{also} \quad \prod_{\alpha} x_{\alpha}^{\nu_{\alpha}} = \frac{K_-(T, p)}{K_+(T, p)} = K(T, p) \quad .$$

Bei dieser Herleitung wird unterstellt, daß die Vervielfältigung einer Teilchensorte im Gesamtsystem zur gleichen Vervielfältigung dieser Sorte an den Reaktionsorten führt (Abwesenheit von Abschirmeffekten).

Aus dem Massenwirkungsgesetz läßt sich die Änderung des chemischen Gleichgewichts bei äußeren Druck- oder Temperaturänderungen abschätzen. Wir betrachten zuerst

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln K(T, p)}{\partial p} &= -\frac{1}{RT} \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \frac{\partial g_{\alpha}^0(T, p)}{\partial p} \\ &= -\frac{1}{RT} \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} v_{\alpha}^0(T, p) \\ &= -\frac{\Delta V(T, p)}{RT} \quad (\text{van't Hoff Reaktionsisotherme}) \end{aligned} \quad (6.34)$$

Nach (6.14) ist  $v_{\alpha}^0(T, p) = \partial g_{\alpha}^0(T, p)/\partial p$  die Zunahme des Gesamtvolumens  $V$  bei Zugabe von 1 mol des Stoffs  $\alpha$  in das Lösungsmittel und  $\Delta V$  die Änderung



des Gesamtvolumens bei Umsatz von  $\nu_\alpha$  Molen bei fixiertem Druck  $p$ . Bei einer Drucksteigerung verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung Endprodukte, wenn  $\partial K/\partial p > 0$  gilt. Dies entspricht  $\Delta V < 0$ . Bis zum neuen Gleichgewicht treten also volumensenkende Reaktionen ein, die versuchen die Drucksteigerung abzufangen. Bei  $\partial K/\partial p < 0$  also  $\Delta V > 0$  verschiebt die Drucksteigerung das Gleichgewicht in Richtung Anfangsprodukte (entsprechend der Rückwärtsreaktion  $\Delta\omega < 0$ ).

Eine analoge Situation liegt bei Temperaturänderungen vor. Wir betrachten

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \ln K(T, p) &= \frac{1}{RT^2} \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \left( g_{\alpha}^0 - T \frac{\partial g_{\alpha}^0}{\partial T} \right) \\ &= \frac{1}{RT^2} \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} h_{\alpha}^0(T, p) \\ &= \frac{\Delta H(T, p)}{RT^2} \quad (\text{van't Hoff Reaktionsisobare}) \end{aligned} \quad (6.35)$$

Nach (6.14) ist  $h_{\alpha}^0 = g_{\alpha}^0 - T \partial g_{\alpha}^0 / \partial T$  die Zunahme der Gesamtenthalpie  $H$  bei Zugabe von 1 mol des Stoffes  $\alpha$  in das Lösungsmittel und  $\Delta H$  die Änderung der Gesamtenthalpie bei Umsatz von  $\nu_{\alpha}$  mol.  $\Delta H$  ist die molare Reaktionswärme, die bei fixierten Werten  $T, p$  mit der Systemumgebung ausgetauscht wird. Bei einem Temperaturanstieg verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung Endprodukte, wenn  $\partial K/\partial T > 0$  gilt. Dies entspricht  $\Delta H > 0$ . Bis zum neuen Gleichgewicht treten also endotherme Reaktionen ein, die versuchen die Temperatursteigerung abzufangen. Bei  $\partial K/\partial T < 0$ , also  $\Delta H < 0$  verschiebt die Temperatursteigerung das Gleichgewicht in Richtung Anfangsprodukte (entsprechend der Rückwärtsreaktion  $\Delta\omega < 0$ ).

Sowohl bei Änderungen von  $p$  als auch bei Änderungen von  $T$  antwortet das System mit Gleichgewichtsverschiebungen, die versuchen diese Änderungen abzuschwächen (le Chatelier Prinzip vom kleinsten Zwang). Von Interesse sind die folgenden Sonderfälle des Massenwirkungsgesetzes:

Für *inkompressible Mischungen* gilt

$$|\Delta V| = RT \left| \frac{\partial \ln K}{\partial p} \right| \ll \frac{RT}{p} \quad \text{also} \quad p \left| \frac{\partial \ln K(T, p)}{\partial p} \right| \ll 1 \quad .$$

Die Druckabhängigkeit von  $K(T, p)$  kann dann vernachlässigt werden und die Massenwirkungskonstante hängt nur noch von der Temperatur ab:

$$\prod_{\alpha} x_{\alpha}^{\nu_{\alpha}} = K(T) \quad .$$

Im *idealen Gasmisch* hat von  $K(T, p)$  ebenfalls eine einfache Druckabhängigkeit. Es gilt hier für jede Gassorte  $\alpha$  :

$$\frac{\partial g_{\alpha}^0(T, p)}{\partial p} = v_{\alpha}^0 = \frac{RT}{p} \quad ,$$

also nach Integration

$$g_{\alpha}^0(T, p) = g_{\alpha}^0(T, 1) + RT \ln p .$$

Das Massenwirkungsgesetz (6.33) geht deshalb über in

$$\prod_{\alpha} x_{\alpha}^{\nu_{\alpha}} = K(T, p) = e^{-\sum_{\alpha} \nu_{\alpha} g_{\alpha}^0(T, p) / RT} = K(T, 1) \frac{1}{\prod_{\alpha} p^{\nu_{\alpha}}} .$$

Mit  $K(T, 1) = K_0(T)$  und  $p_{\alpha} = px_{\alpha}$  folgt daraus die Unabhängigkeit des Produkts der Partialdruckwerte  $p_{\alpha}$  vom Gesamtdruck  $p$  :

$$K_0(T) = \prod_{\alpha} p_{\alpha}^{\nu_{\alpha}} \quad (6.36)$$

Einige experimentelle Werte  $K_0(T)$  für Gasreaktionen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Reaktion	Reaktionsenthalpie $\Delta H$ in Kcal/mol	$K_0(T) = \prod_{\alpha} p_{\alpha}^{\nu_{\alpha}}$
		$p_{\alpha}$ in bar, T in Kelvin
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	-57,1	$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \sqrt{p_{\text{O}_2}}} = \begin{cases} 1,15 \cdot 10^{10} & (1000 \text{ K}) \\ 21,1 & (3000 \text{ K}) \end{cases}$
$\frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl}$	-22,0	$\frac{p_{\text{HCl}}}{\sqrt{p_{\text{H}_2} p_{\text{Cl}}}} = \begin{cases} 1,84 \cdot 10^5 & (1000 \text{ K}) \\ 87,2 & (3000 \text{ K}) \end{cases}$
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	9,64	$\frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}} = \begin{cases} 0,719 & (1000 \text{ K}) \\ 7,08 & (3000 \text{ K}) \end{cases}$

(ausführliche Tabellen befinden sich in CRC Handbook of Chemistry and Physics)

Bei großen Temperaturen treten für die meisten Gleichgewichte sowohl die Ausgangsstoffe als auch die Reaktionsprodukte in merklichen Mengen auf.

Wenn *mehrere chemische Reaktionen* mit den stöchiometrischen Koeffizienten  $(\nu_{\alpha})$ ,  $(\nu'_{\alpha})$ , ... nebeneinander ablaufen so gelten simultan mehrere Massenwirkungsgesetze (6.33), die sich in den stöchiometrischen Koeffizienten unterscheiden (eine Gleichung (6.33) für jede Reaktion).

### Verallgemeinerung

Das Massenwirkungsgesetz gilt immer dann, wenn die in den Molzahlen nichtlinearen Anteile des Gibbspotentials logarithmisch vom Typ (6.20) sind, so daß die chemischen Potentiale die Darstellung (6.21, 6.22) haben. Das Gleichgewicht ist durch das Minimum von  $G$  bezüglich erlaubter Molzahländerungen  $\nu_{\alpha} d\omega$ , also durch die Bedingung  $\sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \mu_{\alpha} / RT = 0$  definiert. Die Mischungsverhältnisse kommen in dieser Gleichgewichtsbedingung wegen (6.21, 6.22) nur in den Beiträgen

$$\sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \ln x_{\alpha} = \ln \prod_{\alpha} x_{\alpha}^{\nu_{\alpha}} = \ln K(T, p)$$

vor, so daß diese Bedingung die Darstellung eines Massenwirkungsgesetzes hat. Gliedert man die erlaubten Molzahländerungen  $(\nu_{q\alpha})$  mit dem Index  $q$  auch nach

verschiedenen räumlichen Gebieten oder Phasen auf, so lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$\sum_{q\alpha} \nu_{q\alpha} \frac{g_{q\alpha}^0(T, p)}{RT} + \ln \prod_{q\alpha} x_{q\alpha}^{\nu_{q\alpha}} = 0 \quad , \quad (6.37)$$

wobei  $g_{q\alpha}^0(T, p)$  wie in (6.20) definiert ist. In dieser Darstellung wird das Gleichgewicht zweier Phasen  $q = 1, 2$  bezüglich der Stoffsorte  $\alpha$  durch die stöchiometrischen Koeffizienten  $(\nu_{1\alpha}, \nu_{2\alpha}) = (-1, +1)$  beschrieben. Die Gleichungen (6.34, 6.35) von van't Hoff für  $\partial \ln K / \partial p$ ,  $\partial \ln K / \partial T$  treffen auch hier zu.

## 6.5 Nichtideale Mischungen

Für viele feste und auch flüssige Substanzen ist die Näherung der verdünnten Mischung nicht mehr hinreichend. Die notwendigen Korrekturen werden folgendermaßen parametrisiert:

Man erhält das chemische Potential  $\mu_\alpha(T, p, \mathbf{x})$  des allgemeinen Falles aus dem Potential (6.11) der idealen Mischung, indem man die molare Konzentration  $x_\alpha$  durch die *Aktivität*  $a_\alpha(T, p, \mathbf{x})$  des Stoffs  $\alpha$  ersetzt<sup>4</sup>:

$$\mu_\alpha(T, p, \mathbf{x}) = g_\alpha(T, p) + RT \ln a_\alpha(T, p, \mathbf{x}) \quad , \quad g_\alpha = \text{Potential des reinen Stoffs } \alpha \quad (6.38)$$

Man definiert ferner den *Aktivitätskoeffizienten*  $f_\alpha$  des Stoffs  $\alpha$  durch

$$f_\alpha(T, p, \mathbf{x}) = \frac{a_\alpha(T, p, \mathbf{x})}{x_\alpha}$$

Für ideale Mischungen ist  $f_\alpha = 1$ ,  $\alpha = 1 \dots C$ .

Für verdünnte Mischungen (6.20) hängen die Koeffizienten  $f_\alpha$  wegen

$$\mu_\alpha = g_\alpha^0 + RT \ln x_\alpha = g_\alpha + RT \ln f_\alpha + RT \ln x_\alpha \quad ,$$

also

$$RT \ln f_\alpha = g_\alpha^0(T, p) - g_\alpha(T, p)$$

nicht von den Konzentrationen  $\mathbf{x}$  ab und es gilt für das Lösungsmittel  $f_0 = 1$ . Umgekehrt definieren vorgegebene Aktivitätskoeffizienten  $f_\alpha(T, p)$ , die nicht von  $\mathbf{x}$

<sup>4</sup> In der physikalischen Chemie wird auch die Parametrisierung  $\mu_\alpha(T, p, \mathbf{x}) = g_\alpha(T, p^\alpha(T)) + RT \ln \phi_\alpha(T, p, \mathbf{x})$  benutzt. Dabei ist  $\phi_\alpha$  die Fugazität des Stoffs  $\alpha$  und  $p^\alpha(T)$  sein Dampfdruck im reinen Zustand

abhängen stets eine Stoffmischung, für die Enthalpie und Volumen linear homogen in jeder Molzahl  $n_\alpha$  sind. Dies folgt aus

$$\begin{aligned} G(T, p, \mathbf{n}) &= \sum_{\alpha} n_{\alpha} (g_{\alpha} + RT \ln f_{\alpha}(T, p) + RT \ln x_{\alpha}) \ , \\ H(T, p, \mathbf{n}) &= G - T \frac{\partial G}{\partial T} = \sum_{\alpha} n_{\alpha} (h_{\alpha} - RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln f_{\alpha}(T, p)) \ , \\ V(T, p, \mathbf{n}) &= \frac{\partial G}{\partial p} = \sum_{\alpha} n_{\alpha} (v_{\alpha} + RT \frac{\partial}{\partial p} \ln f_{\alpha}(T, p)) \ . \end{aligned} \quad (6.39)$$

Für die Koeffizienten  $g_{\alpha}^0, h_{\alpha}^0, v_{\alpha}^0$  der verdünnten Mischung (6.13, 6.20) ergibt sich daraus

$$\begin{aligned} g_{\alpha}^0 &= g_{\alpha} + RT \ln f_{\alpha}(T, p) \ , \\ h_{\alpha}^0 &= h_{\alpha} - RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln f_{\alpha}(T, p) \ , \\ v_{\alpha}^0 &= v_{\alpha} + RT \frac{\partial}{\partial p} \ln f_{\alpha}(T, p) \ . \end{aligned} \quad (6.40)$$

Beziehungen zwischen den Aktivitätskoeffizienten in koexistierenden Phasen werden in Kap. 7.11 besprochen.

Das *Mischpotential*  $G^M = G - \sum_{\alpha} n_{\alpha} g_{\alpha}$  ergibt sich aus den Aktivitäten nach

$$G^M(T, p, \mathbf{x}) = RT \sum_{\alpha} n_{\alpha} \ln a_{\alpha}(T, p, \mathbf{x}) \quad (6.41)$$

Für ideale Mischungen gilt nach (6.7, 6.8)

$$G^{Mid} = RT \sum_{\alpha} n_{\alpha} \ln x_{\alpha} \ , \quad H^{Mid} = 0 \ .$$

Für verdünnte Mischungen ergibt sich aus (6.39):

$$G^M = RT \sum_{\alpha} n_{\alpha} (\ln f_{\alpha}(T, p) + \ln x_{\alpha}) \ , \quad H^M = -RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \sum_{\alpha} n_{\alpha} \ln f_{\alpha}(T, p) \ .$$

Die *Exzesspotentiale* sind die Abweichungen von den Potentialen der idealen Mischung bei  $T, p, \mathbf{x}$ . Das bedeutet:

$$\begin{aligned} G^{\text{ex}} &= G - G^{\text{id}} = G^M - G^{Mid} = RT \sum_{\alpha} n_{\alpha} \ln f_{\alpha} \ , \\ H^{\text{ex}} &= H^M - H^{Mid} = H^M \end{aligned} \quad (6.42)$$

Die Exzessenthalpie  $H^{\text{ex}}$  ist deshalb immer gleich der Mischenthalpie  $H^M$ .

Für verdünnte Mischungen sind die Exzesspotentiale

$$\begin{aligned}
 G^{\text{ex}} &= \sum_{\alpha} n_{\alpha} (g_{\alpha}^0(T, p) - g_{\alpha}(T, p)) \quad , \\
 H^{\text{ex}} = H^M &= \sum_{\alpha} n_{\alpha} (h_{\alpha}^0(T, p) - h_{\alpha}(T, p))
 \end{aligned}
 \tag{6.43}$$

linear in den Molzahlen.

*Reguläre Mischungen* sind durch ideale Entropie  $S^{\text{ex}} = S - S^{\text{id}} = 0$  definiert. Viele reale Mischungen kommen dieser Idealisierung bis in den festen Zustand hinein nahe. Wegen  $\partial G^{\text{ex}}(T, p, \mathbf{n})/\partial T = -S^{\text{ex}} = 0$  hängt hier das Potential  $G^{\text{ex}}$  bei fixiertem Druck *nicht* von der Temperatur ab. Deshalb hängt auch die Mischenthalpie

$$H^M = H^{\text{ex}} = G^{\text{ex}} + TS^{\text{ex}} = G^{\text{ex}}(p, \mathbf{n})
 \tag{6.44}$$

nicht von  $T$  ab. Für reguläre Mischungen haben die chemischen Potentiale die Darstellung

$$\mu_{\alpha} = \frac{\partial G}{\partial n_{\alpha}} = g_{\alpha}(T, p) + \frac{\partial H^M(p, \mathbf{n})}{\partial n_{\alpha}} + RT \ln x_{\alpha}
 \tag{6.45}$$

Das *Massenwirkungsgesetz* für nichtideale Mischungen

$$\prod_{\alpha} a_{\alpha}^{\nu_{\alpha}}(T, p, \mathbf{x}) = e^{-\sum_{\alpha} \nu_{\alpha} g_{\alpha}(T, p)/RT} = K_f(T, p) = \prod_{\alpha} f_{\alpha}^{\nu_{\alpha}} \prod_{\alpha} x_{\alpha}^{\nu_{\alpha}}
 \tag{6.46}$$

ergibt sich durch Einsetzen der chemischen Potentiale(6.38) in die Gleichgewichtsbedingung  $\sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \mu_{\alpha} = 0$ . Dabei sind  $g_{\alpha}(T, p) = h_{\alpha}(T, p) - T s_{\alpha}(T, p)$  die Potentiale der getrennten Einzelstoffe. Zur Berechnung der Konzentrationen  $x_{\alpha}(T, p)$  des chemischen Gleichgewichts ist hier also auch die Kenntnis der Aktivitätskoeffizienten  $f_{\alpha}(T, p, \mathbf{x})$  erforderlich. Die Gleichungen von van't Hoff lauten nun

$$\frac{\partial \ln K_f(T, p)}{\partial p} = -\frac{1}{RT} \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} v_{\alpha}(T, p) \quad , \quad \frac{\partial \ln K_f(T, p)}{\partial T} = \frac{1}{RT^2} \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} h_{\alpha}(T, p)$$

Dabei sind  $v_{\alpha}(T, p), h_{\alpha}(T, p)$  die molaren Volumina und Enthalpien der entmischten Stoffe.

Für verdünnte Mischungen (6.13, 6.20) ergeben sich daraus die Darstellungen (6.33, 6.34, 6.35) des Massenwirkungsgesetzes und der van't Hoff Gleichungen, indem man die  $f$ -abhängigen Teile von  $\ln K_f$  mit den Koeffizienten  $g_{\alpha}, v_{\alpha}, h_{\alpha}$  der ungemischten Stoffe nach (6.40) zu den Koeffizienten  $g_{\alpha}^0, v_{\alpha}^0, h_{\alpha}^0$  der verdünnten Mischung zusammenfaßt.

## 6.6 Aufgaben

### Aufgabe 6-1: Pfeffersche Säule

Ein Rohr mit dem Querschnitt  $f = 1 \text{ cm}^3$  sei auf der Unterseite durch eine semipermeable Wand abgegrenzt, die für Wasser durchlässig aber für NaCl undurchlässig ist. Man tauche das Rohr geringfügig in ein Wasserbecken ein (Eintauchtiefe  $h_0$ ). Sodann gebe man 1g NaCl von oben in das Rohr. Um welche Höhe  $\Delta h$  steigt das Wasser im Rohr über den Beckenspiegel an? Man rechne bei 300 K und benutze die Näherung  $\Delta h \gg h_0$ .

### Aufgabe 6-2: Meerwasserentsalzung

Ein langes Rohr sei auf der Unterseite durch eine semipermeable Membran abgegrenzt, die für Wasser durchlässig aber für Salz undurchlässig ist. Man tauche es in das Meerwasser bis sich im Rohr Süßwasser ansammelt. Salzgehalt und Temperatur des Meers seien 35 g/liter und  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ .

- Ab welcher Eintauchtiefe  $H_a$  kann Süßwasser von unten in das Rohr eindringen?
- Ab welcher Eintauchtiefe  $H_b$  übersteigt die Süßwassersäule den Meeresspiegel?

### Aufgabe 6-3: Physiologische Kochsalzlösung

Blutzellen weisen in reinem Wasser den osmotischen Innendruck von 7,7 bar auf. Zur Kompensation kann man dem Wasser Kochsalz zugeben, das von außen einen osmotischen Gegendruck ausübt. Wie groß muß die Massendichte des gelösten Salzes sein um von außen 7,7 bar osmotischen Gegendruck auf die Zellen auszuüben? Man setze voraus, daß die Zellwände für NaCl undurchlässig sind und rechne bei einer Körpertemperatur von  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### Aufgabe 6-4: Entmischungsarbeit

Meerwasser enthält  $35 \text{ kg/m}^3$  NaCl. Man schätze die Arbeit ab, die mindestens aufgebracht werden muß, um  $1 \text{ m}^3$  Süßwasser mit den Druck- und Temperaturwerten des Meerwassers zu gewinnen. Man beachte, daß diese Arbeit die Zunahme der freien Energie bei der Entmischung übersteigt (siehe Aufgabe 4-6). Betrachte ein materiell abgeschlossenes System mit  $n_W \gg n_S$  mol von Wasser und Salz und benutze die Näherung (6.23) der freien Energie. Rechne bei  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  und 1 atm und berücksichtige die Dissoziation des Salzes. Wie hängt der Arbeitsaufwand mit dem osmotischen Druck(Süßwasser-Meerwasser) zusammen?

### Aufgabe 6-5: Reaktionsraten

Zeige, daß im Gleichgewicht von atomarem und molekularem Wasserstoff die Konzentration des atomaren Wasserstoffs proportional zur Wurzel der Konzentration des molekularen Wasserstoffs ist, wobei die Proportionalitätskonstante nur von Temperatur und Druck abhängt.

**Aufgabe 6-6: Massenwirkungsgesetz**

Man zeige: Wenn sich die Molzahl in einem Gas bei einer chemischen Reaktion verringert, so verschiebt eine Drucksteigerung das chemische Gleichgewicht in Richtung Reaktionsprodukte.

**Aufgabe 6-7: Wasserspaltung**

2 mol  $\text{H}_2\text{O}$  sind in einen Behälter eingeschlossen und werden auf 2000 K erwärmt. Die Gleichgewichtskonstante  $K_0(2000)$  im Massenwirkungsgesetz (6.36) für die Reaktion  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$  ist

$$p^{1/2} \frac{x_{\text{H}_2} x_{\text{O}_2}^{1/2}}{x_{\text{H}_2\text{O}}} = K_0(2000) = 0,0877 \text{ Pa}^{1/2} .$$

Wie groß ist der Druck zu wählen damit 0,02 mol  $\text{H}_2$  im Behälter vorhanden sind? Auf welchen Wert ist der Druck zu steigern um den  $\text{H}_2$  Gehalt auf 0,002 mol zu senken?

**Aufgabe 6-8: Schwefeloxydreaktion**

Bei 1000 K hat die Gleichgewichtskonstante der Reaktion  $\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$  den Wert

$$p^{1/2} \frac{x_{\text{SO}_2} x_{\text{O}_2}^{1/2}}{x_{\text{SO}_3}} = K_0(1000) = 171,9 \text{ Pa}^{1/2} .$$

Unter der Voraussetzung, daß 1 mol  $\text{SO}_2$  und 2 mol  $\text{O}_2$  in einen Behälter eingeschlossen und auf 1000 K erwärmt wurden berechne man die Molzahl von  $\text{SO}_3$  bei einem Druck von 4,3 bar .

**Aufgabe 6-9: Kohlenoxyd**

Bei 3200 K hat die Gleichgewichtskonstante der Reaktion  $2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$  den Wert

$$p \frac{x_{\text{CO}}^2 x_{\text{O}_2}}{x_{\text{CO}_2}^2} = K_0(3200) = 0,424 \text{ bar} .$$

Bei einer Temperatur von 3200 K und einem Druck von 2 bar liegen in einem Behälter 20 g  $\text{CO}_2$  und 20 g  $\text{O}_2$  vor. Man berechne die Gleichgewichtsmasse des  $\text{CO}_2$  .

**Aufgabe 6-10: Mischentropie**

Zwei verschiedene ideale Gase gleicher Temperatur mit den Molzahlen  $n_a, n_b$  befinden sich, durch eine Wand getrennt, in den Volmina  $V_a = V_b = V$  . Nach Entfernen der Wand durchmischen sich die Gase. Um welchen Betrag ist die Entropie nach Erreichen des neuen Gleichgewichts angestiegen? Benutze die Eigenschaft, daß sich die Entropie nicht ändert wenn man die Gase während der Durchmischung

isotherm vom Volumen  $2V$  auf das Volumen  $V$  komprimiert. Die Entropie des reinen idealen Gases ist nach Tabelle I und Aufgabe 5-16:

$$S = nR \ln(V/n) + nc_V \ln T + n\omega, \quad \omega = \text{const.}$$

### Aufgabe 6-11: pH-Wert

In der Chemie werden die Größen  $x_\alpha = n_\alpha/n$  Molenbrüche genannt, während man die Molalitäten  $[\alpha] = n_\alpha/V$  als Konzentrationen bezeichnet, wobei das Volumen  $V$  in Litern anzugeben ist. Als pH-Wert einer wässrigen Lösung wird der negative dekadische Logarithmus der Konzentration der Hydroniumionen in dieser Lösung bezeichnet:  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3^+\text{O}]$ . Der pH-Wert von neutralem Wasser bei  $25^\circ\text{C}$  und  $1\text{ atm}$  ist  $\text{pH}[\text{H}_2\text{O}] = 7$ . Wie groß ist die Massenwirkungskonstante  $K$  der Eigendissoziation  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3^+\text{O} + \text{OH}^-$  von Wasser unter den genannten Bedingungen. Benutze die Darstellung von  $K$  in Molenbrüchen nach (6.33).

### Aufgabe 6-12: Reaktionswärme

Gegeben sei eine Stoffmischung mit einem positiven thermischen Expansionskoeffizienten  $\partial V(T, p)/\partial T$ . In der Mischung findet eine chemische Reaktion  $n_\alpha \rightarrow n_\alpha + \nu_\alpha$  statt, wobei Temperatur und Volumen konstant gehalten werden. Berechne die Differenz von Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  und Reaktionsenergie  $\Delta U$ . Man zeige: Falls der Druck bei der Reaktion steigt ist die Reaktionsenthalpie größer als Reaktionsenergie.



## 7 Mehrphasige Stoffmischungen

Komponenten und Phasen betreffen verschiedene Zerlegungen des thermodynamischen Systems. Bei  $C$  Komponenten und  $P$  Phasen entsprechen diese Zerlegungen der Molzahldarstellung

$$n = \sum_{q=1}^P \sum_{\alpha=1}^C n_{q\alpha} ,$$

wobei  $n_{q\alpha}$  die Molzahl der Komponente  $\alpha$  in der Phase  $q$  ist. Vom Standpunkt der mikroskopischen Theorie betreffen Komponenten die Molekülbildung (Feinstruktur der räumlichen Atomanordnung), und Phasen Regelmäßigkeiten in der Anordnung großer Anzahlen von Molekülen. In diesem Sinne beschreiben Komponenten die Nahordnung der Atome (chemische Zusammensetzung) und Phasen die Fernordnung (makroskopische Struktur) des Systems. Die Zusammensetzung des Systems aus chemischen Komponenten ist schon bei kleinen Atomzahlen gut definiert. Demgegenüber erhält der Phasenbegriff erst bei großer Teilchenzahl einen physikalischen Sinn, da er makroskopische Stoffeigenschaften betrifft (diese Eigenschaften gehen aus der extramolekularen Wechselwirkung erst bei großer Teilchenzahl hervor). Phasenübergänge entsprechen experimentell ausgeprägten Variationen der Wärmekapazitäten und Kompressibilitäten, die mit Unstetigkeiten der makroskopischen Zustandsflächen einhergehen. Die Phasenanteile lassen sich dabei aus dem Verlauf der thermodynamischen Potentiale des Systems ablesen.

### 7.1 Thermodynamische Stabilität

Die Eigenschaften der Phasenzерlegung können aus der folgenden thermodynamischen Stabilitätsüberlegung verstanden werden. Wir beschränken uns zunächst auf Systeme mit nur einer Molekülsorte ( $C = 1$ ) und der Molzahl  $n$ . Die thermodynamischen Zustände des Systems sollen sich vollständig aus einer Basismenge  $\{Z\}$  konstruieren lassen. Diese Basismenge sei durch eine Zustandsgleichung  $S = S_0(U, V, n)$  definiert, die etwa aus einem mikroskopischen Modell (Auswertung von Zustandssummen) oder der Extrapolation experimenteller Daten folgt. Wechselwirkungsenergien zwischen den Teilsystemen und Oberflächenenergien seien vernachlässigbar, so daß die Homogenitätsrelation

$$S_0(\lambda U, \lambda V, \lambda n) = \lambda S_0(U, V, n)$$

zutritt. Bei Systemvergrößerung um den Faktor  $\lambda$  nehmen dann alle vier Koordinaten  $U, S, V, n$  den Faktor  $\lambda$  auf. Wir nennen  $\{Z\}$  die homogenen Basiszustände

des Systems. Zum Verständnis der Phasenübergänge ist es sinnvoll, auch partielle Gleichgewichte (Kap. 4.5) zu betrachten, für die sich nur die homogenen Anteile in Zuständen der Basismenge  $\{Z\}$  befinden. Zur Präzisierung teilen wir das System  $\Delta$  mengenmäßig in Anteile  $\Delta_\lambda$  und  $\Delta_{1-\lambda}$  mit  $0 \leq \lambda \leq 1$ . Wir trennen sie durch eine Wand, die nur geringfügige Wechselwirkungen zwischen den Anteilen zuläßt. Sind dann  $Z_1, Z_2 \in \{Z\}$  verschiedene Basiszustände von  $\Delta$  zur Molzahl  $n$ , so sind

$$Z' = \lambda(U_1, S_0(Z_1), V_1, n) + (1 - \lambda)(U_2, S_0(Z_2), V_2, n)$$

heterogene Zustände des Systems  $\Delta$ , die nicht in der Basismenge  $\{Z\}$  liegen. Die Zustände  $Z'$  können jedoch vom System angenommen werden und sind in der Thermodynamik zu berücksichtigen. Die Betrachtung läßt sich auf mehr als zwei homogene Basiszustände verallgemeinern. Bei fixierter Molzahl  $n$  kann das System  $\Delta$  auch die Zustände

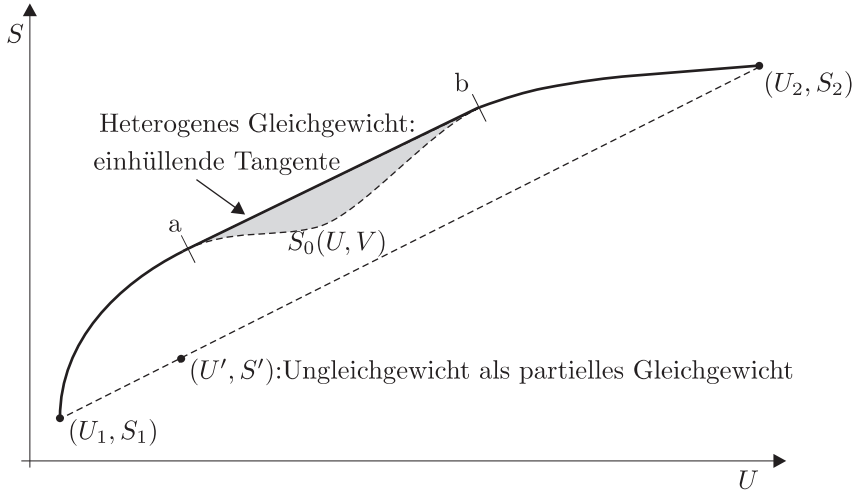
$$Z' = \sum_{j=1}^J \lambda_j Z_j \quad , \quad Z_j \in \{Z\} \quad , \quad 1 = \sum_{j=1}^J \lambda_j \quad , \quad 0 \leq \lambda_j \leq 1$$

erreichen, die sich analog bei der Aufteilung von  $\Delta$  in  $J$  Untersysteme ergeben. Die Menge  $\{Z'\} = \mathbb{R}^J$  dieser Zustände enthält neben  $\{Z\}$  auch heterogene Zustände<sup>1</sup>. Dabei kommt es für die Realisierbarkeit der Zustände  $Z'$  lediglich darauf an, daß die extensiven Größen  $U_j, S_0(Z_j), V_j$  der Untersysteme bei Vereinigung zum Gesamtsystem additiv sind. Die *räumliche* Trennung der Untersysteme ist eine Möglichkeit die Additivität zu erreichen, ohne daß dies andere Möglichkeiten ausschließt. Wir unterstellen im folgenden, daß nur eine geringfügige Restwechselwirkung zwischen den Untersystemen verbleibt, die Ausgleichsvorgänge ermöglicht ohne diese Additivität zu stören. Während des Relaxationsvorgangs bei gegebener Energie  $U$  und Volumen  $V$  wird dann das System seine Entropie steigern, bis sie im Gleichgewichtszustand den Wert

$$S(U, V) = \max_{Z' \in \mathbb{R}^J} \{S(Z') \mid \sum_j \lambda_j U_j = U \quad , \quad \sum_j \lambda_j V_j = V\}$$

erreicht. Der Sachverhalt ist in Abb. 7.1 dargestellt. Im Falle, daß die Basisfunktion  $S_0(U, V)$  konvexe Anteile enthält, gibt es  $U, V$ -Bereiche, in denen die homogenen Basiszustände  $Z$  instabil sind und in heterogene Zustände mit höherer Entropie zerfallen. Dabei liegen die stabilen heterogenen Zustände auf denjenigen Tangenten, die die Fläche  $S = S_0(U, V)$  der Basiszustände mehrfach berühren, ohne sie zu schneiden (einhüllende Tangenten). Für diese Zustände ist ein weiterer Entropieanstieg nicht möglich. Ein stabiler heterogener Zustand der beschriebenen Art läßt sich als Zustand koexistierender Phasen interpretieren. Entsprechend können Zustandsänderungen längs einer einhüllenden Tangente als Phasenübergang verstanden werden, wobei die Berührungspunkte (a und b in Abb. 7.1) mit der Fläche  $S = S_0(U, V)$

<sup>1</sup> Mathematisch ist  $\mathbb{R}^J$  die konvexe Hülle der homogenen Basiszustände  $\{Z\}$



**Abbildung 7.1** Entropie mit instabilem Bereich.

den reinen Phasen entsprechen. Die Werte  $\partial S/\partial U = 1/T$ ,  $\partial S/\partial V = -p/T$  sind längs der einhüllenden Tangente konstant, wobei  $T$  und  $p$  die Übergangswerte für Temperatur und Druck sind. Bei Anwesenheit konvexer Anteile im Verlauf von  $S_0(U, V)$  hat die Menge der Gleichgewichtszustände eine von  $S_0(U, V)$  abweichende Zustandsfläche. Die homogenen Basiszustände sind dort instabil und gehen in heterogene Gleichgewichtszustände auf der einhüllenden Tangente über. Demgegenüber ist die Zustandsfunktion der Gleichgewichtszustände  $S(U, V)$  konkav und kann stückweise aus einhüllenden Tangenten mit heterogenen Zuständen koexistierender Phasen bestehen. Die Stabilität der thermodynamischen Zustände wird dabei durch die Konkavitätsbedingung

$$\frac{1}{2}[S(U + \Delta U, V + \Delta V, n) + S(U - \Delta U, V - \Delta V, n)] \leq S(U, V, n)$$

ausgedrückt. In 2. Ordnung  $\Delta U, \Delta V$  folgt daraus

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}(\Delta U)^2 + 2\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\Delta U \Delta V + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2}(\Delta V)^2 \leq 0.$$

Das bedeutet aber, daß die Matrix

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} & \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \end{pmatrix}$$

nur negative oder verschwindende Eigenwerte hat. Für ihre Spur und Determinante bedeutet das

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \leq 0 \quad , \quad \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right)^2 \geq 0.$$

Dies ist die differentielle Darstellung der thermodynamischen Stabilität.

## 7.2 Stabilitätsbedingungen für die thermodynamischen Potentiale

Zur Übersetzung der Stabilitätsbedingung in die Darstellung der thermodynamischen Potentiale mache man sich klar, daß  $U(S, V, n)$  als Umkehrfunktion von  $S(U, V, n)$  eine konvexe Funktion von  $S, V$  ist. Sie erfüllt also

$$\frac{1}{2}[U(S + \Delta S, V + \Delta V, n) + U(S - \Delta S, V - \Delta V, n)] \geq U(S, V, n)$$

woraus analog zu Kap. 7.1 die differentielle Darstellung

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\Delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Delta U \Delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (\Delta V)^2 \geq 0$$

folgt. Die Matrix

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \end{pmatrix}$$

hat also nur positive oder verschwindende Eigenwerte, was als

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \geq 0 \quad , \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 \geq 0$$

dargestellt werden kann. Für  $U$  folgen daraus die Stabilitätsbedingungen

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \geq 0 \quad , \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \geq 0 \tag{7.1}$$

Die innere Energie  $U(S, V)$  hängt also konvex von  $S$  und  $V$  ab. Daraus ergeben sich auch die Stabilitätsbedingungen der anderen thermodynamischen Potentiale, die als Legendre-Transformierte der inneren Energie definiert sind. Zur Herleitung benutzen wir die Eigenschaft, daß für die zu  $\Theta$  unter der Legendre-Transformation  $\tilde{U} = U - \Theta \partial U / \partial \Theta$  konjugierte Variable  $a = \partial U / \partial \Theta$  die Gleichung  $\partial \tilde{U} / \partial a = -\Theta$  gilt (Kap. 4.6.2). Das bedeutet

$$\frac{\partial \Theta}{\partial a} = -\frac{\partial^2 \tilde{U}}{\partial a^2} = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial \Theta^2} \right)^{-1} .$$

Deshalb haben  $\partial^2 \tilde{U} / \partial a^2$  und  $\partial^2 U / \partial \Theta^2$  verschiedene Vorzeichen und  $\tilde{U}(a)$  hängt konkav von  $a$  ab, wenn  $U(\Theta)$  konvex von  $\Theta$  abhängt. Zusammen bedeutet dies: die thermodynamischen Potentiale sind konvexe Funktionen der extensiven Variablen und konkave Funktionen der konjugierten intensiven Variablen. Im einzelnen gilt:

Die freie Energie  $F(T, V)$  hängt konkav von  $T$  und konvex von  $V$  ab:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \leq 0 \quad , \quad \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \geq 0 \quad (7.2)$$

Die Enthalpie  $H(S, p)$  hängt konvex von  $S$  und konkav von  $p$  ab:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \geq 0 \quad , \quad \frac{\partial^2 H}{\partial p^2} \leq 0 \quad . \quad (7.3)$$

Das Gibbs-Potential  $G(T, p)$  hängt konkav von  $T$  und  $p$  ab:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \leq 0 \quad , \quad \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \leq 0 \quad (7.4)$$

Im nächsten Abschnitt besprechen wir die Konsequenzen dieser Ungleichungen für die Wärmekapazitäten und Kompressibilitäten.

Wir bemerken zum Schluß, daß die Potentiale bezüglich einer Intensivvariablen, die *nicht* zu einer Extensivvariablen der inneren Energie  $U$  über eine Legendre-Transformation konjugiert ist, im allgemeinen nicht konkav sind. Insbesondere ist das Gibbs-Potential des Gleichgewichtszustands in den intensiven Mischungsanteilen  $x_{q\alpha} = n_{q\alpha} / l_q$  der Komponenten  $\alpha$  konvex.

### 7.3 Physikalische Konsequenzen der Stabilität

Die Wärmekapazitäten und Kompressibilitäten sind durch

$$\begin{aligned} \text{Isobare Wärmekapazität:} \quad C_p &= T \frac{\partial S(T, p)}{\partial T} = -T G_{TT} \quad , \\ \text{Isochore Wärmekapazität:} \quad C_V &= T \frac{\partial S(T, V)}{\partial T} = -T F_{TT} \quad , \\ \text{Isotherme Kompressibilität:} \quad \kappa_T &= -\frac{1}{V} \frac{\partial V(T, p)}{\partial p} = -\frac{G_{pp}}{V} \quad , \\ \text{Adiabatische Kompressibilität:} \quad \kappa_S &= -\frac{1}{V} \frac{\partial V(S, p)}{\partial p} = -\frac{H_{pp}}{V} \quad , \end{aligned}$$

definiert, wobei wir die partiellen Ableitungen der Potentiale nach ihren natürlichen Variablen durch untere Indizes kennzeichnen. Alle vier Größen sind positiv, da die Potentiale in den intensiven Variablen  $T, p$  konkav sind. Die Positivität der Wärmekapazitäten und Kompressibilitäten ist also eine direkte Konsequenz der

thermodynamischen Stabilität. Sie bedeutet, daß sich sowohl Wärmeeinträge wegen Temperatursteigerungen als auch Volumensenkungen wegen Drucksteigerungen von selbst verlangsamen. Darüberhinaus ergeben sich aus der Stabilität die beiden Ungleichungen

$$C_p \geq C_V \quad , \quad \kappa_T \geq \kappa_S$$

für die isobare und isochore Wärmekapazität und die isotherme und adiabatische Kompressibilität. Sie drücken aus, daß isobar ein kleinerer Temperaturanstieg erfolgt, weil der Wärmeübertrag durch Arbeitsabgabe gedämpft wird. Ebenso steigt der Druck bei isothermer Volumensenkung schwächer an, weil der Arbeitseintrag durch Wärmeabgabe gedämpft wird. Zur Herleitung drücken wir auch die Differenzen  $C_p - C_V$  und  $\kappa_T - \kappa_S$  durch die 2. Ableitungen der Potentiale aus.

### Spezifische Wärmen

Es gilt

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

Aus

$$\frac{\partial V(T, p)}{\partial T} = - \frac{\frac{\partial p}{\partial T}(T, V)}{\frac{\partial p}{\partial V}(T, V)} = - \frac{F_{TV}}{F_{VV}} \quad \text{und} \quad \frac{\partial S(T, V)}{\partial V} = -F_{TV}$$

folgt wegen  $F_{VV} \geq 0$

$$\frac{C_p - C_V}{T} = \frac{(F_{TV})^2}{F_{VV}} \geq 0$$

### Kompressibilitäten

Es gilt

$$(\kappa_T - \kappa_S)V = \frac{\partial V(S, p)}{\partial p} - \frac{\partial V(T, p)}{\partial p} = - \frac{\partial V(S, p)}{\partial S} \frac{\partial S(T, p)}{\partial p}$$

Aus

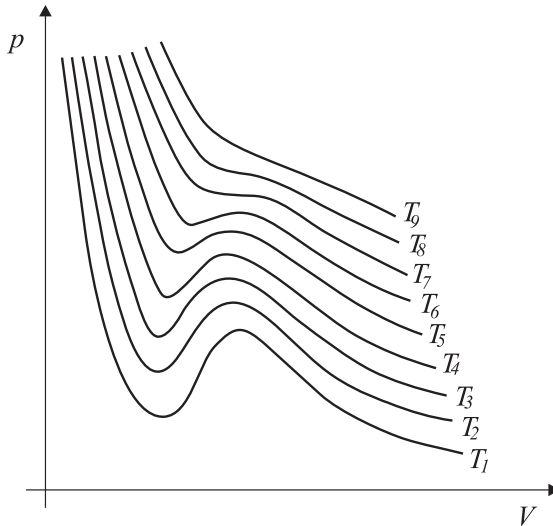
$$- \frac{\partial S(T, p)}{\partial p} = \frac{\frac{\partial T}{\partial p}(S, p)}{\frac{\partial T}{\partial S}(S, p)} = \frac{H_{Sp}}{H_{SS}} \quad \text{und} \quad \frac{\partial V(S, p)}{\partial S} = H_{pS}$$

folgt wegen  $H_{SS} \geq 0$

$$(\kappa_T - \kappa_S)V = \frac{(H_{Sp})^2}{H_{SS}} \geq 0$$

## 7.4 Instabile Isothermen und Phasenübergänge

Ein Beispiel für eine Zustandsgleichung mit zum Teil instabilen Basiszuständen gibt das van der Waals Modell für reale Gase (Kap. 5.2). Nachfolgend erläutern wir an den Isothermen dieses Typs die Beziehung zwischen den instabilen homogenen Basiszuständen und den heterogenen Gleichgewichtszuständen des Systems. Abb. 7.2 zeigt eine Schar von Isothermen  $p = p_0(T, V)$  nach der van der Waals Gleichung. Für kleine Temperaturen gibt es Bereiche mit  $\partial p / \partial V > 0$ . Dort ist die Stabili-

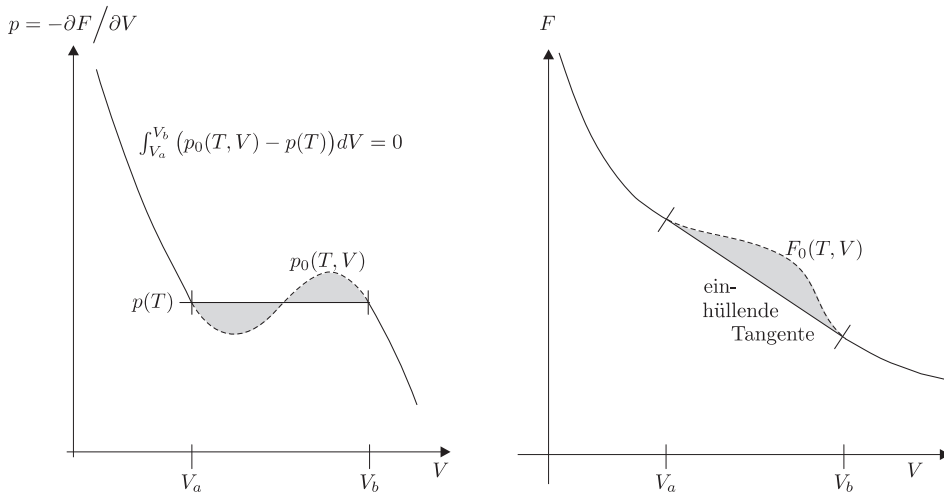


**Abbildung 7.2** Schar von Isothermen  $p = p_0(T, V)$  nach der van der Waals Gleichung.

tätsbedingung  $\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V(T, p)}{\partial p} \geq 0$  verletzt. Die durch  $p_0(T, V)$  beschriebenen homogenen Basiszustände sind dort instabil und es existieren heterogene Gleichgewichtszustände höherer Entropie, also kleinerer freier Energie  $F(T, V) \leq F_0(T, V)$ . Die Parameter der heterogenen Mehrphasenzustände lassen sich in einfacher Weise aus dem Verlauf der freien Energie  $F_0(T, V)$  ermitteln, die mit dem Druckverlauf der Isothermen nach

$$p_0(T, V) = -\frac{\partial F_0(T, V)}{\partial V}$$

zusammenhängt (Abb. 7.3). Die freie Energie  $F(T, V)$  der Gleichgewichtszustände ist eine konvexe Funktion von  $V$ . Diese Zustandsfläche enthält ein Stück der einhüllenden Tangente an die Zustandsfläche  $F_0(T, V)$ . Das Tangentenstück liegt zwischen den Berührungspunkten und definiert die heterogenen Gleichgewichtszustände koexistierender Phasen. Im Falle des van der Waals Modells sind dies



**Abbildung 7.3** Freie Energie mit instabilem Bereich.

2-Phasengemische aus Gas und Flüssigkeit. An den Berührungspunkten schließen sich nach außen Zustandsgebiete reiner Phasen an. Aus Abb. 7.3 geht hervor, daß die Parameter des Phasenübergangs aus den beiden Gleichungen

$$\frac{\partial F_0(T, V_a)}{\partial V} = \frac{\partial F_0(T, V_b)}{\partial V} = -p(T) \quad (7.5)$$

$$p(T)(V_b - V_a) = -(F_0(T, V_b) - F_0(T, V_a)) = \int_{V_a}^{V_b} p_0(T, V) dV \quad (7.6)$$

folgen. Dabei sind  $T$  und  $p(T)$  die Übergangswerte für Temperatur und Druck. Im  $V, p$ -Diagramm nach Abb. 7.3 bedeutet dies, daß die beiden schraffierten Flächen gleich sind, daß also

$$\int_{V_a}^{V_b} (p_0(T, V) - p(T)) dV = 0$$

gilt. Dies ist die *Maxwell-Regel* zur Bestimmung der Parameter  $p(T), V_a, V_b$  des Phasenübergangs aus der freien Energie  $F_0(T, V)$  der Basiszustände.

Zwischen  $V_a$  und  $V_b$  liegen zwei Wendepunkte  $\partial^2 F_0 / \partial V^2 = 0$  von  $F_0(T, V)$  bezüglich  $V$ . Bei steigender Temperatur nähern sich diese Punkte bis sie für die kritische Temperatur  $T_c$  bei einem kritischen Volumen  $V_c$  zusammenfallen. Dort gilt  $\partial^2 F_0 / \partial V^2 = 0 = \partial^3 F_0 / \partial V^3$  oder auch

$$\frac{\partial p_0(T, V)}{\partial V} = 0 = \frac{\partial^2 p_0(T, V)}{\partial V^2} \quad (7.7)$$



Die Länge des einhüllenden Tangentenstücks verschwindet dort und es liegt ein kritischer Punkt vor (siehe Kap. 11.4). Für höhere Temperaturen treten nur noch homogene 1-Phasenzustände auf. Bei gegebener Zustandsgleichung  $p_0(T, V)$  sind die beiden Gleichungen (7.7) zur Berechnung des kritischen Punktes  $T_c, V_c$  hinreichend. Für das van der Waals Gas (5.12)

$$p_0(T, v) = \frac{R}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad v = \frac{V}{n}$$

ergeben sich aus (7.7) die kritischen Werte  $v_c = 3b, T_c = 8a/27Rb$ . Siehe Aufgaben 5.5.

Meßwerte für die kritischen Konstanten einiger Gase sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt (nach CRC Handbook of Chemistry and Physics):

Gas	$p_c$ [bar]	$v_c$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	$T_c$ [K]
He	2,27	57	5,19
H <sub>2</sub>	12,93	65	32,97
N <sub>2</sub>	33,9	90	126,21
O <sub>2</sub>	50,43	73	154,59
CO <sub>2</sub>	73,75	94	304,14
H <sub>2</sub> O	220,6	56	647,14

## 7.5 Anzahl unabhängiger Phasen aus Verlauf der Zustandsfläche und Phasenregel von Gibbs

Aus den Stabilitätsbetrachtungen haben wir gelernt, daß Mehrphasenzustände Anteilen in der Fläche der Gleichgewichtszustände entsprechen, die aus einhüllenden Tangenten bestehen. Längs dieser Tangenten sind Temperatur und Druck konstant, während sich Entropie und Volumen ändern. Das bedeutet, daß die Jakobi-Matrix

$$\frac{\partial(T, -p)}{\partial(S, V)} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \end{pmatrix}$$

eine verschwindende Determinante, also mindestens einen verschwindenden Eigenwert hat. In der Stabilitätsbedingung (7.1) liegt dann das Gleichheitszeichen vor. Zur allgemeinen Formulierung des Sachverhalts lassen wir auch Variationen der Teilchenzahlen zu und gehen davon aus, daß das System  $\Delta$  die Teilchensorten  $1 \dots C$  enthält. Ihre Molzahlen seien

$$(n_1 \dots n_C) = \mathbf{n}$$

wobei wir wie in Kap. 6 die Vektorschreibweise für die Komponentenzerlegung benutzen. Für die innere Energie  $U(S, V, \mathbf{n})$  der Gleichgewichtszustände gilt dann

$$\left( \frac{\partial U}{\partial S}, \frac{\partial U}{\partial V}, \frac{\partial U}{\partial \mathbf{n}} \right) = (T, -p, \boldsymbol{\mu})$$

wobei  $\boldsymbol{\mu} = (\mu_1 \dots \mu_C)$  die chemischen Potentiale bezüglich der Komponenten  $\mathbf{n}$  sind. Im Gleichgewicht haben auch alle Teilsysteme von  $\Delta$  die Werte  $T, p, \boldsymbol{\mu}$ . Zur mathematischen Kennzeichnung des Mehrphasenzustandes  $Z = (S, V, \mathbf{n})$  betrachten wir die Jakobi-Matrix

$$J(Z) = \frac{\partial(T, -p, \boldsymbol{\mu})}{\partial(S, V, \mathbf{n})} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{n}^2} \end{pmatrix} \quad (7.8)$$

Sie besteht aus den 2. Ableitungen der inneren Energie  $U$  und ist deshalb symmetrisch. Sie hat für stabile Zustände  $Z$  keine negativen Eigenwerte. Insbesondere gilt deshalb für ihre Diagonalelemente analog zu (7.1) :

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}(S, V, \mathbf{n}) \geq 0, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}(S, V, \mathbf{n}) \geq 0, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial n_\alpha^2}(S, V, \mathbf{n}) \geq 0 \text{ für } 1 \leq \alpha \leq C \quad (7.9)$$

Der Rang der Matrix  $J(Z)$ , also die Anzahl ihrer von Null verschiedenen Eigenwerte sei

$$\text{Rang}(J(Z)) = 2 + C - P \quad .$$

Er gibt an, wieviele der Koordinaten  $T, p, \boldsymbol{\mu}$  unabhängig variieren, während die Variablen  $S, V, \mathbf{n}$  ihre  $2 + C$ -dimensionale Umgebung durchlaufen. Wir betrachten dann eine beliebige Zustandsänderung  $dS, dV, d\mathbf{n}$  auf der Gleichgewichtsfläche. Die zugehörigen Änderungen von Temperatur, Druck, chemischen Potentialen sind durch

$$(dT, -dp, d\boldsymbol{\mu}) = J \cdot (dS, dV, d\mathbf{n})$$

gegeben ( $J \cdot$  kennzeichnet die Multiplikation mit der Matrix  $J$ ). Eine erste Aussage über  $\text{Rang}(J)$  ergibt sich aus der Gibbs-Duhem Beziehung

$$SdT - Vdp + \mathbf{n} \cdot d\boldsymbol{\mu} = (S, V, \mathbf{n}) \cdot J \cdot (dS, dV, d\mathbf{n}) = 0 \quad (7.10)$$

die aus der Homogenitätsrelation

$$U = ST - Vp + \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\mu} \quad (7.11)$$

für die innere Energie des Zustandes  $S, V, \mathbf{n}$  folgt. Gleichung (7.10) gilt für beliebige  $dS, dV, d\mathbf{n}$  und ist gleichbedeutend mit  $(S, V, \mathbf{n}) \cdot J(Z) = 0$ . Das bedeutet:  $\text{Rang}(J)$  ist schon wegen der Gibbs-Duhem Beziehung für das Gesamtsystem kleiner als  $2 + C$ , also  $P \geq 1$ . Allgemeiner gilt im Falle  $\text{Rang}(J) = 2 + C - P$ , daß es maximal  $P$  linear unabhängige Basisvektoren

$$(s_q, v_q, \mathbf{x}_q), \quad q = 1 \dots P \quad (7.12)$$

gibt, die

$$(s_q, v_q, \mathbf{x}_q) \cdot J = 0 \quad (7.13)$$

erfüllen. Wir wollen sie gemäß  $\sum_{\alpha} x_{q\alpha} = 1$  normieren. Wegen (7.13) treten jetzt  $P$  Gibbs-Duhem Beziehungen entsprechend  $P$  homogenen Systemanteilen auf:

$$s_q dT - v_q dp + \mathbf{x}_q \cdot d\boldsymbol{\mu} = (s_q, v_q, \mathbf{x}_q) \cdot J \cdot (dS, dV, d\mathbf{n}) = 0, \quad (7.14)$$

$$q = 1 \dots P$$

Das bedeutet: Die  $2 + C$  Zustandsgrößen Temperatur  $T$ , Druck  $p$ , chemische Potentiale  $\boldsymbol{\mu}$  können die  $2 + C$ -dimensionale Zustandsumgebung nur unvollständig parametrisieren. Eine vollständige Beschreibung erfordert  $P$  von  $T, p, \boldsymbol{\mu}$  unabhängige Zusatzkoordinaten. Der Begriff des physikalischen Mehrphasenzustands ergibt sich dann aus der folgenden

### Simplexeigenschaft

- ▶ Die Basisvektoren  $(s_q, v_q, \mathbf{x}_q)$  hängen in einem  $P$ -dimensionalen Zustandsbereich nicht von  $Z = (S, V, \mathbf{n})$  ab und haben keine negativen Komponenten.
- ▶ Dieser Bereich hat die Darstellung

$$(S, V, \mathbf{n}) = \sum_{q=1}^P (s_q, v_q, \mathbf{x}_q) l_q \quad (7.15)$$

wobei die Zahlen  $l_q$  innerhalb  $l_q \geq 0$  frei variieren (bei normierter Gesamtmenge  $\sum_q l_q = 1$  ist (7.15) mathematisch der von den Basisvektoren (7.12) aufgespannte Simplex).

Die Simplexeigenschaft folgt *nicht* aus allgemeinen Prinzipien. Sie trifft jedoch für die bekannten physikalischen Mehrphasensysteme zu. Für kleine Zustandsänderungen des Typs  $\sum_q (s_q, v_q, \mathbf{x}_q) dl_q$  gilt wegen (7.13)

$$(dT, -dp, d\boldsymbol{\mu}) = J \cdot \sum_q (s_q, v_q, \mathbf{x}_q) dl_q = 0 \quad (7.16)$$

Deshalb haben die Temperatur  $T$ , Druck  $p$  und chemische Potentiale  $\boldsymbol{\mu}$  für alle Zustände des Simplex (7.15) den gleichen Wert.  $P$  kann dort als Anzahl homogener Teilsysteme (koexistierende Phasen) mit den unabhängigen Molzahlen  $l_q$  aber gemeinsamen Werten von  $T, p, \boldsymbol{\mu}$  verstanden werden. Im Falle  $2 + C > P$  besitzt das Kontinuum physikalischer Mehrphasenzustände die Simplexeigenschaft (7.15) auch in einem Bereich benachbarter  $T, p, \boldsymbol{\mu}$ -Werte. Dort liefern die Molzahlen  $l_1 \dots l_P$  zusammen mit den Koordinaten  $T, p, \boldsymbol{\mu}$  eine vollständige Beschreibung der Mehrphasenzustände.

### Kommentare

- (1) Als Freiheitsgrad eines Gleichgewichtszustands mit  $P$  koexistierenden Phasen bezeichnet man eine Zustandskoordinate, die von den Phasenmengen  $l_1 \dots l_P$  unabhängig ist. Für Gleichgewichtszustände mit  $C$  frei wählbaren Stoffmengen hat jeder Zustand eine  $2 + C$ -dimensionale Umgebung. Bei  $P$  koexistierenden

Phasen kann diese Umgebung durch die Phasenmengen  $l_1 \dots l_P$  und  $2 + C - P$  weitere Zustandsgrößen beschrieben werden, die *nicht* von  $l_1 \dots l_P$  abhängen. Dies führt auf die *Phasenregel von Gibbs*: Gleichgewichtszustände mit  $P$  koexistierenden Phasen besitzen

$$\varphi = 2 + C - P \quad \text{unabhängige Freiheitsgrade} \quad (7.17)$$

Als Freiheitsgrade können die  $2 + C - P$  Koordinaten  $T, p, \mu_1 \dots \mu_{C-P}$  gewählt werden, die nach (7.16) nicht von  $l_1 \dots l_P$  abhängen. Statt der chemischen Potentiale  $\mu_1 \dots \mu_{C-P}$  sind neben  $T, p$  auch die Konzentrationen  $\mathbf{x}_q$  der Einzelphasen geeignet, die nach (7.15) ebenfalls nicht von den Molzahlen  $l_q$  abhängen. Dabei werden die  $2 + (C - 1)P$  Variablen  $T, p, \mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_P$  durch die  $C(P - 1)$  Gleichgewichtsbedingungen an die chemischen Potentiale der Phasen

$$\mu_1(T, p, \mathbf{x}_1) = \mu_2(T, p, \mathbf{x}_2) = \dots = \mu_P(T, p, \mathbf{x}_P)$$

auf  $2 + C - P$  unabhängige Freiheitsgrade eingeschränkt.

- (2) Für heterogene Zustände mit Simplexeigenschaft setzt sich die Gesamtenergie

$$U = \sum_q u_q l_q = \sum_q (T s_q - p v_q + \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{x}_q) l_q \quad (7.18)$$

additiv aus den Energien  $U_q = u_q l_q$  der Teilsysteme (Phasenanteile) zusammen. Dies folgt aus der Homogenitätsrelation (7.11) nach Einsetzen der Darstellung (7.15) für  $S, V, \mathbf{n}$ . Physikalisch ist

$$\begin{aligned} u_q, s_q, v_q &= \text{molare Energie, Entropie, Volumen der Phase } q, \\ l_q &= \sum_{\alpha} n_{q\alpha} = \text{Phasenmenge in mol,} \\ x_{q\alpha} &= \frac{n_{q\alpha}}{l_q} = \text{phasenbezogene Konzentration der Komponente } \alpha. \end{aligned} \quad (7.19)$$

Dabei hängt die molare Energie  $u_q = T s_q - p v_q + \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{x}_q$  *nicht* von den Parametern der konkurrierenden Phasen  $q'$  ab. Für das System ist die räumliche Trennung der Teilsysteme eine der Möglichkeiten, um diese Entkopplung zu erreichen.

- (3) Das Gibbs-Potential des Phasengleichgewichts ist nach (7.18) durch

$$G = U - TS + pV = \sum_{q=1}^P g_q l_q \quad (7.20)$$

gegeben. Es setzt sich additiv aus den Gibbs-Potentialen  $G_q = g_q l_q$  der Phasenanteile zusammen, wobei das molare Gibbs-Potential

$$g_q = \frac{G_q}{l_q} = \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{x}_q$$

neben  $T, p$  nur von den Mischungsverhältnissen  $\mathbf{x}_q$  *innerhalb* der Phase  $q$  abhängt. Die molaren Gibbs-Potentiale  $g_q$  zweier koexistierender Einzelphasen  $q \neq q'$  sind nicht immer gleich, obwohl  $\mu_{q\alpha} = \mu_{q'\alpha}$ ,  $\alpha = 1 \dots C$  gilt. Dies liegt daran, daß die chemischen Potentiale koexistierender Komponenten  $\alpha \neq \alpha'$  in der Regel verschieden sind  $\mu_{q\alpha} \neq \mu_{q'\alpha}$ . Unterschiedliche Mischungsverhältnisse  $\mathbf{x}_q$ ,  $\mathbf{x}'_q$  in den beiden Phasen lassen deshalb auch im Gleichgewicht

$$g_q(T, p, \mathbf{x}_q) \neq g_{q'}(T, p, \mathbf{x}_{q'})$$

zu (Kap. 7.6). In diesem Zusammenhang vergegenwärtige man sich, daß das Gibbs-Potential (7.20) materiell abgeschlossener Systeme bei reversiblen isothermen isobaren Prozessen nach dem 1. Hauptsatz wegen  $U' - U = T(S' - S) - p(V' - V)$  konstant ist. Im Falle ungleicher Potentiale  $g_q \neq g_{q'}$  lassen sich deshalb die beiden Phasen nicht reversibel ineinander überführen, wenn  $T$  und  $p$  konstant gehalten werden.

(4) Bei *linear abhängigen*  $\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_P$  bestehen Relationen des Typs

$$\sum_q \mathbf{x}_q(T, p, \mu_1 \dots \mu_{C-P}) \nu_q = 0 \quad , \quad \sum_q \nu_q = 0 \quad (7.21)$$

Die Stoffzusammensetzung  $\mathbf{n}$  legt dann die Phasenanteile  $l_q$  wegen

$$\sum_q \mathbf{x}_q l_q = \sum_q \mathbf{x}_q (l_q + \nu_q) = \mathbf{n}$$

nur bis auf die Molzahlen  $\nu_q$  fest. Bei ungeändertem Gesamtinventar  $\mathbf{n}$  sind also Änderungen  $l'_q = l_q + \nu_q$  der Phasenaufteilung bei fixierten Werten von  $T, p, \mu_1 \dots \mu_{C-P}$  möglich. Sie entsprechen Phasenübergängen 1. Art, wobei das Gibbs-Potential des Gesamtsystems konstant bleibt:

$$G' - G = \sum_q g_q \nu_q = \sum_q \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{x}_q \nu_q = 0 \quad .$$

Bei *linear unabhängigen* Mischungsvektoren  $\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_P$  sind die Phasenanteile bereits durch die Bedingung des fixierten Gesamtinventars  $\mathbf{n}$  (materiell abgeschlossene Wände, keine chemischen Reaktionen) festgelegt, da die Molzahlen  $l_1 \dots l_P$  eindeutig aus  $\sum_q \mathbf{x}_q(T, p, \mu_1 \dots \mu_{C-P}) l_q = \mathbf{n}$  folgen. Änderungen von  $T, p, \mu_1 \dots \mu_{C-P}$  gehen dann stets mit Änderungen der Phasenaufteilung einher und der Phasenübergang erstreckt sich über ein Intervall von Temperatur und Druck. Beispiele werden in Kap. 7.6–7.10 gegeben. Es handelt sich um Phasenübergänge 2. Art (Kap. 11) mit Unstetigkeiten am Rande des Koexistenzbereichs (7.15).

(5) Anwesenheit *chemischer Reaktionen*: Finden zwischen den  $C$  Komponenten  $\Gamma$  verschiedene chemische Reaktionen



mit linear unabhängigen stöchiometrischen Vektoren  $\nu_r = (\nu_{r1} \dots \nu_{rC})$  statt, so sind im Gleichgewicht nur noch  $C' = C - \Gamma$  Stoffmengen frei wählbar. Die Molzahlen der  $\Gamma$  verbleibenden Stoffsorten errechnen sich aus ihnen über die Bedingungen (Massenwirkungsgesetze) für das chemische Gleichgewicht:

$$\nu_r \cdot \frac{\partial G}{\partial \mathbf{n}} = \nu_r \cdot \boldsymbol{\mu} = 0 \quad , \quad r = 1 \dots \Gamma \quad (7.22)$$

Die Phasenregel (7.17) von Gibbs verallgemeinert sich hier auf

$$\varphi = 2 + (C - \Gamma) - P = 2 + C' - P$$

unabhängige Freiheitsgrade. Die Auswahl der  $C'$  unabhängigen Leitkomponenten richtet sich nach praktischen Erwägungen. z. B. gilt für teilweise dissoziiertes Wasser:

$$C = 3 \quad (\text{H}_3\text{O}^+, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}) \quad , \quad \Gamma = 1 \quad (\text{Dissoziation}) \quad , \quad C' = 2 \quad , \quad P = 1$$

und es liegen  $\varphi = 2 + C' - 1 = 3$  Freiheitsgrade vor: Es können  $T, p, n_{\text{H}_3\text{O}^+}/n_{\text{H}_2\text{O}}$  frei gewählt werden. Bei elektrisch neutraler Lösung verbleiben wegen der Zusatzbedingung  $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{OH}^-}$  nur die beiden Freiheitsgrade  $T, p$ , da sich die Konzentrationen  $n_{\text{H}_3\text{O}^+}/n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{OH}^-}/n_{\text{H}_2\text{O}}$  aus dem Massenwirkungsgesetz (7.22) für die Dissoziation ergeben. Siehe Aufgabe 6-11.

## 7.6 Binäre Mischungen mit 2 koexistierenden Phasen

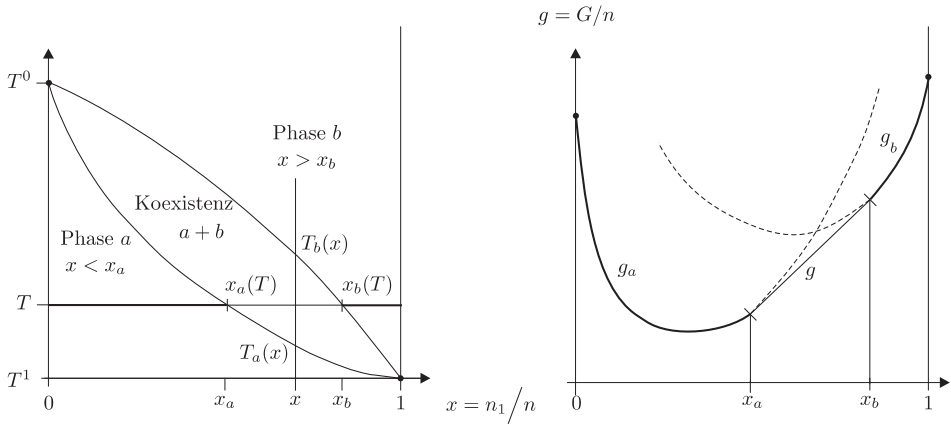
Wir betrachten jetzt Phasenübergänge in Systemen mit zwei Komponenten 0 und 1 (also  $C = 2$ , z. B. Lösungsmittel und gelöster Stoff). Die Molzahlen seien  $n_0 + n_1 = n$ , wobei die Konzentration  $x = n_1/n$  im Gesamtsystem frei gewählt werden kann. Bei Koexistenz von  $P = 2$  Phasen  $a$  und  $b$  der Mischung gilt für die chemischen Potentiale der beiden Stoffe  $\mu_{a0} = \mu_{b0}$ ,  $\mu_{a1} = \mu_{b1}$ . Anders als bei reinen Substanzen gibt es nun 2 unabhängige Koexistenzparameter (Freiheitsgrade), wobei nach (7.17)  $T, p$  gewählt werden können. Sie beschreiben die bei festen Phasenmengen  $l_a = n_{a0} + n_{a1}$ ,  $l_b = n_{b0} + n_{b1}$  möglichen 2-Phasen Zustände. Die Konzentrationen

$$x_a(T, p) = x_{a1} = n_{a1}/l_a \quad , \quad x_b(T, p) = x_{b1} = n_{b1}/l_b$$

der beiden Phasen folgen aus den Gleichgewichtsbedingungen

$$\mu_{a0}(T, p, x_a) = \mu_{b0}(T, p, x_b) \quad , \quad \mu_{a1}(T, p, x_a) = \mu_{b1}(T, p, x_b) \quad (7.23)$$

und sind im allgemeinen verschieden. Der Sachverhalt ist für fixierten Druck  $p$  in Abb. 7.4 dargestellt, wobei der Fall betrachtet ist, daß Phasenkoexistenz auch für die reinen Stoffe 0,1 auftritt. Dies bedeutet  $x_a = x_b = 0$  bei  $T = T^0$  und  $x_a = x_b = 1$  bei  $T = T^1$ .



**Abbildung 7.4** Binäre Mischung mit 2 Phasen bei konstantem Druck  $p$

Phasenübergang bei *konstanter Temperatur*: Ausgehend vom reinen Stoff 0 bei  $x = 0$  läßt sich die Konzentration  $x$  von Stoff 1 im homogenen System (Phase a) steigern, bis sie den Grenzwert  $x_a(T, p)$  erreicht. Für  $x > x_a(T, p)$  tritt die Phase b mit der Konzentration  $x_b(T, p) > x_a(T, p)$  hinzu. Bei weiterer Steigerung von  $x$  bleiben die Konzentrationen  $x_a, x_b$  in den Bestandteilen homogener Phase konstant. Stattdessen ändern sich nun die Phasenanteile  $l_a/n, l_b/n$  linear in  $x$  gemäß

$$\frac{l_a}{n} = \frac{x - x_b}{x_a - x_b}, \quad \frac{l_b}{n} = \frac{x_a - x}{x_a - x_b} \quad (7.24)$$

Erst für  $x > x_b(T, p)$  steigt die Konzentration  $x$  in der Phase b wieder an, bis bei  $x = 1$  der reine Stoff 1 vorliegt. Die molaren Gibbs-Potentiale

$$g_a = x_a(\mu_1 - \mu_0) + \mu_0, \quad g_b = x_b(\mu_1 - \mu_0) + \mu_0 \quad (7.25)$$

der koexistenten Phasen erfüllen  $g_b - g_a = (\mu_1 - \mu_0)(x_b - x_a)$  und sind im allgemeinen verschieden. Das Gesamtpotential  $g = g_a l_a/n + g_b l_b/n$  läuft im Koexistenzintervall  $x_a(T, p) \leq x \leq x_b(T, p)$  linear in  $x$  von  $g_a$  nach  $g_b$  (einhüllende Tangente in Abb. 7.4)<sup>2</sup>. Der Phasenübergang bei *vorgegebenem Stoffinventar*  $n_0, n_1$ , also fixiertem  $x$ , erstreckt sich über das Temperaturintervall  $T_a(x) \leq T \leq T_b(x)$  wobei die Grenztemperaturen bei festem Druck durch  $x_a(T_a) = x = x_b(T_b)$  definiert sind.

<sup>2</sup> Dieses Intervall schrumpft nur für Phasen gleicher Grenzkonzentration  $x_a = x_b$  auf Null, wobei der Phasenübergang bei laufendem  $l_a/l_b$  nun über einem Punkt im  $T, x$ -Diagramm stattfindet

Für  $T \geq T_b(x)$  liegt nur die Phase  $b$  vor. Bei  $T < T_b(x)$  tritt die Phase  $a$  hinzu, wobei jetzt die beiden Phasenanteile verschiedene Konzentrationen

$$x_a(T) \leq x \leq x_b(T)$$

haben. Ihre Mengen  $l_a, l_b$  sind durch (7.24) gegeben. Schließlich liegt für  $T \leq T_a(x)$  nur noch Phase  $a$  vor. In binären Mischungen hat jeder Zustand eine  $2 + C = 4$  dimensionale Umgebung. Sie wird bei einer Phase durch 3 Freiheitsgrade  $T, p, x$  und die Gesamtmenge  $n$  beschrieben. Für 2-Phasenzustände wird das Koexistenzgebiet nach der Phasenregel (7.17) von Gibbs durch 2 Freiheitsgrade  $T, p$  und 2 Phasenmengen  $l_a, l_b$  beschrieben. Bei fixierten Werten von  $p, l_a, l_b$  verbleibt nur der Freiheitsgrad  $T$ . In Abb. 7.4 entsprechen deshalb 2-Phasenzustände Linien, wenn die Phasenmengen  $l_a, l_b$  konstant gehalten werden. Diese Linien hängen von der aktuellen Mengenaufteilung  $l_a + l_b = n$  ab, wobei die Grenzkurven  $x_a(T)$  und  $x_b(T)$  die Sonderfälle  $l_a = n$  und  $l_b = n$  beschreiben.

## 7.7 Clausius-Clapeyron Gleichung in binären Mischungen

Für verdünnte Mischungen  $n_1 \ll n_0$ , also  $x = n_1/n \ll 1$  vereinfachen sich die chemischen Potentiale nach (6.21, 6.22)

$$\mu_0(T, p, x) = g_0(T, p) - RTx \quad , \quad \mu_1(T, p, x) = g_1^0(T, p) + RT \ln x \quad ,$$

wobei in Gleichung (6.21) für  $\mu_0$  die in  $x$  lineare Näherung  $\ln(1-x) = -x$  benutzt ist. Dabei ist  $g_0(T, p)$  das chemische Potential des reinen Stoffs 0, während der Anteil  $g_1^0(T, p)$  des Potentials von Stoff 1 auch eine Wechselwirkung mit dem Stoff 0 enthält. In der Umgebung eines 2-Phasenzustands  $T^0, p^0$  des reinen Stoffs 0 gilt für die Konzentrationen *beider* Phasen  $x_a, x_b \ll 1$  und die Gleichgewichtsbedingungen (7.23) lauten bei linearer Näherung von  $\mu_0$  in  $x_a, x_b$  (Stoff 1 geringfügig in Stoff 0 gelöst):

$$g_{a0}(T^0 + \Delta T, p^0 + \Delta p) - g_{b0}(T^0 + \Delta T, p^0 + \Delta p) = RT(x_a - x_b) \quad (7.26)$$

$$g_{a1}^0(T, p) - g_{b1}^0(T, p) = RT \ln \frac{x_b}{x_a} \quad (7.27)$$

wobei  $T = T^0 + \Delta T, p = p^0 + \Delta p$  gesetzt ist. Diese Bedingungen definieren die Koexistenzkurve für 2-Phasenzustände bei Anwesenheit geringer Fremdstoffmengen  $x_a, x_b$ . Dabei ist es gleichgültig, welche Aggregatzustände  $a, b$  vorliegen. Für den 2-Phasenzustand des reinen Stoffs 0 gilt

$$x_a = 0 = x_b, \quad g_{a0}(T^0, p^0) - g_{b0}(T^0, p^0) = 0 \quad (7.28)$$

Das bedeutet: bei linearer Näherung in  $\Delta T, \Delta p$  folgt aus (7.26) mit  $\partial g_0 / \partial T = -s_0, \partial g_0 / \partial p = v_0$

$$-\Delta T(s_{a0} - s_{b0}) + \Delta p(v_{a0} - v_{b0}) = RT(x_a - x_b) \quad (7.29)$$



wobei  $s_{q0}$  und  $v_{q0}$  die molaren Entropien und Volumina des reinen Stoffs 0 bei  $T^0, p^0$  sind. Diese Beziehung kann als Verallgemeinerung der Clausius-Clapeyron Gleichung bei Vorgabe der Fremdstoffkonzentration  $x_a$  in einer der Phasen verstanden werden. Dabei legt die Funktion  $g_{a1}^0(T, p) - g_{b1}^0(T, p)$  nach Bedingung (7.27) das Verhältnis  $x_a/x_b$  der Konzentrationen des Fremdstoffs 1 in den koexistierenden Phasen fest.  $x_a/x_b$  wird auch als Entmischungskonstante bezeichnet. Für das reine 2-Phasensystem (7.28) kann  $T^0, p^0$  längs der Koexistenzkurve  $p^0(T^0)$  variieren. An jedem Punkt  $T^0, p^0$  dieser Kurve wird deshalb der Grenzwert  $x_a = 0 = x_b$  mit einer anderen Entmischungskonstante erreicht.

Die Vorzeichen von  $\Delta T$  und  $\Delta p$  in der Clausius-Clapeyron-Gleichung (7.29) hängen davon ab, ob Stoff 1 in Phase  $a$  oder Phase  $b$  stärker vertreten ist. Wir betrachten nacheinander den Einfluß des gelösten Stoffs auf Temperatur und Druck des 2-Phasenzustands.

Bei vorgegebenem Druck  $p$  beschreibt (7.29) den Einfluß der Konzentration auf die Temperatur des 2-Phasenzustands. Aus  $\Delta p = 0$  folgt

$$\Delta T = RT^2 \frac{x_a - x_b}{\Lambda(a \rightarrow b)} \quad \text{für } x_a, x_b \ll 1 \quad (7.30)$$

wobei  $\Lambda(a \rightarrow b)$  die molare Phasenübergangswärme für Stoff 0 ist. Folgende Fälle sind von besonderem Interesse:

- ▶  $a =$  Flüssigphase,  $b =$  Gasphase, Stoff 1 schwerflüchtig ( $x_b \approx 0$ ). Zugabe des Anteils  $x_a$  des schwerflüchtigen Stoffs in die Flüssigkeit ändert dann die Siedetemperatur um

$$T - T^0 = \frac{RT^2 x_a}{\Lambda(a \rightarrow b)} .$$

Da die molare Verdampfungswärme  $\Lambda(a \rightarrow b)$  positiv ist, handelt es sich um eine *Erhöhung* des Siedepunkts (Zugabe von Salz in siedendes Wasser unterbricht den Siedevorgang).

- ▶  $a =$  Flüssigphase,  $b =$  feste Phase, wenig Stoff 1 in der festen Phase ( $x_b \approx 0$ ). Zugabe des Anteils  $x_a$  des in der festen Phase unlöslichen Stoffs in die Flüssigkeit ändert den Gefrierpunkt um

$$T - T^0 = -\frac{RT^2 x_a}{\Lambda(b \rightarrow a)} .$$

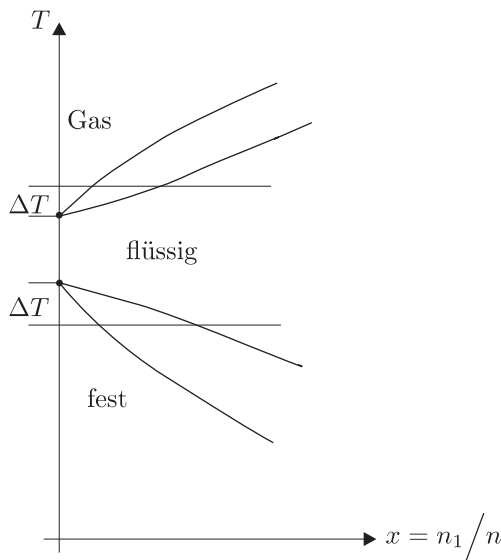
Da die molare Schmelzwärme  $\Lambda(b \rightarrow a)$  positiv ist, handelt es sich um eine *Senkung* des Gefrierpunkts (man streut Salz auf das Glatteis, um es zu schmelzen). Siehe Aufgabe 7-2.

Wir betrachten schließlich das  $T, x$ -Koexistenzgebiet der beiden Phasen. Die Grenzkonzentrationen  $x_a(T), x_b(T)$  sind beide positiv und verschwinden am Koexistenzpunkt  $T^0$  des reinen Stoffs 0, sodaß dort  $\partial x_a / \partial T, \partial x_b / \partial T$  das gleiche Vorzeichen

haben. Demgemäß ist das Koexistenzgebiet bei geringen Konzentrationen  $x$  stets keilförmig mit Spitze bei  $T^0, x = 0$  und Rändern, die beide fallen oder beide steigen. Der Sachverhalt ist in Abb. 7.5 dargestellt. Bei vorgegebener Temperatur  $T \neq T^0$  schließt sich an das Koexistenzgebiet bei kleinen  $x$  immer ein Gebiet homogener Phase an (geringe Zumischungen zum reinen Stoff der Temperatur  $T \neq T^0$  ändern seinen Aggregatzustand nicht). Die Ursache ist der Beitrag  $-R \ln x$  zur Entropie (6.19) der verdünnten Mischung. Wegen dieses Anteils ist das molare Gibbs-Potential

$$g(x) = x[g_1^0 + RT \ln x] + (1 - x)[g_0 + RT \ln(1 - x)] \quad , \quad x \ll 1 \quad (7.31)$$

jeder Phase bei  $x = 0$  konvex mit  $\partial g / \partial x = -\infty$ . Die den koexistierenden Phasen von Stoffmischungen zugeordneten einhüllenden Tangenten an  $g(x)$  erreichen deshalb den Wert  $x = 0$  nicht. Die bedeutet z. B., daß eine gesättigte Lösung von Eis und Salzwasser nur dann stabil ist, wenn das Eis geringfügig Salz enthält<sup>3</sup>. Bei



**Abbildung 7.5** Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktssenkung.

vorgegebener Temperatur  $T$  beschreibt (7.29) den Einfluß der Konzentration auf

<sup>3</sup> Gelegentlich werden gesättigte Lösungen so definiert, daß ein reiner Stoff 0 (Phase a) mit einer Lösung Stoffe 0,1 (Phase b) im Gleichgewicht steht ( $x_a = 0, x_b > 0$ ). Dies ist eine rechentechnische Vereinfachung in der die Gleichgewichtsbedingung (7.27) für Stoff 1 durch die Bedingung  $x_a = 0$  ersetzt ist (Diffusion von Stoff 1 unterbunden). Wenn Phase a fast rein ist entsteht dadurch nur ein geringer Fehler in  $x_b$ . Siehe Aufgaben 7-2 und 7-20.

den Druck des 2-Phasenzustands, wobei aus  $\Delta T = 0$  die Beziehung

$$p - p^0 = RT \frac{x_a - x_b}{v_{a0} - v_{b0}} \quad \text{für } x_a, x_b \ll 1$$

folgt. Ist  $a = L$  flüssig und  $b = G$  gasförmig, so gilt  $v_{L0} \ll v_{G0} = RT/p^0$ , also

$$\frac{p - p^0}{p^0} = x_G - x_L \quad (7.32)$$

Dies ist das Gesetz von Raoult für kleine Konzentrationen  $x_L, x_G \ll 1$  des gelösten Stoffs 1. Nach (7.32) kommt es zu einer Senkung des Drucks  $p$  des 2-Phasenzustands (Dampfdruck), wenn dieser Stoff in der Flüssigkeit stärker vertreten ist (Stoff 1 schwerflüchtig), und zu einer Erhöhung von  $p$ , wenn er in der Gasphase überwiegt (Stoff 1 leichtflüchtig). Eine Erweiterung des Gesetzes von Raoult auf beliebige Konzentrationen  $x_G$  im Gas erläutern wir im nächsten Abschnitt.

## 7.8 Stoffmischungen mit Flüssigphase und Gasphase

Erhebliche Vereinfachungen ergeben sich, wenn eine der beiden Phasen gasförmig ist. Zur Erläuterung betrachten wir eine Mischung von  $C$  Stoffen  $0 \dots C - 1$  mit Flüssigphase (L) und Gasphase (G). Nach der Phasenregel von Gibbs hat das System  $C$  Freiheitsgrade, wobei wir als Koexistenzparameter  $T, p$  und  $C - 2$  der Konzentrationen  $x_{G\beta}, \beta = 1 \dots C - 2$  in der Gasphase wählen. Die Konzentrationen  $x_{L\gamma}, x_{G\gamma}$  in den beiden koexistierenden Phasen sind Funktionen dieser Parameter, wobei im allgemeinen  $x_{L\gamma}(T, p, x_{G\beta}) \neq x_{G\gamma}(T, p, x_{G\beta})$  gilt. In der Gasphase liegt für alle Konzentrationen  $x_{G\gamma}$  eine ideale Mischung vor. Dagegen beschränken wir uns in der Flüssigphase auf verdünnte Lösungen mit  $x_{L\gamma} \ll 1, \gamma \geq 1$ . Die Bedingungen für die Gleichgewichtskonzentrationen  $x_{L\gamma}, x_{G\gamma}$  lauten dann nach (6.21, 6.22) mit  $\gamma \geq 1$ :

$$g_{L0}(T, p) + RT \ln x_{L0} = g_{G0}(T, p) + RT \ln x_{G0} \quad (7.33)$$

$$g_{L\gamma}^0(T, p) + RT \ln x_{L\gamma} = g_{G\gamma}(T, p) + RT \ln x_{G\gamma} \quad (7.34)$$

Wir betrachten zuerst Gleichung (7.33). Bei idealer Gasphase gilt

$$\frac{\partial g_{G0}}{\partial p} = v_{G0} = \frac{RT}{p},$$

also

$$g_{G0}(T, p) = g_{G0}(T, p^0(T)) + RT \ln \frac{p}{p^0(T)} .$$

Die Gleichgewichtsbedingung (7.33) für das *Lösungsmittel* 0 vereinfacht sich dann auf

$$g_{L0}(T, p) + RT \ln x_{L0} = g_{L0}(T, p^0(T)) + RT \ln \frac{p x_{G0}}{p^0(T)} \quad (7.35)$$

wobei die Gleichung  $g_{L0}(T, p^0(T)) = g_{G0}(T, p^0(T))$  für den Dampfdruck  $p^0(T)$  des reinen Lösungsmittels 0 benutzt ist. Für die Molvolumina  $v_{L0}$ ,  $v_{G0}$  der beiden Phasen gilt

$$\frac{\partial g_{L0}}{\partial p} = v_{L0} \ll v_{G0} = \frac{\partial g_{G0}}{\partial p} .$$

Deshalb hängt  $g_{L0}(T, p)$  im Vergleich zu  $g_{G0}(T, p)$  nur geringfügig vom Druck ab. Vernachlässigen wir also die Druckabhängigkeit der Potentiale in der Flüssigphase so ergibt sich aus (7.35)

$$p^0(T)x_{L0} = px_{G0} \quad (\text{Gesetz von Raoult}) \quad (7.36)$$

wobei die Konzentration  $x_{G0} = 1 - \sum_{\gamma \geq 1} x_{G\gamma}$  keinen Beschränkungen unterliegt. Im Bereich  $x_{G\gamma} \ll 1, \gamma \geq 1$  ergibt sich aus (7.36) bis auf den Term zweiter Ordnung  $(p - p^0(T)) \sum_{\gamma \geq 1} x_{G\gamma}$  wieder die Darstellung (7.32)

$$\frac{p - p^0(T)}{p^0(T)} = \sum_{\gamma \geq 1} (x_{G\gamma} - x_{L\gamma})$$

des Raoult Gesetzes für kleine Konzentrationen  $x_{L\gamma}$ ,  $x_{G\gamma}$ , nun für  $C - 1$  gelöste Stoffe. Sind alle gelösten Stoffe schwerflüchtig  $x_{G\gamma} \ll x_{L\gamma}$ , so verbleibt

$$\frac{p^0(T) - p}{p^0(T)} = \sum_{\gamma \geq 1} x_{L\gamma} .$$

Die relative Senkung des Dampfdrucks der Lösung ist dann gleich der Summe der Konzentrationen der gelösten Stoffe. Der Einfluß des Flüssigkeitsvolumens  $v_L$  auf den Dampfdruck wird in Aufgabe 7-3 behandelt.

Als nächstes betrachten wir die Gleichgewichtsbedingung (7.34) für die chemischen Potentiale der gelösten Stoffe  $\gamma = 1 \dots C - 1$ . Analog zu (7.35) folgt bei idealer Gasphase

$$g_{L\gamma}^0(T, p) + RT \ln x_{L\gamma} = g_{L\gamma}(T, p^\gamma(T)) + RT \ln \frac{px_{G\gamma}}{p^\gamma(T)} \quad (7.37)$$

wobei der Dampfdruck  $p^\gamma(T)$  des reinen Stoffs  $\gamma$  durch  $g_{L\gamma}(T, p^\gamma(T)) = g_{G\gamma}(T, p^\gamma(T))$  definiert ist. Für die gelösten Stoffe verschwindet die Differenz

$$g_{L\gamma}^0(T, p) - g_{L\gamma}(T, p) = RT \ln f_\gamma(T, p)$$

im allgemeinen nicht und definiert nach Kap. 6.5 den Aktivitätskoeffizienten  $f_\gamma(T, p)$  des Stoffs  $\gamma$ .

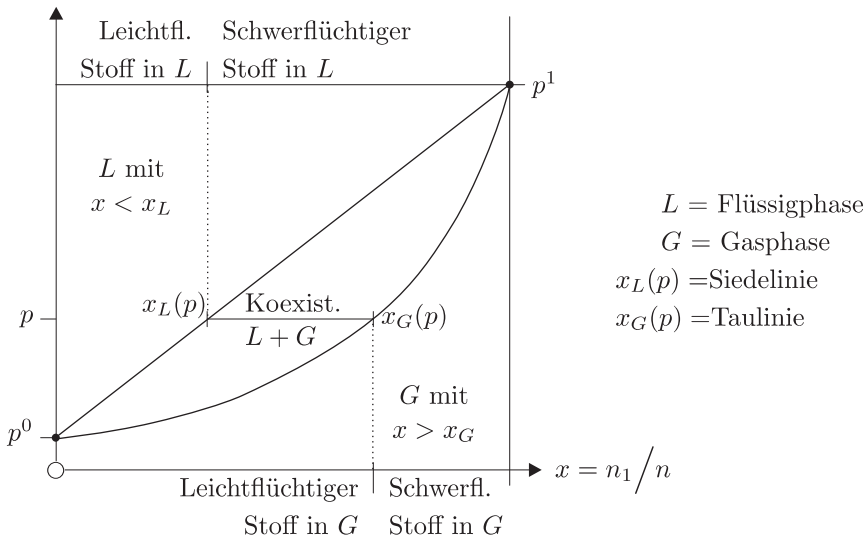
Vernachlässigen wir wie oben die Druckabhängigkeit der Potentiale in der Flüssigphase so ergibt sich für die gelösten Stoffe das Absorptionsgesetz von Henry:

$$p^\gamma(T)f_\gamma(T)x_{L\gamma} = px_{G\gamma} = p_\gamma, \quad \gamma = 1 \dots C - 1 \quad (7.38)$$

Die rechte Seite ist der Partialdruck des Stoffs  $\gamma$  im Gas. Das Absorptionsgesetz von Henry sagt also aus, daß in einer verdünnten flüssigen Lösung die Konzentration  $x_{L\gamma}$  des gelösten Stoffs  $\gamma$  proportional zu seinem Partialdruck  $p_\gamma$  in der Gasphase ist. Für ideale Flüssigkeiten gilt  $f_\gamma = 1$  und das Gesetz von Henry geht in das Gesetz von Raoult für die gelösten Stoffe über:

$$p^\gamma(T)x_{L\gamma} = px_{G\gamma} = p_\gamma \quad , \quad \gamma = 1 \dots C - 1 \quad (\text{bei idealer Flüssigphase}) \quad (7.39)$$

In diesem Fall gilt für die Konzentration  $x_{L\gamma}$  des Stoffs  $\gamma$  in der Flüssigkeit  $x_{L\gamma} = p_\gamma/p^\gamma(T)$ . In der Regel sinkt der Dampfdruck  $p^\gamma(T)$  bei Abkühlung, so daß die Löslichkeit des Stoffs  $\gamma$  in der Flüssigkeit bei gegebenem Gasdruck  $p_\gamma$  ansteigt. Meerwasser in polaren Gewässern ist deshalb sauerstoffreicher als am Äquator. Das Gesetz von Henry bleibt formal auch dann richtig wenn die Näherung der verdünnten Lösung nicht mehr zutrifft. Allerdings sind dann die Konzentrationen  $x_L$  in der Flüssigkeit nicht mehr proportional zu  $p_\gamma$  da auch die Aktivitätskoeffizienten  $f_\gamma$  von  $x_L$  abhängen. Das Phasendiagramm ist in der  $p, x$ -Ebene für eine binäre



**Abbildung 7.6** Ideale binäre Mischung mit 2 Phasen bei konstanter Temperatur  $T$

Flüssigkeit mit ihrem Dampf ist in Abb. 7.6 für  $p^1(T) > p^0(T)$  dargestellt (Stoff 1 leichtflüchtig, Stoff 0 schwerflüchtig). Dabei ist der Spezialfall der idealen Flüssigkeit zugrundegelegt, für den die Gleichgewichtsbedingungen (7.36, 7.39) bezüglich Lösungsmittel und gelöstem Stoff symmetrisch sind, nämlich

$$p^0(T)x_{L0} = px_{G0} \quad , \quad p^1(T)x_{L1} = px_{G1} \quad .$$

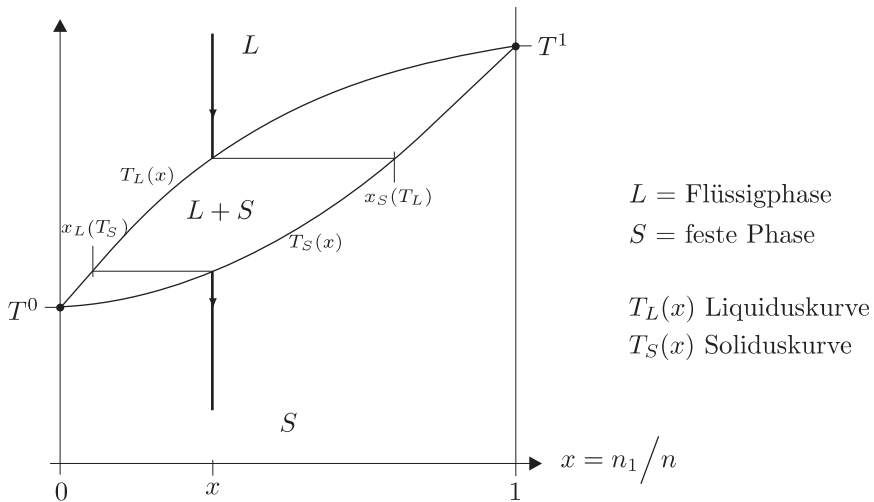
Auflösung nach den Konzentrationen ergibt mit  $x = x_1, 1 - x = x_0$  :

$$x_L(T, p) = \frac{p - p^0(T)}{p^1(T) - p^0(T)} \quad , \quad x_G(T, p) = x_L(T, p) \frac{p^1(T)}{p} \quad .$$

$x_L(T, p)$  ist also bei idealer Flüssigphase eine lineare Funktion von  $p$ . Aus Abb. 7.6 ist im Einklang mit (7.32) unmittelbar abzulesen, daß die Erhöhung  $p - p^0$  des Koexistenzdrucks  $p$  proportional zur leichtflüchtigen Komponente  $x_L$  und seine Senkung  $p^1 - p$  proportional zur schwerflüchtigen Komponente  $1 - x_L$  in der Flüssigkeit ist. Die Kurven  $x_L(T, p)$  und  $x_G(T, p)$  werden als Siedelinie der binären Flüssigkeit und Taulinie des binären Gases bezeichnet.

## 7.9 Stoffmischungen mit Flüssigphase und fester Phase

Um das Verständnis des Erstarrungsvorgangs von Legierungen zu erleichtern betrachten wir einfache Gleichgewichte zwischen flüssiger und fester Phase in binären Systemen wie sie in Abb. 7.7 dargestellt sind. Der Koexistenzbereich ist oben



**Abbildung 7.7** Phasendiagramm von Legierungen ohne Mischlücke.

durch die Liquiduskurve  $T_L(x)$  (Erstarrungslinie) und unten durch die Soliduskurve  $T_S(x)$  (Schmelzlinie) berandet. Bei abgeschlossenem System ohne chemische Reaktionen ist die Gesamtkonzentration  $x = n_1/n$  konstant und der Erstarrungsvorgang verläuft längs des in Abb. 7.7 dargestellten vertikalen Weges. Bei Temperaturen

oberhalb der Liquiduskurve liegen keine festen Bestandteile vor. Wenn die Temperatur  $T_L(x)$  erreicht fallen feste Anteile mit einer Konzentration  $x_S(T_L)$  oberhalb der Gesamtkonzentration  $x$  aus. Bei weiterer Abkühlung sinken die Konzentrationen  $x_L(T), x_S(T)$  beider Phasen ab, wobei die Menge der festen Anteile nach (7.24) zunimmt. Schließlich liegen bei  $T = T_S(x)$  nur noch feste Bestandteile vor. Diese Beschreibung trifft zu wenn der Vorgang so langsam (quasistationär) geführt wird, daß die zuerst gebildeten festen Anteile großer Konzentration Gelegenheit haben sich bei Abkühlung wieder aufzulösen. Bei schnellerer Abkühlung werden die zuerst kondensierten Bestandteile durch später abgelagerte Schichten kleinerer Konzentration abgeschirmt und gelangen nicht mehr ins Gleichgewicht mit der Flüssigkeit. Die vollständige Verfestigung tritt dann im betrachteten Beispiel erst bei einer tieferen Temperatur ein, da eine effektiv kleinere Menge von Stoff 1 mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht steht. Ferner führt dann die unterschiedliche Konzentration in den beiden Phasen und die geringe Beweglichkeit in der festen Phase dazu, daß die festen Anteile räumlich inhomogen kondensieren.

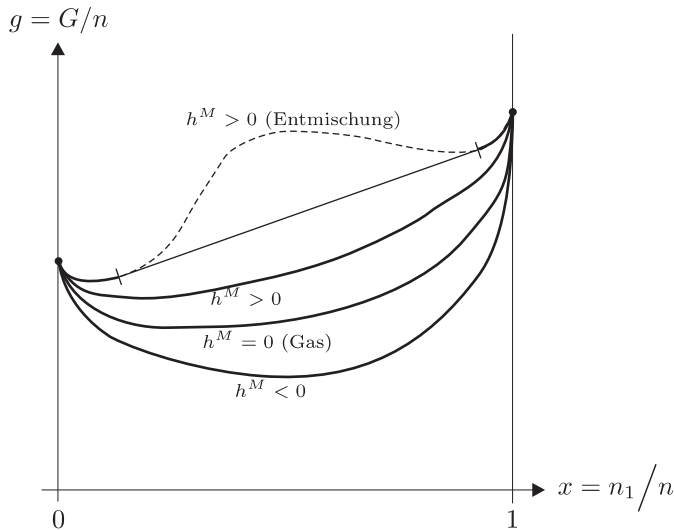
Abb. 7.7 beschreibt eine Stoffmischung in der sich die Komponenten außerhalb des Übergangsbereichs  $T^0 < T < T^1$  in jedem Verhältnis homogen mischen lassen (unbegrenzte Mischbarkeit). Ein solches Verhalten liegt bei Legierungen aus Gold und Silber vor. Im folgenden besprechen wir den häufigeren Fall der begrenzten Mischbarkeit der Komponenten.

## 7.10 Mischlücken in binären Systemen

Wir betrachten wieder binäre Systeme. In Kap. 7.6 haben wir gelernt, daß Phasen mit verschiedenen Konzentrationen  $x_a \neq x_b$  in bestimmten  $T, p$ -Bereichen stabil nebeneinander koexistieren können, obwohl ungehinderter Austausch aller Teilchensorten möglich ist. Wenn die beiden Phasen den gleichen Aggregatzustand haben spricht man von einer *Mischlücke* der Substanz. In den molaren thermodynamischen Potentialen  $g = G/n$ ,  $h = H/n$ ,  $s = S/n$  stellt sich der Sachverhalt folgendermaßen dar:

Bei vorgegebenen Werten von Temperatur und Druck kann das Gibbs-Potential  $g(x)$  des Systems als Funktion der Konzentration  $x$  mehrere Zweige haben. Homogene Basiszustände, die zum gleichen Zweig gehören, werden in dieser Beschreibung dem gleichen Aggregatzustand des Systems zugerechnet. Bei Anwesenheit mehrerer Zweige liegen die stabilen thermodynamischen Zustände nach Kap. 7.2 stets auf dem Rand der konvexen Hülle dieser Zweige. Dieser Rand besteht abschnittsweise aus heterogenen Zuständen (einhüllende Tangente zu  $\partial^2 g / \partial x^2 = 0$ ) und homogenen Zuständen mit einheitlichem Aggregatzustand (konvexe Abschnitte zu  $\partial^2 g / \partial x^2 > 0$ ). In Abb. 7.4 haben wir den Fall heterogener Zustände mit homogenen Anteilen verschiedener Aggregatzustände betrachtet. Sie entsprechen einhüllenden Tangenten zwischen verschiedenen Zweigen von  $g(x)$ . Physikalisch sind auch heterogene Zustände mit verschiedenen homogenen Anteilen des *gleichen*

Aggregatzustands möglich (Mischlücke). In unserer Beschreibung entspricht dies einem Zweig von  $g(x)$  mit einem konkaven Anteil, der durch eine einhüllende Tangente überbrückt ist (Abb. 7.8). Nach (6.4) haben  $g(x)$  und das Mischpotential



**Abbildung 7.8** Gibbs-Potential  $g(x)$  bei einigen Verläufen der Mischenthalpie  $\Delta h(x) = \Delta H/n$ .

$\Delta g(x)$  die gleichen konkaven Bereiche. Mischlücken können bei positiven Mischenthalpien  $\Delta h(x)$  (Wärmeabgabe bei Entmischung) auftreten. Das Mischpotential  $\Delta g(x) = \Delta h(x) - T\Delta s(x)$  ist wegen des Entropiebeitrags bei verdünnter Lösung  $x = 0, 1$  und auch bei hohen Temperaturen immer konvex (siehe (7.31) und Aufgabe 7-12). Konkave Bereiche werden aber erzeugt, wenn positive  $\Delta h(x)$  den negativen Anteil  $-T\Delta s(x)$  kompensieren, so daß im Verlauf von  $\Delta g(x)$  ein Zwischenmaximum entsteht. Das qualitative Verhalten des Gibbs-Potentials bei positiven und negativen Mischenthalpien ist in Abb. 7.8 zusammengefaßt. Mischlücken verschwinden stets bei hinreichender Erwärmung wegen des Entropiebeitrags  $-T\Delta s(x)$ . Dies drückt nur aus, daß hohe kinetische Energien der verschiedenen Teilchensorten ihre Mischung fördern.

Reale Phasendiagramme können im Detail sehr unterschiedlich sein. Mischlücken treten sowohl in der flüssigen als auch in der festen Phase auf und das Gibbs-Potential von festen Substanzen kann viele Minima entsprechend verschiedenartigen Kristallmodifikationen haben. Dabei ist aber die Dimension der Koexistenzgebiete stets durch die Phasenregel (7.17) von Gibbs gegeben. Im folgenden erläutern wir einige Beispiele.



## 7.10.1 Mischlücke in der Flüssigphase

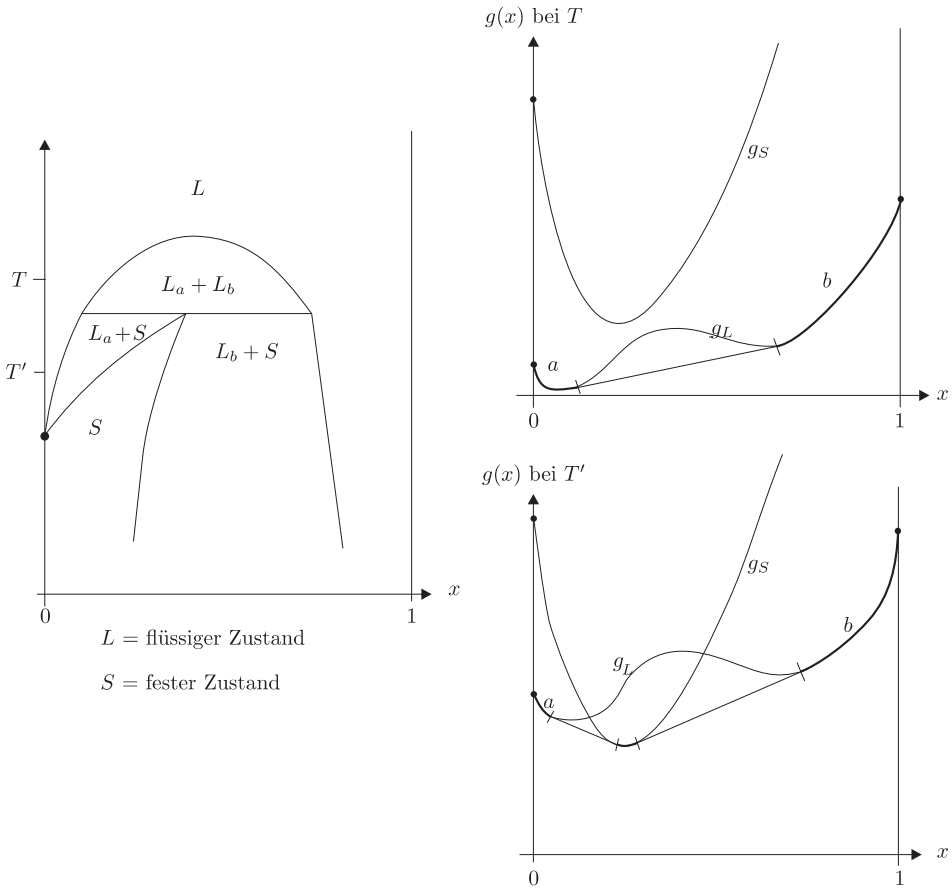


Abbildung 7.9 Mischlücke in der Flüssigphase.

Für Gase treten wegen der geringen Mischenthalpien keine Mischlücken auf. Für Flüssigkeiten sind sie häufiger zu beobachten. Ein einfaches System mit zwei koexistierenden Flüssigphasen ist die Mischung von Methanol und Schwefelkohlenstoff  $\text{CS}_2$ . Bei Zimmertemperatur enthalten homogene Mischungen von Methanol und  $\text{CS}_2$  weniger als 2,5% oder mehr als 50% Methanol (Gewichtsprozente). Mischungen zwischen 2,5% und 50% Methanol trennen sich in koexistierende Flüssigphasen, von denen die eine 2,5% Methanol und die andere 50% enthält. In Abb. 7.9 ist der Zusammenhang zwischen Gibbs-Potential und Phasendiagramm für den Fall einer Mischlücke im flüssigen Aggregatzustand in der Nähe des Schmelzpunktes von Stoff 0 dargestellt (fester Zustand ohne Mischlücke). Zum Verständnis des

Diagramms mache man sich klar, daß alle Zweige des Gibbs-Potentials  $g = h - Ts$  wegen des Entropiebeitrags  $-Ts(x)$  mit steigender Temperatur sinken. Wegen der größeren Entropie des Flüssigzustandes sinkt aber  $g_L(x)$  stärker als  $g_S(x)$ . Bei diesem Überholvorgang schmilzt die Substanz, wobei es im Übergangsbereich zu verschiedenartigen heterogenen Gleichgewichtszuständen mit flüssigen und festen Bestandteilen kommen kann. In Abb. 7.9 besteht Koexistenz zwischen den 3 Phasen  $L_a, L_b, S$  wenn die Temperatur so eingestellt ist, daß die beiden Tangenten  $L_aS$  und  $L_bS$  zwischen den Kurven  $g_L(x), g_S(x)$  Parallelität erreichen. Bei höherer Temperatur  $T$  entsteht ein heterogenes Gleichgewicht aus den beiden Flüssigphasen, das durch die Tangente  $L_aL_b$  beschrieben wird.

### 7.10.2 Mischlücke in der festen Phase

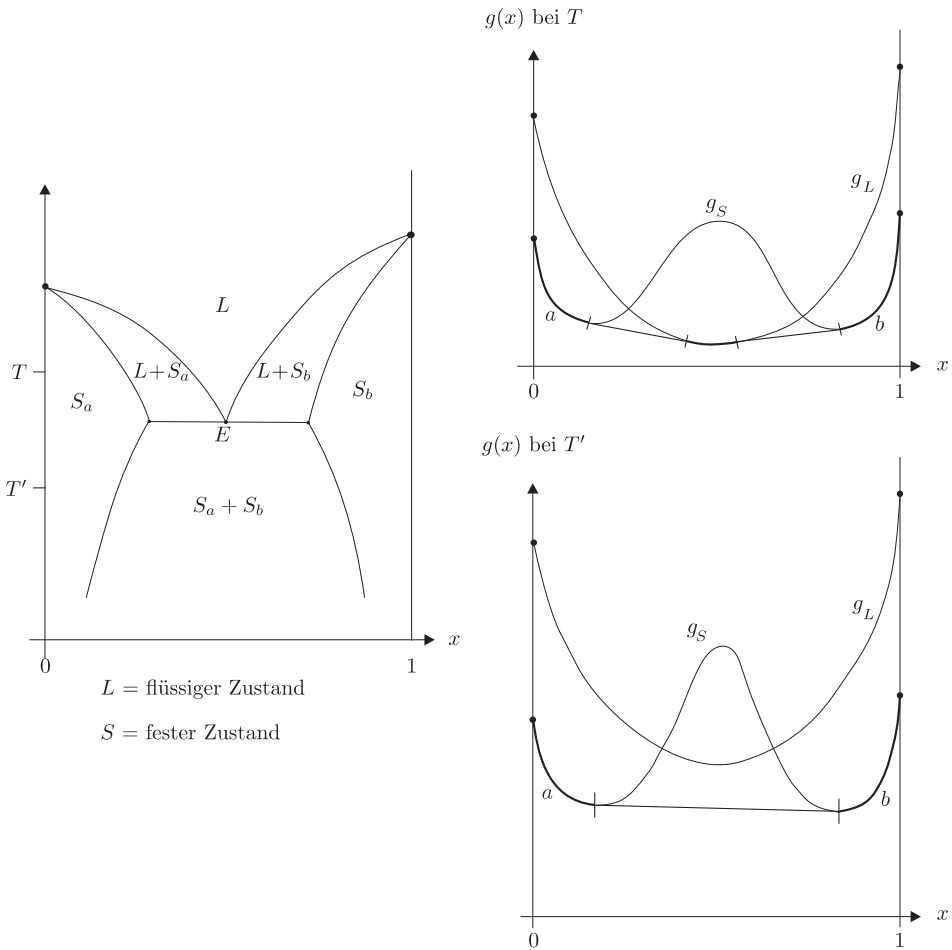
Mischlücken sind in der Regel für den festen Zustand ausgeprägter als im flüssigen Zustand. Ein Phasendiagramm für eine binäre Mischung mit festen und flüssigen Anteilen, wie es häufig bei Legierungen auftritt ist in Abb. 7.10 dargestellt. Bei Temperaturen mit Flüssigphase treten zwei heterogene Bereiche  $L + S_a$  und  $L + S_b$  mit flüssigen und festen Anteilen unterschiedlicher Konzentration auf. Sie werden durch die Tangenten  $LS_a$  und  $LS_b$  beschrieben. Nach Abkühlung auf den Temperaturwert  $T^E$  erreichen diese beiden Tangenten Parallelität. Dies ist die eutektische Temperatur, bei der die 3 Phasen  $L, S_a, S_b$  koexistieren, falls die Gesamtkonzentration den eutektischen Wert  $x^E$  besitzt. Für  $T < T^E$  liegt ein fester Zustand  $S_a + S_b$  mit kristallinen Anteilen  $S_a$  und  $S_b$  verschiedener Konzentration vor. Die Mischlücke in der festen Phase wird in der Regel bei Abkühlung breiter. Kühlt man die Flüssigphase bei einer Konzentration  $x \neq x^E$  ab, so hat der zuerst ausfallende feste Anteil eine andere Konzentration als die Flüssigkeit und der Phasenübergang erstreckt sich wie in Kap. 7.9 erläutert über ein Temperaturintervall. Startet man aber bei der eutektischen Konzentration  $x = x^E$ , so ergibt sich nach Abkühlung der Flüssigkeit bei der eutektischen Temperatur  $T^E$  ein scharfer Phasenübergang in ein homogenes Gemenge aus feinen Kristalliten  $S_a$  und  $S_b$ , wobei die feste Phase ebenfalls die Gesamtkonzentration  $x^E$  hat. In der metallurgischen Praxis haben auf diese Weise erzeugte Legierungen oft besonders günstige Materialeigenschaften (Swalin, Thermodynamics of solids).

## 7.11 Aktivitäten in koexistierenden Phasen

Wenn zwei Phasen  $q, q'$  verschiedener Stoffmischungen koexistieren, so gilt für die beteiligten Stoffe  $\alpha = 1 \dots C$

$$\mu_\alpha = g_\alpha(T, p) + RT \ln a_\alpha(T, p, \mathbf{x}) = g'_\alpha(T, p) + RT \ln a'_\alpha(T, p, \mathbf{x}) \quad .$$

Sind die Aggregatzustände der Phasen gleich so ist  $g_\alpha(T, p) = g'_\alpha(T, p)$  und es liegen gleiche Aktivitäten  $a_\alpha(T, p, \mathbf{x}) = a'_\alpha(T, p, \mathbf{x})$  vor. Dies betrifft die in Kap. 7.10



**Abbildung 7.10** Mischlücke in der festen Phase.

besprochenen Substanzen mit Mischlücke. Eine weitere Vereinfachung tritt ein wenn der Stoff  $\alpha$  in Phase  $q'$  als Lösungsmittel mit dem Molanteil  $x'_\alpha \simeq 1$  auftritt. Sein chemisches Potential lautet dann nach (6.21)  $\mu_\alpha = g'_\alpha + RT \ln x'_\alpha$  und es folgt  $a'_\alpha = x'_\alpha$ . Für die Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten in Phase  $q$  ergibt sich daraus:

$$a_\alpha(T, p, \mathbf{x}) = x'_\alpha \quad , \quad f_\alpha(T, p, \mathbf{x}) = \frac{x'_\alpha}{x_\alpha} \quad , \quad x_\alpha = \text{Molanteil in Phase } q \quad . \quad (7.40)$$

Dies kann zur Messung der Aktivitätskoeffizienten herangezogen werden. Siehe Aufgabe 7-13. Im Falle, daß die kondensierte Phase  $q$  mit einer idealen Gasmischung

$q' = G$  der Stoffe  $\alpha = 1 \dots C$  koexistiert (Gleichgewicht des Kondensats mit seinem Dampf), so folgt aus (6.38)

$$g_\alpha(T, p) - g_{G\alpha}(T, p) + RT \ln a_\alpha(T, p, \mathbf{x}) / x_{G\alpha} = 0 \quad .$$

Wegen der verschiedenen Aggregatzustände der Phasen gilt im allgemeinen  $g_\alpha \neq g_{G\alpha}$ . Bei gegebenen  $T, p$  ist hier die Aktivität des Stoffs  $\alpha$

$$a_\alpha(T, p, \mathbf{x}) = x_{G\alpha} e^{(g_{G\alpha}(T, p) - g_\alpha(T, p)) / RT} \quad (7.41)$$

proportional zu seiner Konzentration  $x_{G\alpha}$  im Dampf, wobei der Faktor von der Potentialdifferenz  $g_{G\alpha} - g_\alpha$  abhängt. Wenn das molare Volumen  $\partial g_\alpha / \partial p$  der kondensierten Phase gegen das molare Gasvolumen  $\partial g_{G\alpha} / \partial p$  vernachlässigbar ist, so gilt

$$g_\alpha(T, p) \simeq g_\alpha(T, p^\alpha(T)) \quad . \quad (7.42)$$

Der Koexistenzdruck  $p^\alpha(T)$  der beiden Phasen des reinen Stoffs  $\alpha$  ist durch  $g_\alpha(T, p^\alpha(T)) = g_{G\alpha}(T, p^\alpha(T))$  definiert. Die Potentialdifferenz lautet deshalb

$$g_{G\alpha}(T, p) - g_\alpha(T, p) \simeq g_{G\alpha}(T, p) - g_{G\alpha}(T, p^\alpha(T)) = RT \ln \frac{p}{p^\alpha(T)}$$

und (7.41) vereinfacht sich auf

$$a_\alpha(T, p, \mathbf{x}) = x_{G\alpha} \frac{p}{p^\alpha(T)} = \frac{p_{G\alpha}}{p^\alpha(T)} \quad .$$

In dieser Näherung kann die Aktivität  $a_\alpha$  in der kondensierten Phase aus der Messung des Partialdrucks  $p_{G\alpha}$  im Gas bestimmt werden.

## 7.12 Aufgaben

### Aufgabe 7-1: Schlittschuhe

Da Schlittschuhkufen einen großen Druck auf das Eis ausüben sinkt sein Schmelzpunkt an der Auflagefläche merklich unter  $0^\circ\text{C}$  ab. Man berechne mit Hilfe der Clausius-Clapeyron Gleichung, wie stark der Schmelzpunkt sinkt wenn eine Person von 75 kg auf einem Schlittschuh mit einer effektiven Auflagefläche von  $0,75 \text{ cm}^2$  steht. Zahlen: Bei  $0^\circ\text{C}$  ist  $v_{eis} = 1,091 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $v_{Wasser} = 1 \text{ cm}^3/\text{g}$ , Umwandlungswärme  $\Lambda = 80 \text{ cal/g}$ ,  $1 \text{ cal} = 42,7 \text{ atcm}^3$ . Kann der Effekt das Gleiten wesentlich verbessern?

### Aufgabe 7-2: Gefrierpunktserniedrigung durch gelöste Stoffe

Das Massenwirkungsgesetz (6.37) lautet für den Fall räumlich getrennter Phasen 1 und 2:

$$\ln K(T, p) = \prod_{\alpha} x_{1\alpha}^{\nu_{1\alpha}} x_{2\alpha}^{\nu_{2\alpha}} \quad .$$

$\nu_{1\alpha}$ ,  $\nu_{2\alpha}$ ,  $x_{1\alpha}$ ,  $x_{2\alpha}$  = Molzahländerungen und Mischungsverhältnisse innerhalb der Phasen 1, 2 ( $\sum_{\alpha} x_{q\alpha} = 1$ ). Es gilt auch hier die van't Hoff Beziehung (6.35)

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln K(T, p) = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad R = 8,314 \text{ J/Kelvin},$$

wobei  $\Delta H$  die bei der Änderung der Molzahlen um  $\nu_{1\alpha}, \nu_{2\alpha}$  von außen einzutragende Wärme ist.

Man wende das Massenwirkungsgesetz auf das Schmelzen von reinem Eis (Phase 1) in einer verdünnten Kochsalzlösung (Phase 2) an, indem man nur den Austausch des  $\text{H}_2\text{O}$  berücksichtigt. Wieviel Gewichtsprozent Kochsalz muß die Salzlösung enthalten, damit der Schmelzpunkt bei  $-1^\circ\text{C}$  statt bei  $0^\circ\text{C}$  liegt? Die molare Schmelzwärme von Wasser beträgt  $\Lambda = 6 \text{ kJ/mol}$  bei 1 atm. Nimm an, daß das NaCl vollständig dissoziiert ist.

### Aufgabe 7-3: Unlösliches Gas

Eine Flüssigkeit (Stoff 0) ist im Gleichgewicht mit einer Gasphase, die aus dem Dampf der Flüssigkeit und einem unlöslichen Gas (Stoff 1) besteht. Die Molvolumina der Flüssigkeit und ihres Dampfes seien  $v_{L0}(p)$  und  $v_{G0}(p)$ , wobei  $p$  der Koexistenzdruck ist. Zeige, daß die Anwesenheit des unlöslichen Gases 1 den Partialdruck  $p_0$  des Dampfes bei vorgegebener Temperatur um

$$\Delta p_0 = p_1 \frac{v_{L0}}{v_{G0}} = p_1 \frac{v_{L0} p}{RT}$$

ändert, wenn der Partialdruck  $p_1$  des unlöslichen Gases nicht zu groß ist.

### Aufgabe 7-4: Gibbs-Dampfdruckgleichung

Betrachte das Phasengleichgewicht nach Aufgabe 7-3 mit reiner Flüssigkeit 0 und binärem Gas (Stoff 1 unlöslich). Zeige, daß der Partialdruck  $p_0$  des Stoffes 0 im Gas mit dem Gesamtdruck  $p$  nach

$$p_0(p) = p^0 \exp\left[\frac{(p - p^0)v_{L0}}{RT}\right]$$

zusammenhängt, wobei  $p^0(T)$  der Koexistenzdruck des reinen Stoffes 0 bei der Temperatur  $T$  und  $v_{L0}$  sein molares Volumen in der Flüssigphase ist. (Das Verhältnis  $p_0/p^0(T)$  wird auch als Fugazität des Stoffes 0 bezeichnet). Für Wasser bei  $0^\circ\text{C}$  ist  $p^0 = 4,57 \text{ Torr}$ . Wie groß wird der Partialdruck  $p_0$  von Wasser, wenn es bei  $0^\circ\text{C}$  unter 10 bar Luftdruck gehalten wird?

### Aufgabe 7-5: Verunreinigung und Dampfdruck

100 g eines Stoffs werden in 1 l Wasser gelöst. Der Dampfdruck des Wassers sinkt dadurch um etwa 6% ab. Für den gelösten Stoff kommen Zucker ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) Salz (NaCl) und Kaliumjodid (KI) in Frage. Um welchen dieser Stoffe handelt es sich

wahrscheinlich? Beachte, daß dissoziierte Salze die doppelte effektive Molkonzentration haben.

### Aufgabe 7-6: Verunreinigung und Siedetemperatur

Um wieviel ändert sich die Siedetemperatur, wenn 20g Zucker ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) in  $250\text{ cm}^3$  Wasser gelöst werden?

### Aufgabe 7-7: Konvexität

Betrachte ein System mit  $C$  Komponenten. Das molare Gibbs-Potential  $g$  sei eine konvexe Funktion der Variablen  $x_1 \dots x_{C-1}$ . Zeige, daß  $g$  auch eine konvexe Funktion der Variablen  $x_2 \dots x_C$  ist, also daß die Eigenschaft der Konvexität unabhängig davon ist, welches der Mischungsverhältnisse  $x_\alpha$  über  $x_1 + \dots + x_C = 1$  eliminiert wird.

### Aufgabe 7-8: Chemische Potentiale eines stabilen Mehrkomponentensystems

Zeige, daß das chemische Potential  $\mu_j(T, p, \dots, x_j, \dots)$  der Komponente  $j$  bei steigendem Mischungsanteil  $x_j$  zunimmt. Beweise, daß dies auch längs der Zustandswege  $T, v = \text{const}$  oder  $s, v = \text{const}$  oder  $s, p = \text{const}$  zutrifft, wobei  $s, v$  die molaren Werte von Entropie und Volumen sind.

### Aufgabe 7-9: Binäres Sieden

Das Phasendiagramm einer Mischung der Stoffe 0,1 bei 1 atm sei wie in Abb. 7.4 mit  $x_1 = n_1/n$ . Oberer und unterer Rand des Koexistenzgebiets von Gas und Flüssigkeit seien durch

$$T = T^0 - (T^0 - T^1)x_{G1}^2 \quad \text{und} \quad T = T^0 - (T^0 - T^1)x_{L1}(2 - x_{L1})$$

gegeben (Stoff 1 leichtflüchtig). Ein geschlossenes Gefäß mit einer flüssigen Mischung gleicher Molzahlen der Stoffe 0,1 unter 1 atm wird auf seine Siedetemperatur gebracht. Welche Dampfzusammensetzung liegt am Anfang des Siedevorgangs vor? Wie verläuft der Anteil von Stoff 1 in der Flüssigkeit während des Siedevorgangs?

### Aufgabe 7-10: Konzentrationsänderung bei Sieden

Zeige für das System nach Aufgabe 7-9, daß die relative Änderung  $dl/l$  der Flüssigkeitsmenge bei beginnendem Sieden mit der Änderung der Konzentration von Stoff 1 in der Flüssigkeit gemäß

$$dx_{L1} = ((2x_{L1} - x_{L1}^2)^{1/2} - x_{L1}) \frac{dl}{l}$$

zusammenhängt.

**Aufgabe 7-11: Konzentration in der Flüssigkeit**

Man betrachte das System nach Aufgabe 7-9, wobei oberer und unterer Rand des Koexistenzgebiets von Gas und Flüssigkeit nun durch

$$T = T^0 - Cx_{G1} \quad \text{und} \quad T = T^0 - Dx_{L1}$$

mit positiven Konstanten  $D > C$  gegeben sind. Die Flüssigkeit mit dem Anteil  $x_{L1} = n_1/n$  von Stoff 1 wird auf die Siedetemperatur gebracht und verdampft, bis nur noch 1 mol Flüssigkeit vorhanden sind. Leite einen Ausdruck für  $x_{L1}(l)$  her. Zeige, daß für  $D = 3C$  und  $l = n/2$  die Konzentration von Stoff 1 in der Flüssigkeit auf die Hälfte abgefallen ist.

**Aufgabe 7-12: Mischenthalpie**

Für die Enthalpie flüssiger oder fester Substanzen wird oft die folgende Abhängigkeit von den Molzahlen  $n_0$ ,  $n_1$  zweier Stoffe beobachtet:

$$H = \frac{n_0^2}{n_0 + n_1} h_0(T, p) + \frac{n_1^2}{n_0 + n_1} h_1(T, p) + \frac{2n_0 n_1}{n_0 + n_1} \phi(T, p) \quad .$$

- (a) Man gebe die molare Mischenthalpie  $H^M/n = h^M(T, p, x_0, x_1)$  an. Wie hängt das Potential  $\phi(T, p)$  mit den molaren Enthalpien  $h_0(T, p)$ ,  $h_1(T, p)$  der reinen Stoffe zusammen, wenn die Mischenthalpie verschwindet?
- (b) Reguläre Mischungen sind durch die molare Mischentropie

$$s^M/R = -x_0 \ln x_0 - x_1 \ln x_1$$

definiert. Berechne für diesen Fall das Mischpotential  $g^M = h^M - Ts^M$  als Funktion von  $x = x_1$ . Wie groß muß  $\phi$  mindestens sein, damit es zur Entmischung kommt? Bei welchem Anteil  $x$  startet die Entmischung? Drücke die kritische Temperatur für Entmischung durch die Potentiale  $\phi$ ,  $h_0$ ,  $h_1$  aus.

**Aufgabe 7-13: Mischlücke in der Flüssigphase**

Bei einer gegebenen Temperatur löst sich die Komponente B bis zu 0,7% homogen in A und die Komponente A bis zu 1,2% homogen in B (Molprozent). Berechne den Aktivitätskoeffizienten von B in A und von A in B.

**Aufgabe 7-14:**

Mischentropie und Mischenthalpie. Die Temperatur in Aufgabe 7-13 sei 500 K. Bei 700 K löst sich Komponente B immer noch bis zu 0,7% in A. Komponente A löst sich nun aber bis zu 2,4% in B. Berechne die molaren Werte von Mischentropie und Mischenthalpie in den beiden Mischphasen. Wie groß ist die Exzessentropie bei 0,7%B im Lösungsmittel A?

**Aufgabe 7-15: Schwerlösliche Substanzen in der festen Phase**

Gegeben sei eine binäre Mischung mit festen und flüssigen Anteilen sowie den folgenden Eigenschaften: In der festen Phase ist eine Mischlücke vorhanden. Siehe

Abb. 7.10. Die Sättigungskonzentration  $x_S(T) \ll 1$  von Stoff 1 in der festen Phase  $S$  (Stoff 0 = Lösungsmittel) steigt mit der Temperatur im Intervall  $T^E \leq T \leq T^*$  an und fällt im Intervall  $T^* \leq T \leq T^0$  wieder auf Null ab. Die feste Phase  $S$  und die Flüssigphase  $L$  sollen sich wie reguläre Mischungen verhalten. Die molare Mischwärme von Stoff 1 in der Flüssigkeit ist  $\partial H_L^M / \partial n_1 = h_{L1}^M = h_{L1}^0 - h_{L1} = 3250 \text{ J/mol}$ . Die molare Schmelzwärme des reinen Stoffs 1 ist  $\Lambda_1 = 6000 \text{ J/mol}$ . Die Schmelzpunkte der reinen Stoffe 0 und 1 seien  $T^0 = 1000 \text{ K}$ ,  $T^1 = 1200 \text{ K}$ . Alle Größen beziehen sich auf den gleichen Referenzdruck.

(a) Berechne den unter diesen Umständen kleinstmöglichen Wert der Mischwärme

$$\partial H_S^M / \partial n_1 = h_{S1}^M = h_{S1}^0 - h_{S1}$$

von Stoff 1 in der festen Phase  $S$ .

(b) Welchen Grenzwert erreicht die Temperatur  $T^*$  maximaler Sättigungskonzentration  $x_S(T)$  bei sehr großen Mischwärmern  $h_{S1}^M$  (Stoff 1 in der festen Phase unlöslich) ?

Beachte, daß für kleine  $x$  nach (7.26)  $x_L - x_S = (1 - T/T^0)\Lambda_0/RT$  gilt, wobei  $\Lambda_0$  die Schmelzwärme des reinen Stoffs 0 bei Referenzdruck ist. Benutze ferner die lineare Näherung  $g_{L1} - g_{S1} = \Lambda_1(1 - T/T^1)$  für die molaren Gibbs-Potentiale des reinen Stoffs 1 in der Umgebung der Schmelztemperatur  $T^1$ .

### Aufgabe 7-16: Mischlücke in der festen Phase

Die Stoffe 0 und 1 bilden eine reguläre Mischung mit einer Mischenthalpie von  $H^M/n = h^M = x_0x_1 \cdot 20000 \text{ J/mol}$ . Bei der Temperatur von 1000 K besteht eine Mischlücke. Berechne die stoffliche Zusammensetzung der koexistierenden homogenen Phasen  $a$  und  $b$  bei dieser Temperatur.

### Aufgabe 7-17: Entmischungstemperatur

Betrachte die Mischung Aufgabe 16 bei einem Gesamtanteil  $x = 0,3$  von Stoff 1.

Berechne die Temperatur, bei der sich die homogene Mischung in zwei Phasen unterschiedlicher Stoffzusammensetzung trennt.

### Aufgabe 7-18: Solidus und Liquidus mit Minimum

Die Stoffe 0 und 1 haben die Schmelztemperaturen  $T^0 = 1000 \text{ K}$  und  $T^1 = 900 \text{ K}$ . Sowohl in der flüssigen als auch in der festen Phase bilden sich reguläre Mischungen mit den molaren Mischenthalpien  $h_L^M = x(1-x)200 \text{ J/mol}$  und

$h_S^M = x(1-x)2000 \text{ J/mol}$ , wobei  $x_1 = x$ ,  $x_0 = 1-x$  gesetzt ist. Die Schmelzwärmen der reinen Stoffe sind  $\Lambda_0 = 6000 \text{ J/mol}$  und  $\Lambda_1 = 5200 \text{ J/mol}$ .

(a) Die Sättigungskonzentrationen der flüssigen und festen Mischung sind  $x_L(T)$  und  $x_S(T)$ . Wie lauten die Gleichgewichtsbedingungen für die Koexistenz der beiden Phasen?

(b) Man betrachte die Potentiale  $G_L(x)$  und  $G_S(x)$  als Funktion von  $x$ . Bei einer Grenztemperatur  $T^E$  berühren sich  $G_L(x)$  und  $G_S(x)$ . Für  $T > T^E$  liegt



$G_L(x)$  teilweise tiefer als  $G_S(x)$  und es treten zwei einhüllende Tangenten mit Koexistenz der flüssigen und festen Phase auf. Berechne die Grenztemperatur  $T^E$  und die Grenzkonzentration  $x^E$ .

- (c) Tritt bei  $T^E$  eine Mischlücke in der festen Phase auf? Skizziere den Verlauf von Liquiduskurve  $x_L(T)$  und Soliduskurve  $x_S(T)$ .

Benutze die lineare Näherung  $g_{L0} - g_{S0} = \Lambda_0(1 - T/T^0)$  und  $g_{L1} - g_{S1} = \Lambda_1(1 - T/T^1)$  für die molaren Potentiale der reinen Stoffe. Alle Größen beziehen sich auf den gleichen Referenzdruck.

### Aufgabe 7-19: Raoult-Gesetz und Osmose

Die Flüssigkeit in einem U-Rohr sei an der tiefsten Stelle durch eine semipermeable Wand getrennt. Auf der linken Seite befindet sich das reine Lösungsmittel, auf der rechten Seite eine verdünnte Lösung mit einem schwerflüchtigen gelösten Stoff. Wegen des osmotischen Drucks steht die Flüssigkeit auf der rechten Seite um  $h$  höher als auf der linken.

Man beweise das Raoultsche Gesetz der Dampfdrucksenkung wegen gelöster Stoffe durch Anwendung der barometrischen Höhenformel auf den Dampfraum über dem U-Rohr.

### Aufgabe 7-20: Lösungswärme

Man betrachte das gasförmig-flüssig Phasengleichgewicht einer Mischung der Stoffe 0,1 mit den Konzentrationen  $x_G, x_L$  von Stoff 1. Der Druck  $p$  sei konstant. Die Lösungswärme  $\Lambda_1$  von Stoff 1 ist als Enthalpieänderung bei Übergang eines Mols von der gasförmigen in die flüssige Phase definiert.

Man stelle die Lösungswärme durch die Temperaturableitungen der Gleichgewichtskonzentrationen  $x_G(T), x_L(T)$  dar. Benutze für die Flüssigphase die Näherung der verdünnten Lösung  $x_L(T) \ll 1$ .



## 8 Arbeitskoeffizienten realer Substanzen

Nach Kap. 3.2 hat der Arbeitsübertrag die Darstellung

$$\delta A = \sum_{l=1}^L a^l(Z) dx_l \quad .$$

Als Arbeitskoordinaten  $x_l$  kommen grundsätzlich alle Zustandsgrößen in Frage, deren Änderung die innere Energie des wärmeisolierten Systems (adiabatischer Abschluß) beeinflussen. Welche Koordinaten in dieser Hinsicht besonders geeignet sind hängt von den Einzelheiten des Systems ab, das thermodynamisch beschrieben werden soll. Neben den Geometriekoordinaten können auch elektrische und magnetische Polarisation oder chemische Zusammensetzung als Arbeitskoordinaten auftreten (Kap. 3). Die Arbeitskoeffizienten  $a^l$  in der Gleichgewichtsthermodynamik bedürfen einer besonderen Erläuterung. Sie beziehen sich auf reversible Wege die im Sinne von Kap. 4.1 nur aus Gleichgewichtszuständen bestehen. In der Praxis verlaufen Übergänge zwischen Gleichgewichtszuständen oft so, daß die gemessenen Arbeitskoeffizienten merklich von den Gleichgewichtswerten abweichen weil während des Übergangs Ungleichgewichtszustände auftreten. Ein bekanntes Beispiel sind die Zähigkeitskräfte, die nicht zu den Arbeitskoeffizienten des Gleichgewichts beitragen, da sie bei quasistationärer Prozessführung vernachlässigbar sind. Sie haben bei Hin- und Rückweg verschiedene Vorzeichen und bilden eine Hysterese, wobei sich nach einem Umlauf der Arbeitskoordinaten ein Arbeitseintrag ergibt (siehe Anhang A).

Im folgenden besprechen wir nur die Arbeitskoeffizienten  $a^l$  die bei reversibler Prozessführung verbleiben. Nach Kap. 4.1 sind diese Prozesse umkehrbar und quasistationär. Die bei realen Vorgängen auftretenden Reibungskräfte und Beschleunigungskräfte tragen deshalb nicht zu  $a^l$  bei. Analog zu Kap. 4.6 ergeben sich durch Legendre-Transformation der inneren Energie  $U(S, x_1 \dots x_L)$  bezüglich ausgewählter Arbeitskoordinaten  $x_l$  verallgemeinerte Potentiale und Maxwell-Relationen. Das Gibbs-Potential  $G(T, a^1 \dots a^L)$  ist die Legendre-Transformierte von  $U$  bezüglich aller Arbeitskoordinaten und der Entropie. Für Ungleichgewichtszustände unterliegt das Gibbs-Potential der Clausius-Ungleichung

$$dG \leq 0 \quad , \quad \text{falls} \quad T, a^l = \text{const} \quad .$$

Änderungen  $dG < 0$  gehen hier mit Ausgleichsvorgängen für die Extravariablen des Ungleichgewichts einher (Kap. 4.6.1).  $G$  sinkt dabei ab bis es im Gleichgewicht sein Minimum  $G(T, a^1 \dots a^L)$  erreicht (Ein anderes Verhalten liegt nur an den kritischen Punkten vor, Kap. 11.4).

## 8.1 Arbeitseintrag in feste Substanzen

Wir haben bisher vorwiegend die 'pdV-Thermodynamik' betrachtet für die bei materieller Abgeschlossenheit nur das Volumen  $V$  als Arbeitskoordinate und der Druck  $-p$  als Arbeitskoeffizient auftritt. Für die meisten Gase und Flüssigkeiten wird dadurch die übertragene Arbeit richtig wiedergegeben, da bei reversiblen Vorgängen keine merklichen Scherkräfte verbleiben. Bei *festen* Substanzen steht die Oberflächenkraft  $d\mathbf{K}$  (Abb. 1.2) im allgemeinen nicht mehr senkrecht auf der Systemwand und es tritt auch bei reversiblen Vorgängen Scherarbeit auf die von der Gestaltsänderung des Systems abhängt. Mit  $\boldsymbol{\tau}$  als Spannungstensor und  $d\boldsymbol{\sigma}$  als vektoriellem Flächenelement gilt  $d\mathbf{K} = \boldsymbol{\tau} \cdot d\boldsymbol{\sigma}$ . Die genaue Darstellung der Deformation des festen Körpers erfordert im allgemeinen viele geometrische Parameter, die jedoch nicht alle in die Energiebilanz eingehen. Eine für kleine Systeme meist hinreichende Beschreibung ergibt sich bei homogener Deformation. Hier sind die Orte der Materialpunkte nach Deformation durch

$$\mathbf{r}_\theta = \boldsymbol{\Theta} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{c}) \quad , \quad \mathbf{c} = \text{const}$$

gegeben, wobei die Komponenten des Deformationstensors  $\boldsymbol{\Theta}$  an jedem Punkt des Systems den gleichen Wert haben. Bei Änderung  $\delta\boldsymbol{\Theta}$  der Deformation gilt  $\delta\mathbf{r} = \delta\boldsymbol{\Theta} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{c})$ . Dabei wird an das System die Arbeit

$$\delta A = \int_{\sigma} \delta\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\tau} \cdot d\boldsymbol{\sigma} = \int \text{div}((\mathbf{r} + \mathbf{c}) \cdot \delta\boldsymbol{\Theta} \cdot \boldsymbol{\tau}) dV = \text{Spur}(\delta\boldsymbol{\Theta} \cdot \boldsymbol{\tau}) V \quad (8.1)$$

übertragen, wenn auch der Spannungstensor  $\boldsymbol{\tau}$  nicht von  $\mathbf{r}$  abhängt (das zweite Integral erstreckt sich nach dem Integralsatz von Gauss über das Systemvolumen nach der Deformation). Bei homogener Deformation fester Substanzen können deshalb die 6 Komponenten des Verschiebungstensors  $V\boldsymbol{\Theta}$  als Arbeitskoordinaten gewählt werden, wobei die 6 Komponenten des Spannungstensors  $\boldsymbol{\tau}$  als Arbeitskoeffizienten auftreten. Beide Tensoren sind symmetrisch. Bei isotropem Spannungstensor  $\boldsymbol{\tau} = -p\mathbf{1}$  geht (8.1) wegen  $V \text{Spur}(\delta\boldsymbol{\Theta}) = \delta V$  in den für Flüssigkeiten und Gase geläufigen Ausdruck  $\delta A = -p\delta V$  über. Siehe Aufgabe 8-1 und Kap. 12.3.

## 8.2 Oberflächenenergien

Eine besondere Rolle spielt die Oberflächenenergie

$$F_\sigma = \eta(T)\sigma \quad (8.2)$$

in der Thermodynamik. Hier tritt die Fläche  $\sigma$  von Systemwänden zwischen verschiedenen Medien als Arbeitskoordinate und die Oberflächenspannung  $\eta(T)$  als Arbeitskoeffizient auf. Im Falle äußerer Systemwände hängt die Oberflächenspannung vom Umgebungsmedium ab.  $F_\sigma$  ist eine flächenproportionale Korrektur zur

freien Energie  $F_0$  des Volumens. Sie berücksichtigt, daß Teilchen in der Grenzschicht andere oder keine Nachbarn, also auch andere potentielle Energien haben als Teilchen im Volumen einer homogenen Substanz:  $F_\sigma$  ist die in der Grenzschicht verbleibende Mischenergie. Die Dicke dieser Schicht ist durch die Reichweite  $d$  der atomaren Wechselwirkung zwischen den Teilchen bestimmt. Die Oberflächenspannung  $\eta(T) = F_\sigma/\sigma$  ist für stabile Grenzflächen *positiv* und steigt mit Teilchendichte und Reichweite  $d$  an. Negative Oberflächenenergien treten nur an instabilen Grenzflächen auf, da  $F_\sigma < 0$  das Einwandern von Unregelmäßigkeiten mit Flächenvergrößerung (Vermischung) begünstigt.

Falls nur das Volumen als Arbeitskoordinate auftritt, so hängen die thermodynamischen Potentiale des Systems nicht davon ab ob das Volumen eine feine oder grobe Form hat. Dies ändert sich durch die Oberflächenenergien der Systemwände: Der Außendruck  $p$  des Systems ist durch

$$-p = \frac{\partial F_0}{\partial V} + \frac{\partial F_\sigma}{\partial V} = -p_0 + \eta \frac{\partial \sigma}{\partial V} \quad \text{also} \quad p = p_0 - \eta \frac{\partial \sigma}{\partial V} \quad (8.3)$$

gegeben. Er ist wegen  $\eta > 0$  immer dann kleiner als der Innendruck  $p_0$  wenn die Systemoberfläche  $\sigma$  mit seinem Volumen  $V$  ansteigt. Der Gleichgewichtsdruck läuft also bei Oberflächenspannung unstetig durch die Systemwände. Die Verhältnisse werden besonders einfach wenn die Volumenform (z. B. Kugel) bei der Volumenänderung erhalten bleibt. Für die Systemoberfläche gilt dann  $\sigma = V^{2/3}\gamma$  wobei der Faktor  $\gamma$  nur von der Form abhängt. Für die freie Gesamtenergie bedeutet dies

$$F(T, V, n) = F_0(T, V, n) + \eta(T)V^{2/3}\gamma \quad .$$

Hier erfüllt nur der Anteil  $F_0$  die Homogenitätsrelation (4.5):

$$F_0(T, \lambda V, \lambda n) = \lambda F_0(T, V, n) \quad \text{also} \quad \left(V \frac{\partial}{\partial V} + n \frac{\partial}{\partial n}\right) F_0 = F_0 \quad (8.4)$$

Für den Oberflächenanteil  $F_\sigma = \eta(T)V^{2/3}\gamma$  gilt stattdessen  $V \partial F_\sigma / \partial V = 2/3 F_\sigma$ . Daraus folgt

$$\left(V \frac{\partial}{\partial V} + n \frac{\partial}{\partial n}\right) F = F - \frac{1}{3} F_\sigma \quad (8.5)$$

Die freie Gesamtenergie  $F$  erfüllt dann die Homogenitätsrelation (4.5) nur bis auf die Oberflächenkorrektur  $-F_\sigma/3$ . Das chemische Potential des Systems ist durch

$$\mu(T, V, n) = \frac{\partial F(T, V, n)}{\partial n} = \frac{\partial F_0(T, V, n)}{\partial n} = \mu_0(T, V, n)$$

definiert. Es hat deshalb im Gleichgewicht innerhalb und außerhalb des Volumens den gleichen Wert und verläuft *stetig* durch die Grenzschicht. Als Funktion des Innendrucks  $p_0$  hängt das chemische Potential  $\mu_0$  nicht von  $\eta$  ab, da sowohl  $p_0 = -\partial F_0/\partial V$  als auch  $\mu_0 = \partial F_0/\partial n$  schon aus dem Volumenanteil  $F_0$  der

freien Energie hervorgehen ( $\mu_0(T, p_0)$  ist alleine durch die Substanzeigenschaften innerhalb des Volumens bestimmt). Zusammen gilt für homogene Systeme mit Grenzschicht:

$$\mu(T, p, \eta) = \mu_0(T, p_0) = \mu_0\left(T, p + \eta \frac{\partial \sigma}{\partial V}\right) \quad , \quad p = \text{Außendruck} \quad (8.6)$$

Anders als der Druck ist das chemische Potential im Gleichgewicht an der Grenzfläche verschiedener Phasen stetig. Es ist deshalb zur Darstellung der freien Energie von heterogenen Zuständen mit mehreren Phasen besonders geeignet. Nach (8.4) ist für jedes homogene Teilgebiet:

$$F_0 = n\mu_0(T, p_0) + p_0V \quad (8.7)$$

wobei nun die Funktion  $\mu_0(T, p_0)$  nur von der Phase im Teilvolumen  $V$  aber nicht von der Oberflächenspannung  $\eta$  an den Phasenwänden abhängt ( $n = \text{Molzahl des Teilgebiets}$ ).

Die Näherung (8.2) für die Oberflächenenergie ist im Falle fein verteilter Flächenstrukturen zu ergänzen. Grenzflächen zwischen den Medien A und B, die sich in der Richtung senkrecht zur Fläche bis auf die Reichweite  $d$  der Teilchenwechselwirkung nähern (Dünne A-Schicht in B oder dünne B-Schicht in A) haben wegen Abschirmungseffekten zusammen eine kleinere Oberflächenenergie  $F_\sigma$ . Zum Beispiel sinkt die gemeinsame Oberflächenenergie zweier Wassertropfen wenn die trennende Dampfschicht geringer wird und es tritt eine Anziehungskraft auf (die Oberflächenenergie der Berührungsfläche der Tropfen verschwindet). Diese Abschirmung kann als Korrektur der Beiträge  $F_0 + \eta(T)\sigma$  verstanden werden, die den Anstieg der freien Energie bei wachsender Fläche aber konstantem Volumen nach oben begrenzt. Die Korrektur muß allerdings erst berücksichtigt werden wenn die Phasenflächen näher als einige  $10^{-6}$  m (etwa  $10^4$  Atomlagen) zusammenliegen.

### 8.3 Oberflächenspannung an Phasengrenzflächen

Oberflächenspannungen treten auch an räumlichen Phasengrenzen auf. Die inneren Phasengrenzen des Systems sind in der Regel nicht durch äußere Bedingungen fixiert. Ihre Form ändert sich deshalb bei vorgegebenen Phasenvolumina solange bis der Flächenanteil  $F_\sigma$  der freien Energie bei konstantem Volumenanteil  $F_0(T, V)$  minimal wird. Dieser Vorgang ist irreversibel. Dabei sammeln sich die verschiedenen Phasen des Zustands nach einer Verzögerungszeit in räumlich getrennten Gebieten mit einfacher Oberflächengestalt. Bei reversiblen Änderungen der Phasenaufteilung kann man sich auf die Betrachtung dieser Minimalflächen beschränken. Die Energiebilanz (7.18) des Mehrphasensystems wird durch die zugehörigen Oberflächenenergien korrigiert. Wir berechnen zuerst den Einfluß der Oberflächenspannung auf das Gleichgewicht eines Tröpfchens ( $L$ ) mit seinem Dampf ( $G$ ) bei einheitlicher Temperatur  $T$ . Die Differenz von Innen- und Außendruck sei  $p_0 - p = \Delta$ . Der Außendruck  $p^\Delta(T)$  des Gleichgewichts hängt von  $\Delta$  ab. Die Gleichgewichtsbedingungen

ohne und mit Oberflächenspannung lauten nach (8.6):

$$\mu_L(p^0(T)) = \mu_G(p^0(T)) , \quad \mu_L(p^\Delta(T) + \Delta) = \mu_G(p^\Delta(T)) \quad (8.8)$$

Die Differenz dieser beiden Gleichungen liefert für die Änderung  $\delta = p^\Delta(T) - p^0(T)$  des Außendrucks bei kleinen  $\Delta$  :

$$v_L(p^0(T))(\delta + \Delta) = v_G(p^0(T))\delta \quad \text{also} \quad \delta = \frac{v_L}{v_G - v_L} \Delta ,$$

wobei  $v_L, v_G$  die molaren Volumina von flüssiger Phase und Gas sind (wir benutzen für  $\mu(p)$  die lineare Entwicklung mit  $\partial\mu/\partial p = v$ ). Daraus ergibt sich für die relative Steigerung des Koexistenzdrucks in der Näherung  $v_G = RT/p^0(T) \gg v_L$  :

$$\frac{\delta}{p^0(T)} = \frac{v_L}{RT} \Delta .$$

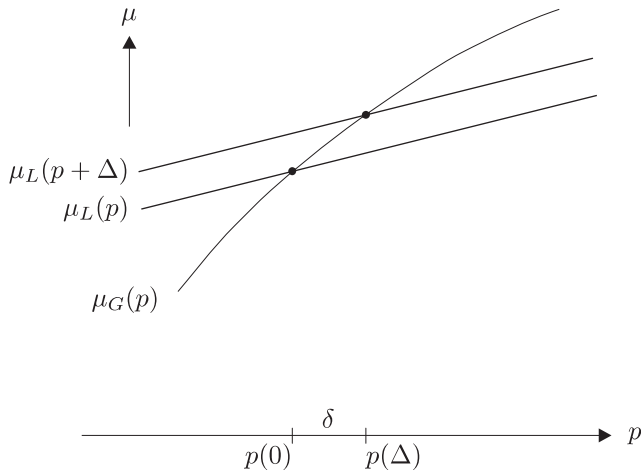
Im Falle des Kugeltropfens mit Radius  $r$  gilt

$$\Delta = p_0 - p = \eta \frac{\partial\sigma}{\partial V} = \eta \frac{2\sigma}{3V} = \eta \frac{2}{r} . \quad (8.9)$$

Daraus ergibt sich für Gleichgewichtsdruck und Gleichgewichtsradius des Tröpfchens:

$$\frac{p^\Delta(T) - p^0(T)}{p^0(T)} = \frac{v_L}{RT} \eta \frac{2}{r} \quad \text{und} \quad r(T, p) = \frac{p^0(T) v_L 2\eta}{(p - p^0(T)) RT} \quad (8.10)$$

Bei gegebenem Außendruck  $p$  verdampfen Tropfen mit  $r < r(T, p)$  während sich Tropfen mit  $r > r(T, p)$  weiter vergrößern. Siehe Aufgabe 8-7. Allgemein ist zu beachten, daß das Potential  $\mu_G(p)$  der Gasphase bei gegebener Temperatur  $T$  stärker vom Druck abhängt als  $\mu_L(p)$ . Deshalb steigt der Koexistenzdruck, wenn sich die Gasphase auf der Unterdruckseite der Phasengrenzfläche befindet (Tropfen). Ihr chemisches Potential  $\mu_G(p)$  holt dann  $\mu_L(p)$  bei Druckerhöhung ein (Abb. 8.1). Ebenso sinkt der Koexistenzdruck wenn sich die Gasphase auf der Überdruckseite der Grenzfläche befindet (Blasen). Hier holt  $\mu_G(p)$  das Potential  $\mu_L(p)$  bei Druckabfall ein. Die Oberflächenspannung begünstigt also die Verdampfung der Tropfen und die Kondensation der Blasen. Deshalb kommt es stets zur Rückbildung zufällig entstandener Tröpfchen im Gas und zufälliger Blasen in der Flüssigkeit wenn das 2-Phasen Gemisch seinen auf  $\eta = 0$  bezogenen Koexistenzdruck  $p^0(T)$  hat (Siede- und Kondensationsverzögerung durch Oberflächenspannung). Die Oberflächenspannung spielt eine besondere Rolle für 2-Phasen Gemische unterhalb des kritischen Punkts. Bei größerer Entfernung vom kritischen Punkt führen zufällige Wärmeeinträge  $\delta Q$  in eine Flüssigkeit am Koexistenzpunkt nicht zu merklichen Volumenfluktuationen. Zufällig gebildete kleine Gasblasen sind dann durch die Oberflächenspannung einem erheblichen Überdruck ausgesetzt und das nach der Clausius-Clapeyron Gleichung  $\delta V = \delta Q / (T p'(T))$  ohne Oberflächenspannung berechnete Blasenvolumen wird nicht erreicht.



**Abbildung 8.1** Steigerung  $\delta$  des Koexistenzdrucks bei Überdruck  $\Delta$  in der Flüssigphase (Tropfen).

Die Oberflächenspannung  $\eta(T)$  zwischen Flüssigkeit und Dampf sinkt für die meisten Substanzen bei Annäherung an den kritischen Punkt wie

$$\eta(T) = \eta_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n, \quad 1 < n < 2$$

und verschwindet bei der kritischen Temperatur  $T = T_c$ , wo sich die Phasen nicht mehr unterscheiden ( $n = 1, 2$  für Wasser gemäß Zemansky und Dittman, Heat and Thermodynamics). Die bei Temperaturen nahe  $T_c$  zufällig gebildeten Blasen unterliegen wegen der kleinen Oberflächenspannung nur noch einem geringen Überdruck und haben deshalb eine größere Lebensdauer. Bildung und Zerfall von Blasen tritt dann als heftige Dichtefluktuat in Erscheinung, die die Flüssigkeit bei  $T = T_c$  milchig erscheinen läßt. Siehe Kap. 11.

## 8.4 Aufgaben

### Aufgabe 8-1: Arbeitskoordinaten bei Scherkräften

Bei homogener Deformation  $\delta \mathbf{r} = \delta \Theta \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{c})$  des Körpers ist der Arbeitsübertrag durch  $\delta A = V \text{Spur}(\boldsymbol{\tau} \cdot \delta \Theta)$  gegeben, siehe Gl (8.1). Der Druck  $p$  hängt mit dem Spannungstensor  $\boldsymbol{\tau}$  nach  $p = -\text{Spur}(\boldsymbol{\tau})/3$  zusammen. Ferner gilt für die Volumenänderung  $\delta V = V \text{Spur}(\delta \Theta)$ .

(a) Zeige, daß der Arbeitsübertrag bei homogener Deformation als

$$\delta A = -p \delta V + V \text{Spur}(\boldsymbol{\tau}^\oplus \cdot \delta \Theta^\oplus)$$



mit  $\tau^\oplus = \tau + \mathbf{1}p$  ,  $\delta\Theta^\oplus = \delta\Theta - \mathbf{1} \delta V/3V$  geschrieben werden kann.

Beweis: Volumen erhaltende Deformationen tragen nur dann zu  $\delta A$  bei wenn  $\tau$  kein Vielfaches der  $\mathbf{1}$ -Matrix ist.

- (b) Das Gibbs-Potential  $G$  ist als Legendre-Transformierte der freien Energie  $F$  bezüglich aller Arbeitskoordinaten definiert. Zeige, daß bei homogener Deformation des Körpers  $G = F + pV - V \text{ Spur}(\tau^\oplus \cdot \Theta^\oplus)$  gilt.

### Aufgabe 8-2: Thermodynamik eines Stabes

Man betrachte einen Stab der Länge  $L$ , für den die thermische Zustandsgleichung

$$K = K(T, L) \quad , \quad K = \text{Zugkraft}$$

und die Wärmekapazität  $C(T, L_0) = T \partial S(T, L_0) / \partial T$  bei festem  $L_0$  bekannt sind.

- (a) Drücke die Energie  $U(T, L)$  und die Entropie  $S(T, L)$  des Stabes durch die Funktionen  $K(T, L)$  und  $C(T, L_0)$  aus. Benutze dabei die Energiebilanz

$$dU = TdS + KdL$$

sowie die Maxwell-Relation  $\partial S(T, L) / \partial L = -\partial K(T, L) / \partial T$ , die zur freien Energie  $F(T, L) = U - TS$  gehört. (Man integriere die partiellen Ableitungen von  $U$  und  $S$  längs des Weges  $T_0, L_0 \rightarrow T, L_0 \rightarrow T, L$ ).

- (b) Man betrachte den Spezialfall

$$K(T, L) = A(L - L_0) / T \quad , \quad C(T, L_0) = BT \quad , \quad A, B > 0 \quad .$$

Berechne die Längenänderung  $\Delta = L(T) - L_0$  bei konstanter Entropie  $S$ . Wie groß kann  $\Delta^2$  bei reversibler adiabatischer Längenänderung werden? Gib den Maximalwert  $\Delta_{max}(S)^2$  an. Was passiert, wenn man den wärmeisolierten Stab einer Längenänderung  $\Delta^2 > \Delta_{max}(S)^2$  unterwirft?

### Aufgabe 8-3: Gummiband

Die Zugkraft in einem Gummiband der Länge  $L$  sei durch  $K = (L - L_0)\gamma(T)$  gegeben. Seine Energie soll proportional zur Temperatur  $T$  sein:  $U = TC$  ,  $C = \text{const}$  .

- (a) Zeige, daß die Federkonstante  $\gamma(T)$  proportional zu  $T$  ist.  
 (b) Berechne die Entropie  $S(U, L)$ .  
 (c) Wie lauten  $\gamma(T)$  und  $S(U, L)$  wenn die kalorische Zustandsgleichung durch  $U = T^2 B / 2$  gegeben ist?

### Aufgabe 8-4: Reversibler Ersatzprozess

Das Gummiband nach Aufgabe 8-3(a) mit der Zugkraft  $K = (L - L_0)T\gamma$  werde schlagartig entlastet ( $K \rightarrow 0$ ) , wobei es wärmeisoliert gehalten wird.

- (a) Nach Erreichen des neuen Gleichgewichts hat sich die Entropie geändert. Man berechne  $\Delta S$  als Funktion von  $K$  und  $T$  .

- (b) Wie kann man Anfangs- und Endzustand durch einen reversiblen Vorgang verbinden? Berechne  $\Delta S$  durch Integration von  $\delta Q/T$  längs des reversiblen Ersatzprozesses.

### Aufgabe 8-5: Goldstaub

Berechne die Oberflächenenergie von 10 g Gold bei einem mittleren Korndurchmesser von  $10^{-4}$  m und einer Temperatur von 1200 K. Dichte  $19,1 \text{ g/cm}^3$ , Oberflächenspannung am Schmelzpunkt  $\eta(1337 \text{ K}) = 1,39 \text{ J/m}^2$ ,  $\partial\eta/\partial T = -0,5 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2\text{K}$

### Aufgabe 8-6: Seifenblase

Berechne die Arbeit  $A(R)$  bei Aufblasen einer Seifenblase bis zum Innenradius  $R$ . Der Vorgang sei isotherm und reversibel.

- (a) Berechne zuerst den inneren Überdruck aus der Eigenschaft, daß die Tangentialkraft der Oberflächenspannung durch  $dK = \eta dl$  gegeben ist ( $dl =$  Längenelement in der Grenzfläche senkrecht zur  $dK$ ) und ermittle  $A(R)$  durch Integration über die Volumenzunahme der Innenluft.
- (b) Berechne  $A(R)$  aus der Änderung der freien Energie.

Beachte, daß sowohl innen als auch außen eine Grenzfläche vorliegt. Vernachlässige den Unterschied Innenradius/Außenradius sowie die Änderung des Flüssigkeitsvolumens.

### Aufgabe 8-7: Keimbildungsbarriere

Man betrachte einen Tropfen in seinem Dampf in einem gasdichten Gefäß unter konstantem Druck  $p$  im Temperaturgleichgewicht.

- (a) Zeige, daß das Gibbs-Potential dieses heterogenen Systems bei inkompressibler Flüssigkeit durch

$$G(T, p, r) - G(T, p, 0) = \frac{4\pi r^3}{3} \left( p - p^0(T) - \frac{RT}{v_L} \ln \frac{p}{p^0(T)} \right) + 4\pi r^2 \eta$$

gegeben ist wenn sich der Dampf wie ein ideales Gas verhält ( $p^0(T) =$  Koexistenzdruck ohne Oberflächenspannung,  $v_L =$  molares Flüssigkeitsvolumen).

- (b) Nach Kap. 4.6.1 liegt für  $\partial G/\partial r \neq 0$  kein Gleichgewicht vor und der Teilchenradius ändert sich in Richtung kleinerer  $G$ . Berechne den Gleichgewichtsradius  $r(T, p)$  aus  $\partial G/\partial r = 0$ . Was passiert wenn  $r$  geringfügig von  $r(T, p)$  abweicht? Sind Tropfen mit dem Radius  $r(T, p)$  stabil?

### Aufgabe 8-8: Benetzung durch Flüssigphase

Wird ein fester Körper am Schmelzpunkt von seiner Flüssigphase benetzt?

## 9 Thermodynamische Systeme in magnetischen und elektrischen Feldern

Die Energie makroskopischer elektromagnetischer (e.m.) Felder ist grundsätzlich zum System zu rechnen und liefert gesonderte Beiträge zur inneren Energie (nur die sehr kurzreichweitigen e.m. Kräfte, die Ladungsschwankungen auf Moleküldurchmessern entsprechen sind bereits in der Energiebilanz ohne makroskopische Felder enthalten). Makroskopische e.m. Felder entsprechen langreichweitigen Kräften. Das bedeutet, daß sich bei Arbeitsübertrag neben der inneren Energie des Systems auch die Wechselwirkungsenergie mit der Umgebung ändern kann. Ferner treffen die Homogenitätsrelationen (Kap. 4.6.3) bei Anwesenheit langreichweitiger Kräfte nicht immer zu. Für die Thermodynamik sind vor allem solche Arbeitsüberträge relevant, die nach vollzogenem Kreisprozess von Null verschiedene Gesamtbeiträge ergeben, die also keine Zustandsfunktion haben. Umgekehrt bedeutet dies: Energieanteile außerhalb des Systems, die sich *eindeutig* durch die Systemvariablen ausdrücken lassen, können stets als Zustandsfunktion zur inneren Energie addiert werden, ohne den resultierenden Arbeitsübertrag im thermodynamischen Kreisprozess und die Aussagen des zweiten Hauptsatzes zu ändern. Seine Darstellung kann sich bei richtiger Anwendung dieser Mehrdeutigkeit vereinfachen (man erinnere sich, daß der Übergang von der inneren Energie  $U$  zum Gibbs-Potential  $G$  durch Addition der Energieanteile  $pV$  und  $-TS$  des umgebenden Druck- und Temperaturbads nach Kap. 5.4 zu einer vereinfachten Herleitung der Clausius-Clapeyron Gleichung führt). Im Falle elektromagnetischer Felder ist es üblich, den ersten Hauptsatz so darzustellen, daß man die Zustandsfunktion der e.m. Wechselwirkung des Systems mit seiner Umgebung und auch die Eigenenergie des äußeren Feldes von der Gesamtenergie abzieht. Deshalb wird die potentielle Energie des Systemschwerpunkts im äußeren Feld nicht zur inneren Energie  $U$  gezählt<sup>1</sup>.

Wir betrachten zunächst *magnetische Effekte* für den vereinfachten Fall, daß sich das äußere Feld  $\mathbf{H}(\mathbf{r})$  über die Abmessungen des Systems nur geringfügig ändert. Das magnetische Moment des Systems sei  $\boldsymbol{\mu}$ . Das äußere Feld  $\mathbf{H}(\mathbf{r})$  ist derjenige Anteil der magnetischen Induktion  $\mathbf{B}(\mathbf{r})$  der ausschließlich durch fixierte Ströme *außerhalb* des Systems erzeugt wird (Polarisationsströme bei äußeren Permanentmagneten oder Leitungsströme bei Spulenmagneten,  $\text{div } \mathbf{H} = \mathbf{0}$ ). Wir berechnen zuerst die Kraft  $\mathbf{F}$  auf den Systemschwerpunkt. Das von  $\boldsymbol{\mu}$  erzeugte Eigenfeld trägt nicht zu  $\mathbf{F}$  bei und es verbleibt

$$\mathbf{F} = (\boldsymbol{\mu} \cdot \text{grad})\mathbf{H}$$

---

<sup>1</sup> Die Systemabgrenzung erfolgt bei der Formulierung des 1. Hauptsatzes. Aus der Differentialform für die Systemenergie ergeben sich alle thermodynamischen Relationen.

(die zweiten Ortsableitungen von  $\mathbf{H}(\mathbf{r})$  werden vernachlässigt, so daß nur das Dipolmoment  $\boldsymbol{\mu}$  des Systems zur Kraft  $\mathbf{F}$  beiträgt). Bei kleinen Schwerpunktsverschiebungen  $d\mathbf{r}$  ist also insgesamt die magnetische Arbeit

$$\delta a = -d\mathbf{r}(\boldsymbol{\mu} \cdot \text{grad})\mathbf{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot d\mathbf{H}$$

zu übertragen. Die zweite Darstellung folgt aus  $\text{rot } \mathbf{H} = 0$  innerhalb des Systems. Das bedeutet zugleich: Bei fixiertem magnetischen Moment ist die magnetische Energie der Systemposition durch  $\Phi(\mathbf{r}, \boldsymbol{\mu}) = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r})$  gegeben. Die Wechselwirkungsenergie  $\Phi$  kann als Arbeitsaufwand  $-\boldsymbol{\mu} \int_0^{\mathbf{H}} d\mathbf{H}'$  für das Einbringen des Systems bei fixiertem Moment  $\boldsymbol{\mu}$  in das Feld  $\mathbf{H}(\mathbf{r})$  dargestellt werden, oder als der Anteil  $-\mathbf{H} \int_0^{\boldsymbol{\mu}} d\boldsymbol{\mu}'$  der magnetischen Arbeit der bei Aufbau von  $\boldsymbol{\mu}$  an der Stelle  $\mathbf{r}$  gegen das äußere Feld  $\mathbf{H}$  aufzubringen ist. Wir betrachten dann den Magnetisierungsvorgang:  $\mathbf{H}(\mathbf{r})$  ruft im Material ein magnetisches Moment

$$\boldsymbol{\mu}(T, V, \mathbf{H}) = \boldsymbol{\mu}[T, V, \mathbf{r}]$$

hervor, das neben  $\mathbf{H}$  nur vom thermodynamischen Zustand des Systems abhängt. Dieser wird hier vereinfachend durch  $T, V$  beschrieben (im vorgegebenen Feld  $\mathbf{H}(\mathbf{r})$  kann statt  $\mathbf{H}$  auch die Variable  $\mathbf{r}$  benutzt werden). Dieses Moment läßt sich erzeugen, indem man das System vom feldfreien Gebiet  $\mathbf{H} = 0$  in das Feld  $\mathbf{H}(\mathbf{r})$  verschiebt. Dabei ist die Arbeit  $-\int_0^{\mathbf{H}} \boldsymbol{\mu}(T, V, \mathbf{H}') d\mathbf{H}'$  einzutragen wenn  $T, V$  konstant gehalten werden. Sie ändert sowohl die magnetische Wechselwirkung  $\Phi$  mit der Umgebung, als auch die innere Energie  $U$  des Systems. Bei umkehrbarer Magnetisierungskurve  $\boldsymbol{\mu}(T, V, \mathbf{H})$  geht das äußere Magnetfeld  $\mathbf{H}(T, V, \boldsymbol{\mu})$ , welches das magnetische Moment am Systemort im Gleichgewicht hält, eindeutig aus  $T, p, \boldsymbol{\mu}$  hervor. Die magnetische Energie  $\Phi$  der Systemposition ist deshalb eine Zustandsfunktion

$$\Phi(T, V, \boldsymbol{\mu}) = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}(T, V, \boldsymbol{\mu})$$

des Systems. Der Abzug der Änderung  $d\Phi = -d(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H})$  der Positionsenergie vom gesamten magnetischen Arbeitsübertrag  $\delta a = -\boldsymbol{\mu} \cdot d\mathbf{H}$  definiert dann den magnetischen Beitrag zur inneren Systemenergie, nämlich

$$\delta A = \delta a - d\Phi = \mathbf{H}(T, V, \boldsymbol{\mu}) \cdot d\boldsymbol{\mu} \quad .$$

Dieser Beitrag ist gleich dem Arbeitsaufwand beim Einbringen des realen Materials vom feldfreien Gebiet bis zum Feld  $\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \mathbf{H}(T, V, \boldsymbol{\mu})$  und Entfernen des Materials aus diesem Feld bei fixiertem Moment  $\boldsymbol{\mu}$ . Der erste Hauptsatz für Systeme in magnetischen Feldern hat deshalb die Darstellung

$$dU = \delta Q - p dV + \mathbf{H} \cdot d\boldsymbol{\mu} \quad .$$

Bei Übergang zur Gibbsfunktion wird neben  $-TS + pV$  die magnetische Energie der Systemposition  $\Phi = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}(T, V, \boldsymbol{\mu})$  zur inneren Energie addiert:

$$G = U - TS + pV + \Phi \quad .$$

Bei reversiblen Zustandsänderungen im Magnetfeld gilt deshalb

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \mathbf{H} \cdot d\boldsymbol{\mu} \\ dG &= -SdT + Vdp - \boldsymbol{\mu} \cdot d\mathbf{H} \end{aligned} \quad (9.1)$$

Ein vorgegebenes äußeres Feld  $\mathbf{H}$  ist eine intensive Größe, soweit es bei Systemvervielfältigung konstant gehalten wird. Das magnetische Moment  $\boldsymbol{\mu}(T, V, \mathbf{H})$  ist nur dann eine extensive Größe, wenn Systemvervielfältigung um  $\lambda$  bei konstantem  $\mathbf{H}$  zur Vervielfältigung des magnetischen Moments gemäß  $\boldsymbol{\mu}(T, \lambda V, \mathbf{H}) = \lambda \boldsymbol{\mu}(T, V, \mathbf{H})$  führt. Bei starker Magnetisierung ist diese Homogenitätsrelation nur mit Korrekturen richtig, da die Polarisierung der Systemkopien merklich zum äußeren Feld im Originalsystem beiträgt.

Vollständig analog lassen sich *elektrische Effekte* behandeln: Die Beiträge der elektrischen Polarisierung zur inneren Energie  $U$  ergeben sich, wenn man überall das magnetische Moment  $\boldsymbol{\mu}$  durch das elektrische Dipolmoment  $\boldsymbol{\nu}$  des Systems und das äußere Feld  $\mathbf{H}(\mathbf{r})$  durch das äußere elektrische Feld  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  ersetzt. Dabei wird  $\mathbf{E}$  nur durch fixierte Ladungen erzeugt, die nicht zum System gehören (z. B. Ladungen auf Kondensatorplatten außerhalb des Systems). Statt der Magnetisierungskurve ist nun die elektrische Polarisierungskurve  $\boldsymbol{\nu}(T, V, \mathbf{E})$  des Systems zu verwenden. Analog zum magnetischen Fall ergibt sich dann für die Änderungen der Zustandsfunktionen  $U$  und  $G$ :

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \mathbf{E} \cdot d\boldsymbol{\nu} \\ dG &= -SdT + Vdp - \boldsymbol{\nu} \cdot d\mathbf{E} \end{aligned} \quad (9.2)$$

Die Energie der Dipolposition im äußeren Feld ist durch  $\Phi(T, V, \boldsymbol{\nu}) = -\boldsymbol{\nu} \cdot \mathbf{E}$  gegeben. Dabei folgt das äußere Feld  $\mathbf{E}(T, V, \boldsymbol{\nu})$ , welches das Dipolmoment  $\boldsymbol{\nu}$  im Gleichgewicht hält, eindeutig aus  $T, V, \boldsymbol{\nu}$ . Der gesamte elektrische Arbeitsübertrag  $\delta a = -\boldsymbol{\nu} \cdot d\mathbf{E}$  ist in  $dG$  enthalten. Er setzt sich aus den Änderungen  $d\Phi$  und  $\mathbf{E} \cdot d\boldsymbol{\nu}$  von Lageenergie und innerer Energie zusammen. Man beachte, daß sowohl  $U(T, V, \boldsymbol{\nu})$  als auch die Lageenergie  $\Phi(T, V, \boldsymbol{\nu})$  nicht davon abhängen wie das äußere Feld  $\mathbf{E}$  außerhalb des Systems verläuft. Lediglich die Eigenenergie des äußeren Feldes hängt vom  $\mathbf{E}$ -Verlauf außerhalb des Systems ab. Dieser Eigenanteil wird jedoch nicht in die thermodynamische Energiebilanz aufgenommen.

### Darstellung der Feldstärken

Wir benutzen die Gaußsche Darstellung der Maxwell-Gleichungen, in der alle vier Felder

$$\mathbf{E} \ , \ \mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} \ , \ \mathbf{H} \ , \ \mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}$$

die Dimension (Energiedichte)<sup>1/2</sup> haben.  $\mathbf{P} = \boldsymbol{\nu}/V$  und  $\mathbf{M} = \boldsymbol{\mu}/V$  sind die Dichten des elektrischen und magnetischen Moments. Bei Verwendung der Einheiten Meter =  $m$ , Joule =  $J$  für Weg und Energie ist die Feldstärkeeinheit  $(J/m^3)^{1/2}$ .

Oft liegen die Feldstärken experimentell im praktischen Maßsystem vor, in dem das Magnetfeld

$$\mathbf{H}' = \mathbf{H} \frac{c}{4\pi} \quad \text{die Dimension} \quad \frac{\text{Strom}}{\text{Weg}}, \quad \text{Einheit: } 1 \text{Oersted} = \frac{10^3 \text{ A}}{4\pi \text{ m}}$$

und die magnetische Induktion

$$\mathbf{B}' = \mathbf{B} \frac{1}{c} \quad \text{die Dimension} \quad \frac{\text{Energie}}{\text{StromWeg}^2}, \quad \text{Einheit: } 1 \text{Gauß} = 10^{-4} \frac{\text{J}}{\text{Am}^2}$$

hat. Für den Strom wird die Einheit Ampère = A benutzt. Die Umrechnung auf die Gaußsche Darstellung ergibt sich aus der Ladungsbeziehung

$$1 \text{ Asek} = 10^{-7/2} (\text{Jm})^{1/2} \text{sek m}^{-1} c, \quad c = \text{Lichtgeschwindigkeit}.$$

$$\mathbf{H}' = 1 \text{Oersted} = \frac{10^3 \text{ A}}{4\pi \text{ m}} \quad \text{hat die Gaußsche Darstellung} \quad \mathbf{H} = \mathbf{H}' \frac{4\pi}{c} = \left( \frac{\text{J}}{10 \text{m}^3} \right)^{1/2}.$$

$$\mathbf{B}' = 1 \text{Gauß} = 10^{-4} \frac{\text{J}}{\text{Am}^2} \quad \text{hat die Gaußsche Darstellung} \quad \mathbf{B} = \mathbf{B}' c = \left( \frac{\text{J}}{10 \text{m}^3} \right)^{1/2}.$$

Die beiden Einheiten sind also in der Gaußschen Darstellung gleich.

## 9.1 Magnetische Effekte

Wir beschränken uns auf den Fall der Parallelität von Magnetfeld und magnetischem Moment. Ihre Vektornatur spielt dann keine Rolle. Nach (9.1) tritt das äußere Magnetfeld  $\mathbf{H}$  als Arbeitskoeffizient des magnetischen Moments  $\mu$  auf wenn die Wechselwirkungsenergie mit dem äußeren Feld nicht zur inneren Energie gerechnet wird. Die freie Energie  $F(T, V, \mu) = U - TS$  enthält dann neben dem Anteil des unpolarisierten Materials nur die magnetische Energie des Dipolfeldes und mechanische Energien die mit dem magnetischen Moment  $\mu$  einhergehen. Mit dieser Definition lauten die thermischen Zustandsgleichungen des magnetisch polarisierten Materials

$$\mathbf{H}(T, V, \mu) = \frac{\partial F(T, V, \mu)}{\partial \mu}, \quad p(T, V, \mu) = -\frac{\partial F(T, V, \mu)}{\partial V} \quad (9.3)$$

Die Magnetisierungsfunktion  $\mathbf{H}(T, V, \mu)$  kennzeichnet die magnetischen Eigenschaften des Systems und  $p(T, V, \mu)$  seine mechanischen Eigenschaften. Das Gibbs-Potential

$$G(T, p, \mathbf{H}) = F + pV - \mu \mathbf{H} = U - TS + pV - \mu \mathbf{H} \quad (9.4)$$

ist die Legendre-Transformierte von  $F$  bezüglich der Arbeitskoordinaten  $V$  und  $\mu$ . Es bleibt bei reversiblen Arbeitsüberträgen  $dF = \mathbf{H}d\mu$  an das System im konstanten Magnetfeld  $\mathbf{H}$  ungeändert, da sich die Wechselwirkungsenergie  $-\mathbf{H}\mu$  mit

dem äußeren Feld um  $-Hd\mu$  ändert. Magnetisches Moment und Volumen ergeben sich aus  $G(T, p, H)$  nach

$$\mu(T, p, H) = -\frac{\partial G(T, p, H)}{\partial H}, \quad V(T, p, H) = \frac{\partial G(T, p, H)}{\partial p} \quad (9.5)$$

Die Magnetisierungskurven  $\mu(T, p, H)$  realer Substanzen sind sehr unterschiedlich. Wir wollen jetzt einige Folgerungen für dia- para- und ferromagnetische Stoffe diskutieren und beschränken uns dabei zuerst auf Vorgänge zu konstantem Volumen  $V$ .

### Diamagnetismus

Hier besitzen die Moleküle für  $H = 0$  keine merklichen magnetischen Momente. Diese werden erst bei Einschalten des äußeren Feldes durch atomare Induktionsströme erzeugt, die das eindringende Feld abschwächen. Die Magnetisierung hängt linear homogen vom äußeren Feld  $H$  am Systemort ab. Es gilt also

$$\mu(T, p, H) = \chi m H = \chi m \frac{\partial F}{\partial \mu}, \quad m = \text{Substanzmasse} \quad (9.6)$$

Dabei ist die spezifische magnetische Suszeptibilität  $\chi$  eine temperaturunabhängige kleine negative Konstante. Integration der thermischen Zustandsgleichung (9.6) ergibt für freie Energie und Entropie

$$F(T, \mu) = \frac{\mu^2}{2\chi m} + F_0(T), \quad S(T, \mu) = -\frac{\partial F(T, \mu)}{\partial T} = -F'_0(T).$$

Wegen  $\partial\chi/\partial T = 0$  hängt die Entropie  $S$  des Diamagneten nur von der Temperatur ab. Bei reversibler adiabatischer Änderung des magnetischen Moments bleibt deshalb die Systemtemperatur ungeändert (bei konstantem Volumen fallen Adiabaten und Isothermen des Diamagneten zusammen).

### Paramagnetismus

In paramagnetischen Stoffen haben die Moleküle permanente magnetische Momente. Für  $H = 0$  heben sie sich jedoch auf da keine Vorzugsorientierung besteht. Dies ändert sich im äußeren Feld  $H \neq 0$ . Die Molekülmomente stehen hier häufiger in  $H$ -Richtung als in anderen Richtungen. Dieser Effekt wird für kleine Temperaturen und große äußere Felder stärker. Der Sachverhalt wird näherungsweise durch das Curie-Gesetz beschrieben:

$$\mu = \frac{Cm}{T} H = \frac{Cm}{T} \frac{\partial F}{\partial \mu}, \quad C = \text{Curie Konstante}, \quad m = \text{Substanzmasse} \quad (9.7)$$

Integration dieser Zustandsgleichung ergibt für freie Energie und Entropie

$$F(T, \mu) = \frac{\mu^2 T}{2Cm} + F_0(T), \quad S(T, \mu) = -\frac{\partial F(T, \mu)}{\partial T} = -\frac{\mu^2}{2Cm} - F'_0(T).$$

Die Wärmekapazität  $C_\mu = T\partial S(T, \mu)/\partial T = -TF_0''(T)$  des Paramagneten (9.7) hängt nur von der Temperatur ab und es gilt

$$S(T, \mu) = -\frac{\mu^2}{2\mathcal{C}m} + \int_{T_0}^T \frac{C_\mu(T')}{T'} dT' + S_0 \quad (9.8)$$

Die Entropie  $S(T, \mu)$  steigt bei fallendem  $\mu^2$ . Reversible adiabatische Entmagnetisierung erfolgt bei  $S = \text{const}$  und geht deshalb mit einer Abkühlung des Paramagneten einher. Dieser Effekt wird zur Erzeugung tiefer Temperaturen ausgenutzt (magnetokalorischer Effekt). Die innere Energie des Paramagneten hängt in der Näherung (9.7) wegen  $U = F - T\partial F/\partial T = F_0(T) - TF_0'(T)$  nur von der Temperatur ab. Er verhält sich in dieser Hinsicht wie ein ideales Gas. Siehe auch Aufgabe 9-3.

### Ferromagnetismus

In ferromagnetischen Stoffen findet bei der Curie-Temperatur  $T_c$  ein Phasenübergang 2. Art statt (Kap. 11). Für  $T < T_c$  ist der Gleichgewichtswert des magnetischen Moments  $\mu$  keine eindeutige Funktion des äußeren Feldes  $H$  und es kann bei  $H = 0$  zur spontanen Magnetisierung kommen. Auch bei sehr langsamer Änderung von  $H$  werden in verschiedenen Zeitrichtungen verschiedene Wege ( $\mu$ ,  $H$ ) durchlaufen, so daß die quasistatische Magnetisierung irreversibel ist (Kap. 4.1). Die Beschreibung der zugehörigen Hystereseerscheinungen ist recht kompliziert und erfordert die Einführung zusätzlicher Variablen. Wir beschränken uns deshalb auf den Bereich *oberhalb* der Curie-Temperatur  $T_c$ , in dem die Magnetisierung reversibel geändert werden kann. Für  $T > T_c$  werden die magnetischen Eigenschaften der Substanz näherungsweise durch das Curie-Weiss Gesetz

$$\mu = \frac{\mathcal{C}m}{T - T_c} H = \frac{\mathcal{C}m}{T - T_c} \frac{\partial F}{\partial \mu}, \quad \mathcal{C} = \text{Curie Konstante}, \quad m = \text{Substanzmasse} \quad (9.9)$$

beschrieben. Das Curie-Weiss Gesetz kann auch als

$$\mu = \frac{\mathcal{C}m}{T} (H + h), \quad h = \frac{T_c}{T - T_c}$$

dargestellt werden. Es geht aus dem Curie-Gesetz hervor indem man das äußere Magnetfeld  $H$  durch das Eigenfeld  $h$  ergänzt. Die Korrektur  $h$  spielt eine zum Kohäsionsdruck des van der Waals Gases analoge Rolle und parametrisiert die Wechselwirkung zwischen den permanenten magnetischen Momenten der Moleküle (man beachte, daß Teilsysteme des Ferromagneten die Magnetisierung der anderen Teilsysteme als äußeres Feld verspüren). Integration der thermischen Zustandsgleichung (9.9) ergibt für freie Energie und Entropie

$$F(T, \mu) = \frac{\mu^2(T - T_c)}{2\mathcal{C}m} + F_0(T), \quad S(T, \mu) = -\frac{\partial F(T, \mu)}{\partial T} = -\frac{\mu^2}{2\mathcal{C}m} - F_0'(T).$$



Auch im Gültigkeitsbereich des Curie-Weiss Gesetzes besteht wieder der Zusammenhang (9.8) zwischen Wärmekapazität und Entropie und es tritt der magnetokalorische Effekt auf. Die innere Energie besitzt jedoch nun die Darstellung

$$U = F(T, \mu) - T \frac{\partial F(T, \mu)}{\partial T} = -\frac{\mu^2 T_c}{2\mathcal{C}m} + F_0(T) - TF'_0(T) .$$

und hängt für  $T_c \neq 0$  vom magnetischen Moment ab. Der Anteil  $-\mu^2 T_c/2\mathcal{C}m$  berücksichtigt dabei die Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten der Moleküle.

Wenn sich neben dem magnetischen Moment auch das Volumen ändert kann es zur Kopplung zwischen magnetischen und mechanischen Effekten kommen, die unter dem Begriff *Magnetostriktion* zusammengefaßt werden. Nach (9.5) gilt

$$\frac{\partial^2 G(T, p, H)}{\partial H \partial p} = \frac{\partial V(T, p, H)}{\partial H} = -\frac{\partial \mu(T, p, H)}{\partial p} .$$

Der Einfluß des Magnetfeldes auf das Volumen ist also ebenso groß wie der Einfluß des Drucks auf das magnetische Moment (keine Kopplung für  $G = G_1(T, p) + G_2(T, H)$ ). Häufig hängt das magnetische Moment nahezu linear vom äußeren Feld  $H$  ab <sup>2</sup>:

$$\mu(T, p, H) = \chi(T, p)mH , \quad \chi = \text{spezifische Suszeptibilität} , \quad m = \text{Substanzmasse} .$$

Die thermische Zustandsgleichung  $\partial G/\partial H = -\mu$  läßt sich dann einfach integrieren und führt auf  $G = -\chi m H^2/2 + G_0(T, p)$ . Es folgt

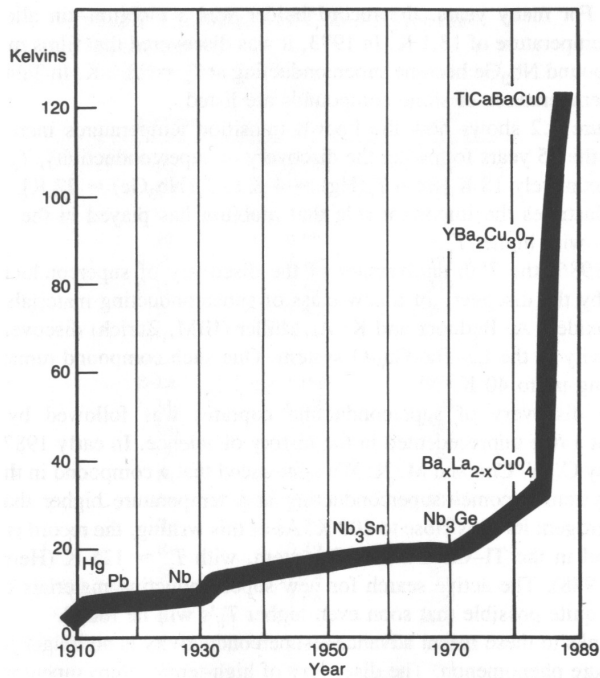
$$V(T, p, H) = \frac{\partial G}{\partial p} = -\frac{\partial \chi(T, p)}{\partial p} m \frac{H}{2} + V_0(T, p) .$$

Die Magnetostriktion wird zur Erzeugung von Ultraschall durch magnetische Wechselfelder ausgenutzt. Die Berechnung von  $\partial V/\partial H$  in oszillierenden Feldern übersteigt allerdings den Rahmen der Gleichgewichtsthermodynamik.

## 9.2 Thermodynamik von Supraleitern

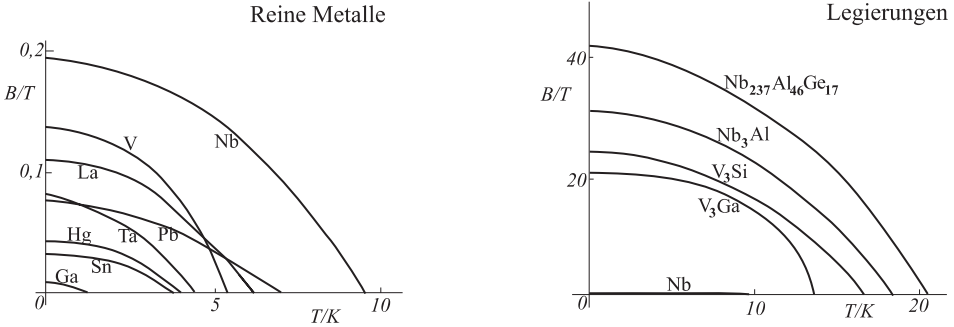
Viele metallische Substanzen verlieren unterhalb einer Sprungtemperatur, die auch vom äußeren Magnetfeld abhängt, ihren elektrischen Widerstand  $R$ , werden also supraleitend. Die für ausgewählte Materialien bisher erreichten Sprungtemperaturen  $T_c$  für den supraleitenden Zustand sind in Abb. 9.1 zusammengestellt. Bei

<sup>2</sup> Man beachte, daß die Suszeptibilität neben der Stoffsorte auch von der Geometrie des Systems abhängt, da Teilsysteme die Magnetisierung der anderen Teilsysteme als äußeres Feld spüren. Dies wird oft durch die Parametrisierung  $\chi = \chi_0/(1 + \theta\chi_0 m)$  berücksichtigt, wobei  $\chi_0$  nicht von der Geometrie abhängt. Dabei verschwindet der Entmagnetisierungsfaktor  $\theta$  nur für lange Magneten parallel zum Magnetfeld



**Abbildung 9.1** Bisherige Entwicklung der höchsten Sprungtemperaturen für Supraleitung (nach Kresin und Wolf, Fundamentals of Superconductivity)

gegebenem äußerem Magnetfeld  $H = |\mathbf{H}| > 0$  ist stärker zu kühlen, um Supraleitung zu erreichen. Umgekehrt wird die Supraleitung bei gegebener Temperatur  $T$ , aber steigendem  $H$  bei einer kritischen Feldstärke  $H_c(T)$  wieder zerstört. Die Funktion  $H_c(T)$  verschwindet bei  $T = T_c$  und wird bei  $T = 0$  maximal, ihr Verlauf ist in Abb. 9.2 dargestellt. Eine zweite Besonderheit des supraleitenden Zustands betrifft den magnetischen Fluß im System. Meissner und Ochsenfeld (1933) haben experimentell festgestellt, daß der supraleitende Zustand auch ein ideal diamagnetischer Zustand ist: Im Inneren der Substanz verschwindet zusammen mit dem elektrischen Widerstand  $R$  auch die magnetische Flußdichte  $\mathbf{B}$  (bei Supraleitern vom Typ I ist  $\mathbf{B} = 0$  an allen Punkten des Systems, bei Typ II verschwindet  $\mathbf{B}$  nur gebietsweise). Der Diamagnetismus wird durch Oberflächenströme erzeugt, die das Innere der Substanz gegen Änderungen des äußeren Feldes  $H$  abschirmen. Diese Ströme verschwinden, wenn  $H$  die kritische Feldstärke  $H_c(T)$  übersteigt und kehren zurück, wenn  $H$  wieder unter  $H_c(T)$  absinkt. Der ideale Diamagnetismus ist ein quantenmechanischer Effekt, da nach der Elektrodynamik aus  $R = 0$  zwar große abschirmende Induktionsströme folgen, aber  $\mathbf{B} \neq 0$  möglich bleibt. Wir befassen uns hier mit dem thermodynamischen Verhalten von Supraleitern des



**Abbildung 9.2** Kritische Feldstärke  $H_c(T)$  als Funktion der Temperatur  $T$  (nach Meschede, Gerthsen Physik)

Typs I ( $\mathbf{B} = 0$  im gesamten Material für  $T < T_c(H)$ ). Wir betrachten ferner den vereinfachten Fall, daß  $\mathbf{H}$  und  $\mathbf{B}$  nennenswerte Komponenten nur in z-Richtung haben. Ihre Vektornatur spielt dann keine Rolle.

Der Übergang vom supraleitenden zum normalleitenden Zustand erfolgt bei konstanter Temperatur, wobei Wärme in das System einzutragen ist. Er kann deshalb als Phasenübergang verstanden werden. Zur Beschreibung ist das Gibbs-Potential (9.4) geeignet, dessen Änderung durch

$$dG = -SdT + Vdp - \mu dH$$

gegeben ist. Bei Übergang vom supraleitenden (s) zum normalleitenden (n) Zustand bleiben  $T, p, H$  konstant, so sich auch  $G$  während des Phasenübergangs nicht ändert:

$$G_s(T, p, H) = G_n(T, p, H) .$$

Diese Gleichung definiert eine zweidimensionale Koexistenzfläche im  $T, p, H$ -Raum. Reversible Änderungen  $dT, dp, dH$  tangential zu dieser Fläche sind durch  $dG_s - dG_n = 0$  oder

$$-(S_s - S_n)dT + (V_s - V_n)dp - (\mu_s - \mu_n)dH = 0 \tag{9.10}$$

gekennzeichnet. Für  $H = \text{const}$  ergibt sich wie in Kap. 5.4 die Clausius-Clapeyron Gleichung, während für  $p = \text{const}$

$$S_s - S_n = -(\mu_s - \mu_n) \frac{dH_c(T)}{dT} \tag{9.11}$$

folgt. Dabei ist auch die kritische Kurve  $H_c(T)$  bezüglich konstantem Druck definiert. Die Wärmekapazitäten  $C$  hängen bei reversibler Prozessführung mit den Entropien

nach  $C = T\partial S/\partial T$  zusammen. Für die Wärmekapazitäten der beiden Phasen bei konstantem Druck bedeutet dies

$$C_s - C_n = -T \frac{d}{dT} \left[ (\mu_s - \mu_n) \frac{dH_c}{dT} \right].$$

Wir betrachten zuerst das magnetische Moment  $\mu_s$  der supraleitenden, also ideal diamagnetischen Phase mit  $B_i = 0$  im Inneren des Systems. Zur Vereinfachung betrachten wir als supraleitende Probe eine lange Nadel in z-Richtung. Die Magnetisierungsströme tragen dann nur wenig zur Flußdichte  $B_a$  außerhalb der Probe bei, so daß bis auf kleine Streufelder

$$B_a = H$$

gilt. Dabei ist  $H$  das nach dem Biot-Savart Gesetz durch die Ströme außerhalb des Systems erzeugte Feld. Wir betrachten dann die Magnetisierungsdichte  $M$  des Systems sowie das Magnetfeld  $H_M = B - 4\pi M$  (anders als das äußere Feld  $H$  ist  $H_M$  wegen des Beitrags  $-4\pi M$  nicht divergenzfrei).  $H_M$  ist an der Längswand der Nadel stetig und hat die Werte

$$H_M = \left\{ \begin{array}{l} B_i - 4\pi M, \text{ innen} \\ B_a, \text{ außen} \end{array} \right\}.$$

Aus  $B_i = 0$ ,  $B_a = H$  und der Stetigkeit  $B_i - 4\pi M = B_a$  folgt also  $-4\pi M = H$  oder

$$\mu_s = -\frac{V}{4\pi} H$$

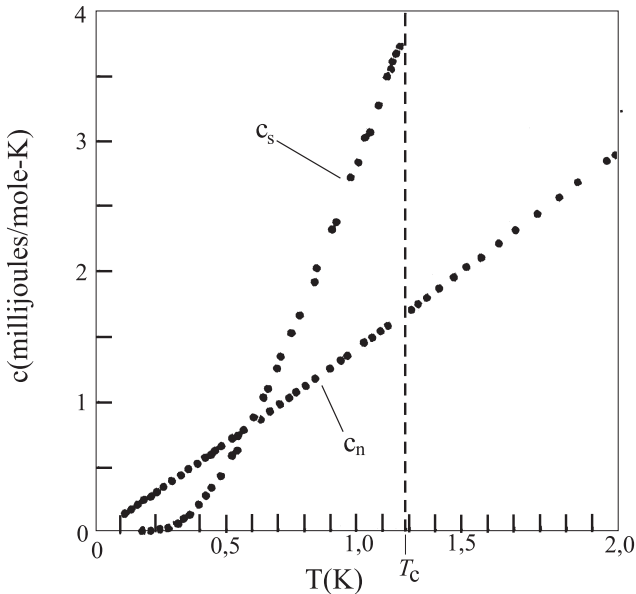
wobei  $V$  das Volumen der Probe ist, das sich bei dem Phasenübergang nur geringfügig ändert. Das magnetische Moment  $\mu_n$  der normalleitenden Phase kann in der Regel gegenüber dem Moment  $\mu_s$  der supraleitenden Phase vernachlässigt werden. Für die Wärmekapazitäten ergibt sich dann auf der Koexistenzfläche der beiden Phasen die Beziehung

$$C_s - C_n = \frac{VT}{4\pi} \frac{d}{dT} \left( H_c \frac{dH_c}{dT} \right) = \frac{VT}{8\pi} \frac{d^2}{dT^2} (H_c^2).$$

Dieser Zusammenhang verknüpft auf einfache Weise thermische und magnetische Eigenschaften des Systems. Bei Kenntnis der Wärmekapazitäten läßt sich daraus das kritische Magnetfeld  $H_c(T)$  durch Temperaturintegration berechnen, wenn man beachtet, daß der Anfangswert  $(dH_c/dT)_{T=0}$  nach dem dritten Hauptsatz (Kap. 10) verschwindet. Siehe auch Aufgabe 9-4. Ferner folgt bei  $T = T_c$ , also  $H_c(T) = 0$ :

$$C_s - C_n = \frac{VT_c}{4\pi} \left( \frac{dH_c}{dT} \right)_{T=T_c}^2 \quad (\text{Rutgers Formel}) . \quad (9.12)$$

Beide Seiten der Gleichung sind leicht meßbar. Ihre experimentelle Bestätigung zeigt, daß der Übergang zum supraleitenden Zustand als reversibler Vorgang im Sinne des zweiten Hauptsatzes betrachtet werden kann. Eine wichtige Konsequenz der Rutgers-Formel ist, daß sich die Wärmekapazität einer supraleitenden Substanz auch ohne äußeres Magnetfeld während des Phasenübergangs ändert, also als Funktion der Temperatur bei  $T = T_c$  einen Sprung zeigt. Dieser wächst mit der Steigung  $dH_c/dT$  des kritischen Magnetfeldes bei  $H_c(T) = 0$ . Als Beispiel ist in Abb. 9.3 die spezifische Wärme von Aluminium in der Nähe der Sprungtemperatur dargestellt.



**Abbildung 9.3** Spezifische Wärme von Aluminium in der Nähe der Sprungtemperatur (nach Ashcroft und Mermin, Solid State Physics)

### 9.3 Neutrale Systeme in äußeren elektrischen Feldern

Im äußeren elektrischen Feld  $E$  treten elektrische Polarisierungseffekte auf, die zu den magnetischen Erscheinungen analog sind.

*Paraelektrisches* Verhalten vom Typ

$$\nu = m\left(a + \frac{b}{T}\right)E \quad , \quad a, b = \text{const} \quad , \quad m = \text{Substanzmasse}$$

für das elektrische Dipolmoment  $\nu$  wird in verdünnten Gasen mit polaren Molekülen beobachtet.

*Ferroelektrisches* Verhalten tritt bei einigen festen Substanzen (ohne Eisen) auf: Bariumtitanat ( $\text{BaTiO}_3$ ) zeigt schon bei Raumtemperatur eine spontane elektrische Polarisierung, die im feldfreien Zustand bei  $T_c = 120^\circ\text{C}$  verschwindet. Für  $T > T_c$  wird das elektrische Moment  $\nu$  näherungsweise durch ein Curie-Weiss Gesetz beschrieben.

Ein ähnliches Verhalten zeigt Seignettesalz ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , auch Rochellesalz genannt).

*Kopplungen* zwischen thermischen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften: Wir beschränken uns hier auf den Bereich  $T > T_c$  in dem das elektrische Moment reversibel geändert werden kann und lassen auch Volumenänderungen zu. Für dieses Beispiel wollen wir die thermodynamischen Sachverhalte bei Arbeitsüberträgen aus verschiedenen physikalischen Phänomenen (hier elektrisch und mechanisch) erläutern. Wir vergegenwärtigen uns zuerst, daß die Gleichgewichtszustände durch nur *zwei* unabhängige Variable beschrieben werden wenn neben der Entropie  $S$  nur eine Arbeitskoordinate auftritt. Es gibt dann keine reversiblen Zustandswege auf denen sowohl  $S$  als auch  $T$  konstant sind und bei Änderung der mechanischen Größen treten immer auch Änderungen der thermischen Größen auf. Der Sachverhalt wird durch die Maxwell-Relationen (Kap. 4.6.2) zusammengefaßt. In der Energiebilanz (9.2) treten statt einer zwei unabhängige Arbeitskoordinaten  $V$  und  $\nu$  auf, wobei  $T, -p, E$  die zugehörigen Wärme- und Arbeitskoeffizienten sind<sup>3</sup>. Die Gleichgewichtszustände werden nun durch *drei* unabhängige Variablen beschrieben und es sind reversible Zustandswege möglich auf denen sich nur die mechanischen und elektrischen Größen, nicht aber  $S, T$  ändern. Neben den thermomechanischen und thermoelektrischen Vorgängen treten also jetzt auch rein elektromechanische Vorgänge auf. Die Beziehungen zwischen diesen Vorgängen werden durch Maxwell-Relationen dargestellt, die nun auch die elektrischen Größen  $\nu, E$  enthalten. Wählt man die Koeffizienten  $T, p, E$  als unabhängige Variable, so wird der Sachverhalt im Gibbs-Potential

$$G(T, p, E) = F + pV - \nu E = U - TS + pV - \nu E \quad (9.13)$$

am einfachsten. Die zugehörigen Maxwell-Relationen lauten:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial p} &= -\frac{\partial V}{\partial T} = -G_{Tp} \quad \text{thermomechanische Vorgänge (tm)} \\ \frac{\partial S}{\partial E} &= \frac{\partial \nu}{\partial T} = -G_{TE} \quad \text{thermoelektrische Vorgänge (te)} \\ -\frac{\partial V}{\partial E} &= \frac{\partial \nu}{\partial p} = -G_{pE} \quad \text{elektromechanische Vorgänge (em)} \end{aligned} \quad (9.14)$$

<sup>3</sup> Für diese Betrachtung ist es sinnvoll, für  $S, T$  die Bezeichnungen Wärmekoordinate und Wärmekoeffizient zu benutzen (siehe Anhang A)

Sie schränken die 9 partiellen Ableitungen der Zustandsfunktionen  $S, V, \nu$  auf die 6 zweiten Ableitungen von  $G(T, p, E)$  ein (partielle Ableitungen von  $G$  sind durch untere Indizes gekennzeichnet). Die Korrelationen zwischen den thermomechanischen, thermoelektrischen und elektromechanischen Vorgängen lassen sich durch die dritten partiellen Ableitungen des Gibbs-Potentials

$$G_{T p E} = -\frac{\partial^2 S}{\partial p \partial E} = -\frac{\partial^2 \nu}{\partial T \partial E} = \frac{\partial^2 V}{\partial T \partial E} \tag{9.15}$$

kennzeichnen. Im Falle  $G_{T p E} = 0$  hat  $G$  die Darstellung

$$G(T, p, E) = G^{(tm)}(T, p) + G^{(te)}(T, E) + G^{(em)}(E, p) \quad ,$$

wobei zwischen den drei Funktionen  $G^{(tm)}$ ,  $G^{(te)}$ ,  $G^{(em)}$  keine thermodynamischen Einschränkungen bestehen. Die elektromechanischen Vorgänge werden nach (9.14) durch  $G_{pE}(T, p, E)$  beschrieben. Gemäß (9.15) ergibt sich aus  $G_{Tp}$  und  $G_{TE}$  zwar die Ableitung  $\partial G_{pE} / \partial T$ , nicht aber die elektromechanische Zustandsfunktion  $G_{pE}(T, p, E)$  selbst. Dies bedeutet: Nur der temperaturabhängige Teil der elektromechanischen Vorgänge läßt sich als Kombination von thermomechanischen und thermoelektrischen Effekten darstellen.

Die Wechselwirkung thermischer, elektrischer und mechanischer Vorgänge spielt besonders bei *festen* Substanzen eine Rolle. Für die Kopplungen (9.14) des Typs (tm), (te) und (em) werden hier die Bezeichnungen, thermoelastisch, pyroelektrisch(elektrokalorisch) und Piezoelektrisch(Elektrostriktion) verwandt. Siehe Aufgabe 9-7. Piezoelektrische Kristalle werden als elektromechanische Übertrager und bei der Stabilisierung elektrischer Schwingkreise benutzt. Wie bei der magnetischen Ultraschallerzeugung (Kap. 9.1) kann die Gleichgewichtsthermodynamik hier allerdings nur qualitative Aussagen machen.

## 9.4 Elektrische Felder und Energieumwandlung

Wir besprechen hier thermoelektrische Effekte, bei denen direkte Umwandlung zwischen Wärme und elektrischer Arbeit erfolgt. Dies geschieht in der Regel so, daß Ladungen wegen chemischer Kräfte gegen ein makroskopisches elektrisches Feld anlaufen und dadurch dessen Energie ändern. Dabei entsprechen chemische Kräfte mikroskopischen Feldschwankungen, die sich über einige Molekülabstände zu Null mitteln, so daß sie nicht zum makroskopischen elektrischen Feld beitragen. Wesentlich für diese Effekte ist, daß Sprünge in den chemischen Potentialen an der Grenzfläche zwischen verschiedenen Materialien zur Ladungsdiffusion führen, auch wenn keine makroskopischen elektrischen Felder vorhanden sind. Dadurch kommt es ausgehend von den elektrisch neutralen Materialien zu Ladungszonen mit Aufbau makroskopischer elektrischer Felder bis ein stationärer Zustand erreicht ist. Danach wird die chemische Ladungsdiffusion durch die von den makroskopischen Feldern erzeugte Ladungsdiffusion kompensiert. Um diesen Sachverhalt geeignet

darzustellen, führt man das *elektrochemische Potential* ein: Ergänzt man die innere Energie  $U^{(0)}(S, V, N_1 \cdots N_r)$  des Systems im feldfreien Zustand ( $\mathbf{E} = 0$ ) um die elektrostatische Energie der Systemposition:

$$\Phi = \varphi \cdot \sum_{\alpha=1}^r N_{\alpha} q_{\alpha},$$

$\varphi$  = elektrisches Potential,  $q_{\alpha}$  = Ladung der Teilchensorte  $\alpha$ ,

so folgt für die Gesamtenergie  $U$  und die Gibbsfunktion  $G$ :

$$U = U^{(0)}(S, V, N_1 \cdots) + \varphi \sum_{\alpha=1}^r N_{\alpha} q_{\alpha}$$

$$dU = TdS - pdV + \sum_{\alpha=1}^r \mu_{\alpha} dN_{\alpha}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{\alpha=1}^r \mu_{\alpha} dN_{\alpha}$$

wobei

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\alpha}^{(0)}(T, p) + q_{\alpha} \varphi = \frac{\partial U(S, V, N_1 \cdots)}{\partial N_{\alpha}} = \frac{\partial G(T, p, N_1 \cdots)}{\partial N_{\alpha}}$$

das elektrochemische Potential der Teilchensorte  $\alpha$  ist.  $\mu_{\alpha}$  ist die Eindringarbeit für ein Teilchen der Sorte  $\alpha$ , wenn das System auf dem makroskopischen elektrostatischen Potential  $\varphi$  liegt (Änderungen von  $\varphi$  innerhalb des Systems werden hier vernachlässigt). Zwischen zwei thermodynamischen Systemen gleicher Temperatur  $T$  mit den chemischen Potentialen  $\mu_{\alpha}^{(0)}$  und  $\mu_{\alpha}^{(0)'}$ , die über eine materialdurchlässige Wand in Kontakt stehen, setzt Teilchendiffusion ein, bis die Gibbsfunktion  $G + G'$  des kombinierten Systems bei konstanter Gesamtteilchenzahl  $\bar{N}_{\alpha} = N_{\alpha} + N'_{\alpha}$  minimal wird (vgl. Kap. 4.6.1 und 5.3):

$$\frac{\partial}{\partial N_{\alpha}} [G(T, p, \cdots N_{\alpha} \cdots) + G'(T, p, \cdots \bar{N}_{\alpha} - N_{\alpha} \cdots)] = 0.$$

Dies bedeutet

$$\mu_{\alpha}^{(0)}(T, p) + q_{\alpha} \varphi = \mu_{\alpha}^{(0)'}(T, p) + q_{\alpha} \varphi'.$$

Im Gleichgewichtszustand sind also die elektrochemischen Potentiale der beiden Teilsysteme gleich, wobei die Differenz  $\varphi - \varphi'$  der makroskopischen elektrischen Potentiale die Differenz der chemischen Potentiale ausgleicht (chemische und makroskopische Ladungsdiffusion kompensieren sich im Gleichgewicht). Bei einheitlichen Materialtemperaturen lassen sich diese makroskopischen Spannungsdifferenzen jedoch nicht für einen Arbeitsgewinn nutzen, da das Abfließen der Ladungen durch



einen Stromkreis wegen entgegengesetzter Potentialsprünge an den notwendigen Lötstellen verhindert wird. Dies ändert sich, wenn Temperaturdifferenzen auftreten:

**Thermospannungen(Seebeck Effekt)**

Wir betrachten zwei Zellen  $\Delta_1, \Delta_2$  des gleichen elektrisch leitenden Materials, die einen ladungsdurchlässigen Kontakt haben und die Temperaturen  $T_1, T_2$  besitzen. Die mittlere Geschwindigkeit der Ladungsträger in  $\Delta_1$  und  $\Delta_2$  ist also verschieden. Zwischen den beiden Zellen wird dann ein makroskopisches elektrisches Feld beobachtet. Es wird durch einen Dichteunterschied der Leitungselektronen erzeugt, der bei stationärem elektrischem Strom den temperaturbedingten Geschwindigkeitsunterschied der Ladungsträger so ausgleicht, daß beiderseits des Kontakts der gleiche Strom vorliegt. Der Sachverhalt läßt sich experimentell durch

$$\mu_2 - \mu_1 = -(T_2 - T_1) \cdot \eta \cdot e \quad , \quad e = \text{Elektronenladung}$$

beschreiben, wobei  $\mu$  das elektrochemische Potential der beweglichen Ladungsträger im Material ist. Die Materialkonstante  $\eta$  hängt nur geringfügig von der Temperatur ab. Für die makroskopische Spannungsdifferenz  $\varphi_2 - \varphi_1$  zwischen den Zellen folgt daraus

$$e(\varphi_2 - \varphi_1) = -(T_2 - T_1)\eta e - (\mu^{(0)}(T_2) - \mu^{(0)}(T_1))$$

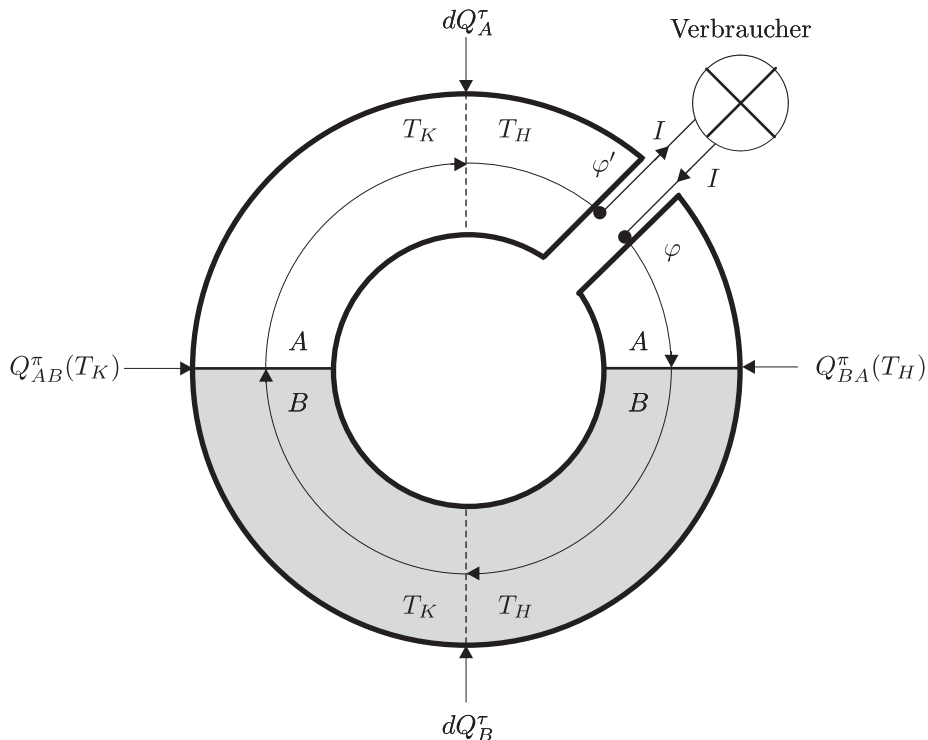
wobei Druckeinflüsse auf das chemische Potential  $\mu^{(0)}$  vernachlässigt werden. Wir betrachten dann die Spannungszunahme  $\varphi' - \varphi$  längs des nach Abb. 9.4 aufgeschnittenen Leiterkreises  $L$ , der aus zwei Materialsektoren  $A, B$  besteht, von denen wiederum jeder zwei Temperaturabschnitte  $T_K$  und  $T_H$  besitzt. Wir untersuchen zunächst den stromlosen Zustand. Spannungssprünge treten an den beiden Materialgrenzen und an den beiden Temperaturgrenzen auf. Das elektrochemische Potential hat im stromlosen Zustand an den Materialgrenzen keine Sprünge, da dort keine Temperaturdifferenzen auftreten. Deshalb ergeben sich Beiträge zu  $\mu' - \mu$  nur an den beiden Temperaturgrenzen, nämlich

$$\mu' - \mu = -(T_K - T_H)\eta_B e + (T_K - T_H)\eta_A e \quad .$$

Anders als das elektrochemische Potential  $\mu$  hängt das chemische Potential  $\mu^{(0)}$  nur von Materialsorte und Temperatur ab. Ferner liegen beide Ufer der Schnittstelle des Kreises  $L$  im Material A bei der Temperatur  $T_H$ . Deshalb liefert das chemische Potential keinen Beitrag zur Umlaufspannung und es gilt wegen  $\mu^{(0)'} - \mu^{(0)} = 0$ :

$$\varphi' - \varphi = -(T_H - T_K)(\eta_A - \eta_B) \quad .$$

(Für kleine Temperaturdifferenzen sind die Abweichungen vom linearen Verhalten vernachlässigbar.) Die gleiche Spannungsdifferenz stellt sich ein, wenn man den Leiterkreis an anderer Stelle aufschneidet oder wenn die Temperatur zwischen



**Abbildung 9.4** Thermoelektrische Effekte am Leiterkreis  $L$  mit zwei Materialien  $A, B$  und zwei Temperaturen  $T_K, T_H$ .

den Materialgrenzen stetig von  $T_K$  nach  $T_H$  ansteigt.  $\eta_{AB} = \eta_A - \eta_B$  wird als Thermokraft des Materialpaares  $A, B$  bezeichnet und ist eine von den chemischen Potentialen  $\mu^{(0)}$  *unabhängige* Konstante. Ordnet man die Metalle entsprechend der Größe ihres  $\eta$ -Wertes an, so entsteht die

**Thermoelektrische Spannungsreihe:**

Metall	Sb	Fe	Zn	Cu	Ag	Pb	Al	Pt	Ni	Bi
$\eta$ ( $10^{-6}$ Volt/Kelvin)	35	16	3	2,8	2,7	0	-0,5	-3,1	-19	-70

Werte bei  $0^\circ\text{C}$  bezogen auf  $\eta_{\text{Pb}} = 0$  (nach Meschede, Gerthsen Physik).

Die Differenz zweier  $\eta$ -Werte gibt die Thermokraft des aus den entsprechenden Metallen gebildeten Thermoelements an. Die Thermospannung folgt den Temperaturänderungen sehr schnell. Der Seebeck-Effekt ist deshalb für Temperaturmessungen gut geeignet.

### Peltier Wärme

Mit einem Ladungsstrom  $I$  in einem Leiter geht in der Regel ein Wärmestrom parallel zu  $I$  einher (Transport der thermischen Energie der Ladungsträger). Für kleine Ströme  $I$  ist der mitgeführte Wärmestrom  $Q^{\Pi}$  nahezu linear in  $I$ , also

$$Q^{\Pi} = \Pi(T) \cdot I$$

wobei  $\Pi(T)$  der Peltier Koeffizient des Leiters ist. Um den Effekt zu messen, betrachtet man Anordnungen, die den Wärmestrom beeinflussen, ohne den elektrischen Strom zu ändern. Eine solche Situation tritt auf, wenn der Strom die Grenze zweier Metalle mit verschiedenen Peltier Koeffizienten  $\Pi_A \neq \Pi_B$  passiert. Fließt der Strom von  $A$  nach  $B$ , so ist der Grenzfläche von außen der Wärmestrom

$$Q_{BA}^{\Pi} = (\Pi_B(T) - \Pi_A(T)) \cdot I \equiv \Pi_{BA}(T) \cdot I$$

zuzuführen, um die Temperatur  $T$  der Fläche zeitlich konstant zu halten.  $Q_{BA}^{\Pi}$  und  $\Pi_{BA}$  sind Peltier-Wärme und Peltier-Koeffizient des Materialpaars. Der Effekt ist reversibel, d. h. bei Umkehr der Stromrichtung wechselt das Vorzeichen der Peltier-Wärme.

### Thomson Wärme

Längs einer Materialzelle  $\Delta$ , die in Stromrichtung eine Temperaturdifferenz  $dT$  zeigt, ändert sich der mit dem Strom  $I$  der Ladungsträger mitgeführte Wärmestrom  $Q^{\Pi}$  um

$$dQ^{\Pi} = (\Pi(T + dT) - \Pi(T)) \cdot I .$$

Dies beeinflusst die Energiebilanz von  $\Delta$ . Wenn ferner in der Zelle Thermospannungen auftreten (Seebeck Effekt), so läuft der Strom gegen ein makroskopisches elektrisches Feld an. Dies ändert ebenfalls den Energieinhalt von  $\Delta$ . Soll ein zeitunabhängiger Zustand erreicht werden, so ist die Energiebilanz der Zelle auszugleichen. Dazu muß von außen ein Wärmestrom  $dQ^{\tau}$  zugeführt werden, der sowohl  $dQ^{\Pi}$  als auch die Änderung der elektrischen Feldenergie kompensiert. Für kleine Ströme  $I$  und Temperaturdifferenzen  $dT$  ist  $dQ^{\tau}$  linear in  $I$  und  $dT$  und hat die Darstellung

$$dQ^{\tau} = \tau(T) \cdot I \cdot dT \quad .$$

$dQ^{\tau}$  und  $\tau(T)$  sind Thomson-Wärme und Thomson-Koeffizient der Materialzelle  $\Delta$ . Wie der Peltier-Effekt ist auch der Thomson-Effekt reversibel, d. h. Umkehr der Stromrichtung ändert das Vorzeichen der Thomson-Wärme.

### Thermoelektrische Beziehungen und Hauptsätze der Gleichgewichtsthermodynamik

Zur Herleitung betrachten wir den stationären Betrieb des nach Abb. 9.4 aufgeschnittenen Leiterkreises  $L$ , wobei nun ein geringer Strom  $I$  vom Pol der Spannung

$\varphi'$  über einen Verbraucher (z. B. ein Voltmeter) zum Pol der Spannung  $\varphi$  fließen soll. Die nach außen abgegebene elektrische Arbeitsleistung ist dann durch

$$\dot{A} = (\varphi' - \varphi) \cdot I = -(T_H - T_K)\eta_{AB}I$$

gegeben. Nach dem ersten Hauptsatz muß  $\dot{A}$  gleich der dem Leiterkreis zugeführten Wärmeleistung sein, nämlich:

$$\begin{aligned} \dot{A} &= dQ_A^\tau + dQ_B^\tau + Q_{BA}^\Pi(T_H) + Q_{AB}^\Pi(T_K) \\ &= I \cdot \left[ (\tau_A - \tau_B)(T_H - T_K) + \Pi_{BA}(T_H) + \Pi_{AB}(T_K) \right] . \end{aligned}$$

Für kleine Temperaturdifferenzen können wir uns auf die in  $T_H - T_K = dT$  lineare Näherung beschränken (andernfalls ist  $L$  in viele Segmente zu teilen, deren Effekte zu summieren sind). Nach Division durch  $(T_H - T_K) \cdot I$  erhält der erste Hauptsatz die Darstellung:

$$-\eta_{AB} = \tau_A(T) - \tau_B(T) + \frac{d\Pi_{BA}(T)}{dT} \quad (1. \text{ Hauptsatz})$$

wobei  $T = (T_H + T_K)/2$  gesetzt ist (ferner machen wir Gebrauch von  $\Pi_{AB} = -\Pi_{BA}$ ).

Der zweite Hauptsatz wird durch die Entropiebilanz des Leiterkreises  $L$  dargestellt. Mit

$$\begin{aligned} \dot{S} &= \text{Zeitableitung des Entropieinhalts } S \text{ von } L, \\ \dot{S}_{\text{ir}} &= \text{irreversible Entropieproduktion in } L, \\ \dot{S}_{\text{rev}} &= \text{Reversibel durch die Wände von } \Delta \text{ zugeführter Entropiestrom} \end{aligned}$$

gilt:

$$\dot{S} = \dot{S}_{\text{ir}} + \dot{S}_{\text{rev}}$$

Zur irreversiblen Entropieproduktion  $\dot{S}_{\text{ir}}$  in  $L$  trägt die Joulsche Wärmeproduktion  $I^2 \cdot R$  sowie ein Beitrag proportional zu  $(T_H - T_K)^2 \cdot \lambda$  aus der Wärmeleitung innerhalb  $L$  bei ( $R =$  Ohmscher Widerstand,  $\lambda =$  Wärmeleitfähigkeit). Der reversible Entropieeintrag  $\dot{S}_{\text{rev}}$  setzt sich aus Peltier- und Thomson Beiträgen zusammen, die beide proportional zu  $(T_H - T_K) \cdot I$  sind. Bei sehr kleinen Werten von Strom  $I$  und Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  gilt  $\dot{S}_{\text{ir}} \ll \dot{S}_{\text{rev}}$ . Bei stationärem Betrieb des thermoelektrischen Systems  $L$ , also bei  $\dot{S} = 0$ , folgt dann für den reversiblen Entropiebeitrag  $\dot{S}_{\text{rev}} \simeq 0$ . Dies bedeutet mit  $(T_H + T_K)/2 = T$ :

$$\begin{aligned} \dot{S}_{\text{rev}} &= \frac{dQ_A^\tau + dQ_B^\tau}{T} + \frac{dQ_{BA}^\Pi(T_H)}{T_H} + \frac{dQ_{AB}^\Pi(T_K)}{T_K} \\ &= I \left[ \frac{\tau_A - \tau_B}{T} (T_H - T_K) + \frac{\Pi_{BA}(T_H)}{T_H} + \frac{\Pi_{AB}(T_K)}{T_K} \right] = 0 . \end{aligned}$$

Beschränken wir uns wieder auf die in  $T_H - T_K = dT$  lineare Näherung, so ergibt sich nach Division durch  $I \cdot dT$ :

$$\begin{aligned} \frac{\tau_A - \tau_B}{T} + \frac{d}{dT} \left( \frac{\Pi_{BA}(T)}{T} \right) &= 0 \quad (2. \text{ Hauptsatz}) \\ &= \frac{1}{T} \left( \tau_A - \tau_B + \frac{d\Pi_{BA}(T)}{dT} \right) - \frac{\Pi_{BA}(T)}{T^2} = 0. \end{aligned}$$

Zusammen mit dem ersten Hauptsatz folgen daraus die beiden *thermoelektrischen Beziehungen*

$$\eta_{AB}(T) = \frac{\Pi_{AB}(T)}{T}, \quad \frac{d\eta_{AB}(T)}{dT} = \frac{\tau_A - \tau_B}{T}.$$

Diese Herleitung stammt von W. Thomson (Lord Kelvin) und unterliegt der Einschränkung kleiner Wärmeleitfähigkeit  $\lambda \simeq 0$ . Das Ergebnis ist aber auch für  $\lambda \neq 0$  richtig und folgt im Rahmen der Thermodynamik irreversibler Prozesse aus der Onsager-Relation, Kap. 16<sup>4</sup>. Experimentelle Werte der thermoelektrischen Koeffizienten einiger Materialpaare werden dort angegeben.

## 9.5 Aufgaben

### Aufgabe 9-1: Idealer Paramagnet

Man betrachte einen idealen Paramagneten im äußeren Magnetfeld  $H$ . Sein magnetisches Moment  $\mu$  ist durch das Curie Gesetz

$$\mu = \frac{Cm}{T}H$$

$C$  = Curie Konstante,  $m$  = Substanzmasse

definiert. Seine Wärmekapazität bei Abwesenheit des Magnetfeldes sei  $C_0(T)$ . Die Energiebilanz des Magneten ist bei reversibler Prozessführung und konstantem Volumen  $V$  durch  $dU = TdS + Hd\mu$  gegeben.

- Man berechne Entropie  $S$  und innere Energie  $U$  als Funktion der Variablen  $T$  und  $H$ . Zeige zuerst, daß  $U$  nur von  $T$  abhängt.
- Welche Wärmemenge gibt der Magnet nach außen ab, wenn das Magnetfeld isotherm von  $H = 0$  auf  $H = H_0$  gesteigert wird.
- Die Wärmekapazität bei  $H = 0$  sei durch  $C_0(T) = AT$  gegeben. Ausgehend von der Temperatur  $T_0$  berechne man die Temperaturerniedrigung bei adiabatischer Entmagnetisierung von  $H = H_0$  nach  $H = 0$ .

<sup>4</sup> Die Onsager-Relation läßt sich nur für  $\lambda = 0$  aus den Hauptsätzen der Gleichgewichtsthermodynamik herleiten, so daß der Beweis von W. Thomson nur für sehr kleine Wärmeleitfähigkeiten zwingend ist, siehe Aufgabe 16-3.

**Aufgabe 9-2: Paramagnet**

Für viele paramagnetische Substanzen hängt das magnetische Moment  $\mu$  nur vom Verhältnis  $H/T$  ab. Betrachte einen Paramagneten dieses Typs bei konstantem Volumen und stelle seine freie Energie  $F$  als Funktion der Variablen  $T, \mu$  dar. Man zeige: Seine innere Energie  $U$  hängt nur von der Temperatur ab.

**Aufgabe 9-3: Curie-Weiss Gesetz**

Viele Substanzen zeigen erst für  $T > T_c > 0$  paramagnetisches Verhalten und werden dort durch das Curie-Weiss Gesetz

$$\mu = \frac{Cm}{T - T_c} H$$

$C$  = Curie Konstante,  $T_c$  = Curie Temperatur,  $m$  = Substanzmasse

für das magnetische Moment  $\mu$  beschrieben. Man betrachte einen Paramagneten mit Curie-Weiss Verhalten bei konstantem Volumen  $V$ . Die Wärmekapazität bei  $\mu = 0$  sei  $C_\mu = AT$ . Berechne die freie Energie  $F$ , die Entropie  $S$  und die innere Energie  $U$  als Funktion von  $T$  und  $\mu$ . Wie groß ist die Wärmekapazität  $C_\mu$  bei festem  $\mu$  sowie die Wärmekapazität  $C_H$  bei festem  $H$ ?

**Aufgabe 9-4: Phasengrenzkurve Supraleiter 1. Art**

Bei tiefen Temperaturen gilt für die Wärmekapazitäten eines Supraleiters 1. Art näherungsweise

$$\begin{aligned} C_n &= \gamma_n T + K_n T^3 \\ (\gamma_n, K_n &\text{ aus Beiträgen von Leitungselektronen bzw. Gitter}) \\ C_s &= K_s T^3 \end{aligned}$$

Benutze den 3. Hauptsatz sowie die Beziehung

$$\frac{C_s(T) - C_n(T)}{T} = \frac{V}{8\pi} \frac{d^2}{dT^2} \left( H_c^2(T) \right)$$

um die Phasengrenzkurve  $H_c(T)$  aus den Koeffizienten  $\gamma_n, K_n, K_s$  vollständig zu berechnen. Wie groß ist die Sprungtemperatur  $T_c$ ? (beachte, daß nach der Rutgers-Formel  $|dH_c/dT| < \infty$  bei  $T = T_c$  gilt).

**Aufgabe 9-5: Ideale Batterie (reversible elektrochemische Zelle)**

Die Potentialdifferenz  $\varphi$  an den Polen einer Batterie ist durch die Unterschiede der chemischen Potentiale  $\mu^{(0)}$  der beteiligten Ionen in Elektroden und Elektrolytflüssigkeit definiert. Sie hängt in der Regel von Temperatur und elektrischer Aufladung  $q$  ab. Die Potentialdifferenz der Batterie soll im Ladungsbereich  $q_1 \leq q \leq q_2$  nicht von  $q$  abhängen:

$$\varphi(T, q) = \varphi(T) \quad (\text{konstantes galvanisches Element})$$

Die Energiebilanz bei Aufladung der Batterie ist bei konstantem Volumen durch

$$dU = \delta Q + \varphi dq$$

gegeben (als einzige Arbeitskoordinate tritt  $q$  auf).

Wie groß ist die der Batterie zugeführte Wärmemenge  $Q$  bei reversibler isothermer Aufladung von  $q_1$  nach  $q_2$ ? Benutze die Maxwell-Relation zur freien Energie  $F(T, q)$ .

### Aufgabe 9-6: Temperaturabhängige Dielektrizitätskonstante

Gegeben sei ein Plattenkondensator (Plattenabstand  $d$ , Fläche  $V/d$ ). Er ist mit einem Medium der Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon(T)$  und des Volumens  $V$  gefüllt. Volumenänderungen seien vernachlässigbar. Entsprechend lautet die Energiebilanz bei Aufladung:

$$dU = \delta Q + E d\nu ,$$

$E = \varphi/d$  = elektrisches Feld,  $\nu = (\varepsilon(T) - 1)EV/4\pi$  = elektrisches Dipolmoment (es wird das 1-dimensionale Problem betrachtet).

Wie groß ist die dem Dielektrikum zugeführte Wärmemenge  $Q$  wenn der ungeladene Kondensator reversibel und isotherm bis zur Spannung  $\varphi$  aufgeladen wird? Benutze die Maxwell-Relation zur Gibbsfunktion  $G(T, E) = U - TS - E\nu$ .

### Aufgabe 9-7: Piezoelektrizität

Man betrachte einen gespannten Draht aus piezoelektrischem Material. Seine mechanischen und elektrischen Eigenschaften sind in der folgenden Weise verkoppelt: Das elektrische Dipolmoment  $\nu$  hängt neben der Feldstärke  $E$  auch von der Zugkraft  $K$  ab. Ebenso hängt die Drahtlänge  $L$  neben der Zugkraft  $K$  auch von der elektrischen Feldstärke  $E$  ab. Die Energiebilanz ist  $dU = K dL + E d\nu + \delta Q$ . Man zeige, daß der Einfluß von  $E$  auf die Länge  $L$  ebenso groß ist wie der Einfluß von  $K$  auf das Dipolmoment  $\nu$ , also daß gilt.

$$\frac{\partial L(T, K, E)}{\partial E} = \frac{\partial \nu(T, K, E)}{\partial K}$$

### Aufgabe 9-8:

Heterogenes Gleichgewicht. Ein ideales nichtmagnetisches Gas, ein idealer Paramagnet und eine ideale Batterie stehen über wärmedurchlässige Wände in thermischem Kontakt. Die Energiebilanzen der Teilsysteme sind:

$$\text{Gas:} \quad dU = -\frac{nRT}{V}dV + \delta Q , \quad V = \text{Volumen} ,$$

$$\text{Paramagnet:} \quad dU = \frac{T}{D}\mu d\mu + \delta Q , \quad \mu = \text{magnetisches Moment} ,$$

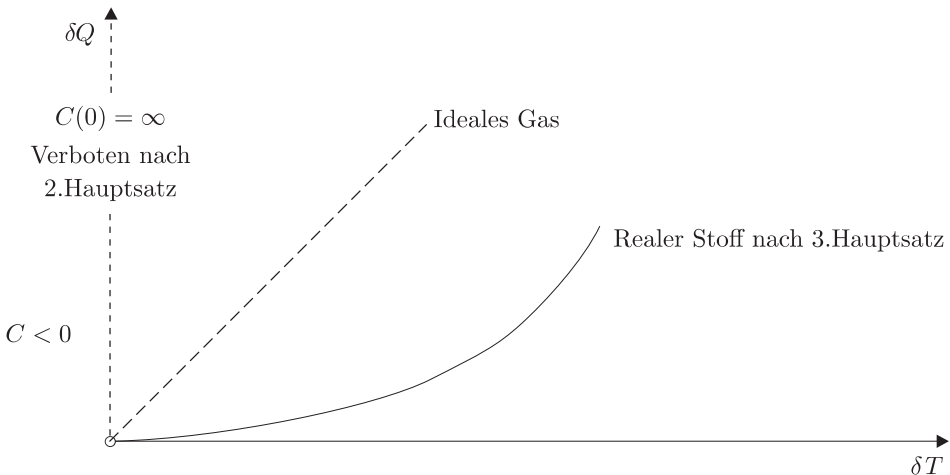
$$\text{Batterie:} \quad dU = (T - T_0)\phi dq + \delta Q , \quad q = \text{Ladung} .$$

Berechne die freie Energie  $F$  im Gleichgewicht des Gesamtsystems und zeige: Seine Wärmekapazität  $C = T\partial S(T, V, \mu, q)/\partial T$  hängt nicht von den Arbeitskoordinaten  $V, \mu, q$  ab.



## 10 Der dritte Hauptsatz

Der dritte Hauptsatz betrifft das Grenzverhalten der thermodynamischen Größen am absoluten Nullpunkt  $T = 0$ . Wir betrachten zuerst die Temperatursteigerung  $\delta T$  eines materiell abgeschlossenen Systems bei einem Wärmeeintrag  $\delta Q$  in der Nähe von  $T = 0$ : Aus dem zweiten Hauptsatz wissen wir, daß die Wärmekapazität



**Abbildung 10.1** Wärmeeinträge bei  $T = 0$  und Wärmekapazität  $C$

beliebiger thermodynamischer Systeme bei  $T = 0$  endlich ist, da es keine Wärmebäder bei dieser Temperatur gibt (Kap. 4.3). Der 3. Hauptsatz macht darüberhinaus die Teilaussage, daß die Wärmekapazitäten  $C(T)$  aller realen Systeme bei  $T = 0$  verschwinden. Dies läßt sich auch so formulieren, daß die Entropie für beliebige Zustandswege zum Nullpunkt *endlich* bleibt. Aus

$$S(0) = S(T_0) + \int_{T_0}^0 \frac{C(T)}{T} dT$$

folgt, daß  $C(0) = 0$  gelten muß, wenn sowohl  $S(0)$  als auch  $S(T_0)$  endlich sind. Für das ideale Gas ist diese Bedingung wegen

$$S(T) - S(T_0) = C_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} = C_p \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{p_0}{p}$$

$$C_V = \frac{3}{2}nR \quad , \quad C_p = \frac{5}{2}nR \quad (\text{siehe Tabelle I})$$

verletzt.  $S(T)$  divergiert hier bei  $T = 0$  und es gilt  $C_V \neq 0 \neq C_p(0)$ .

Das Verschwinden der Wärmekapazitäten  $C(0)$  ist schwer zu verstehen wenn die Mikrozustände ein Kontinuum bilden. Es findet jedoch seine natürliche Erklärung in der Quantenstatistik. Dort ist die Entropie des Systems bei  $T = 0$  durch die Boltzmann Beziehung

$$S(0) = k \ln g$$

gegeben, wobei  $g$  der Entartungsgrad des Grundzustands ist. Bei endlichem  $g$  ist  $S(0)$  endlich, woraus  $C(0) = 0$  folgt.

Phänomenologisch ist der dritte Hauptsatz eine Erfahrungstatsache mit der weitergehenden Aussage, daß die Konstante  $S(0)$  für alle thermodynamischen Systeme den *gleichen* Wert hat (entsprechend gleichem Entartungsgrad für alle Grundzustände). Der Satz wurde ursprünglich von Nernst (1906) so formuliert, daß chemische Reaktionen bei  $T = 0$  ohne Entropieänderung ablaufen, und von Planck (1911) verallgemeinert:

### 3. Hauptsatz (Planck)

Für jeden Stoff strebt die Entropie für  $T \rightarrow 0$  gegen eine von Aggregatzustand, chemischer Zusammensetzung und von den Werten der neben  $T$  gemessenen Zustandsgrößen (Druck, usw.) *unabhängige* Konstante  $S(0)$ . Da in der Thermodynamik nur Entropiedifferenzen gemessen werden, kann  $S(0) = 0$  gewählt werden. Mathematisch läßt sich der Satz so formulieren: Gegeben sei die Gleichgewichtsentropie  $S(T, \Theta_1 \cdot \cdot \Theta_J)$  eines Systems als Funktion der Temperatur und weiterer unabhängiger Zustandsgrößen  $\Theta_1 \cdot \cdot \Theta_J$ . Dann ist  $S(0, \Theta_1 \cdot \cdot \Theta_J)$  endlich und hängt nicht von  $\Theta_1 \cdot \cdot \Theta_J$  ab. Der Sachverhalt ist in Abb. 10.2 dargestellt. Der 3. Hauptsatz nach Planck kann deshalb auch so formuliert werden: Alle Isothermen zu  $T = 0$  sind zugleich auch Isentropen. Nach Nernst trifft dies auch für Übergänge zwischen Ungleichgewichtszuständen zu (Kap. 10.3).

### Konsequenzen

- (a) Differenzen von Wärmekapazitäten, die durch Konstanz verschiedener Zustandsgrößen definiert sind, verschwinden am absoluten Nullpunkt *stärker* als linear in  $T$ . Als Beispiel betrachten wir

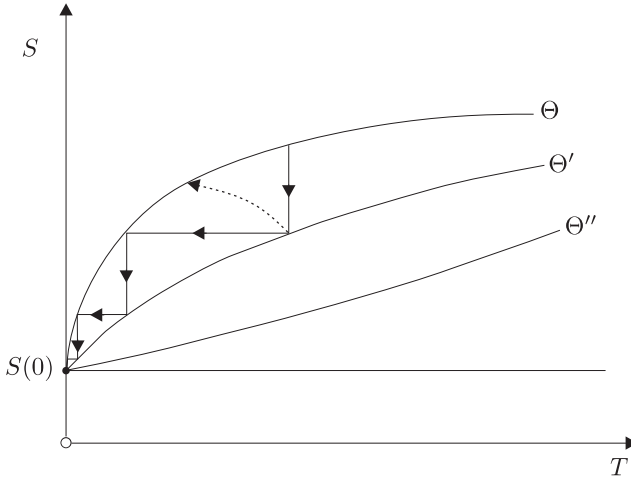
$$\frac{C_p(T) - C_V(T)}{T} = \left( \frac{\partial S[T, p]}{\partial T} - \frac{\partial S(T, V)}{\partial T} \right) .$$

Aus  $S[T, p] = S(T, V)$  ergibt sich nach Differentiation bei konstantem Druck  $p$  ([...] und (...) kennzeichnen verschiedene Abbildungen auf die gleiche Zahl  $S$ )

$$\frac{\partial S[T, p]}{\partial T} - \frac{\partial S(T, V)}{\partial T} = \frac{\partial S(T, V)}{\partial V} \cdot \frac{\partial V[T, p]}{\partial T} .$$

Nach dem 3. Hauptsatz ist  $\partial S(0, V)/\partial V = 0$ , also auch

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{C_p(T) - C_V(T)}{T} = 0 .$$



**Abbildung 10.2** Entropieverlauf bei  $T = 0$  und adiabatische Abkühlung.

- (b) Arbeitskoordinaten  $x_l$  und Arbeitskoeffizienten  $a^l$  (Kap. 3.2) haben bei  $T = 0$  verschwindende Temperaturkoeffizienten  $\partial x_l / \partial T$  und  $\partial a^l / \partial T$ . Als Beispiel betrachten wir die Arbeitskoordinaten  $V, \mu$  und die Arbeitskoeffizienten  $p, H$  bei mechanischen und magnetischen Arbeitseinträgen ( $\mu = \text{magn. Moment}$ ,  $H = \text{Magnetfeld}$ , Kap. 9.1). Gibbsfunktion und freie Energie hängen in diesem Fall nach

$$G[T, p, H] = F(T, V, \mu) + pV - H\mu$$

zusammen und es gelten die Maxwell-Relationen (Bezeichnungen wie Kap. 4.6.2, positiven  $\mu$  entsprechen Momente parallel zu  $H$ )

$$F_{TV} = F_{VT} : \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial p}{\partial T}$$

$$G_{Tp} = G_{pT} : -\frac{\partial S}{\partial p} = \frac{\partial V}{\partial T}$$

$$F_{T\mu} = F_{\mu T} : -\frac{\partial S}{\partial \mu} = \frac{\partial H}{\partial T}$$

$$G_{TH} = G_{HT} : \frac{\partial S}{\partial H} = \frac{\partial \mu}{\partial T} \quad .$$

Bei  $T = 0$  verschwinden nach dem 3. Hauptsatz alle rechten Seiten, da sie als  $\partial S(T, \Theta) / \partial \Theta$  geschrieben werden können. Druck  $p$ , Volumen  $V$  und magnetisches Moment  $\mu$  hängen also am absoluten Nullpunkt nicht mehr von der Temperatur ab.

Ebenso starten die Koexistenzkurven  $p(T)$  und  $H(T)$  von Phasenübergängen bei  $T = 0$  mit geringer Temperaturabhängigkeit. Zum Beweise betrachten wir nun den 3. Hauptsatz zusammen mit den Clausius-Clapeyron Gleichungen (Kap. 5.4 und 9.2):

$$\frac{dp(T)}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} \quad \text{bei } dH = \text{const}$$

$$\frac{dH(T)}{dT} = -\frac{S_2 - S_1}{\mu_2 - \mu_1} \quad \text{bei } p = \text{const} \quad .$$

Für Phasenübergänge bei  $T = 0$  verschwindet die Entropieänderung  $S_2 - S_1$ . Es gilt also  $dp(T)/dT = 0 = dH(T)/dT$  so daß die Koexistenzkurven mit waagrechter Tangente starten.

(c) Eine wichtige Folgerung ergibt sich aus der Positivität der Wärmekapazitäten

$$T \frac{\partial S(T, \Theta)}{\partial T} = C(T, \Theta) > 0 \quad \text{für } T > 0 \quad .$$

Positive  $C(T, \Theta)$  folgen aus der thermodynamischen Stabilität (Kap. 7.3) und haben die Ungleichung

$$S(T, \Theta) = S(0) + \int_0^T \frac{dT'}{T'} C(T', p) > S(0) \quad \text{für } T > 0$$

zur Folge. Bei einer adiabatischen Zustandsänderung  $(T' > 0, \Theta') \rightarrow (T, \Theta)$  steigt die Entropie nach der Clausius-Ungleichung an oder bleibt gleich:

$$S(T, \Theta) \geq S(T', \Theta') > S(0) \quad .$$

Insbesondere ist  $S(T, \Theta) > S(0)$ , so daß es keine adiabatische Zustandsänderung gibt, die bei  $T' > 0$  startet und bei  $T = 0$  endet. Diese Eigenschaft wird auch 'Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts' genannt. Aus Abb. 10.2 ist unmittelbar zu sehen, daß unendlich viele Schritte nötig sind, um die Temperatur  $T = 0$  zu erreichen, wenn man sich auf abwechselnd adiabatische und isotherme Prozessführung zwischen den Arbeitskoordinaten  $\Theta$  und  $\Theta'$  beschränkt.

## 10.1 Experimentelle Überprüfung

Der 3. Hauptsatz wurde bisher vor allem bei Übergängen zwischen verschiedenen kristallinen Modifikationen fester Substanzen überprüft. Für manche Substanzen ist der Phasenübergang zwischen verschiedenen Modifikationen  $a$  und  $b$  so langsam, daß Abkühlung der bei  $T > T_0$  stabilen Phase  $a$  unter die Koexistenztemperatur  $T_0$  zu einer metastabilen Phase führt, die innerhalb der Meßzeit noch als stabil betrachtet werden kann. Irreversible Entropiebeiträge bleiben dann gering und

die Entropiedifferenz zwischen den Phasen  $a$  und  $b$  bei  $T = 0$  kann alleine durch Wärmeüberträge von außen dargestellt werden:

$$S_a(0) = S_b(0) + \int_0^{T_0} \frac{C_b(T)}{T} dT + \frac{H_{T_0}(b \rightarrow a)}{T_0} + \int_{T_0}^0 \frac{C_a(T)}{T} dT \quad (10.1)$$

Dabei sind  $S_a, C_a$  und  $S_b, C_b$  Entropie und Wärmekapazität der beiden Phasen.  $H_{T_0}(b \rightarrow a)$  ist die während des Phasenübergangs bei  $T_0$  eingetragene Wärme. Experimente dieser Art sind an den Modifikationen des Zinns ausgeführt worden. Dabei ist das graue pulverförmige Zinn (g) unterhalb  $T_0 = 287$  Kelvin stabil. Das weiße metallische Zinn (w) ist oberhalb  $T_0$  stabil und kann durch schnelle Unterkühlung bis zu sehr kleinen Temperaturen metastabil gehalten werden, wobei seine Wärmekapazität  $C_w$  auch im Bereich  $T < T_0$  meßbar ist. Die Entropiedifferenz

$$S_w(0) - S_g(0) = \int_0^{T_0} \frac{dT}{T} (C_g(T) - C_w(T)) + \frac{H_{T_0}(g \rightarrow w)}{T_0}$$

verschwindet hier innerhalb der Meßgenauigkeit, wobei sowohl  $H_{T_0}(g \rightarrow w)/T_0$  als auch  $\int_0^{T_0} dT(C_w - C_g)/T$  etwa  $522 \text{ cal}/287$  Kelvin betragen. Dies weist im Einklang mit dem 3. Hauptsatz darauf hin, daß nahezu stabile Phasen am absoluten Nullpunkt nur geringe Entropieunterschiede haben.

Prinzipiell ist bei der Überprüfung des 3. Hauptsatzes zu beachten, daß die Wärmekapazitäten mit dem Faktor  $1/T$  zu den Entropieintegralen (10.1) beitragen. Dieser Faktor wird nahe  $T = 0$  besonders groß, während dort experimentell oft nur Extrapolationen weniger Meßpunkte vorliegen. Vermutungen über Abweichungen vom 3. Hauptsatz konnten bei genauerer Messung der Wärmekapazitäten bis zu ganz tiefen Temperaturen herab stets entkräftet werden.

## 10.2 Kühlung durch adiabatische Entmagnetisierung

Wir besprechen hier den Effekt der magnetischen Kühlung im Rahmen der makroskopischen Thermodynamik. Bei reversibler *isothermer* Magnetisierung  $dH > 0$  einer paramagnetischen Substanz sinkt deren Entropie ab. Da für paramagnetische Substanzen  $(\partial\mu/\partial T)_H < 0$  gilt, folgt dies aus

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH = \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_H dH < 0 \quad (\text{vgl. Kap. 10(b)}) .$$

Ferner ist

$$\left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = - \frac{(\partial S/\partial H)_T}{(\partial S/\partial T)_H} = -T \frac{(\partial \mu/\partial T)_H}{C(T, H)} > 0 ,$$

da die Wärmekapazität  $C(T, H) > 0$  positiv ist. Das bedeutet aber, daß bei reversibler *adiabatischer* Entmagnetisierung  $dH < 0$  eine Abkühlung der paramagnetischen Substanz um

$$dT = - \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_H \frac{T}{C(T, H)} dH, \quad (S = \text{const})$$

stattfindet. Dies ist der magnetokalorische Effekt (mikroskopisch wird dabei die Steigerung der Spinentropie durch eine Senkung der Entropie des Atomgitters kompensiert, das sich dabei abkühlt). Mit dieser Kühlmethode war es zum ersten Mal möglich, Temperaturen unterhalb  $10^{-3}$  K zu erreichen (Debye, 1926). Dabei wird abwechselnd isotherme Magnetisierung mit Wärmeentzug (Senkung von  $S$ ) und adiabatische Entmagnetisierung mit Temperatursenkung vorgenommen (siehe Aufgabe 9-1). Der qualitative Verlauf dieser Zustandswege ist aus Abb. 10.2 zu ersehen, wobei nun  $\Theta' = H' > 0$ ,  $\Theta = H = 0$  zu setzen ist. Die Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts folgt wieder aus der Eigenschaft, daß sich alle Kurven  $S(T, H = \text{const})$  nach dem 3. Hauptsatz bei  $T = 0$ ,  $S = S(0)$  treffen. Eine ausführliche Beschreibung magnetischer Kühlapparaturen findet sich in M.W. Zemansky and R.H. Dittman: Heat and Thermodynamics.

### 10.3 Konstanten in chemischen Gleichgewichtsbedingungen

Wir betrachten eine chemische Reaktion  $n_\alpha(\omega) = n_\alpha(0) + \nu_\alpha \omega$  mit den stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_\alpha$  und der Reaktionslaufzahl  $\omega$ . Die Affinität der Reaktion ist nach Kap. 6.4 durch

$$\Delta G(T, p, n_\alpha(\omega)) = \Delta H(T, p, n_\alpha(\omega)) - T \Delta S(T, p, n_\alpha(\omega)) = -T \Delta S_{ir} \quad (10.2)$$

definiert, wobei wir für die Ableitung nach der Reaktionslaufzahl  $\omega$  die Bezeichnung  $\partial/\partial\omega = \Delta$  verwenden.  $\Delta H$  ist die Reaktionsenthalpie (Reaktionswärme bei  $T, p = \text{const}$ ). Gleichung (10.2) kann als Entropiebilanz gelesen werden: Nach (6.28) ist  $\Delta S_{ir}$  die irreversible Entropieänderung und  $\Delta H/T$  der Entropiebeitrag der mit der Umgebung ausgetauschten Reaktionswärme  $\Delta H$  bei  $d\omega = 1$  Reaktionen<sup>1</sup>. Aus (10.2) folgt wegen  $\partial \Delta G / \partial T = -\Delta S$  für die Änderung der Wärmekapazität  $C = \frac{\partial}{\partial T} H$ :

$$\frac{\partial}{\partial T} \Delta H(T, p, n_\alpha(\omega)) = T \frac{\partial}{\partial T} \Delta S(T, p, n_\alpha(\omega)) \quad (10.3)$$

Nach (10.2, 10.3) hat die Reaktionswärme bei  $T = 0$  die beiden Eigenschaften  $\Delta H = \Delta G$  und  $\frac{\partial}{\partial T} \Delta H = 0$ , falls nur  $\Delta S$  und  $\partial \Delta S / \partial T$  endlich bleiben. Der 3. Hauptsatz liefert eine Verschärfung dieser beiden Aussagen. Er ist aus der empirischen Regel (Prinzip von Berthelot) entstanden, daß die Affinität  $\Delta G$  und die

<sup>1</sup> Die Vorzeichen der  $\nu_\alpha$  seien entsprechend  $\Delta G < 0$  gewählt.  $d\omega = 1$  entspricht dann  $T \Delta S_{ir} > 0$ .

Reaktionswärme  $\Delta H$  schon in einem breiten Temperaturbereich *oberhalb*  $T = 0$  übereinstimmen. Für die Entropiebilanz (10.2) bedeutet  $\Delta H \simeq \Delta G$ , daß die chemischen Reaktionen nahezu isentrop verlaufen, wobei der irreversible Entropieanstieg durch die Reaktionswärme herausgekühlt wird. Der 3. Hauptsatz präzisiert diese Regel in der Form:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S(T, p, n_\alpha(\omega)) = 0$$

und sagt aus, daß  $\Delta H - \Delta G$  stärker als linear in  $T$  verschwindet. Er wurde von Nernst (1906) auch für Übergänge außerhalb des chemischen Gleichgewichts postuliert. Im folgenden beschränken wir uns auf chemische Gleichgewichte. Sie sind nach (6.31) durch verschwindende Affinität  $\Delta G = -T\Delta S_{ir} = 0$  definiert. Bei der Berechnung von  $\Delta G$  beachten wir, daß die Reaktionsentropie  $\Delta S$  nach (10.3) die Darstellung

$$\Delta S(T, p, n_\alpha(\omega)) = \Delta S(0, p, n_\alpha(\omega)) + \int_0^T \frac{dT'}{T'} \frac{\partial}{\partial T'} \Delta H(T', p, n_\alpha(\omega)) \quad (10.4)$$

hat, wobei die Integrationskonstante  $\Delta S(0, p, n_\alpha(\omega))$  nach dem 3. Hauptsatz verschwindet. Die Bedingung für das *chemische Gleichgewicht* lautet deshalb

$$\Delta G(T, p, n_\alpha(\omega)) = \Delta H(T, p, n_\alpha(\omega)) - T \int_0^T \frac{dT'}{T'} \frac{\partial}{\partial T'} \Delta H(T', p, n_\alpha(\omega)) = 0 \quad (10.5)$$

Sie geht vollständig aus dem Temperaturverlauf der Reaktionsenthalpie  $\Delta H(T, p, n_\alpha)$  hervor und legt die Stoffzusammensetzung  $n_\alpha(0) + \omega(T, p)\nu_\alpha = n_\alpha(T, p)$  des Gleichgewichts fest, falls  $n_\alpha(0)$  bekannt ist. Die Darstellung (10.5) der Gleichgewichtsbedingung ist besonders für tiefe Temperaturen geeignet für die sich das Integral über die Reaktionsenthalpie nur über einen kleinen Bereich erstreckt.

Häufiger ist das chemische Gleichgewicht bei größeren Temperaturen zu berechnen bei denen die chemischen Potentiale die logarithmische Konzentrationsabhängigkeit einer nahezu idealen Mischung mit den Aktivitätskoeffizienten  $f_\alpha(T, p)$  haben:

$$\mu_\alpha = g_\alpha(T, p) + RT \ln(x_\alpha f_\alpha(T, p)) .$$

Hier sind  $g_\alpha(T, p)$  die Potentiale der getrennten Einzelstoffe. Die Bedingung für das chemische Gleichgewicht hat nun die Darstellung

$$\Delta G = \Delta g(T, p) + RT \sum_\alpha \nu_\alpha (\ln x_\alpha + \ln f_\alpha(T, p)) = 0 \quad (10.6)$$

Dabei ist  $\Delta g = \sum_\alpha \nu_\alpha g_\alpha$  das Umsatzpotential des Gesamtsystems der *getrennten* Stoffe bezüglich der Reaktion (Änderung bei Mischen-Reaktion-Trennen). Zur

Berechnung Stoffzusammensetzung des  $n_\alpha(T, p)$  des Gleichgewichts müssen jetzt die Aktivitätskoeffizienten  $f_\alpha(T, p)$  und das Umsatzpotential  $\Delta g(T, p)$  bekannt sein. Schreibt man die Gleichgewichtsbedingung in der Form  $e^{\Delta G} = 1$  so stimmt (10.6) mit dem Massenwirkungsgesetz (6.33, 6.46) überein.

Bei der Auswertung der Gleichgewichtsbedingung (10.6) kann der 3. Hauptsatz zur Berechnung des Umsatzpotentials  $\Delta g(T, p)$  der ungemischten Stoffe herangezogen werden. Er betrifft nun die Entropieänderung  $\Delta s(T, p) = \sum_\alpha \nu_\alpha s_\alpha(T, p)$  der getrennten Stoffe bei Umsatz von  $\nu_\alpha$  mol der Sorte  $\alpha$  auf dem Wege Mischen-Reaktion-Trennen. Ist  $\Delta h(T, p) = \sum_\alpha \nu_\alpha h_\alpha(T, p)$  die Enthalpieänderung auf diesem Wege, so gilt analog zu (10.4, 10.5)

$$\Delta s(T, p) = \int_0^T \frac{dT'}{T'} \frac{\partial}{\partial T'} \Delta h(T', p) \quad (10.7)$$

$$\Delta g(T, p) = \Delta h(T, p) - T \int_0^T \frac{dT'}{T'} \frac{\partial}{\partial T'} \Delta h(T', p) ,$$

da  $\Delta s(0, p)$  nach dem 3. Hauptsatz verschwindet. Das Umsatzpotential  $\Delta g(T, p)$  in (10.6) läßt sich also vollständig aus dem Temperaturverlauf der Umsatzenthalpie  $\Delta h(T, p)$  berechnen. Dabei ist es von prinzipiellem Interesse, daß sich die partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial \Delta h}{\partial T} = \sum_\alpha \nu_\alpha c_\alpha(T, p) \quad , \quad \frac{\partial \Delta h}{\partial p} = \sum_\alpha \nu_\alpha v_\alpha(T, p)$$

bereits aus den molaren Wärmekapazitäten  $c_\alpha = \partial h_\alpha / \partial T$  und Molvolumina  $v_\alpha = \partial h_\alpha / \partial p$  der getrennten Einzelstoffe ergeben. Zur Berechnung von  $\Delta h(T, p)$  muß deshalb neben  $c_\alpha$ ,  $v_\alpha$  die Umsatzwärme  $\Delta h(T_0, p_0)$  an nur einem Referenzpunkt  $T_0, p_0$  bekannt sein.  $\Delta h(T_0, p_0)$  folgt *nicht* aus den Eigenschaften der Einzelstoffe und kann als Wechselwirkungskonstante betrachtet werden. Man vergegenwärtige sich in diesem Zusammenhang, daß alle an den getrennten Stoffen meßbaren Größen bei Potentialtransformationen

$$h_\alpha(T, p) \longrightarrow h_\alpha(T, p) + b_\alpha \quad , \quad s_\alpha(T, p) \longrightarrow s_\alpha(T, p) + d_\alpha b_\alpha \quad , \quad d_\alpha = \text{const} \quad (10.8)$$

ungeändert bleiben (entsprechend den Energiesorten Arbeit und Wärme treten in der Thermodynamik für jeden Stoff *zwei* freie Potentialparameter auf, die der Enthalpie und der Entropie zugeordnet werden). Aus Experimenten an den wechselwirkungsfreien Stoffen können deshalb nur Potentialdifferenzen  $h_\alpha(T, p) - h_\alpha(T_0, p_0)$  und  $s_\alpha(T, p) - s_\alpha(T_0, p_0)$  ermittelt werden. Dagegen sind die Umsatzpotentiale

$$\Delta h(T, p) = \Delta h(T_0, p_0) + \sum_\alpha \nu_\alpha (h_\alpha(T, p) - h_\alpha(T_0, p_0)) \quad ,$$

$$\Delta s(T, p) = \Delta s(0, p) + \sum_\alpha \nu_\alpha (s_\alpha(T, p) - s_\alpha(0, p))$$



nicht invariant gegen die Transformationen (10.8) da sie neben den Einzelstoffgrößen auch von der Stoffwechselwirkung abhängen. Dabei können  $\Delta h(T_0, p_0)$  und  $\Delta s(0, p)$  als Wechselwirkungskonstanten gewählt werden. Ihre Messung erfordert Zustandswege, die bei den getrennten Stoffen starten und enden, aber dazwischen auch Stoffmischung und chemische Umsetzung von  $\nu_\alpha$  mol enthalten. Es ist nun die Aussage des 3. Hauptsatzes, daß die Wechselwirkungskonstante  $\Delta s(0, p)$  verschwindet, so daß  $\Delta s(T, p)$  nach (10.7) durch  $\partial \Delta h / \partial T = \sum_\alpha \nu_\alpha c_\alpha$  ausgedrückt werden kann. Deshalb muß zur Berechnung der Affinität  $\Delta g(T, p) = \Delta h(T, p) - T \Delta s(T, p)$  neben den Einzelstoffgrößen  $c_\alpha = \partial h_\alpha / \partial T$  und  $v_\alpha = \partial h_\alpha / \partial p$  nur die Wechselwirkungskonstante  $\Delta h(T_0, p_0)$  bekannt sein.

## 10.4 Aufgaben

### Aufgabe 10-1: Volumenableitungen der Entropie bei $T = 0$

(a) Die isotherme Kompressibilität ist durch

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V(T, p)}{\partial p} \quad \text{definiert.}$$

Man zeige: Hinreichend für

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{\kappa} \right) = 0 \quad \text{ist} \quad \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial^2 S(T, V)}{\partial V^2} = 0.$$

(b) Ein fester Körper hat die Zustandsgleichung  $U = pVT + \Omega(V)$ , wobei  $\Omega$  eine Funktion des Volumens ist. Man zeige: Hinreichend für

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V(T, V) = 0 \quad \text{ist} \quad \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial S(T, V)}{\partial V} = 0.$$

### Aufgabe 10-2: Erwärmung durch Kompression

Kann man eine Substanz am absoluten Nullpunkt durch reversible adiabatische Kompression erwärmen? Was passiert bei irreversibler adiabatischer Kompression ausgehend von  $T = 0$ ?

### Aufgabe 10-3: Wärmekapazität und Entropie

Sei  $C(T, \Theta)$  die Wärmekapazität bei fester Koordinate  $\Theta$  und laufender Temperatur  $T$ .

Man zeige: Wärmekapazität und Entropie stimmen nahe  $T = 0$  in dem Sinne überein, daß sich ihre Potenzreihenentwicklungen erst in der Ordnung  $T^2$  unterscheiden.

**Aufgabe 10-4: Paramagnet bei  $T = 0$** 

Man zeige: Das Curie-Weiß Gesetz

$$\mu = \frac{D}{T - T_c} H, \quad D = C m, \quad m = \text{Substanzmasse}, \quad H = \text{äußeres Magnetfeld}$$

widerspricht dem thermodynamischen Verhalten des realen Paramagneten bei  $T = 0$ .

**Aufgabe 10-5: Oberflächenspannung bei  $T = 0$** 

Man zeige: Die Oberflächenspannung  $\eta(T)$  eines flüssigen Heliumfilms an der Behälterwand hat am absoluten Nullpunkt eine verschwindende Temperaturableitung  $\lim_{T \rightarrow 0} d\eta/dT = 0$ .

**Aufgabe 10-6: Kristallmodifikationen**

Eine Substanz kommt in den verschiedenen Kristallmodifikationen 1 und 2 vor (z. B. weißes und graues Zinn). Die kalorischen Zustandsgleichungen der Modifikationen seien als Enthalpien  $H_1(T, p)$  und  $H_2(T, p)$  gegeben. Modifikation 1 ist bei der Temperatur  $T_0$  metastabil und geht in die Modifikation 2 über.

Wie groß ist der irreversible Entropieanstieg bei diesem Übergang?

Wie groß ist die Volumenänderung bei diesem Übergang?

Wie lautet die Bedingung für die Temperatur  $T_{12}$  des Phasengleichgewichts?

**Aufgabe 10-7: Innere Energie  $U$  und freie Energie  $F$** 

Man zeige: Die Abbildung  $U(T, V) \rightarrow F(T, V)$  der inneren Energie  $U$  auf die freie Energie  $F$  wird erst dann eindeutig, wenn der 3. Hauptsatz gilt.

**Aufgabe 10-8: Einfrieren von Freiheitsgraden**

Man betrachte ein thermodynamisches System bei fixierten Arbeitskoordinaten. Sei  $W(T)$  die mittlere kinetische Energie der Partikelchen des Systems. In Anlehnung an die klassische Mechanik definiere man die Anzahl  $f$  der Freiheitsgrade des Systems durch  $f = (dW/dT) 2/k = W'(T) 2/k$ . Man setze ferner voraus, daß bei sehr kleinen Temperaturen lediglich harmonische Schwingungen angeregt werden. Mittlere kinetische Energie und mittlere potentielle Energie steigen dann bei Erwärmung um den gleichen Betrag an.

Man zeige: Nach dem 3. Hauptsatz verschwindet die Anzahl  $f = W'(T) 2/k$  der Freiheitsgrade am absoluten Nullpunkt. Beachte die Möglichkeit  $W(0) \neq 0$ , daß am Temperaturnullpunkt kinetische Energie verbleibt, die nicht durch Wärmeübertrag nach außen herausgekühlt werden kann.

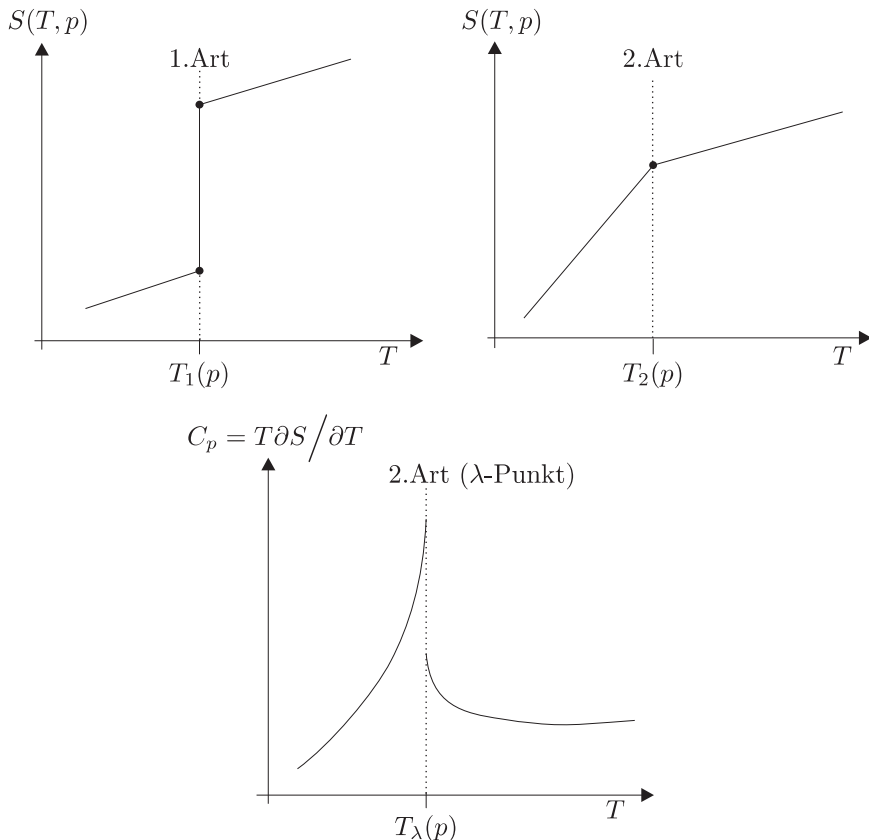
## 11 Phasenübergänge 2. Art und kritische Punkte

Nach seiner Definition ändert sich das Gibbs-Potential  $G$  abgeschlossener Systeme bei reversiblen isothermen isobaren Vorgängen nicht. Das Potential  $G(T, p)$  der Gleichgewichtszustände ist deshalb eine stetige Funktion von Temperatur und Druck. Anders verhält es sich mit den Ableitungen  $\partial G/\partial T = -S$ ,  $\partial G/\partial p = V$ , die bei Phasenkoexistenz Unstetigkeiten aufweisen können (Kap. 7.5). Allgemein gehen Phasenübergänge mit ausgeprägten Variationen des Gibbs-Potentials einher. Ehrenfest (1933) hat die Phasenübergänge nach der Ordnung der niedrigsten Ableitung von  $G(T, p)$ , die eine Unstetigkeit aufweist klassifiziert. Es leuchtet jedoch ein, daß mit wachsender Ordnung der Ableitungen von  $G$  ihre experimentelle Zugänglichkeit abnimmt, wobei Unstetigkeiten natürlich nur bei sehr genauer Messung feststellbar sind. Da ferner nicht prinzipiell ausgeschlossen werden kann, daß reale Phasenübergänge mit stetigen  $S(T, p)$ ,  $V(T, p)$  auch keine Unstetigkeiten in den Ableitungen von  $S$  und  $V$  haben, also in keine der Ehrenfestschen Ordnungen passen, hat sich die folgende vereinfachte Klassifizierung als zweckmäßig erwiesen:

(1) Phasenübergänge 1. Art zeigen bei der Übergangstemperatur  $T_p$  Sprünge im Verlauf von Entropie  $S(T, p)$  und Volumen  $V(T, p)$ : Übergangswärme oder Übergangsvolumen verschwinden nicht.

(2) Phasenübergänge 2. Art zeigen bei der Übergangstemperatur  $T_p$  keine Sprünge im Verlauf von Entropie  $S(T, p)$  und Volumen  $V(T, p)$ : Übergangswärme und Übergangsvolumen verschwinden. Es treten jedoch ausgeprägte Änderungen (Sprünge oder sehr große Werte) in einer Ableitung von  $S(T, p)$  oder  $V(T, p)$  auf.

Phasenübergänge 1. Art weisen bei der Übergangstemperatur im Verlauf von  $S$  zwei Knicke auf (Start und Ende des Sprungs, Abb. 11.1) während  $S(T, p)$  bei Phasenübergängen 2. Art höchstens einen Knick hat (analoges gilt für  $V$ ). In der Praxis ist davon auszugehen, daß diese Knicke über kleine Temperaturintervalle ausgeschmiert sind, wobei allerdings eine mathematische Analyse dieser Verstetigung sehr schwierig ist. Bei manchen Phasenübergängen 2. Art ist es nicht einfach zu entscheiden, ob Sprünge oder Singularitäten in den Ableitungen von  $S$  und  $V$  auftreten. Oft hat die Wärmekapazität  $C = T\partial S/\partial T$  den in Abb. 11.1 angegebenen Verlauf, wobei  $|\partial C/\partial T|$  am Übergangspunkt unendlich wird. Beispiele für Phasenübergänge 2. Art sind der Beginn des ferromagnetischen Verhaltens am Curie-Punkt (Kap. 9.1), der Beginn der Supraleitung ohne äußeres Magnetfeld (Kap. 9.2), sowie auch der Beginn der Phasenumwandlung in Stoffmischungen wie sie für Legierungen in Kap. 7.9 beschrieben wurde. Ebenso ist der superfluide Übergang im flüssigen Helium von 2. Art, wobei die Messung der Wärmekapazität auf eine Singularität bei der Übergangstemperatur hinweist. Ein weiteres Beispiel sind kritische Punkte. Für die meisten Systeme mit Phasenübergang 1. Art beobachtet man an der Ko-



**Abbildung 11.1** Verlauf von Entropie und Wärmekapazität bei Phasenübergängen.

existenzlinie bei steigender Temperatur ein Abnehmen der Übergangswärmen und Übergangsvolumina bis sie bei einer kritischen Temperatur  $T_c$  verschwinden (der kritische Punkt für  $\text{H}_2\text{O}$  wurde in Kap. 5.3 angegeben). Die 1. Ableitungen von  $G(T, p)$  sind dort stetig und es liegt in der Regel ein Phasenübergang 2. Art vor. Nachfolgend erläutern wir einige Beispiele etwas ausführlicher.

## 11.1 Übergänge in Stoffmischungen

In Kap. 7.5 haben wir den Fall behandelt, daß die Phasenmengen  $l_q$  unter der Nebenbedingung des fixierten Gesamtinventars  $\mathbf{n}$  eindeutig von Temperatur und Druck  $T, p$  abhängen. Für binäre Mischungen mit flüssiger und fester Phase Kap. 7.9 tritt dieser Fall ein wenn die Grenzkonzentrationen  $x_L(T, p)$  und  $x_S(T, p)$  (Liqui-

duskurve und Soliduskurve in Abb. 7.7) verschieden sind. Die Phasenmengen  $l_L(T, p)$ ,  $l_s(T, p)$  folgen dann aus den beiden Gleichungen

$$l_L x_L(T, p) + l_s x_s(T, p) = nx$$

$$l_L + l_s = n \quad ,$$

wobei  $x = n_1/n$  die vorgegebene Konzentration im Gesamtsystem ist. Bei festem Druck ist die Entropie des Systems im Koexistenzgebiet durch  $S(T) = l_L(T)s_L(T) + l_s(T)s_s(T)$  gegeben, wobei  $s_L, s_s$  die molaren Entropien von flüssiger und fester Phase sind. Sie geht an den Phasengrenzen  $T = T_s(x)$ ,  $l_s = n$  und  $T = T_L(x)$ ,  $l_L = n$  stetig in die Entropien  $ns_s(T)$  und  $ns_L(T)$  der 1-Phasenzustände über<sup>1</sup>. Anders verhält es sich mit der Wärmekapazität. Sie ist im Koexistenzgebiet durch

$$C = T \frac{\partial S(T)}{\partial T} = T \left( l_L \frac{\partial s_L(T)}{\partial T} + l_s \frac{\partial s_s(T)}{\partial T} \right) + T(s_L - s_s)l'_L(T) \tag{11.1}$$

gegeben, wobei  $l'_L(T) = \partial l_L / \partial T = -l'_s(T)$  gesetzt ist. Für die 1-Phasenzustände außerhalb des Koexistenzgebiets ist

$$C_s = nT \frac{\partial s_s(T)}{\partial T} \quad , \quad C_L = nT \frac{\partial s_L(T)}{\partial T} \tag{11.2}$$

Die Wärmekapazitäten (11.2) schließen stetig an den ersten Term in (11.1) an. Der zweite Term

$$T(s_L(T) - s_s(T))l'_L(T) \tag{11.3}$$

aus (11.1) ist in (11.2) nicht vorhanden und tritt nur im Koexistenzgebiet als Beitrag der Übergangswärme auf. Deshalb springt die Wärmekapazität um

$$\Delta C(T_s) = [T(s_L(T) - s_s(T))l'_L(T)]_{T=T_s} \tag{11.4}$$

wenn die Temperatur bei beginnender Verflüssigung  $T = T_s(x)$  das 2-Phasengebiet erreicht. Der Beitrag (11.3) zur Wärmekapazität ist bei Verschiedenheit der Solidus- und Liquiduskurven (Abb. 7.7) über das Temperaturintervall  $T_L(x) > T_s(x)$  ausgeschmiedet. Er verschwindet erst, wenn die Temperatur nach vollständiger Verflüssigung bei  $T = T_L(x)$  das Koexistenzgebiet verläßt, sodaß wieder (11.2) zutrifft. Demgemäß springt dort die Wärmekapazität um

$$\Delta C(T_L) = -[T(s_L(T) - s_s(T))l'_L(T)]_{T=T_L} \tag{11.5}$$

Bei beschränktem  $l'_L(T) = -l'_s(T)$  sind die Sprünge (11.4, 11.5) endlich. Sowohl bei  $T_s(x)$  als auch bei  $T_L(x)$  liegen Phasenübergänge 2. Art vor, da  $S = -\partial G / \partial T$  stetig und  $C = T \partial S / \partial T$  für  $s_L \neq s_s$  unstetig ist (Knick in  $S(T)$ ). Sie

<sup>1</sup> Wesentlich für die Stetigkeit von  $S(T)$  ist, daß die Phasenmengen  $l_L(T), l_s(T)$  stetig von der Temperatur abhängen.

verbinden im vorliegenden Fall jeweils homogene 1-Phasenzustände mit heterogenen 2-Phasenzuständen. Im Grenzfall  $T_L(x) = T_s(x)$  vereinigen sich die beiden Übergänge 2. Art zu einem Phasenübergang 1. Art wobei die beiden Knicke von  $S(T)$  nun über der gleichen Temperatur liegen und den Entropiesprung gemäß Abb. 11.1 begrenzen. Der Beitrag (11.3) zur Wärmekapazität schrumpft dann zu einer unendlich hohen Spitze verschwindender Breite, deren Integral die Übergangswärme ist. Phasenübergänge 1. Art mit geringer Unschärfe in der Übergangstemperatur haben deshalb ein scharfes Maximum in der Wärmekapazität.

## 11.2 Übergänge in Supraleitern

Phasenübergänge 2. Art mit endlichem Sprung in den Ableitungen der Entropie gibt es auch für den Übergang zum supraleitenden Zustand (Kap. 9.2). Die Phasengrenze normalleitend-supraleitend ist durch den kritischen Wert  $H_c(T)$  für das äußere Magnetfeld  $H$  gegeben. Der Verlauf von  $H_c(T)$  ist in Abb. 9.2 dargestellt. Aus der Clausius-Clapeyron Gleichung (9.10) für die Zustandsflächen der Phasenkoexistenz ergibt sich dann für den Entropiesprung an der Phasengrenze

$$S_s - S_n = -(\mu_s - \mu_n) \frac{dH_c}{dT} = \frac{V}{4\pi} H_c(T) \frac{dH_c}{dT} \quad (11.6)$$

wobei  $\mu_n \approx 0$ ,  $\mu_s = -VH_c/4\pi$  benutzt ist. Für  $H_c(T) \neq 0 \neq dH_c/dT$  besitzt die Entropie eine Unstetigkeit und es liegt ein Phasenübergang 1. Art bei der kritischen Feldstärke  $H_c(T)$  vor. Bei  $S_s - S_n = 0$  kommt es zu *Phasenübergängen 2. Art*:

- Nach dem 3. Hauptsatz (Kap. 10) sind am absoluten Nullpunkt  $T = 0$  die Entropien aller Phasen gleich und es treten keine Unstetigkeiten der Entropie auf. Phasenübergänge bei  $T = 0$  sind deshalb immer von 2. Art. Im Falle der Supraleitung folgt aus  $S_s - S_n = 0$  nach (11.6)  $dH_c(0)/dT = 0$ . Das bedeutet wiederum

$$\frac{\partial}{\partial T}(S_s - S_n) = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{C_s(T) - C_n(T)}{T} = \frac{V}{4\pi} H_c(0) \frac{d^2 H_c}{dT^2} \quad (11.7)$$

Die rechte Seite ist nach Abb. 9.2 beschränkt, sodaß es sich um einen Phasenübergang mit endlichem Sprung in  $\partial S/\partial T$  handelt. Er tritt auf, wenn das äußere Magnetfeld  $H$  den Wert  $H_c(0)$  erreicht. Die Wärmekapazitäten weisen dort keinen Sprung auf, da am absoluten Nullpunkt  $C_s = 0 = C_n$  gilt. Aus (11.7) geht ferner hervor, daß die Wärmekapazität  $C_n(T)$  stärker ansteigt als  $C_s(T)$ , da  $H_c(0)d^2 H_c/dT^2$  nach Abb. 9.2 negativ ist. Dies wird durch die Messungen bestätigt (Abb. 9.3).

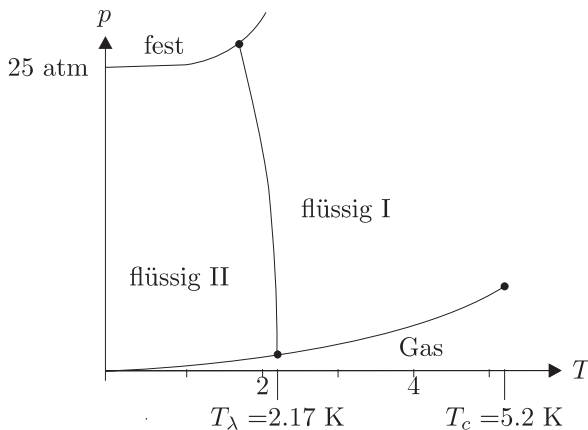
- Wir betrachten dann den Punkt  $H_c = 0$ ,  $T = T_c$  der Phasengrenze, wobei die kritische Temperatur  $T_c$  durch  $H_c(T_c) = 0$  definiert ist. Nach (11.6) erfolgt auch dort der Übergang bei stetiger Entropie  $S_s - S_n = 0$ . Ohne äußeres Magnetfeld findet also bei  $T_c$  ein Phasenübergang 2. Art zwischen supraleitendem und

normalleitendem Zustand statt. Für die Ableitung der Entropie

$$\frac{\partial}{\partial T}(S_s - S_n) = \frac{V}{4\pi} \left( \frac{dH_c(T_c)}{dT} \right)^2$$

liegt nun ein positiver Sprung vor. Das  $T_c$ -fache dieser Gleichung ergibt den Sprung der Wärmekapazitäten nach der Rutgers-Formel (9.12). Siehe Aufgabe 11-3.

## 11.3 Übergang im flüssigen Helium



**Abbildung 11.2** Schematisches Phasendiagramm von Helium (Isotop  $^4\text{He}$ ) bei tiefen Temperaturen.

Abb. 11.2 zeigt das Phasendiagramm von Helium (Isotop  $^4\text{He}$ ) bei tiefen Temperaturen. Es zeigt zwei Besonderheiten:

- $^4\text{Helium}$  bleibt bei einem Druck von weniger als  $25$  atm bis zur Temperatur  $T = 0$  flüssig. Die Gründe für die fehlende Verfestigung, also die Unfähigkeit zur Gitterbildung sind die geringen Kräfte zwischen den Heliumatomen und deren kleine Masse  $m$ . Um die Atome im Abstand  $\Delta$  in ein Gitter einzubinden darf die Nullpunktsenergie  $\hbar^2/2m\Delta^2 = \varepsilon_0$  nicht wesentlich größer sein als die Tiefe  $V_0$  des Potentialtopfs, der die Kräfte zwischen den Atomen beschreibt (ein Kastenpotential der Breite  $\sqrt{2m\varepsilon_0/\hbar^2}$  kann nur für  $\varepsilon_0/V_0 \leq 4/\pi^2$  Bindungszustände aufnehmen). Helium ist ein Sonderfall mit sehr großem  $\varepsilon_0/V_0$  also fehlenden Bindungszuständen. Für die schwereren Edelgase werden Bindungszustände durch kleinere Nullpunktsenergien  $\varepsilon_0$  und für Wasserstoffatome durch größere Kräfte möglich. Der Einfluß der Kräfte wird für Helium erst bei sehr großem Druck so stark, daß wieder Gitterbildung möglich ist.

- Im flüssigen  ${}^4\text{He}$  findet eine Umwandlung zwischen den beiden Phasen  $\text{He}_I$  und  $\text{He}_{II}$  statt. Dabei tritt keine Übergangswärme auf, sodaß es sich um einen Phasenübergang 2. Art handelt. Die Wärmekapazität  $C(T)$  zeigt dabei qualitativ den in Abb. 11.1 gezeigten Temperaturverlauf mit einer scharfen Spitze. Phasenübergänge, die einen solchen Verlauf zeigen treten in der Festkörperphysik häufig auf (z. B. auch bei der Umwandlung vom Para- zum Ferromagnetismus am Curie-Punkt). Sie werden wegen der Ähnlichkeit des Verlaufs der Wärmekapazität mit dem griechischen Buchstaben als  $\lambda$ -Übergänge bezeichnet. Für den  $\text{He}_I$ - $\text{He}_{II}$  Übergang weisen die Messungen daraufhin, daß sich  $C(T)$  am Übergangspunkt  $T_\lambda$  linear in  $\ln|T - T_\lambda|$  verhält (Zemansky und Dittman, Heat and Thermodynamics).

$\text{He}_{II}$  hat eine sehr kleine Viskosität und eine große Wärmeleitfähigkeit. Die damit zusammenhängenden Phänomene lassen sich im Rahmen des Zwei-Flüssigkeiten Modells verstehen: Danach besteht  $\text{He}_{II}$  aus zwei ineinander gemischten flüssigen Anteilen, dem superfluiden Helium und dem normalen  $\text{He}_I$ . Der superfluide Teil hat verschwindende Entropie und Viskosität sowie eine abnorm große Wärmeleitfähigkeit. Die Mengenaufteilung hängt von der Temperatur ab, wobei am Übergangspunkt  $T_\lambda$  nur normales und bei  $T = 0$  nur superfluides Helium vorliegt.  $\text{He}_{II}$  verhält sich also wie eine binäre Flüssigkeit mit Mischlücke, wobei sich das Koexistenzgebiet von  $T_\lambda$  bis zum absoluten Nullpunkt erstreckt, ohne daß eine Verfestigung eintritt (vgl. Kap. 7.10.1 und Aufgaben 11-4,5). Die Änderung von  $C(T)$  bei  $T_\lambda$  entspricht in diesem Modell einem Sprung um

$$\Delta C = -T s_I(T) l'_I(T) \quad (11.8)$$

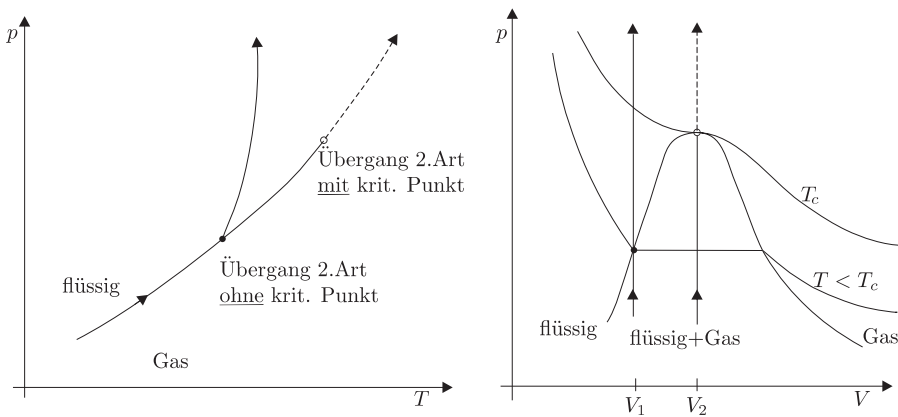
bei beginnender Koexistenz von superfluidem  $\text{He}_0$  und normalem Helium  $\text{He}_I$ . Dies ist der Beitrag der Umwandlungswärme zur Wärmekapazität, der für  $0 < T < T_\lambda$  anwesend und für  $T > T_\lambda$  abwesend ist. Der Sprung (11.8) ist ein Sonderfall des Beitrags (11.5) in Kap. 11.1, bei dem die Entropie des festen Zustands durch die Entropie  $S_s(T) = 0$  des superfluiden Zustands ersetzt ist. Die superfluiden und normalen Anteile haben wie koexistierende Phasen ein gemeinsames chemisches Potential, das nicht vom Mengenverhältnis  $l_s/l_I$  der beiden Anteile abhängt. Die Koexistenz des superfluiden und normalen Heliums entspricht allerdings einem räumlich homogenen Zustand. Die Entkopplung der beiden Heliumanteile wird *nicht durch räumliche Trennung* erreicht, sondern durch Eigenschaften der energetischen Verteilung der Atome <sup>2</sup>. Dies ist eine Besonderheit des Zwei-Flüssigkeiten Modells.

<sup>2</sup> Es handelt sich um einen quantenmechanischen Effekt. Der superfluide  ${}^4\text{He}$ -Anteil kann in guter Näherung durch Atome im niedrigsten Energieniveau beschrieben werden (Bose-Kondensat)



## 11.4 Kritische Punkte

In Kap. 11.1 und 11.3 haben wir Phasenübergänge 2. Art betrachtet, die mit einem Wechsel von 2 auf 1 Phasen verbunden sind. Eine Sonderstellung nehmen dabei die Übergänge an kritischen Punkten ein. Für die meisten Phasenübergänge beobachtet man bei steigender Temperatur ein Abnehmen der Übergangswärmen und Übergangsvolumina bis sie bei der kritischen Temperatur  $T - T_c$  verschwinden. Ein Gas läßt sich ohne das Auftreten von Phasengrenzflächen verflüssigen, wenn man es in einem Zwischenschritt auf überkritische Temperaturen  $T > T_c$  erwärmt, sowie danach komprimiert und wieder abgekühlt. Der kritische Punkt von  $H_2O$  wurde in Kap. 5.3 erläutert.



**Abbildung 11.3** Phasenübergänge 2. Art zwischen Flüssigkeit und Gas mit und ohne kritischem Punkt.

Für flüssig-Gas Übergänge bei konstantem Volumen ist der Sachverhalt in Abb. 11.3 dargestellt. (Siehe auch Aufgabe 11-2). Bei Übergängen  $V = V_1$  ohne kritischem Punkt weist die Wärmekapazität  $C(T) = T\partial S/\partial T$  einen Sprung auf, während sie für den Übergang  $V = V_2$  mit kritischem Punkt für Edelgase eine Singularität vom Typ  $\text{const} \cdot \ln|T - T_c|$  hat (Zemansky und Dittman, Heat and Thermodynamics).

Zum Verständnis der kritischen 2-Phasenzustände betrachten wir die Zusammensetzung des Gesamtsystems aus kleinen Teilsystemen (Zellen). Im gemeinsamen Gleichgewicht haben alle Zellen die gleichen Werte  $T, p, \mu$ . Liegen diese Werte im Koexistenzgebiet so ist Phasenkoexistenz in jeder Zelle möglich wobei der Phasenübergang nach (7.12) durch die molaren Basisvektoren  $(s_1, v_1, \mathbf{x}_1), (s_2, v_2, \mathbf{x}_2)$  geregelt ist. Bei fixierten Werten von  $U, V, \mathbf{n}$  des Gesamtsystems bleibt noch der Austausch von Energie, Volumen und Teilchen zwischen den Zellen möglich. Er findet wegen der thermischen Fluktuationen tatsächlich statt und kann in jeder Zelle zu Änderungen der Phasenaufteilung führen: Wir betrachten zuerst nicht-

kritische 2-Phasenzustände. Hier unterscheiden sich die molaren Basisvektoren  $(s_1, v_1, \mathbf{x}_1)$  und  $(s_2, v_2, \mathbf{x}_2)$  Phasen merklich und die einhüllende Tangente nach Kap. 7.1, 7.4 überspannt einen großen Potentialabschnitt entsprechend einem langen Zustandsweg vom homogenen Ungleichgewicht zum heterogenen Gleichgewicht (Abb. 7.3). Deshalb ist ein deutlicher Verzug des Phasenübergangs vorhanden und die Phasenaufteilung der Zelle ist gegenüber kurzzeitigen Energieüberträgen stabil<sup>3</sup>. Die Fluktuationen sind deshalb nicht als makroskopische Dichteschwankungen sichtbar.

Eine andere Situation liegt in der Nähe von  $(s_1, v_1, \mathbf{x}_1) = (s_2, v_2, \mathbf{x}_2)$  vor, wo sich die Basisvektoren  $(s_q, v_q, \mathbf{x}_q)$  der beiden Phasen nur geringfügig unterscheiden (sie spannen dort einen Simplex (7.15) mit sehr kleinem Öffnungswinkel auf). Dort überspannt die einhüllende Potentialtangente nur einen kleinen Potentialabschnitt und der zeitliche Verzug des Phasenübergangs ist gering (Kap. 7.1, 7.4). Die thermischen Fluktuationen sind dann in der Lage, die Entmischung der Phasen lokal aufzuheben und es kommt zu heftigen zeitlichen Dichteschwankungen. Sie treten an allen Systemorten auf, wobei die fluktuierende Substanz makroskopisch als homogen erscheint. Im Falle, daß es sich um Übergänge zwischen flüssiger und Gasphase handelt lassen sich die kritischen Fluktuationen deutlich an den optischen Eigenschaften erkennen: die Streuung von Licht an den zeitlichen Dichteschwankungen läßt Wasser am kritischen Punkt bei 647 Kelvin undurchsichtig und milchig erscheinen (Kap. 8.3). Abkühlen oder Erwärmen um Bruchteile eines Kelvin stellt dabei den normalen durchsichtigen Zustand wieder her.

Kritische Erscheinungen treten auch für den Ferromagnetismus im Eisen bei 1044 Kelvin auf, wobei nun die Magnetisierungsdichte statt der Dichte starke Fluktuationen aufweist. Für ferroelektrische Substanzen (Kap. 9.3) fluktuiert die Dichte des elektrischen Moments am kritischen Punkt.

Die makroskopischen kritischen Effekte können erst durch Einbeziehung der Fluktuationen in die thermodynamische Betrachtung verstanden werden. Es handelt sich um Vorgänge mit heftiger Zeitabhängigkeit deren Betrachtung über den Rahmen der Gleichgewichtsthermodynamik hinausgeht. Von besonderem Interesse ist dabei das Verhalten der Wärmekapazität  $C(T)$  bei  $T = T_c$ . Dort gilt für die molaren Entropien  $s_1 = s_2$  und der in Kap. 11.1 erläuterte Sprung  $T(s_1(T) - s_2(T))dl_1/dT$  von  $C(T)$  verschwindet wenn nur  $dl_1/dT$  beschränkt ist. Bei endlichen Ableitungen  $ds_1(T)/dT, ds_2(T)/dT$  sollte dann gemäß (11.1) auch die Wärmekapazität  $C$  endlich bleiben. Tatsächlich werden jedoch die Wärmekapazitäten bei der kritischen Temperatur  $T_c$  in der Regel unendlich. Diese Divergenzen sind durch die ausgeprägten thermischen Fluktuationen am kritischen Punkt verursacht (vgl. Kap. 8.3). Das Verständnis der physikalischen Effekte, die mit den kritischen Fluktuationen einhergehen gehört zu den Fragestellungen der Renormalisierungstheorie. Einige Konsequenzen für das Verhalten thermodynamischer Größen an kritischen Punkten sind in Anhang B zusammengestellt.

<sup>3</sup> Der Verzug des Phasenübergangs kann als Folge der Oberflächenspannung verstanden werden wenn die Entkopplung der Phasen durch räumliche Trennung erfolgt, vgl. Kap. 8.3

## 11.5 Aufgaben

### Aufgabe 11-1: Phasenübergänge 2. Art

Bei Phasenübergängen 2. Art nimmt das System keine Wärme auf und das Systemvolumen  $V$  ändert sich nicht. An den Koexistenzpunkten der beiden Phasen 1,2 gilt also

$$V_1(T, p) - V_2(T, p) = \Delta V(T, p) = 0 \quad , \quad S_1(T, p) - S_2(T, p) = \Delta S(T, p) = 0 \quad .$$

Die 1. Ableitungen von  $V(T, p)$  und  $S(T, p)$  haben die folgende physikalische Bedeutung:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} &= \beta = \text{thermischer Expansionskoeffizient (isobar)} \\ -\frac{1}{V} \frac{\partial V(T, p)}{\partial p} &= \kappa = \text{Kompressibilität (isotherm)} \\ \frac{1}{T} \frac{\partial S(T, p)}{\partial T} &= C = \text{Wärmekapazität (isobar)} \end{aligned}$$

Zeige, daß längs einer Kurve  $p(T)$  von Koexistenzpunkten die folgenden beiden Gleichungen von Ehrenfest gelten:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\beta}{\Delta\kappa} \quad \text{und} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta C}{VT\Delta\beta} \quad ,$$

wobei  $\Delta\beta, \Delta\kappa, \Delta C$  die Differenzwerte bezüglich der koexistierenden Phasen 1,2 sind.

Benutze dabei die Maxwell-Relation, die zur Gibbsfunktion  $G(T, p)$  gehört.

### Aufgabe 11-2: Verstetigter Phasenübergang

Für 2-Phasen Zustände werden

$$C_p = T \frac{\partial S(T, p)}{\partial T} \quad \text{und} \quad \kappa_T = -\frac{\partial V(T, p)}{V \partial p} \quad \text{unendlich,}$$

da sich Entropie und Volumen bei fixierten  $T, p$ -Werten ändern können. Demgegenüber bleiben die isochore Wärmekapazität und die adiabatische Kompressibilität

$$C_V = T \frac{\partial S(T, V)}{\partial T} \quad \text{und} \quad \kappa_S = -\frac{\partial V(S, p)}{V \partial p} \quad \text{endlich,}$$

da sich der Phasenübergang bei fixiertem Volumen (Abb. 11.3) oder bei Wärmeisolation verstetigt. Man zeige, daß für den 2-Phasen Zustand

$$\frac{C_V}{\kappa_S} = VT \left( \frac{dp(T)}{dT} \right)^2$$

gilt, wobei  $p(T)$  der Koexistenzdruck ist. Beweise zuerst

$$C_V = T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V} \quad \text{und} \quad \kappa_S = - \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S}{V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S} .$$

### Aufgabe 11-3: Supraleitendes Zinn

Die Grenzkurve zwischen zwischen supraleitendem und normalem Zinn ist näherungsweise durch

$$H_c(T) = H_c(0) \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right) , \quad H_c(0) = 305 \text{ Oersted} , \quad T_c = 3,72 \text{ Kelvin}$$

gegeben. Die Dichte von Zinn ist  $7,3 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ .

Wie groß ist die Differenz zwischen den spezifischen Wärmen von supraleitendem und normalem Zinn bei  $T = T_c$ . Beachte, daß 1Oersted nach Umrechnung auf die Gaußsche Darstellung der Feldstärke  $1(\text{J}/10\text{m}^3)^{1/2}$  entspricht. Siehe Kap. 9.

### Aufgabe 11-4: He<sub>II</sub>-Phase

Nach dem 2-Flüssigkeiten Modell besteht He<sub>II</sub> aus den Anteilen He<sub>I</sub> und dem superfluiden He<sub>0</sub> im Phasengleichgewicht. Man betrachte zwei mit He<sub>II</sub> gefüllte Zellen mit einer wärmeisolierten Trennwand, die nur für den superfluiden Anteil He<sub>0</sub> durchlässig ist. Vgl. Abb. 6.1. Die Entropie des He<sub>0</sub> verschwindet. Deshalb erfolgt trotz des He<sub>0</sub> Übertrags kein Wärmeübertrag durch die Trennwand und die Zelltemperaturen  $T_1, T_2$  können auch im Gleichgewichtszustand verschieden sein.

(a) Zeige: Im Gleichgewichtszustand gilt für die molaren Gibbs-Potentiale des He<sub>II</sub> in den Zellen

$$g(T_1, p_1) = \frac{G(T_1, p_1, n_1)}{n_1} = \frac{G(T_2, p_2, n_2)}{n_2} = g(T_2, p_2)$$

wobei  $n_1, n_2$  die Molzahlen des He<sub>II</sub> in den Zellen sind. Benutze die Gibbs-Duhem Relation (4.6) für die chemischen Potentiale bei nur einer chemischen Komponente.

(b) Berechne die Druckdifferenz  $p_2 - p_1$  aus der Temperaturdifferenz  $T_2 - T_1$  und den molaren Werten von Entropie und Volumen.

### Aufgabe 11-5: Schmelzdruck von <sup>3</sup>He

Man berechne den Schmelzdruck  $p_s$  von <sup>3</sup>Helium bei der Temperatur  $T = 0$  unter Benutzung der folgenden Näherungen:

(a) Für  $T \leq 1\text{K}$  ist die Wärmekapazität  $C_L$  des flüssigen <sup>3</sup>Helium proportional zur Temperatur  $T$ .

- (b) Die Wärmekapazität  $C_s$  des festen  ${}^3\text{Helium}$  ist für  $T \leq 0,003 \text{ K}$  größer als  $C_L$  und für  $0,003 \text{ K} \leq T \leq 1 \text{ K}$  kleiner als  $C_L$ . Die Entropie  $S_s$  des festen  ${}^3\text{Helium}$  ist für  $T \leq 1 \text{ K}$  stückweise linear in der Temperatur.
- (c) Die Volumina des flüssigen und festen  ${}^3\text{Helium}$  sind im betrachteten  $T, p$ -Bereich konstant.
- (d) Bei  $0,32 \text{ K}$  gilt für den Schmelzdruck  $p_s = 29 \text{ atm}$  und  $dp_s/dT = 0$ . Bei  $0,7 \text{ K}$  ist  $p_s = 34 \text{ atm}$ .

### Aufgabe 11-6: Verdampfungswärme am kritischen Punkt

Für eine Substanz sei bekannt, daß sie unterhalb einer Grenzkurve  $p = p_{mix}(V)$  im  $p, V$ -Diagramm aus einem Gemisch aus Flüssigkeit und Dampf besteht, während oberhalb  $p_{mix}(V)$  nur eine Phase vorliegt. In der Nähe des kritischen Punktes  $V_c, p_c, T_c$  ist

$$p_{mix}(V) = p_c - (V - V_c)^2 a, \quad a = \text{const}$$

eine gute Näherung.

Eine Theorie sagt für die Substanz in der Nähe des kritischen Punktes den Dampfdruck  $p(T) = p_c e^{-b(T_c - T)^{2/3}}$ ,  $b = \text{const}$  voraus.

Man berechne in der Nähe des kritischen Punktes die Verdampfungswärme als Funktion des Drucks. Ist die Vorraussage für die Dampfdruckkurve  $p(T)$  realistisch?



## **Teil II**

# **Thermodynamik irreversibler Prozesse**





## 12 Zeitabhängige Kontinuumsthermodynamik

Bisher haben wir die Thermodynamik der Gleichgewichtszustände behandelt. Nur für diese haben wir Temperatur und Entropie definiert. Deshalb wurden Vorgänge mit Ungleichgewichtszuständen immer unter der Einschränkung betrachtet, daß Anfangs- und Endzustände Gleichgewichtszustände sind. In den folgenden Kapiteln befassen wir uns mit dem Zeitverhalten thermodynamischer Ungleichgewichte. Ausgangspunkt der quantitativen Beschreibung ist der Begriff des partiellen Gleichgewichts nach Kap. 4.5: das System wird räumlich in viele kleine Materialzellen zerlegt, von denen sich jede in einem separaten inneren Gleichgewichtszustand mit eigener Temperatur und Arbeitskoeffizienten befindet. Die Unterschiede von Temperatur und Arbeitskoeffizienten zwischen benachbarten Zellen werden dann zum Ausgangspunkt der Berechnung des zeitlichen Ausgleichsvorgangs gemacht. Dabei ist besonders zu beachten, daß die thermodynamische Beschreibung nur die Relativbewegung der Moleküle innerhalb der Materialelemente betrifft. Demgegenüber wird die Schwerpunktsbewegung (Konvektion) der Materialelemente nicht der thermischen Energie sondern der mechanischen Energie zugerechnet. Für kleine Materialzellen ergibt sich daraus eine Kontinuumsthermodynamik, die zur Berechnung der meisten technischen Anwendungen hinreicht. Wir besprechen die wichtigsten Bestandteile dieses Ansatzes und die nötigen Korrekturen jetzt im einzelnen.

### Materialzellen

Die Näherung des partiellen Gleichgewichts geht davon aus, daß in kleinen Raumbereichen (Materialzellen) bereits Gleichgewicht erreicht ist. Damit ist gemeint, daß die hinterfragten Arbeitskoeffizienten der Zelle sehr nahe bei ihren durch Temperatur und Arbeitskoordinaten gegebenen Gleichgewichtswerten liegen. Bei zu kleinen Materialzellen wird diese Näherung allerdings schlecht. Es treten dann Kurzzeitschwankungen der aktuellen Arbeitskoeffizienten auf, die nicht vernachlässigt werden können. Diese Schwankungen bleiben gering wenn für die Teilchenzahl der Zelle  $N \gg 1$  gilt, also wenn die Zelle groß gegen den mittleren Teilchenabstand  $\lambda$  ist. Andererseits soll die Zelle noch so klein sein, daß sich eine räumlich stetige Beschreibung ergibt, also z. B. die relative Änderung der Temperatur über die Zelle klein bleibt. Der Durchmesser  $\delta$  der Materialzelle ist deshalb durch

$$\lambda \ll \delta \ll \frac{T(\mathbf{r})}{|\text{grad } T(\mathbf{r})|} \quad , \quad (12.1)$$

eingeschränkt, wobei die linke Ungleichung die Kurzzeitschwankungen begrenzt, während die rechte die räumliche Stetigkeit der Beschreibung sichert. Durch den

Übergang vom Gesamtsystem zum heterogenen System der Materialzellen entsteht eine ortsabhängige Thermodynamik, wobei  $\delta$  die Ortsauflösung wiedergibt.

Grundlage der irreversiblen Thermodynamik ist die Energiebilanz zwischen zwei Gleichgewichtszuständen einer Materialzelle. Wie in Kap. 4.4, Gl(4.3) muß man hier streng zwischen dem reversiblen Ersatzprozess und dem realen Prozess zwischen den beiden Zuständen unterscheiden. Der reversible Ersatzprozess durchläuft nur Gleichgewichtszustände und wird durch die Gibbs-Fundamentalgleichung  $dU = TdS + \delta A'$  der Zelle bilanziert. Dabei ist der Arbeitsübertrag  $\delta A'$  durch die quasistatischen Arbeitskoeffizienten längs des Zustandsweges festgelegt. Demgegenüber durchläuft der reale Prozess auch Ungleichgewichtszustände der Materialzelle mit realen Arbeitskoeffizienten. Dies führt zur Aufteilung der gleichen Energiedifferenz  $dU = \delta Q + \delta A$  in reale Wärme- und Arbeitsüberträge. Aus  $TdS + \delta A' = \delta Q + \delta A$  folgt dann die Entropiebilanz (4.3):

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta A - \delta A'}{T} \quad ,$$

$$\frac{\delta Q}{T} = \text{Beitrag aus realem Wärmeübertrag} \quad ,$$

$$\frac{\delta A - \delta A'}{T} = \text{lokale Entropieerzeugung} \quad .$$

Dabei ergibt sich die Hysteresearbeit  $\delta A - \delta A'$  eindeutig aus dem Zeitverlauf der Arbeitskoordinaten wenn nur das Materialelement groß genug im Sinne von (12.1) ist.

### Zustandsfelder

Es ist sinnvoll, die Kontinuumsthermodynamik in extensiven Zustandsgrößen darzustellen, die durch die Zellenmassen dividiert sind. Wir wollen sie spezifische Größen nennen (spez. Entropie, spez. Volumen, ...). Im Grenzfall sehr kleiner Materialzellen ergeben sich daraus spezifische Zustandsfelder, die vom Zellenort  $\mathbf{r}$  abhängen. Bei der Lösung konkreter Probleme legt man zunächst fest, welche Felder den Materialzellen zuzuordnen sind. Neben den spezifischen Feldern der thermodynamischen Zustandsgrößen und den äußeren Feldern muß hier die Schwerpunktgeschwindigkeit  $\mathbf{v}(\mathbf{r})$  der Materialzellen als unabhängiges Feld berücksichtigt werden um die Energiebilanz zu vervollständigen. Ferner ist die zellenweise Gültigkeit der Homogenitätsrelationen aus Kap. 4.6.3 wichtig. Sie führt dazu, daß die Zustandsgleichungen der Materialzelle auch für die spezifischen Zustandsgrößen richtig sind, ohne daß die Zellenmasse  $M$  als unabhängiger Parameter mitgeführt werden muß. Zum Beispiel lautet die Homogenitätsrelation für die *innere Energie der Materialzelle eines reinen Stoffs*:

$$U = \Gamma(T, V, M) = M\Gamma\left(T, \frac{V}{M}, 1\right) \quad (12.2)$$

Daraus folgt die Zustandsgleichung  $\underline{u} = \Gamma(T, \underline{v}, 1)$  für die spezifischen Zustandsfelder  $\underline{u}(\mathbf{r}) = U/M$  ,  $\underline{v}(\mathbf{r}) = V/M$  . Die Homogenitätsrelation (12.2) für die innere

Energie trifft zu, wenn die Teilchenwechselwirkung innerhalb der Zelle nur eine geringe Reichweite  $d$  hat. Die Bindungsenergie eines Teilchens an die Zelle erreicht dann für  $\delta > d$  einen Sättigungswert, der nicht mehr von der Zellengröße  $\delta$  abhängt. Deshalb steigt die innere Energie  $U = M \underline{u}(T, \underline{v}, 1)$  des Materials für  $\delta > d$  und bei konstanter Dichte  $1/\underline{v}$  nur noch linear mit der Zellenmasse  $M$  an. Die Homogenitätsrelation (12.2) gilt auch für die potentielle Energie des Materials im *äußeren Feld* wobei die spezifische potentielle Energie nicht mehr von der Zellenmasse  $M$  abhängt (solange das Feld über die Zelle konstant ist).

Grundsätzlich ist hier anzumerken, daß mikroskopisch alle Kräfte in der Molekül- und Festkörperphysik auf die Coulombwechselwirkung zwischen Elektronen und Protonen zurückgehen. Für die Thermodynamik wichtig sind jedoch die effektiven Kräfte zwischen zusammengesetzten Teilchen oder Anregungen (Atome, Moleküle, Exzitonen, Plasmonen, ...), deren Impulsüberträge die Schwankungen der betrachteten Arbeitskoeffizienten bestimmen. Die Bildung dieser zusammengesetzten Teilchen erfolgt durch Mechanismen, die Gegenstand der Molekül- und Festkörperphysik sind, nicht aber der Thermodynamik. Sind die Teilchen neutral so haben die effektiven Kräfte eine geringe Reichweite weil sich die Coulombkräfte abschirmen.

### Beiträge zur inneren Energie

Zur Klassifizierung der Energiebeiträge in der Kontinuumsthermodynamik machen wir die Annahme der Lokalität der Wärmekapazitäten. Damit ist gemeint, daß sich die Wärmekapazität des Gesamtsystems als Summe von Beiträgen schreiben läßt, von denen jeder die Zustandsgrößen nur einer Materialzelle enthält<sup>1</sup>. Dies wollen wir stets voraussetzen. Dagegen läßt sich die Gesamtenergie nicht immer als Summe von lokalen Beiträgen schreiben. Sie ist aber immer noch eine Summe eines temperaturabhängigen lokalen Anteils und eines nichtlokalen Anteils, der nicht zur Wärmekapazität beiträgt (siehe Aufgabe 16-2). Physikalisch bedeutet dies, daß die thermodynamische Gleichgewichtsnäherung mit der Temperatur als statistischem Parameter nur die Relativbewegung und die relativen potentiellen Teilchenenergien innerhalb jeder Zelle betrifft. Die verbleibende Bewegung der Materialschwerpunkte und die langreichweitigen Kräfte zwischen ihnen werden demgegenüber in der Kontinuumsthermodynamik exakt beschrieben. Energiebeiträge, die der Homogenitätsbeziehung (12.2) genügen wollen wir künftig als lineare Energien bezeichnen. Nach dieser Erläuterung haben wir folgende Beiträge zur Energie zu unterscheiden:

- (A) Lineare Energien aus kurzreichweitigen Kräften ( $d < \delta$ ). Temperaturabhängigkeit vorhanden.
- (B) Lineare Energien aus langreichweitigen Kräften im fixierten äußeren Feld. Keine Temperaturabhängigkeit.

<sup>1</sup> Die Lokalität der Wärmekapazitäten ist äquivalent zur Additivität der Entropien der Materialzellen. Die Definition der absoluten Temperatur nach Caratheodory beruht wesentlich auf dieser Eigenschaft (siehe Anhang A und Straumann, Thermodynamik)

- (C) Nichtlineare Energien aus langreichweitigen Teilchenkräften ( $d > \delta$ ). Keine Temperaturabhängigkeit.
- (D) Eine Sonderrolle spielen Grenzflächen des homogenen Materials. Dort ist ein Teil der molekularen Wechselwirkungen eines Teilchens durch Wechselwirkungen mit Partnern des benachbarten Materials ersetzt. Diese Korrekturen werden durch Grenzflächenenergien zusammengefaßt, die ebenfalls nichtlinear im Sinne von (12.2) sind und explizit von der molekularen Kraftreichweite  $d$  abhängen.

In den folgenden Kapiteln betrachten wir thermodynamische Systeme, bei denen nur lineare Beiträge des Typs (A,B) zur Energie auftreten. Dabei kann in jeder Zelle eine andere mehrphasige Stoffmischung vorliegen (verschiedene Phasen können formal wie verschiedene Stoffe behandelt werden). Bei diesen Systemen liefern die Zustandsgleichungen der Materialzellen lokale Beziehungen zwischen den Zustandsfeldern, in denen auch äußere Felder vorkommen. Die Ortsauflösung  $\delta$  muß hier nicht als unabhängiger Parameter mitgeführt werden, weil die Zustandsgleichungen für hinreichend große Materialelemente homogen im Sinne von (12.2) sind. In Anwesenheit nichtlinearer Energiebeiträge vom Typ (C) wie z. B. die Coulombwechselwirkung zwischen den makroskopischen Ladungsdichten in der Plasmaphysik, muß auf die Methoden der Molekularfeldtheorie zurückgegriffen werden (Siehe dazu Brenig, Statistische Theorie der Wärme). Ebenso wird die Kinetik der Grenzflächenphänomene mit Energiebeiträgen (D) hier nicht behandelt.

### Korrekturen zu den zeitlichen Differentialgleichungen

Wir beschränken uns in diesem Buch auf die Näherung, daß die Relaxationsströme durch lineare Ansätze in den Affinitäten mit wenigen kinetischen Koeffizienten beschrieben werden. Die allgemeine Theorie der Relaxationsphänomene betrachtet auch in den Affinitäten nichtlineare Beiträge (vgl. dazu Kluge, Grundlagen der Thermodynamik und Kap. 17).

Ferner hat man sich zu vergegenwärtigen, daß die Relaxationsgleichungen der Thermodynamik den Zeitverlauf einer Größe nur in der Näherung vernachlässigter Schwankungen wiedergeben. Wir wollen hier erläutern, warum dies für die Zustandsgrößen der Thermodynamik eine gute Näherung ist. Ausgangspunkt ist die Feststellung, daß eine physikalische Größe nicht genauer berechnet werden muß als es die Aufgabenstellung erfordert. Die Genauigkeitsforderung wollen wir Toleranzbreite der Größe nennen. Thermodynamische Größen führen andererseits Zufallsschwankungen aus die nicht den Relaxationsgleichungen unterliegen. Dabei kann sich die Größe auch vom Gleichgewichtswert entfernen. Bei zeitsymmetrischer Mikrophysik folgt dies schon aus der Möglichkeit der zeitumgekehrten Prozesse. Ein geeignetes Maß für diese Schwankungen der Größe ist ihre thermische Standardabweichung, deren Quadrat als mittlere quadratische Abweichung vom Gleichgewichtswert definiert ist. Eine Zustandsgröße der Thermodynamik zeichnet sich dadurch aus, daß ihre Standardabweichung kleiner als die angeforderte Toleranzbreite ist (die in Kap. 1.3 erläuterten makroskopischen Zustandsgrößen haben eine geringe Standardabweichung weil sie sich aus sehr vielen Molekülkoordinaten zusam-

mensetzen). Die meisten kleinen Fluktuationen um den Gleichgewichtswert liegen dann unter der Toleranzbreite während große Schwankungen innerhalb der rechnerisch verfolgten Zeitspanne extrem selten sind (ihre mittlere Wiederkehrzeit liegt weit über der Beobachtungszeit, Kap. 20.3). Nur in der Näherung vernachlässigter Schwankungen wird der Zeitverlauf einer Größe durch die Relaxationsgleichungen der makroskopischen Thermodynamik beschrieben.

Korrekturen dazu werden wichtig wenn die thermische Standardabweichung der Größe die Toleranzbreite der Beobachtung übersteigt. Dies ist für sehr kleine Systeme oder auch in der Nähe kritischer Punkte der Fall. Die Schwankungsphänomene werden in Kapiteln 18–20 mit Methoden der statistischen Mechanik behandelt (siehe dazu auch Stratonovich, *Nonlinear Nonequilibrium Thermodynamics* und Streater, *Statistical Dynamics*).

## 12.1 Lokale Bilanzierung extensiver Größen

Wir beginnen mit der allgemeinen Form der Bilanzgleichungen für eine extensive Größe  $W$  in einer raumfesten Zelle  $\Delta$  mit dem Volumen  $V$ . Sie ist im Laborsystem durch eine nicht bewegte Oberfläche  $O_V$  definiert. Die lokale Dichte von  $W$  am Zellenpunkt  $\mathbf{r}$  ist

$$w(\mathbf{r}, t) = \lim_{V_\Delta \rightarrow 0} \frac{W(V_\Delta)}{V_\Delta} \quad , \quad (12.3)$$

wobei sich das Volumen  $V_\Delta$  im Grenzfall auf den Punkt  $\mathbf{r}$  zusammenzieht. Daraus ergibt sich für die extensive Größe  $W$  die Darstellung  $W = \int_V w(\mathbf{r}, t) dV$ . Ihre Zeitableitung ist  $\dot{W} = \int_V \partial_t w(\mathbf{r}, t) dV$ , wobei  $\partial_t$  die Ableitung nach  $t$  bei fixiertem Ort  $\mathbf{r}$  ist. Aus physikalischen Gründen ist es sinnvoll zwischen Oberflächenbeiträgen und Volumenbeiträgen (Quellen) von  $\dot{W}$  zu unterscheiden. Anteile von  $\dot{W}$ , die sich durch experimentelle Sperrmaßnahmen an der Zellenwand  $O_V$  unterbinden lassen werden als Oberflächenbeitrag  $-\int_{O_V} \mathbf{w}(\mathbf{r}, t) \cdot d\mathbf{f}$  (Einströmung oder Ausströmung durch  $O_V$ ) definiert, wobei  $\mathbf{w}(\mathbf{r})$  die  $W$ -Stromdichte und  $d\mathbf{f}$  das nach außen gerichtete Flächenelement ist. Der verbleibende Teil von  $\dot{W}$  wird seinen Quellen  $\int_V q_W(\mathbf{r}, t) dV$  (Erzeugung oder Vernichtung im Volumen  $V$ ) zugerechnet, wobei wir die Quelledichte  $q_W(\mathbf{r}, t)$  künftig  $W$ -Produktion nennen. Zusammen ergibt sich daraus

$$\int_V \partial_t w dV = - \int_{O_V} \mathbf{w} \cdot d\mathbf{f} + \int_V q_W dV = \int_V (-\operatorname{div} \mathbf{w} + q_W) dV \quad ,$$

wobei für den Oberflächenbeitrag der Gaußsche Satz benutzt wurde. Dividieren wir wie in (12.3) durch  $V_\Delta$ , so ergibt sich im Grenzfall  $V_\Delta \rightarrow 0$  die raumfeste  $W$ -Bilanz

$$\partial_t w(\mathbf{r}, t) = -\operatorname{div} \mathbf{w}(\mathbf{r}, t) + q_W(\mathbf{r}, t) \quad (12.4)$$

Wir befassen uns hier Mischungen von  $C$  Stoffsorten mit den Komponenten  $l = 1 \dots C$ , in denen auch chemische Reaktionen ablaufen können und wenden die  $W$ -Bilanz (12.4) auf die Massen der Einzelkomponenten an. Es folgt mit den Bezeichnungen

$$\begin{aligned} w &= \rho_l = \text{Massendichte} , \\ \mathbf{w} &= \mathbf{m}_l = \text{Massenstromdichte} , \\ q_W &= \Gamma_l = \text{Massenproduktion} \end{aligned}$$

die *raumfeste Massebilanz für die Komponente  $l$* :

$$\partial_t \rho_l = - \operatorname{div} \mathbf{m}_l + \Gamma_l . \quad (12.5)$$

Zum Verständnis der Produktionen  $\Gamma_l$  müssen wir chemische Reaktionen betrachten. Bei nur einem Reaktionstyp lassen sich die chemischen Umsätze durch nur einen Teilchenzahländerungsvektor  $\nu_1 \dots \nu_C$  und den Teilchenzahlvektor  $n_1 \dots n_C$  nach

$$n'_l = n_l + \nu_l , \quad l = 1 \dots C \quad (12.6)$$

beschreiben. Die Zahlen  $\nu_l < 0$  für einlaufende Teilchen und  $\nu_l > 0$  für auslaufende Teilchen sind die stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktion, z. B.  $\nu_H, \nu_O, \nu_{H_2O} = -2, -1, +1$  für  $2H+O \rightarrow H_2O$ . Werden  $n_l$  und  $\nu_l$  in Einheiten mol ( $6.022 \cdot 10^{23}$  Teilchen) gerechnet und sind  $\alpha_l$  die *Molgewichte*, so folgt für die Massebilanz des Teilchenumsatzes (12.6)

$$n'_l \alpha_l = n_l \alpha_l + \nu_l \alpha_l , \quad \sum_{l=1}^C \nu_l \alpha_l = 0 .$$

Die zweite Gleichung drückt die Erhaltung der Masse bei chemischen Reaktionen aus. Ist dann  $\dot{\omega}$  die Reaktionsrate=Anzahl von Reaktionen des Typs (12.6) pro Volumen- und Zeiteinheit, so ist die Massenproduktion der Komponente  $l$  durch

$$\Gamma_l = \nu_l \alpha_l \dot{\omega} \quad \text{mit} \quad \sum_{l=1}^C \Gamma_l = 0 \quad (\text{Masseerhaltung})$$

gegeben. Zur Bilanzierung der Gesamtmasse definieren wir zuerst die Massendichte  $\rho$  und die Schwerpunktschwindigkeit  $\mathbf{v}$  (Konvektionsgeschwindigkeit) durch

$$\rho = \sum_{l=1}^C \rho_l \quad \text{und} \quad \mathbf{v} = \frac{\sum_l \mathbf{m}_l}{\sum_l \rho_l} .$$

Die Stromdichte der Gesamtmasse ist dann durch  $\sum_l \mathbf{m}_l = \rho \mathbf{v}$  gegeben. Durch Addition der Gleichungen (12.5) folgt damit die *raumfeste Massebilanz* (Kontinuitätsgleichung):

$$\partial_t \rho = - \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) \quad (12.7)$$

Wegen der Erhaltung der Masse bei chemischen Reaktionen tritt hier kein Produktionsanteil auf. Nach der Definition der Schwerpunkts­geschwindigkeit  $\mathbf{v}$  können wir neben der raumfesten Zeitableitung  $\partial_t(\mathbf{r} = \text{const})$  die *körperfeste* Zeitableitung  $d_t$  einführen<sup>2</sup>. Sie ist durch die zeitliche Änderung definiert, die ein mitbewegter Beobachter als Änderung einer Größe erfährt. Zur Erläuterung betrachten wir ein beliebiges Feld  $\varphi(\mathbf{r}, t)$  und beachten, daß der mitbewegte Beobachter während  $\Delta t$  von  $\mathbf{r}$  nach  $\mathbf{r} + \mathbf{v}\Delta t$  läuft. Deshalb hat  $\varphi(\mathbf{r}, t)$  die körperfeste Zeitableitung

$$d_t\varphi(\mathbf{r}, t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\varphi(\mathbf{r} + \mathbf{v}\Delta t, t + \Delta t) - \varphi(\mathbf{r}, t)}{\Delta t} .$$

Taylorentwicklung des ersten Terms bis zur linearen Ordnung in  $\Delta t$  führt im Grenzfall  $\Delta t \rightarrow 0$  auf

$$d_t\varphi(\mathbf{r}, t) = \partial_t\varphi + \mathbf{v} \cdot \text{grad } \varphi \tag{12.8}$$

Die Unterscheidung zwischen den Zeitableitungen  $d_t$  und  $\partial_t$  wird immer dann wichtig wenn merkliche Konvektionsgeschwindigkeiten  $\mathbf{v}$  auftreten.

Wir schreiben jetzt auch die allgemeine  $W$ -Bilanz (12.4) auf körperfeste Größen um. Nach (12.8) besitzt die Massebilanz (12.7) die Darstellungen  $d_t\rho = -\rho \text{div } \mathbf{v}$  oder  $\rho d_t\rho^{-1} = \text{div } \mathbf{v}$ . Daraus ergibt sich die Identität

$$\rho d_t \frac{w}{\rho} = \partial_t w + \mathbf{v} \cdot \text{grad } w + w \text{div } \mathbf{v} = \partial_t w + \text{div}(\mathbf{v}w) .$$

Setzen wir die raumfeste  $W$ -Bilanz (12.4) ein so folgt daraus

$$\rho d_t \frac{w}{\rho} = -\text{div}(\mathbf{w} - \mathbf{v}w) + q_w , \tag{12.9}$$

wobei für alle extensiven Größen  $W$  die gleichen Zellenwerte  $\rho$  und  $\mathbf{v}$  für Massendichte und Schwerpunkts­geschwindigkeit zutreffen. Wir definieren dann analog zu (12.3) als spezifisches  $W$  die Größe

$$\underline{w}(\mathbf{r}, t) = \frac{w}{\rho} = \lim_{M_\Delta \rightarrow 0} \frac{W(M_\Delta)}{M_\Delta} ,$$

$M_\Delta = \text{Zellenmasse}$

Ferner bezeichnen wir das Vektorfeld  $\underline{\mathbf{w}}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{w} - \mathbf{v}w$  als körperfeste  $W$ -Stromdichte. Damit ergibt sich aus (12.9) die körperfeste  $W$ -Bilanz

$$\rho d_t \underline{w}(\mathbf{r}, t) = -\text{div } \underline{\mathbf{w}}(\mathbf{r}, t) + q_w(\mathbf{r}, t) , \tag{12.10}$$

die zur raumfesten  $W$ -Bilanz (12.4) gleichwertig ist. Körperfeste Größen werden wir künftig auch Schwerpunkts­größen nennen. Ferner wollen wir zur Vereinfachung unter Strömen immer die Stromdichten verstehen und die flächenintegrierten Stromdichten als Flüsse bezeichnen.

---

<sup>2</sup> Die körperfeste Zeitableitung wird oft auch als materielle oder substantielle Zeitableitung bezeichnet

## 12.2 Die Massebilanz

Als erste Anwendung der körperfesten Bilanz betrachten wir die Masse  $W = n_l \alpha_l$  der Stoffsorte  $l$ . Hier ist  $w = \rho_l$  und

$$\underline{w} = \frac{\rho_l}{\rho} = c_l = \text{Konzentration Stoffsorte } l, \quad \sum_{l=1}^C c_l = 1, \quad \underline{\mathbf{w}} = \mathbf{m}_l - \rho_l \mathbf{v} = \mathbf{J}_l = \text{Diffusionsstromdichte Stoffsorte } l, \quad \sum_{l=1}^C \mathbf{J}_l = 0 \quad (12.11)$$

Man beachte dabei, daß Diffusion nur stattfindet wenn mindestens zwei Stoffsorten anwesend sind, die sich relativ zueinander bewegen (für  $C = 1$  folgt  $\mathbf{J}_1 = 0$ ). Mit diesen Definitionen ergibt sich nach (12.10) für die körperfeste Massebilanz der Stoffsorte  $l$ :

$$\rho d_t c_l = -\text{div } \mathbf{J}_l + \dot{w}_l \alpha_l. \quad (12.12)$$

Beide Seiten verschwinden nach Summation über  $l$ .

## 12.3 Die Impulsbilanz

Als nächste Anwendung betrachten wir den Impuls für die Bewegung des Zellenschwerpunkts in den drei Raumrichtungen  $\beta = 1, 2, 3$ . Für die körperfeste Bilanz der Impulskomponente in  $\beta$ -Richtung gilt  $W = M v_\beta$ ,  $w = \rho v_\beta$ ,  $\underline{w} = v_\beta$

$$\underline{\mathbf{w}} = \boldsymbol{\pi}_\beta = \text{körperfeste Impulsstromdichte}, \quad q_W = k_\beta = \text{Produktion der Impulskomponente}.$$

Die körperfeste Impulsbilanz lautet also für die  $\beta$ -Richtung:

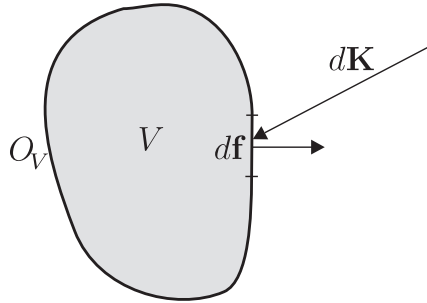
$$\rho d_t v_\beta = -\text{div } \boldsymbol{\pi}_\beta + k_\beta \quad (12.13)$$

Zum besseren Verständnis dieser Bilanz integrieren wir sie über das Zellenvolumen  $V$  und beachten, daß  $d_t v_\beta = b_\beta$  die Beschleunigung des mit  $v_\beta$  bewegten Massepunkts ist. Unter Benutzung des Gaußschen Satzes für den ersten Term ergibt sich

$$\int_V b_\beta dM = - \int_{O_V} \boldsymbol{\pi}_\beta \cdot d\mathbf{f} + \int_V k_\beta dV = \text{Oberflächenkraft} + \text{Volumenkraft}.$$

*Oberflächenkraft:*  $dK_\beta = -\boldsymbol{\pi}_\beta \cdot d\mathbf{f}$  ist offenbar die Kraft, die von der Umgebung auf das Flächenelement  $d\mathbf{f}$  ausgeübt wird. In der Kontinuumsmechanik definiert man diese Kraft durch  $d\mathbf{K} = \boldsymbol{\tau} \cdot d\mathbf{f}$ , wobei  $\boldsymbol{\tau}$  der Spannungstensor ist. Für alle Orientierungen von  $d\mathbf{f}$  gilt deshalb  $dK_\beta = -\boldsymbol{\pi}_\beta \cdot d\mathbf{f} = \boldsymbol{\tau}_\beta \cdot d\mathbf{f}$  und die körperfeste





**Abbildung 12.1** Kraft der Umgebung auf das Oberflächenelement der Zelle

Impulsstromdichte  $\pi_\beta$  ist bis auf das Vorzeichen mit den Zeilen  $\tau_\beta$  des Spannungstensors identisch:  $\pi_\beta = -\tau_\beta$ .

Man faßt die Impulsstromdichten  $\pi_\beta$  auch zum Drucktensor  $\pi$  zusammen und schreibt <sup>3</sup>:  $\pi = -\tau$ . Beide Tensoren sind aus Gründen der Drehimpulserhaltung symmetrisch (Becker und Bürger, Kontinuumsmechanik).

*Volumenkraft:* Die Produktion  $(k_1, k_2, k_3) = \mathbf{k}$  des Impulses ist die Dichte der äußeren Kraft auf das Material in der Zelle. Sie wird durch makroskopische Felder ausgeübt, die außerhalb der Zelle erzeugt werden, aber in die Zelle hineingreifen (z. B. elektromagnetische- oder Gravitationsfelder). Wir benutzen künftig für die Volumenkraft die Zerlegung  $\mathbf{k} = \sum_l \mathbf{k}_l$  wobei die Teilchensorte  $l$  der äußeren Kraftdichte  $\mathbf{k}_l$  ausgesetzt ist. Die Bewegungsgleichung (12.13) lautet dann in Vektorschreibweise

$$\rho d_t \mathbf{v} = -\operatorname{div} \pi + \sum_l \mathbf{k}_l \tag{12.14}$$

## 12.4 Aufgaben

### Aufgabe 12.4-1: Volumenbilanz bei körperfestem Rand

Raumfeste und körperfeste Bilanz einer extensiven Größe  $W$  lauten

$$\partial_t w = -\operatorname{div} \mathbf{w} + q_W \quad , \quad \rho d_t \frac{w}{\rho} = -\operatorname{div} \underline{\mathbf{w}} + q_W \quad .$$

$w$  = Dichte,  $\mathbf{w}$  = Stromdichte,  $\underline{\mathbf{w}} = \mathbf{w} - \mathbf{v} w$ ,  $q_W = W$ -Produktion. Die Stromdichte des Volumens im Laborsystem sei gleich der Schwerpunktschwindigkeit  $\mathbf{v}$  (körperfeste Volumenwand).

<sup>3</sup> Die Zelle übt die Gegenkraft  $\pi \cdot d\mathbf{f}$  auf die Umgebung aus

- (a) Zeige: Die Volumenproduktion ist  $q_V = \operatorname{div} \mathbf{v}$  .  
 (b) Zeige: Die körperfeste Volumenbilanz lautet  $\rho d_t \rho^{-1} = \operatorname{div} \mathbf{v}$  .

### Aufgabe 12.4-2: Beschleunigungsfreie Strömung

In einer beschleunigungsfreien Strömung heben sich Oberflächenkräfte und Volumenkräfte auf und es gilt für die Geschwindigkeitskomponente  $v_\beta$  in der Raumrichtung  $\beta$ :

$$\rho d_t v_\beta = -\operatorname{div} \pi_\beta + k_\beta = 0 \quad , \quad \rho = \text{Massendichte} \quad , \quad \pi = \text{Drucktensor} \quad , \\ \pi_\beta = \text{körperfeste Impulsstromdichte (Zeile von } \pi) \quad , \\ k_\beta = \text{Kraftdichte in } \beta\text{-Richtung} \quad .$$

- (a) Zeige: Die Impulsdichte  $\rho v_\beta$  erfüllt unter den genannten Voraussetzungen  $\partial_t(\rho v_\beta) = -\operatorname{div}(\mathbf{v} \rho v_\beta)$  . Man benutze die Beziehung  $\rho d_t \rho^{-1} = \operatorname{div} \mathbf{v}$  .  
 (b) Wie lautet die Stromdichte der Impulskomponente  $M v_\beta$  im Laborsystem und wie groß ist die Einströmung der Komponente  $M v_\beta$  durch die Oberfläche  $O_V$  eines starren Volumens  $V$  im Laborsystem ?

## 12.5 Energiebilanz und erster Hauptsatz

In der Energiebilanz der Kontinuumsmechanik muß die kinetische Energie  $M \mathbf{v}^2/2$  der Schwerpunktsbewegung (Konvektionsenergie) der Zelle berücksichtigt werden. Wir wenden die körperfeste Bilanz (12.10) zuerst auf die Zellenenergie  $E$  an. Hier ist:

$$W = E \quad , \quad w = e = \frac{E}{V} \quad , \quad \underline{w} = \underline{e} = \frac{E}{M} = \frac{e}{\rho} \quad , \\ \mathbf{w} = \mathbf{e} = \text{raumfeste Energiestromdichte} \quad , \\ \underline{\mathbf{w}} = \underline{\mathbf{e}} = \mathbf{e} - \mathbf{v}e = \text{körperfeste Energiestromdichte} \quad , \\ q_E = \text{Dichte des Leistungsübertrags aus den Volumenkräften} \quad \sum_l \mathbf{k}_l \quad .$$

### Energiequellen

Sind  $\mathbf{v}_l = \mathbf{m}_l/\rho_l$  die mittleren Geschwindigkeiten der Teilchen der Sorte  $l$ , so ergibt sich für die Dichte des Leistungsübertrags aus den Volumenkräften:  $q_E = \sum_l \mathbf{v}_l \cdot \mathbf{k}_l$ . Der Übertrag  $q_E$  stammt aus der Lageenergie der Zelle im äußeren Feld, welche *nicht* in  $E$  enthalten ist (bei dieser Darstellung des Energiesatzes bleibt die potentielle Energie des Zellenschwerpunkts außerhalb von  $E$ ).

### Körperfeste Energieströme

*Mechanisch:* Nach Kap.(12.3) wird durch das mit der Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$  bewegte Flächenelement  $d\mathbf{f}$  der Zelle die mechanische Leistung  $\mathbf{v} \cdot d\mathbf{K} = \mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\tau} \cdot d\mathbf{f} = -\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\pi} \cdot d\mathbf{f}$

eingetragen. Dies entspricht dem mechanischen Beitrag  $\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\pi}$  zur Energiestromdichte.

*Diffusion:* Wir betrachten den Übertrag von Teilchen der Sorten  $l = 1 \dots C$  durch ein nicht bewegtes Flächenelement  $d\mathbf{f}$  mit den Stromdichten  $\mathbf{J}_l$  nach (12.11). Mit der Diffusion (Teilchenübertrag) geht ein vom Wärmestrom unabhängiger Energiestrom einher. Wird er so definiert, daß er keinen Entropietransport durch das Flächenelement  $d\mathbf{f}$  enthält, so treten die chemischen Potentiale  $\mu_l$  am Ort des Flächenelements als Energiekoeffizienten der Stromdichten  $\mathbf{J}_l/\alpha_l$  auf und die isentrope Energiestromdichte aus Diffusion ist:

$$\sum_{l=1}^C \mathbf{J}_l \frac{\mu_l}{\alpha_l} = \sum_{l=1}^C \mathbf{J}_l \underline{\mu}_l \quad , \quad \underline{\mu}_l = \text{massebezogenes chemisches Potential} \quad (12.15)$$

*Wärme:* Alle Energieströme, die weder mechanisch sind, noch der Teilchendiffusion ohne Entropiestrom nach (12.15) zugeordnet werden faßt man zum Wärmestrom zusammen. Dementsprechend definiert man den körperfesten Wärmestrom als

$$\mathbf{Q} = \underline{\mathbf{e}} - \mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\pi} - \sum_{l=1}^C \mathbf{J}_l \underline{\mu}_l \quad .$$

Es ist üblich, den gesamten Wärmestrom  $\mathbf{Q}$  nach

$$\mathbf{Q} = \mathbf{Q}' + \sum_{l=1}^C \mathbf{J}_l T \underline{s}_l \quad , \quad \underline{s}_l = \frac{\partial S}{\partial \rho_l}(T, p, \rho_1 \dots \rho_C) = \text{partielle Entropie} \quad ,$$

$\rho_l = \text{Massendichte} \quad .$

zu zerlegen, wobei  $\mathbf{Q}'$  der Wärmeleitung und  $\sum_l \mathbf{J}_l T \underline{s}_l$  der Wärmediffusion zugeordnet wird (siehe Aufgabe 12.8-4). Für die Wärmeleitungsstrom  $\mathbf{Q}'$  ergibt sich daraus <sup>4</sup>

$$\mathbf{Q}' = \underline{\mathbf{e}} - \mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\pi} - \sum_{l=1}^C \mathbf{J}_l (\underline{\mu}_l + T \underline{s}_l) \quad (12.16)$$

$\underline{h}_l = \underline{\mu}_l + T \underline{s}_l = \text{partielle Enthalpie}$

wobei  $\sum_l \mathbf{J}_l (\underline{\mu}_l + T \underline{s}_l) = \sum_l \mathbf{J}_l \underline{h}_l$  die Energiestromdichte aus Diffusion nach Hinzurechnung der Wärmediffusion ist.

Mechanischer Beitrag, Diffusionsbeitrag und Wärmebeitrag ergeben zusammen die Energiestromdichte

$$\underline{\mathbf{e}} = \mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\pi} + \sum_{l=1}^C \mathbf{J}_l \underline{\mu}_l + \mathbf{Q} \quad .$$

---

<sup>4</sup> Im Einklang mit Kap. 12.1 sind Wärmeströme als Energiestromdichten definiert .

Die körperfeste Bilanz der Gesamtenergie lautet deshalb:

$$\rho d_t \underline{e} = -\operatorname{div}(\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\pi} + \sum_{l=1}^C \mathbf{J}_l \underline{\mu}_l + \mathbf{Q}) + \sum_l \mathbf{v}_l \cdot \mathbf{k}_l \quad (12.17)$$

Anschließend bilanzieren wir die Konvektionsenergie  $M\mathbf{v}^2/2$ : Multiplikation der Bewegungsgleichung (12.14) mit  $\mathbf{v}$  ergibt

$$\rho d_t \frac{\mathbf{v}^2}{2} = -\mathbf{v} \cdot \operatorname{div} \boldsymbol{\pi} + \sum_l \mathbf{v} \cdot \mathbf{k}_l = -\operatorname{div}(\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\pi}) + \sum_{\beta\gamma} (\partial_\beta v_\gamma) \pi_{\beta\gamma} + \sum_l \mathbf{v} \cdot \mathbf{k}_l .$$

Dabei ist  $-\mathbf{v} \cdot \operatorname{div} \boldsymbol{\pi}$  die Dichte der Beschleunigungsleistung aus Oberflächenkräften. Definieren wir den Tensor der Deformationsgeschwindigkeiten durch  $W_{\beta\gamma} = (\partial_\beta v_\gamma + \partial_\gamma v_\beta)/2$  und beachten die Symmetrie des Drucktensors  $\boldsymbol{\pi}$ , so ergibt sich mit der Konvention  $\sum_{\beta\gamma} W_{\beta\gamma} \pi_{\beta\gamma} = \mathbf{W} : \boldsymbol{\pi}$  auch

$$\rho d_t \frac{\mathbf{v}^2}{2} = -\operatorname{div}(\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\pi}) + \mathbf{W} : \boldsymbol{\pi} + \sum_l \mathbf{v} \cdot \mathbf{k}_l \quad (12.18)$$

Die Beschleunigungsleistung aus Oberflächenkräften ist hier als Differenz der mechanischen Energieeinströmung  $-\operatorname{div}(\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\pi})$  und der mechanischen Deformationsleistung  $\mathbf{W} : \boldsymbol{\tau} = -\mathbf{W} : \boldsymbol{\pi}$  an der Zelle dargestellt. Die innere Energie  $U$  der Zelle ergibt sich aus der Gesamtenergie  $E$  durch Abzug der Konvektionsenergie  $U = E - M\mathbf{v}^2/2$ . Entsprechend ist  $\underline{u} = \underline{e} - \mathbf{v}^2/2$  die spezifische innere Energie und ihre Bilanz ist die Differenz der Bilanzen (12.17) und (12.18):

$$\rho d_t \underline{u} = -\operatorname{div}\left(\sum_{l=1}^C \mathbf{J}_l \underline{\mu}_l + \mathbf{Q}\right) - \boldsymbol{\pi} : \mathbf{W} + \sum_l (\mathbf{v}_l - \mathbf{v}) \cdot \mathbf{k}_l .$$

Definieren wir  $\underline{\mathbf{k}}_l = \mathbf{k}_l/\rho_l$  als spezifische äußere Kraft für die Teilchensorte  $l$ , so folgt

$$\sum_l (\mathbf{v}_l - \mathbf{v}) \cdot \mathbf{k}_l = \sum_l (\mathbf{m}_l - \rho_l \mathbf{v}) \cdot \underline{\mathbf{k}}_l = \sum_l \mathbf{J}_l \cdot \underline{\mathbf{k}}_l ,$$

wobei  $\mathbf{J}_l$  die Diffusionsströme nach (12.11) sind. Die körperfeste Bilanz für die innere Energie lautet damit

$$\begin{aligned} \rho d_t \underline{u} &= -\operatorname{div}\left(\sum_{l=1}^C \mathbf{J}_l \underline{\mu}_l + \mathbf{Q}\right) + \boldsymbol{\tau} : \mathbf{W} + \sum_l \mathbf{J}_l \cdot \underline{\mathbf{k}}_l \\ &= -\left(\sum_{l=1}^C \underline{\mu}_l \operatorname{div} \mathbf{J}_l\right) - \operatorname{div} \mathbf{Q} - \boldsymbol{\pi} : \mathbf{W} + \sum_l \mathbf{J}_l \cdot (\underline{\mathbf{k}}_l - \operatorname{grad} \underline{\mu}_l) \end{aligned} \quad (12.19)$$

Hier ist  $\boldsymbol{\tau} : \mathbf{W} = -\boldsymbol{\pi} : \mathbf{W}$  die Dichte der mechanischen Deformationsleistung an der Zelle und  $\sum_l \mathbf{J}_l \cdot \underline{\mathbf{k}}_l$  der Beitrag der äußeren Felder. Gleichungen (12.17) und (12.19) sind äquivalente Darstellungen des ersten Hauptsatzes in der Kontinuumsmechanik.

## 12.6 Aufgaben

### Aufgabe 12.6-1: Energieströme im Laborsystem und im Schwerpunktsystem

Raumfeste und körperfeste Energiebilanz lauten in Abwesenheit äußerer Felder

$$\partial_t e = -\operatorname{div} \mathbf{e} \quad , \quad \rho d_t \underline{e} = -\operatorname{div} \underline{\mathbf{e}} \quad ,$$

$e$  = Energiedichte,  $\mathbf{e}$  = Energiestromdichte im Laborsystem,

$\underline{e}$  = spezifische Energie,  $\underline{\mathbf{e}}$  = Energiestromdichte im Schwerpunktsystem.

Gegeben sei Material mit nur einer Teilchensorte und ohne Scherkräfte. Die Dichte  $u$  der inneren Energie soll die Homogenitätsbeziehung  $u = Ts - p + \underline{\mu}\rho$  erfüllen ( $s$  = Entropiedichte,  $\rho$  = Massendichte). Wärmeströme seien vernachlässigbar.

- (a) Zeige durch Bilanzierung der Energie eines starren raumfesten Volumens:  
 Der Energiestrom im Laborsystem ist  $\mathbf{e} = (\underline{\mu} + v^2/2) \mathbf{m}$ ,  $\mathbf{m}$  = Massestromdichte,  
 $\underline{\mu} = \mu/\alpha$  = massebezogenes chemisches Potential,  $\alpha$  = Molekulargewicht.
- (b) Zeige durch Bilanzierung der Energie eines Volumens mit körperfesten Wänden:  
 Der Energiestrom im Schwerpunktsystem ist  $\underline{\mathbf{e}} = p \mathbf{v}$ ,  $p$  = Druck.

### Aufgabe 12.6-2: Äußere Kräfte mit Potential

Die Teilchensorten  $l = 1 \dots C$  sollen den spezifischen äußeren Kräften  $\underline{\mathbf{k}}_l = -\operatorname{grad} \psi_l$  unterliegen, die durch zeitunabhängige Potentiale  $\psi_l(\mathbf{r})$  darstellbar sind. Teilchendichten, Geschwindigkeiten und Diffusionsströme seien  $\rho_l$ ,  $\mathbf{v}_l$ ,  $\mathbf{J}_l$ .

Zeige: Die Energiebilanz

$$\rho d_t \underline{e} = -\operatorname{div} \underline{\mathbf{e}} + \sum_l \rho_l \mathbf{v}_l \cdot \underline{\mathbf{k}}_l$$

kann mit der neuen spezifischen Energie  $\underline{e} + \psi$ ,  $\sum_l \rho_l \psi_l = \rho \psi$  potentielle Energie,  $\rho = \sum_l \rho_l$  und der neuen Energiestromdichte  $\underline{\mathbf{e}} + \sum_l \psi_l \mathbf{J}_l$  als Energiebilanz ohne Produktion geschrieben werden:

$$\rho d_t (\underline{e} + \psi) = -\operatorname{div} (\underline{\mathbf{e}} + \sum_l \psi_l \mathbf{J}_l) \quad .$$

In dieser Darstellung ist die potentielle Energie  $\rho \psi$  des Materials in die spezifische Energie und die Änderung  $\rho d_t \psi$  in die Energiestromdichte hineingerechnet.

### Aufgabe 12.6-3: Konvektion im isotropen Spannungsfeld

Man betrachte Materialkonvektion im isotropen zeitunabhängigen Spannungsfeld  $\boldsymbol{\pi} = 1p$ ,  $\partial_t p = 0$ . Es sollen keine äußeren Kräfte vorhanden sein.

- (a) Zeige: Es gilt die Bernoulli-Gleichung

$$\rho d_t \left( \frac{v^2}{2} + \frac{p}{\rho} \right) = p \operatorname{div} \mathbf{v} \quad , \quad \rho = \text{Massendichte} \quad .$$

- (b) Man benutze die Bernoulli-Gleichung (a) und den 1. Hauptsatz für die Dichte  $u$  der inneren Energie um zu zeigen: Besteht das Material aus nur einer Stoffsorte, so gilt

$$\rho d_t \left( \frac{v^2}{2} + \frac{h}{\rho} \right) = - \operatorname{div} \mathbf{Q} \quad ,$$

$h = u + p =$  Enthalpiedichte  $\quad , \quad \mathbf{Q} =$  körperfeste Wärmestromdichte  $\quad .$

- (c) Zeige: Wenn zeitunabhängige äußere Kräfte mit der Kraftdichte  $\mathbf{k} = -\rho \operatorname{grad} \psi$  vorhanden sind, so verallgemeinert sich die Bernoulli-Gleichung (a) auf

$$\rho d_t \left( \frac{v^2}{2} + \frac{p}{\rho} + \psi \right) = p \operatorname{div} \mathbf{v} \quad .$$

#### Aufgabe 12.6-4: Konvektion

Zeige: Für die Dichte  $\rho v^2/2$  der Konvektionsenergie im äußeren Feld mit der Kraftdichte  $\mathbf{k}(\mathbf{r})$  gilt

$$\partial_t \left( \rho \frac{v^2}{2} \right) + \operatorname{div} \left( \mathbf{v} \rho \frac{v^2}{2} \right) = \mathbf{v} \cdot (\mathbf{k} - \operatorname{div} \boldsymbol{\pi}) \quad ,$$

$\rho =$  Massendichte  $\quad , \quad \mathbf{v} =$  Schwerpunktschwindigkeit  $\quad ,$

$\boldsymbol{\pi} =$  Drucktensor  $\quad .$

## 12.7 Entropiebilanz und zweiter Hauptsatz

Die irreversible Thermodynamik befaßt sich mit Entropieänderungen, die in wärmeisolierten Systemen auftreten. Es wird also die innere Entropieerzeugung hinterfragt. Zu ihrer Berechnung betrachten wir zuerst partielle Gleichgewichte die aus schwach gekoppelten Systemanteilen (Zellen) bestehen. Im entkoppelten Zustand befinden sich alle Zellen im inneren Gleichgewicht und haben Entropien, die sich zur Gesamtentropie addieren (diese wird stets additiv aus den Gleichgewichtsentropien kleinerer Systemanteile zusammengesetzt). Nach Einschalten der Zellenkopplung treten Ungleichgewichtszustände auf und es kommt zu Ausgleichsvorgängen. Um die Entropieänderung des Gesamtsystems zu berechnen, betrachtet man Prozesse, deren Anfangs- und Endzustände partielle Gleichgewichtszustände sind. Nur für diese sind Entropie und lokale Temperaturen eindeutig definiert. Eine besondere Rolle spielt dabei der reversible Ersatzprozess (Kap. 4.4). Er ist durch eine physikalisch realisierbare Folge von Gleichgewichtszuständen definiert, die Anfangs- und Endzustand stetig verbindet. Reversible Ersatzprozesse sind so langsam, daß die Abweichungen vom Gleichgewicht gering bleiben (quasistatische Idealisierung). Die folgende Berechnung der Entropieerzeugung basiert darauf, daß Energie- und Entropiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand unabhängig von der Prozessführung sind, also für realen Prozess und reversiblen Ersatzprozess die gleichen

Werte haben:  $dS = dS'$ ,  $dU = dU'$  obwohl im allgemeinen für Wärme und Arbeit  $\delta Q \neq \delta Q'$ ,  $\delta A \neq \delta A'$  gilt. Dabei faßt  $\delta A$  alle Energieüberträge zusammen, die nicht zum Wärmeübertrag gerechnet werden (alle gestrichenen Größen beziehen sich auf den reversiblen Ersatzprozess). Während des reversiblen Ersatzprozesses findet im System keine Entropieerzeugung statt und die Entropieänderung  $dS$  ergibt sich nur aus dem Wärmeübertrag  $\delta Q'$  von außen:  $dS = \delta Q'/T$ . Das bedeutet

$$dU = \delta A + \delta Q = \delta A' + \delta Q' = \delta A' + TdS \quad (\text{nach Gleichung 4.3})$$

oder:  $TdS = dU - \delta A' = \delta A - \delta A' + \delta Q = T\Delta S + \delta Q$  .

Damit ist die Entropieänderung durch die beiden Energiebilanzen ausgedrückt.  $\delta A - \delta A'$  ist die Hysteresearbeit: Von der real eingetragenen Arbeit  $\delta A$  wird die Arbeit  $\delta A'$  des reversiblen Ersatzprozesses zwischen Anfangs- und Endzustand abgezogen. Dementsprechend ist  $\Delta S = (\delta A - \delta A')/T$  die Entropieerzeugung<sup>5</sup>. Im konkreten physikalischen Reibungsmodell ergibt sich also die Entropieerzeugung  $\Delta S$  erst aus der Kenntnis *beider* Arbeitsüberträge: Von  $\delta A$  ist nur der Anteil  $\delta A'$  auf dem reversiblen Rückweg wiedergewinnbar, der Verlust  $\delta A - \delta A'$  definiert  $T\Delta S$ . Nach dem 2. Hauptsatz gilt für Entropieänderung und Wärmeübertrag des realen Prozesses  $TdS \geq \delta Q$ . Nach (4.3) bedeutet dies:

$$T\Delta S \geq 0 , \tag{12.20}$$

also positive Entropieerzeugung.

Wir betrachten hier die folgenden Modellannahmen:

- (a) Bei reversibler Prozessführung liegen nur isotrope Kräfte vor (keine Scherspannungen), wobei der Drucktensor die Gestalt  $\boldsymbol{\pi}' = p'\mathbf{1}$  hat. Dabei ist  $p'$  der Gleichgewichtsdruck der Zelle nach ihrer Isolation und Relaxation.
- (b) Die Gleichgewichtswerte  $p'$  und  $\underline{\mu}'_l$  von Druck und chemischen Potentialen der Zelle sind gleich ihren Werten  $\bar{p} = \text{Spur}(\boldsymbol{\pi})/3$  und  $\underline{\mu}_l$  bei realer Prozessführung:  $p' = \bar{p}$  und  $\underline{\mu}'_l = \underline{\mu}_l$  (keine Hystereseeffekte für Druck und chemische Potentiale).
- (c) Bei gegebenen Werten  $p'$  und  $\underline{\mu}'_l$  hängt die reversible Arbeit  $\delta A'$  nicht von den äußeren Kräften  $\underline{\mathbf{k}}_l$  ab. Diese Kräfte gehen nur in die potentielle Energie des Zellenschwerpunkts ein, die zu den Energien  $E$  und  $U$  nach Kap. 12.5 keinen Beitrag leistet.

Arbeitsübertrag und Energiebilanz des reversiblen Ersatzprozesses lautet deshalb

$$\delta A' = -p'dV + \sum_l \underline{\mu}'_l dM_l \quad , \quad dU = -p'dV + \sum_l \underline{\mu}'_l dM_l + TdS \tag{12.21}$$

<sup>5</sup> Ausgedrückt in Arbeitskoeffizienten  $a_l$  und Arbeitskoordinaten  $x_l$  gilt  $\Delta S = \sum_l (a_l - a'_l) dx_l / T$ . Die Kenntnis der Energiebilanz  $dU = TdS + \sum_l a'_l dx_l$  des reversiblen Ersatzprozesses (Gibbs-Fundamentalgleichung) ist für die Entropiedefinition unentbehrlich.

wobei wir ausnutzen, daß  $\delta Q' = T dS$  die Entropieänderung ist. Zur Herleitung der körperfesten Entropiebilanz dividieren wir (12.21) durch die konstante Zellenmasse  $M$  und erhalten mit  $\underline{\mu}'_l = \underline{\mu}_l$  für die spezifischen Zustandsgrößen der Zelle

$$d\underline{u} = -p' d\left(\frac{1}{\rho}\right) + \sum_l \underline{\mu}_l d c_l + T d\underline{s} .$$

Dividieren wir die Gleichung durch das Zeitintervall  $dt$  und lösen nach  $d\underline{s}/dt = d_t \underline{s}$  auf, so ergibt sich die Darstellung von (12.21) als körperfeste Entropiebilanz. Nachdem ein Faktor  $\rho/T$  aufgenommen ist folgt

$$\rho d_t \underline{s} = \frac{\rho}{T} d_t \underline{u} + \frac{p' \rho}{T} d_t \left(\frac{1}{\rho}\right) - \sum_l \underline{\mu}_l \frac{\rho}{T} d_t c_l .$$

Die zeitlichen Ableitungen auf der rechten Seite können aus den Bilanzgleichungen für Energie und Masseanteilen  $c_l$  der realen Prozesse entnommen werden. Nach (12.19) und (12.12) sowie  $\rho d_t \rho^{-1} = \operatorname{div} \mathbf{v}$  ergibt sich

$$\rho d_t \underline{s} = \frac{\boldsymbol{\tau} : \mathbf{W} - \operatorname{div}(\sum_l \mathbf{J}_l \underline{\mu}_l + \mathbf{Q}) + \sum_l \mathbf{J}_l \cdot \underline{\mathbf{k}}_l}{T} + \frac{p'}{T} \operatorname{div} \mathbf{v} - \frac{\sum_l \underline{\mu}_l (-\operatorname{div} \mathbf{J}_l + \dot{\omega} \nu_l \alpha_l)}{T} .$$

Zur Umformung dieser Gleichung benutzen wir die beiden Identitäten

$$\frac{1}{T} \operatorname{div} \mathbf{Q} = \operatorname{div} \left( \frac{\mathbf{Q}}{T} \right) - \mathbf{Q} \cdot \operatorname{grad} \frac{1}{T} , \quad \operatorname{div}(\mathbf{J}_l \underline{\mu}_l) = \underline{\mu}_l \operatorname{div} \mathbf{J}_l + \mathbf{J}_l \cdot \operatorname{grad} \underline{\mu}_l$$

und erhalten die körperfeste Entropiebilanz:

$$\rho d_t \underline{s} = -\operatorname{div} \left( \frac{\mathbf{Q}}{T} \right) + \mathbf{Q} \cdot \operatorname{grad} \frac{1}{T} + \frac{\boldsymbol{\tau} : \mathbf{W} + p' \operatorname{div} \mathbf{v}}{T} + \frac{\sum_l \mathbf{J}_l \cdot (\underline{\mathbf{k}}_l - \operatorname{grad} \underline{\mu}_l)}{T} - \sum_l \frac{\dot{\omega} \nu_l \alpha_l \underline{\mu}_l}{T} \quad (12.22)$$

Definiert man die letzten vier Terme als Produktion  $\sigma = \sigma^M + \sigma^D + \sigma^Q + \sigma^R$  der Entropie und  $\underline{\mathbf{s}} = \mathbf{Q}/T$  als ihre Stromdichte so ergibt sich die Standardform (12.10) der Entropiebilanz  $\rho d_t \underline{s} = -\operatorname{div} \underline{\mathbf{s}} + \sigma$ . Die einzelnen Beiträge  $\sigma^M, \sigma^D, \sigma^Q, \sigma^R$  der Entropieproduktion (Quelldichte der Entropie) sind nach dem 2. Hauptsatz positiv und haben die folgende Bedeutung:

$\sigma^Q = \mathbf{Q} \cdot \operatorname{grad}(1/T)$  ist die Entropieproduktion aus Wärmeleitung.  $\operatorname{grad}(1/T)$  zeigt in Richtung kleinerer Temperaturen.  $\sigma^Q > 0$  bedeutet deshalb, daß die Wärme von heiß nach kalt fließt.



$\sigma^M = (\mathbf{W} : \boldsymbol{\tau} + p' \operatorname{div} \mathbf{v})/T$  ist die Entropieproduktion aus mechanischer Reibung.  $\mathbf{W} : \boldsymbol{\tau}$  beschreibt den gesamten Arbeitseintrag in die Deformation der Zelle und  $p' \operatorname{div} \mathbf{v}$  den Abzug der reversiblen Kompressionsarbeit. Der Tensor  $\mathbf{W}$  der Deformationsgeschwindigkeiten kann nach  $\mathbf{W}^\oplus + \mathbf{1} \operatorname{div} \mathbf{v}/3$  zerlegt werden, wobei der Anteil  $\mathbf{W}^\oplus$  wegen  $\operatorname{Spur}(\mathbf{W}^\oplus) = 0$  keine Volumenänderungen enthält.  $\mathbf{W}^\oplus$  beschreibt also Gestaltsänderungen bei konstantem Volumen, die man auch als Scherdeformationen bezeichnet. Nach (b) ist  $p' = p$  und es folgt für die Reibungsverluste

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\tau} : \mathbf{W} + p' \operatorname{div} \mathbf{v} &= \boldsymbol{\tau} : (\mathbf{W}^\oplus + \mathbf{1} \frac{\operatorname{div} \mathbf{v}}{3}) + p' \operatorname{div} \mathbf{v} \\ &= \boldsymbol{\tau} : \mathbf{W}^\oplus + (p' - p) \operatorname{div} \mathbf{v} = \boldsymbol{\tau} : \mathbf{W}^\oplus . \end{aligned}$$

Das bedeutet: Nach Modell (a,b,c) ist der Reibungsverlust identisch zur Scherarbeit, während die Kompressionsarbeit vollständig rückgewinnbar ist. Diese Annahme ist für viskose Flüssigkeiten geeignet. Für reale Substanzen sind Korrekturen erforderlich, die berücksichtigen, daß ein Teil der Scherarbeit rückgewinnbar ist, während ein Teil der Kompressionsarbeit zu den Reibungsverlusten beiträgt.

$\sigma^D = \sum_l \mathbf{J}_l \cdot (\mathbf{k}_l - \operatorname{grad} \underline{\mu}_l)/T$  ist die Entropieproduktion aus Diffusion. Anteil  $\sum_l \mathbf{J}_l \cdot \mathbf{k}_l$ : Aus dem äußeren Feld wird Beschleunigungsarbeit in die Zelle übertragen, die durch Bremsstöße (Moderation) in Wärme umgesetzt wird und zu  $T\sigma^D$  beiträgt. Anteil  $-\sum_l \mathbf{J}_l \cdot \operatorname{grad} \underline{\mu}_l$ : Teilchen diffundieren in Gebiete mit kleinerem chemischen Potential. Hier wird die frei werdende chemische Energie durch Moderation in Wärme umgesetzt und trägt zu  $T\sigma^D$  bei. Befindet sich das System im partiellen Gleichgewicht, so gilt in jeder Zelle  $\mathbf{k}_l - \operatorname{grad} \underline{\mu}_l = 0$  und die Einflüsse aus äußerem Feld und systematischer Änderung von  $\underline{\mu}_l$  in der Zelle auf die Entropieproduktion heben sich auf. Dies ist der Inhalt von Annahme (c) für den reversiblen Ersatzprozess.

$\sigma^R = -\sum_l \nu_l \alpha_l \underline{\mu}_l \dot{\omega}/T$  ist die Entropieproduktion aus der chemischen Reaktion (bei 1 Reaktionstyp). Wir betrachten die Änderung  $\delta\omega = \dot{\omega}\delta t$  der Reaktionslaufzahl während der Zeit  $\delta t$ . Bei vollständig isolierten Zellwänden laufen chemische Reaktionen bei  $\delta Q = 0 = \delta A$  also  $dU = 0$  ab, wobei im energetisch abgeschlossenen System Entropie produziert wird. Um sie wie oben bilanzieren zu können müssen Anfangs- und Endzustand Gleichgewichtszustände sein, die durch einen reversiblen Ersatzprozess mit  $\delta Q' \neq 0 \neq \delta A'$  verbunden werden können. Dazu verwendet man den Begriff des idealen Antikatalysators mit dem man die Reaktion in der Zelle so stark verlangsamt, daß ein inneres Gleichgewicht bei festgehaltenen Teilchenzahlen entsteht<sup>6</sup>. Der reversible Ersatzprozess wird dann so geführt, daß die Teilchenzahländerung  $\nu_l \delta\omega$  ohne chemische Reaktion durch Teilchenaustausch mit der Umgebung erfolgt wobei

---

<sup>6</sup> Es wird unterstellt, daß der Antikatalysator nur die Reaktionszeit nicht aber die Zustandfunktionen des lokalen Gleichgewichts ändert.

die reversible Arbeit  $\delta A' = \sum_l \nu_l \alpha_l \underline{\mu}_l \delta \omega$  übertragen wird. Nach (4.3) gilt dann für Hysteresearbeit und Entropieerzeugung der chemischen Reaktion  $\delta A - \delta A' = T \Delta S = - \sum_l \nu_l \alpha_l \underline{\mu}_l \delta \omega = T \sigma^R \delta t$ .

Die Größe  $a = \sum_l \nu_l \alpha_l \underline{\mu}_l = \sum_l \nu_l \mu_l$  ist die Affinität der Reaktion. Nach dem 2. Hauptsatz ist  $T \sigma^R = -a \dot{\omega} > 0$ . Das bedeutet: Für negative Affinität läuft die Reaktion in Vorwärtsrichtung  $\dot{\omega} > 0$  und für positive Affinität in Rückwärtsrichtung  $\dot{\omega} < 0$ . Für  $a = 0$  also  $\sigma^R = 0$  liegt ein absolutes Gleichgewicht in dem Sinne vor, daß die isolierte Zelle auch nach Entfernung des Antikatalysators im inneren Gleichgewicht verbleibt weil ohne Einwirkung von außen keine Zustandsänderungen möglich sind. Der 2. Hauptsatz legt nur das Vorzeichen der Reaktionsgeschwindigkeit fest. Er macht aber keine Aussage über den Betrag der Reaktionsgeschwindigkeit also über die Zeitskala der Reaktion. Die Berechnung der Relaxationszeiten geht über die Gleichgewichtsthermodynamik hinaus und ist Gegenstand der irreversiblen Thermodynamik.

## 12.8 Aufgaben

### Aufgabe 12.8-1: Energieströme und Homogenitätsrelation

Wir betrachten Material ohne Scherkräfte. Die Energiestromdichte an einem festen Ort im Laborsystem ist dann

$$\mathbf{e} = \frac{\rho v^2}{2} \mathbf{v} + T \mathbf{s} + \sum_{l=1}^C \underline{\mu}_l \mathbf{m}_l \quad ,$$

$\rho$  = Dichte ,  $p$  = Druck ,  $T$  = Temperatur ,  $\underline{\mu}_l$  = chemische Potentiale ,

$\mathbf{v}$  = Schwerpunktsgeschwindigkeit ,  $\mathbf{s}$  = Entropiestromdichte ,

$\mathbf{m}_l$  = Massenstromdichten .

Die körperfeste Energiestromdichte sei  $\underline{\mathbf{e}} = p \mathbf{v} + T \underline{\mathbf{s}} + \sum_l \underline{\mu}_l \underline{\mathbf{J}}_l$  , mit  $\underline{\mathbf{s}}$  = körperfeste Entropiestromdichte,  $\underline{\mathbf{J}}_l$  = Diffusionstromdichten.

Zeige: Unter diesen Annahmen gilt für die Energiedichte  $e$  die folgende Homogenitätsbeziehung

$$e = \frac{\rho v^2}{2} - p + T s + \sum_{l=1}^C \underline{\mu}_l \rho_l$$

$s$  = Entropiedichte,  $\rho_l$  = Massendichten .

**Aufgabe 12.8-2: Raumfeste Bilanz der inneren Energie**

Für Material ohne Scherkräfte lautet die raumfeste Bilanz für die Dichte  $e$  der Gesamtenergie:

$$\partial_t e = -\operatorname{div}(\mathbf{q} + \rho \frac{v^2}{2} \mathbf{v} + \sum_l \underline{\mu}_l \mathbf{m}_l) + \sum_l \mathbf{m}_l \cdot \underline{\mathbf{k}}_l .$$

Zeige, daß dann die raumfeste Bilanz für die Dichte  $u = e - \rho v^2/2$  der inneren Energie durch:

$$\partial_t u = -\operatorname{div}(\mathbf{q} + \sum_l \underline{\mu}_l \mathbf{m}_l) - \rho d_t \frac{v^2}{2} + \sum_l \mathbf{m}_l \cdot \underline{\mathbf{k}}_l$$

gegeben ist. Dabei ist  $\rho v^2/2$  die Dichte der Konvektionsenergie.

**Aufgabe 12.8-3: Systemwand weder raumfest noch körperfest**

In der Kontinuumsthermodynamik kann die Systemgrenze eine beliebig bewegte geschlossene Oberfläche sein, die nicht mit physikalischen Materialgrenzen übereinstimmen muß. Ist sie weder starr noch körperfest so können sich sowohl das Systemvolumen als auch die Systemmasse ändern. Für Material ohne Scherkräfte ist die raumfeste Energiestromdichte

$$\mathbf{e} = \mathbf{q} + \sum_{l=1}^C (\underline{\mu}_l + \frac{v^2}{2}) \mathbf{m}_l , \quad \mathbf{q} = \text{Wärmestromdichte} ,$$

$$\underline{\mu}_l = \text{chemische Potentiale} , \quad v = |\text{Schwerpunktsgeschwindigkeit}| ,$$

$$\mathbf{m}_l = \text{Massenstromdichten} .$$

Zeige: Bewegt sich die Systemwand bei  $\mathbf{r}$  mit der Geschwindigkeit  $\mathbf{w}$  so ergibt sich der Energieübertrag durch die Wand aus der Energiestromdichte

$$\mathbf{e}_w = p \mathbf{w} + \mathbf{q} - T s \mathbf{w} + \sum_{l=1}^C (\underline{\mu}_l + \frac{v^2}{2}) (\mathbf{m}_l - \rho_l \mathbf{w})$$

$$p = \text{Druck} , \quad T = \text{Temperatur} , \quad s = \text{Entropiedichte} ,$$

$$\rho = \sum_l \rho_l = \text{Massendichte} .$$

Man benutze die Homogenitätsrelation

$$e = \frac{\rho v^2}{2} - p + T s + \sum_{l=1}^C \underline{\mu}_l \rho_l = \text{Energiedichte} .$$

**Aufgabe 12.8-4 Wärmediffusion, Wärmeleitung, Wärmekonvektion**

(a) Man betrachte ein kleines Materialelement  $\epsilon_{\mathbf{r}}$  mit Schwerpunkt  $\mathbf{r}$  , in der die Zustandsgleichungen der Gleichgewichtsthermodynamik zutreffen. Seine Entropie

sei  $S(T, p, M_1 \dots M_C)$  und  $M_l/V = \rho_l$  seine Massendichten. Im Schwerpunktsystem von  $\epsilon_r$  tritt keine Wärmekonvektion auf, da kein Strom der Gesamtmasse vorliegt. Trotzdem findet dort ein Wärmetransport statt, der mit dem Materialaustausch bei Diffusion einhergeht: Die Diffusionsströme  $\mathbf{J}_l$  erzeugen

$$\text{Wärmediffusionsströme} = \mathbf{J}_l T \underline{s}_l, \quad \underline{s}_l = \frac{\partial S}{\partial \rho_l}(T, p, \rho_1 \dots \rho_C)$$

wobei  $\underline{s}_l$  die partiellen Entropien der Stoffe sind. Für den gesamten Wärmediffusionsstrom trifft im allgemeinen  $\sum_l T \underline{s}_l \mathbf{J}_l \neq 0$  zu obwohl  $\sum_l \mathbf{J}_l = 0$  gilt.

Zeige: Faßt man die Wärmediffusion mit dem isentropen Energiestrom (12.15) aus Teilchendiffusion zusammen, so lautet der neue Energiestrom aus Teilchendiffusion:

$$\sum_l \underline{h}_l \mathbf{J}_l, \quad \underline{h}_l = \partial H(T, p, \rho_1 \dots \rho_C) / \partial \rho_l, \quad H(T, p, M_1 \dots M_C) = T S + G.$$

Dabei ist  $G(T, p, M_1 \dots M_C)$  das Gibbs-Potential des Materialelements  $\epsilon_r$ .

(b) Wärmekonvektion findet dadurch statt, daß sich das Materialelement  $\epsilon_r$  als Ganzes bewegt. Der Wärmestrom aus Konvektion ist durch  $T s \mathbf{v}$  gegeben, wenn  $\mathbf{v}$  die Schwerpunktschwindigkeit des Materialelements ist und  $s = S(T, p, \rho_1 \dots \rho_C)$  seine Entropiedichte. Demgegenüber definieren wir den Wärmetransport als Energiestrom  $\sum_l T \underline{s}_l \mathbf{m}_l$ , wobei  $\underline{s}_l$  die partiellen Entropien nach (a) und  $\mathbf{m}_l$  die Masseströme des Laborsystems sind. Ausgehend vom körperfesten Wärmestrom  $\mathbf{Q}$  ergibt sich der Wärmestrom  $\mathbf{q}$  des Laborsystems durch Addition der Wärmekonvektion, also  $\mathbf{q} = \mathbf{Q} + T s \mathbf{v}$ .

Zeige: Falls die Homogenitätsrelation  $\sum_l \rho_l \underline{s}_l = S(T, p, \rho_1 \dots \rho_C)$  zutrifft, so folgt der Wärmeleitungsstrom (12.16)  $\mathbf{Q}' = \mathbf{Q} - \sum_l T \underline{s}_l \mathbf{J}_l$  aus dem Wärmestrom  $\mathbf{q}$  des Laborsystems durch Abzug des Wärmetransports:  $\mathbf{Q}' = \mathbf{q} - \sum_l T \underline{s}_l \mathbf{m}_l$ .

### Aufgabe 12.8-5: Enthalpieströme bei isentropen oder isothermen Massenströmen

Man betrachte eine kleine Umgebung  $\epsilon_r$  des Orts  $\mathbf{r}$ . Die Massendichten der Stoffsorten  $l = 1 \dots C$  seien  $M_l/V = \rho_l$ . Es finden keine chemischen Reaktionen statt. In  $\epsilon_r$  sollen die Zustandsgleichungen der Gleichgewichtsthermodynamik zutreffen, wobei die Enthalpie  $H[S, p, M_1 \dots M_C]$  die Homogenitätsrelation

$$\frac{H[S, p, M_1 \dots M_C]}{V} = H[s, p, \rho_1 \dots \rho_C], \quad \frac{S}{V} = s = \text{Entropiedichte}$$

erfüllt. Ferner soll  $\text{grad } s(\mathbf{r}, t) = \text{grad } T(\mathbf{r}, t) = \text{grad } \rho_l(\mathbf{r}, t) = 0$  gelten. Der Druck  $p$  sei zeitlich konstant. Die Enthalpiedichte ist durch  $h = H[s, p, \rho_1 \dots \rho_C]$  definiert. Der Enthalpiestrom  $\mathbf{h}$  erfüllt  $\text{div } \mathbf{h} = -\partial_t h(\mathbf{r}, t)$ .  $\mathbf{m}_l$  seien die Masseströme.

(a) Zeige: Ist die Entropiedichte  $s(\mathbf{r}, t)$  in  $\epsilon_r$  zeitlich konstant, so läßt sich der Enthalpiestrom durch  $\mathbf{h} = \sum_l \underline{\mu}_l \mathbf{m}_l$  mit  $\underline{\mu}_l = \partial H[s, p, \rho_1 \dots \rho_C] / \partial \rho_l$  definieren.

(b) Zeige: Ist die Temperatur  $T(\mathbf{r}, t)$  in  $\epsilon_{\mathbf{r}}$  zeitlich konstant, so läßt sich der Enthalpiestrom durch  $\mathbf{h} = \sum_l (T \underline{s}_l + \underline{\mu}_l) \mathbf{m}_l$  mit  $\underline{s}_l = \partial S(T, p, \rho_1 \dots \rho_C) / \partial \rho_l$  definieren.

### Aufgabe 12.8-6: Materialübertrag ohne Entropiestrom

Man betrachte einen Hohlraum in einem festem Strukturmaterial. In diesem Material sei ein Stoff  $g$  eingelagert der mit dem Massestrom  $\mathbf{m}_g(\mathbf{r})$  in den Hohlraum ausgast. Dabei sind  $\mathbf{r}$ ,  $s(\mathbf{r})$ ,  $\rho(\mathbf{r})$ ,  $T$  Ort, Entropiedichte, Massendichte, Temperatur an der Hohlraumwand. Der Vorgang soll so langsam erfolgen, daß im Hohlraum keine Entropieproduktion stattfindet.

(a) Wie groß muß der körperfeste Wärmestrom  $\mathbf{Q}(\mathbf{r})$  an der Wand sein damit die Entropie des Gases im Hohlraum konstant bleibt?

(b) Wie groß wären die Werte von Entropie und Temperatur im Hohlraum wenn man ausgehend vom Vakuum während des ganzen Vorgangs den Wärmestrom (a) einstellen könnte? Ist der Wärmestrom nach (a) zu Anfang des Vorgangs mit den thermodynamischen Hauptsätzen verträglich? Beachte, daß die absolute Temperatur der Wand positiv bleibt.



## 13 Kinetische Koeffizienten und Relaxation

Nach (12.22) besteht jeder der vier Beiträge  $\sigma = \sigma^M + \sigma^D + \sigma^Q + \sigma^R$  der Entropieproduktion aus einem Faktor der zur Prozessgeschwindigkeit proportional ist und einem Faktor der die Abweichung der Zustandsgrößen vom Gleichgewicht beschreibt:

Dissipationstyp	Faktor $j$ aus Prozessgeschwindigkeit	Faktor $Y$ aus Abweichung vom Gleichgewicht
$\sigma^M = j^M : \mathbf{Y}^M$	$\boldsymbol{\tau} + p\mathbf{1}$	$\frac{1}{T} \mathbf{W}^\oplus$
$\sigma^D = \sum_l j^{Dl} \cdot \mathbf{Y}^{Dl}$	$\mathbf{J}_l$	$\frac{1}{T} (\mathbf{k}_l - \text{grad } \underline{\mu}_l)$
$\sigma^Q = j^Q \cdot \mathbf{Y}^Q$	$\mathbf{Q}$	$\text{grad } \frac{1}{T}$
$\sigma^R = j^R Y^R$	$\dot{\omega}$	$-\frac{1}{T} a$

**Tabelle 13.1** Relaxationsströme  $j_B$  und Affinitäten  $Y_B$

$$\text{Entropieproduktion } \sigma = \sum_B j_B Y_B \quad (13.1)$$

Die zu den Prozessgeschwindigkeiten proportionalen Faktoren  $j_B$  werden als Relaxationsströme bezeichnet und die zur Abweichung vom Gleichgewicht proportionalen Faktoren  $Y_B$  als thermodynamische Kräfte oder Affinitäten. Die Relaxationsströme sind dabei direkt in Anlehnung an die Bilanzgleichungen (12.7, 12.14, 12.19) für Masse, Impuls und Energie normiert. Über (13.1) normiert dies auch die Affinitäten  $Y_B$ . In Tabelle 13.1 wird nur 1 Reaktionstyp mit der chemischen Affinität  $a = \sum_l \nu_l \mu_l$  betrachtet.  $Y^R = -a/T$  ist die zugehörige normierte Affinität.

Der Index  $B$  läuft sowohl über den physikalischen Dissipationstyp  $b$  als auch über seine Vektor- oder Tensorkomponenten mit dem Laufindex  $\beta$ . Wir schreiben  $B = (b, \beta)$  wobei  $b$  die physikalischen Dissipationstypen  $M, D_l, Q, R$  durchläuft und  $\beta$  die Vektor/Tensor-Komponenten von  $b$ . Für  $C$  Materialsorten treten  $\hat{B} = 6 + 3(C+1) + 1$  Werte für  $B$  auf, da 6 Tensorkomponenten,  $3(C+1)$  Vektorkomponenten und 1 Reaktionstyp vorliegen.

Die Feldgleichungen der Kontinuumsthermodynamik gehen von der Annahme aus, daß die Relaxationströme  $j_B$  eindeutige Funktionen der Affinitäten  $Y_{B'}$  sowie der Zustandsgrößen  $T, p, \mu_l$  des lokalen Gleichgewichtszustands sind:

$$j_B = L_B(\dots Y_{B'} \dots | T, p, \mu_l) \quad ,$$

wobei die Funktionen  $L_B$  auch nichtlinear in den Affinitäten  $Y_B$  sein können. Sie parametrisieren die Dynamik der Ausgleichsvorgänge und können *nicht* aus der Gleichgewichtsthermodynamik berechnet werden. An den Nullstellen von  $j_B = L_B$  ist liegen Gleichgewichtszustände der Zelle vor. Hier ist der Ausgleichsvorgang entweder behindert (gehemmtes Gleichgewicht mit  $Y_B \neq 0$ ) oder schon vollzogen (absolutes Gleichgewicht mit  $Y_B = 0$ ). In den gehemmten Gleichgewichten ist der Ausgleichsvorgang unterbrochen (z. B. wegen innerer Grenzschichten oder Antikatalysatoren), obwohl in der Umgebung noch Potentialunterschiede  $Y_B \neq 0$  vorhanden sind. Demgegenüber treten im absoluten Gleichgewicht keine Ausgleichsvorgänge auf weil wegen  $Y_B = 0$  alle Potentialunterschiede abgebaut sind. Wir betrachten dann die  $Y_B$ -Umgebung des absoluten Gleichgewichts. Entwickelt man die Relaxationsströme in eine Potenzreihe um  $Y_B = 0$ , so verschwindet das absolute Glied und die linearen Glieder lauten

$$j_B = \sum_{B'} L_{BB'}(T, p, \mu_l) Y_{B'} \quad , \quad Y_B = 0 \quad , \quad B = 1 \dots \hat{B} \quad (13.2)$$

Die Funktionen  $L_{BB'}(T, p, \mu_l)$  werden als kinetische Koeffizienten des Problems bezeichnet und (13.2) als kinetische Gleichungen. Sind die Ströme  $j_B$  durch die Näherung (13.2) hinreichend genau beschrieben, so spricht man von linearer Relaxation, andernfalls hat man es mit nichtlinearen Relaxationsvorgängen zu tun. Bei linearer Relaxation entsprechen die Nullstellen der kinetischen Koeffizienten den gehemmten Gleichgewichten. Im folgenden betrachten wir weitere Eigenschaften der kinetischen Koeffizienten  $L_{BB'}$ , die aus allgemeinen physikalischen Prinzipien folgen:

### Positivität der Entropieproduktion (2. Hauptsatz)

Nach (12.20, 13.1, 13.2) gilt

$$\sigma = \sum_{BB'} L_{BB'} Y_B Y_{B'} \geq 0 \quad \text{für alle } Y_B \quad (13.3)$$

Die Entropieproduktion ist also eine *positiv semidefinite* quadratische Form in den  $Y_B$ . Daraus ergeben sich Bedingungen an die Matrix  $L_{BB'}$  die wir nach

$$L_{BB'} = L_{BB'}^+ + L_{BB'}^- \quad , \quad L_{BB'}^\pm = (L_{BB'}^+ \pm L_{B'B}^-)/2$$

zerlegen. Der antisymmetrische Teil  $\mathbf{L}^-$  trägt nicht zur Entropieproduktion (13.3) bei. Der 2. Hauptsatz (12.20) kann also auch so dargestellt werden: Der symmetrische Teil  $\mathbf{L}^+$  der Matrix der kinetischen Koeffizienten hat nur positive oder verschwindende Eigenwerte. Eine Konsequenz davon ist, daß alle Diagonalelemente von  $\mathbf{L}$  positiv oder Null sind:

$$L_{BB} \geq 0 \quad , \quad B = 1 \dots \hat{B} \quad (13.4)$$

Nach (13.3) ist die Entropieproduktion quadratisch in den Strömen  $j_B$  während eine Zustandsänderung linear von  $j_B$  abhängt, da sie als Zeitintegral über Ströme



dargestellt werden kann. Wird eine gegebene Zustandsänderung mit  $1/2$  Geschwindigkeit also  $1/4$  Entropieproduktion ausgeführt so ergibt sich wegen der doppelten Prozessdauer  $1/2$  Entropieerzeugung (zeitintegrierte Entropieproduktion). Im Grenzfalle quasistatischer Prozessführung erfolgen die Zustandsänderungen so langsam, daß die Entropieerzeugung verschwindet. Dies sind die idealisierten Prozesse der Gleichgewichtsthermodynamik.

### Onsager Relationen

Man geht von dem Prinzip aus, daß für die Gesamtheit der mikroskopischen Variablen  $(\phi_1(t), \phi_2(t), \dots)$  des Systems der zeitumgekehrte Verlauf

$$(\phi_1^*(t), \phi_2^*(t), \dots) = (\phi_1(-t), \phi_2(-t), \dots)$$

wieder ein physikalisch möglicher Verlauf ist und fragt nach den Affinitäten  $Y_B^*$ , die zum zeitgespiegelten physikalischen Vorgang gehören. Wenn keine Magnetfelder anwesend sind entsteht  $Y_B^*$  aus  $Y_B$  durch Vorzeichenumkehr aller in der makroskopischen Beschreibung auftretenden Strömungsgeschwindigkeiten. Die Onsager Relationen für die kinetischen Koeffizienten gelten für den Fall, daß sich die Affinitäten  $Y_B^*$  unter der Zeitspiegelung bis auf einen Signaturfaktor reproduzieren und lauten ohne Magnetfeld:

$$L_{BB'} = L_{B'B} \epsilon_B \epsilon_{B'} \text{ falls } Y_B^* = Y_B \epsilon_B, \quad \epsilon_B = \pm 1 \quad (13.5)$$

Sind alle Signaturen  $\epsilon_B$  gleich so folgt daraus die Symmetrie der kinetischen Koeffizienten:  $\mathbf{L}^- = 0$  also  $L_{BB'} = L_{B'B}$  für alle  $B, B'$ .

Die in der Entropieproduktion nach Tabelle 13.1 auftretenden Affinitäten

$$\mathbf{Y}^M = \mathbf{W}^\oplus/T, \quad \mathbf{Y}^{D_l} = (\underline{\mathbf{k}}_l - \text{grad } \underline{\mu}_l)/T, \quad \mathbf{Y}^Q = \text{grad}(1/T), \quad Y^R = -a/T$$

besitzen die Zeitspiegelungssignaturen

$$\epsilon(\mathbf{Y}^M) = -1, \quad \epsilon(\mathbf{Y}^{D_l}) = +1, \quad \epsilon(\mathbf{Y}^Q) = +1, \quad \epsilon(Y^R) = +1.$$

In Anwesenheit von Magnetfeldern  $\mathbf{H}$  sind die Onsager Relationen (13.5) durch

$$L_{BB'}(\mathbf{H}) = L_{B'B}(-\mathbf{H}) \epsilon_B \epsilon_{B'}$$

zu ersetzen, da nur die simultane Umkehr der Strömungsgeschwindigkeiten *und* des Magnetfeldes der Zeitumkehr aller mikroskopischen Bewegungsabläufe entspricht. Rechnet man die Quellen der Magnetfelder zum thermodynamischen System, so muß  $\mathbf{H} \rightarrow -\mathbf{H}$  nicht unabhängig von der Bewegungsumkehr gefordert werden (allerdings ist dann die Homogenitätsrelation (12.2) für die Energie wegen beträchtlicher Wechselwirkungen zwischen den Teilsystemen verletzt). Eine Herleitung der Onsager Relationen wird in Kap. 19 und Aufgabe (19-1) gegeben.

### Curie Prinzip für isotropes Material

Dieses Prinzip sagt aus, daß für drehsymmetrisches Material bei linearer Relaxation nur Affinitäten und Ströme gleichen Transformationsverhaltens (bezüglich der

räumlichen Drehgruppe) durch (13.2) miteinander verknüpft werden. Nachdem alle symmetrischen Tensoren zweiter Stufe  $T_{BB'}$  nach:

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}^\oplus + \mathbf{1}T^s, \quad T^s = \frac{\text{Spur}(\mathbf{T})}{3}, \quad \text{Spur}(\mathbf{T}^\oplus) = 0$$

zerlegt sind bedeutet dies für die Linearkombinationen (13.2):

- ▶ Spurfreie symmetrische Tensorströme hängen nur von spurfreien symmetrischen Tensoraffinitäten ab:

$$\mathbf{j}_b^\oplus = \sum_{b'} L^\oplus_{bb'} \mathbf{Y}_{b'}^\oplus \quad (13.6)$$

- ▶ Vektorströme hängen nur von Vektoraffinitäten ab:

$$\mathbf{j}_b = \sum_{b'} L^V_{bb'} \mathbf{Y}_{b'} \quad (13.7)$$

- ▶ Skalare Ströme hängen nur von skalaren Affinitäten ab. Zu den skalaren Strömen zählen dabei auch die Spuren von Tensorströmen und zu den skalaren Affinitäten die Spuren von Tensoraffinitäten:

$$j_b = \sum_{b'} L^S_{bb'} Y_{b'} \quad (13.8)$$

Treten in den kinetischen Gleichungen (13.6 , 13.7 , 13.8) kinetische Koeffizienten  $L_{bb'}$  zu  $b \neq b'$  auf, so spricht man von Kreuzeffekten.

Zur Erläuterung benutzen wir eine Matrixschreibweise, in der stets über alle Komponenten  $B = (b, \beta) = (\text{Dissipationstyp, Vektor/Tensor-Komponente})$  summiert wird. Für symmetrische Tensoren  $\mathbf{T}$  definieren wir den Dissipationstyp  $b$  so, daß seine Anteile  $\mathbf{T}^\oplus = \mathbf{T} - \mathbf{1} \text{Spur}(\mathbf{T})/3$  und  $\text{Spur}(\mathbf{T})$  zwei verschiedenen Dissipationstypen zugeordnet werden (für das Folgende kommt es darauf an, daß sich jeder Dissipationstyp  $b$  nach einer *irreduziblen* Darstellung der Drehgruppe transformiert). Die Gleichung (13.2) der linearen Relaxation geht dann in  $\mathbf{J} = \mathbf{L}\mathbf{Y}$  über. Wir betrachten dann eine Drehung  $\mathbf{R}$  des Gesamtsystems mit Material, Strömen und thermodynamischen Affinitäten. Ist  $\mathbf{L}'$  die Matrix der kinetischen Koeffizienten für das gedrehte Material so folgt aus der allgemeinen Drehinvarianz des Materialgesetzes  $\mathbf{R}\mathbf{J} = \mathbf{L}'(\mathbf{R}\mathbf{Y})$ . Für isotropes Material gilt zusätzlich  $\mathbf{L}' = \mathbf{L}$  und  $\mathbf{J} = \mathbf{L}\mathbf{Y}$  ist nun äquivalent zu  $\mathbf{R}\mathbf{J} = \mathbf{L}(\mathbf{R}\mathbf{Y})$ . Dies bedeutet  $\mathbf{R}\mathbf{J} = \mathbf{R}\mathbf{L}\mathbf{Y} = \mathbf{L}\mathbf{R}\mathbf{Y}$  bei beliebiger Wahl der Affinitäten  $\mathbf{Y}$ . Da die kinetischen Koeffizienten  $\mathbf{L}$  nicht von  $\mathbf{Y}$  abhängen folgt daraus für die kinetischen Koeffizienten des isotropen Materials  $\mathbf{R}\mathbf{L} = \mathbf{L}\mathbf{R}$  bei beliebigen Drehungen  $\mathbf{R}$ . Für die weitere Betrachtung schreiben wir diese Beziehung in Komponenten aus:

$$\sum_{\gamma} (R)_{\beta\gamma}^b L_{b\gamma} L_{b'\gamma\beta'} = \sum_{\gamma} L_{b\beta} L_{b'\gamma} (R)_{\gamma\beta'}^{b'} \quad (13.9)$$

wobei  $(R)^b$  die Drehmatrix zum Dissipationstyp  $b$  ist. Die Typen  $b$  und  $b'$  haben gleiches Transformationsverhalten wenn die Matrizen  $(R)^b = (R)^{b'}$  und für alle Drehungen gleich sind. Hinreichend für die Symmetriebedingung (13.9) ist, daß die Matrix  $\mathbf{L}$  die Darstellung

$$L_{bb' \ b' \beta'} = L_{bb'} \delta_{\beta\beta'}^{(bb')} , \quad \delta_{\beta\beta'}^{(bb')} = \begin{cases} 1 , & \text{wenn } (R)^b = (R)^{b'} \text{ und } \beta = \beta' \\ 0 , & \text{sonst} \end{cases} \quad (13.10)$$

besitzt. Dies ist durch Einsetzen direkt verifizierbar. Es läßt sich umgekehrt zeigen, daß es neben (13.10) im wesentlichen keine anderen Lösungen von (13.9) gibt <sup>1</sup> (de Groot und Mazur, Nonequilibrium Thermodynamics). Das bedeutet, daß für isotropes Material die Matrix  $\mathbf{L}$  der kinetischen Koeffizienten nur Affinitäten und Ströme gleichen Transformationsverhaltens  $(R)^b = (R)^{b'}$  miteinander verknüpft. Dies ist das von P. Curie formulierte Prinzip.

### 13.1 Aufgaben

#### Aufgabe 13-1: Hysteresedruck und Reibungskoeffizient im idealen Gas

Ein ideales Gas der Temperatur  $T$  ist durch einen Kolben in einem Zylinder eingeschlossen. Der Kolben bewegt sich mit der Geschwindigkeit  $w$  in den Zylinder, wodurch der Druck  $p$  an der Kolbenwand über den bei reversibler Prozessführung ( $w \simeq 0$ ) vorliegenden Druck  $p'$  steigt. Die Druckdifferenz läßt sich als  $p - p' = \alpha(T, p') w$  darstellen. Zeige, daß für den Reibungskoeffizienten

$$\alpha(T, p') = p' \sqrt{\frac{8M}{\pi kT}} , \quad M = \text{mittlere Molekülmasse}$$

gilt. Beachte, daß ein reflektiertes Gasmolekül der Geschwindigkeit  $v_x$  den erhöhten Impuls  $2M(v_x + w)$  an den Kolben überträgt und daß es wegen der Wandbewegung auch häufiger gegen die Kolbenwand stößt (Kolbenbewegung in  $x$ -Richtung,  $v_x =$  Betrag der Geschwindigkeitskomponente in  $x$ -Richtung). Benutze ferner die

$$\text{Idealgasnäherung} \quad \overline{v_x} = \sqrt{\frac{2kT}{\pi M}}$$

für den mittleren Geschwindigkeitsbetrag und setze  $w \ll v_x$  voraus .

---

<sup>1</sup> Für den Beweis ist wesentlich, daß  $(R)^b$  irreduzible Darstellungen der Drehgruppe sind. Nur dann verschwindet  $\delta_{\beta\beta'}^{(bb')}$  für nicht äquivalente Darstellungen  $(R)^b \neq (R)^{b'}$ . Ferner können zwei Tensoren die sich nach äquivalenten Darstellungen  $(R)^b \neq (R)^{b'}$  transformieren durch geeignete Koordinatenwahl stets so umgeformt werden, daß  $(R)^b = (R)^{b'}$  gilt. Erst danach nimmt  $\delta_{\beta\beta'}^{(bb')}$  die in (13.10) angegebene Form an (siehe z. B. Hamermesh, Group Theory: Schur Lemma)



## 14 Mechanische und chemische Dissipation

Wir wenden die Regeln der linearen Relaxation zuerst auf die skalaren Größen und Tensorgrößen an. Dies führt uns auf die Kopplung der Volumenviskosität mit chemischen Reaktionen sowie auf die Navier-Stokes Gleichungen für das strömende Material. Anders als in Kap. 12.7, 13 lassen wir nun auch den Sachverhalt zu, daß der Druck  $p'$  während des reversiblen Ersatzprozesses vom Druck  $p = -\text{Spur}(\boldsymbol{\tau})/3 = -\tau^s$  des realen Prozesses verschieden ist, also eine Druckhysterese  $p' - p = -(\tau^{s'} - \tau^s)$  mit Volumenreibung auftritt. Der mechanische Dissipationsbeitrag  $\sigma^M = (p' \text{div } \mathbf{v} + \boldsymbol{\tau} : \mathbf{W})/T$  in (12.22) enthält dann auch skalare Anteile, die sich aus der folgenden Zerlegung ergeben:

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\tau} &= 1\tau^s + \boldsymbol{\tau}^\oplus, \quad \mathbf{W} = 1W^s + \mathbf{W}^\oplus, \\ \tau^s &= \text{Spur}(\boldsymbol{\tau})/3 = -p, \quad W^s = \frac{\text{Spur}(\mathbf{W})}{3} = \frac{\text{div } \mathbf{v}}{3}, \\ \boldsymbol{\tau} : \mathbf{W} &= \tau^s W^s 3 + \boldsymbol{\tau}^\oplus : \mathbf{W}^\oplus = -p \text{div } \mathbf{v} + \boldsymbol{\tau}^\oplus : \mathbf{W}^\oplus.\end{aligned}$$

Damit folgt

$$\begin{aligned}\sigma^M &= \frac{(p' - p) \text{div } \mathbf{v} + \boldsymbol{\tau}^\oplus : \mathbf{W}^\oplus}{T} = j_M Y_M + \mathbf{j}^\oplus : \mathbf{Y}^\oplus, \\ j_M &= p' - p, \quad Y_M = \frac{\text{div } \mathbf{v}}{T}, \quad \mathbf{j}^\oplus = \boldsymbol{\tau}^\oplus, \quad \mathbf{Y}^\oplus = \frac{\mathbf{W}^\oplus}{T}.\end{aligned}$$

Dabei ist  $j_M = p' + \tau^s = p' - p$  der mechanische Skalarstrom (Druckhysterese) und  $Y_M = \text{div } \mathbf{v}/T$  die mechanische Skalaraffinität.

Beachten wir jetzt, daß jeder Dissipationstyp im Sinne des Curie-Prinzips einer irreduziblen Darstellung der Drehgruppe entsprechen muß, so ist Tabelle 13.1 wie in Tabelle 14.1 gezeigt zu modifizieren:

Kreuzeffekte treten nach dieser Tabelle für die vektoriellen und skalaren Größen auf.

### 14.1 Volumenreibung und chemische Reaktionen

Wir beginnen mit dem skalaren Teil (13.8) der kinetischen Gleichungen (13.2):

$$\begin{aligned}p' + \tau^s = p' - p &= L_{MM}^s \frac{\text{div } \mathbf{v}}{T} + L_{MR}^s \frac{(-a)}{T} \\ \dot{\omega} &= L_{RM}^s \frac{\text{div } \mathbf{v}}{T} + L_{RR}^s \frac{(-a)}{T}\end{aligned}\tag{14.1}$$

Dissipationstyp	Drehtyp	Strom $J_b$	Affinität $Y_b$
$M$	Tensor ohne Spur	$\boldsymbol{\tau}^\oplus$	$\frac{1}{T} \mathbf{W}^\oplus$
$D_l$	Vektor	$\mathbf{J}_l$	$\frac{1}{T} (\mathbf{k}_l - \text{grad } \underline{\mu}_l)$
$Q$	Vektor	$\mathbf{Q}$	$\text{grad } \frac{1}{T}$
$M$	Skalar	$p' - p$	$\frac{1}{T} \text{div } \mathbf{v}$
$R$	Skalar	$\dot{\omega}$	$-\frac{1}{T} a$

**Tabelle 14.1** Irreduzible Ströme  $J_B$  und Affinitäten  $Y_B$

Hier sind durch skalare Kreuzeffekte  $L_{MR}^s \neq 0 \neq L_{RM}^s$  Volumenreibung und chemische Reaktionen miteinander verkoppelt.

Nach dem 2. *Hauptsatz* (13.3) sind die beiden Diagonalelemente positiv oder Null:  $L_{MM}^s \geq 0$ ,  $L_{RR}^s \geq 0$ . Dies bedeutet nur, daß bei fehlender Affinität Kompression zu einer Steigerung des Realdrucks  $p > p'$  führt (Expansion führt zu  $p < p'$ ), und daß bei konstantem Volumen die Reaktion für negative Affinität in Vorwärtsrichtung  $\dot{\omega} > 0$  verläuft (bei positiver Affinität gilt  $\dot{\omega} < 0$ ).

Als nächstes sehen wir uns die *Onsager Relationen* an: Die Zeitspiegelungsignaturen der skalaren Kräfte sind:  $\epsilon(\text{div } \mathbf{v}/T) = -1$ ,  $\epsilon(-a/T) = +1$ . Demgemäß gilt nach (13.5):  $L_{MR}^s = -L_{RM}^s$ . Das bedeutet nur, daß der Einfluß der chemischen Affinität auf die Druckhysterese ebenso groß ist wie der Einfluß der Volumenänderungsrate auf die Reaktionsrate. Man beachte in diesem Zusammenhang, daß Sprengstoff in der Regel durch einen Kompressionsvorgang gezündet wird.

## 14.2 Navier-Stokes Gleichungen

Die kinetischen Gleichungen machen nur Aussagen über den Relaxationsvorgang und legen deshalb nur den Reibungsanteil (Hysterese) des Spannungstensors fest. Seine verbleibenden quasistatischen Anteile müssen den Zustandfunktionen des inneren Gleichgewichts der Zelle entnommen werden. Für den skalaren Anteil kann nur  $p' + \tau^s$  aus den kinetischen Gleichungen (14.1) berechnet werden, während der Gleichgewichtsdruck  $p'(T, \rho, \underline{\mu}_l)$  aus der thermischen Zustandsgleichung hervorgeht. Für den Spannungstensor ergibt sich daraus die folgende Darstellung

$$\begin{aligned} \tau^s &= L_{MM}^s \frac{\text{div } \mathbf{v}}{T} + L_{MR}^s \frac{(-a)}{T} - p'(T, \rho, \underline{\mu}_l) \\ \boldsymbol{\tau}^\oplus &= L^\oplus \frac{1}{T} \mathbf{W}^\oplus \end{aligned} \quad (14.2)$$

Die zweite Gleichung drückt die Tensorrelaxation (13.6) für das in Tabelle 14.1 dargestellte Reibungsmodell aus. Dieses Modell geht davon aus, daß quasistatisch

(reversibler Ersatzprozess nach Kap. 12.7) keine Scherkräfte auftreten, also  $\tau^{\oplus'} = 0$  gilt. Die Navier-Stokes Gleichungen ergeben sich aus der Impulsbilanz

$$\operatorname{div} \boldsymbol{\tau} = \rho d_t \mathbf{v} - \mathbf{k}$$

durch Einsetzen des Reibungsmodells (14.2) für den Spannungstensor  $\boldsymbol{\tau}$ . Es folgt mit den Definitionen

$$\frac{L_{MM}^s}{T} = \eta_V = \text{Volumenviskosität} \quad , \quad \frac{L^{\oplus}}{2T} = \eta = \text{Scherviskosität} \quad :$$

$$\boldsymbol{\tau} = \mathbf{1}\tau^s + \boldsymbol{\tau}^{\oplus} = \mathbf{1}(\eta_V \operatorname{div} \mathbf{v} - L_{MR}^s \frac{a}{T}) + 2\eta \mathbf{W}^{\oplus} - \mathbf{1}p' \quad .$$

Im folgenden betrachten wir den vereinfachten Fall nur einer Stoffsorte und räumlich konstanter Zähigkeiten  $\eta_V, \eta$ . Chemische Reaktionen sind dann abwesend ( $a = 0$ ) und die Identität  $\operatorname{div} \mathbf{W}^{\oplus} = (1/6) \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathbf{v} + (1/2) \Delta \mathbf{v}$  führt auf:

$$\operatorname{div} \boldsymbol{\tau} = (\eta_V + \frac{\eta}{3}) \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathbf{v} + \eta \Delta \mathbf{v} - \operatorname{grad} p' = \rho d_t \mathbf{v} - \mathbf{k} \quad .$$

Dies sind die Navier-Stokes Gleichungen. Wir fassen sie mit der Bilanz für die Massendichte  $\rho(\mathbf{r}, t)$  gemäß

$$\rho d_t \mathbf{v} = (\eta_V + \frac{\eta}{3}) \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathbf{v} + \eta \Delta \mathbf{v} + \mathbf{k} - \operatorname{grad} p' \quad , \quad d_t \rho = -\rho \operatorname{div} \mathbf{v} \quad (14.3)$$

zusammen. Bei Kenntnis der thermischen Zustandsgleichung  $p'[T, \rho]$  und der Temperaturverteilung  $T(\mathbf{r}, t)$  sind die vier Differentialgleichungen (14.3) hinreichend um Geschwindigkeitsfeld  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$  und Dichtefeld  $\rho(\mathbf{r}, t)$  aus den Randbedingungen zu berechnen. Bei unbekanntem Temperaturfeld  $T(\mathbf{r}, t)$  muß auch die Wärmeleitungsgleichung (Kap. 15) hinzugezogen werden.

## 14.3 Aufgaben

### Aufgabe 14-1: Stationäre Strömungsfelder

Zeige, daß sich die Navier-Stokes Gleichungen für stationäre Strömungsfelder  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{v}(\mathbf{r})$ ,  $\rho(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r})$  auf

$$\rho (\mathbf{v} \cdot \operatorname{grad}) \mathbf{v} = -(\eta_V + \frac{\eta}{3}) \operatorname{grad} (\mathbf{v} \cdot \operatorname{grad}) \ln \rho + \eta \Delta \mathbf{v} + \mathbf{k} - \operatorname{grad} p'$$

vereinfachen.

### Aufgabe 14-2: Elastische Schallwellen

Betrachte eine reine Substanz ohne äußere Felder, in der die Navier-Stokes Gleichungen zutreffen. Mit einer Schallwelle in der Substanz gehen lokale Schwankungen

von Druck und Temperatur einher. Sind die Viskositäten  $\eta, \eta_V$  und auch der Wärmestrom  $\mathbf{Q}$  vernachlässigbar, so treten in der Schallwelle nur reversible adiabatische Prozesse auf und die spezifische Entropie  $\underline{s}$  jedes Materialelements ist zeitlich konstant. Im Gleichgewichtszustand ist sie auch räumlich konstant und es gilt  $\text{grad } \underline{s} = 0$ . Demgegenüber hängt die Massendichte  $\rho(\mathbf{r}, t)$  von Ort und Zeit ab. Ist dann  $p'[\underline{s}, \rho]$  die isentrope Zustandsfunktion für den Gleichgewichtsdruck, so lauten Navier-Stokes Gleichungen und Massebilanz

$$\rho(\partial_t \mathbf{v} + \mathbf{v} \cdot \text{grad } \mathbf{v}) = -\text{grad } p' = \frac{\partial p'[\underline{s}, \rho]}{\partial \rho} \text{grad } \rho(\mathbf{r}, t) \quad , \quad \partial_t \rho = -\text{div}(\rho \mathbf{v}) \quad .$$

Wir betrachten die Schallausbreitung in der Näherung, daß die Druckschwankung  $p - p_0$  eine lineare Funktion der Dichteschwankung  $\tilde{\rho} = \rho - \rho_0$  ist, also

$$p - p_0 = \frac{\partial p'[\underline{s}, \rho_0]}{\partial \rho_0} \tilde{\rho} \quad , \quad \frac{\partial p'[\underline{s}, \rho]}{\partial \rho} = \frac{\partial p'[\underline{s}, \rho_0]}{\partial \rho_0} \quad .$$

Dabei sind  $p_0, \rho_0$  die räumlich konstanten Druck- und Dichtewerte des Gleichgewichtszustands, für den außerdem  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = 0$  gelten soll. Wir lösen die Navier-Stokes Gleichungen in der Näherung, daß alle Potenzen  $\tilde{\rho}^2, \tilde{\rho} \mathbf{v}, \mathbf{v}^2$  und höhere Potenzen in der Entwicklung nach  $\tilde{\rho}, \mathbf{v}$  als klein vernachlässigt werden können. Wegen  $\rho = \tilde{\rho} + \rho_0$  verbleibt dann

$$\rho_0 \partial_t \mathbf{v} = -\frac{\partial p'[\underline{s}, \rho_0]}{\partial \rho_0} \text{grad } \tilde{\rho}(\mathbf{r}, t) \quad , \quad \partial_t \tilde{\rho} = -\rho_0 \text{div}(\mathbf{v}) \quad .$$

Nur diese Näherung wird betrachtet.

(a) Zeige: Die Massendichte  $\rho(\mathbf{r}, t)$  erfüllt die Wellengleichung

$$\partial_t^2 \rho(\mathbf{r}, t) = \tilde{c}^2 \Delta \rho(\mathbf{r}, t)$$

mit  $\tilde{c} = \sqrt{\frac{c_p}{\rho_0 \kappa_{T0} c_V}} = \text{const}$

wobei  $\kappa_{T0}$  die isotherme Kompressibilität des Gleichgewichtszustandes ist, und  $c_V, c_p$  seine molaren Wärmekapazitäten.

Man benutze die Beziehung  $\kappa_{S0} = \kappa_{T0} c_V / c_p$  zwischen isentroper Kompressibilität  $\kappa_{S0}$  und isothermer Kompressibilität  $\kappa_{T0}$ , siehe Aufgabe 4-15.

(b) Zeige: Die Schallgeschwindigkeit eines idealen Gases ist

$$\tilde{c} = \sqrt{\frac{R T}{\alpha} \left( 1 + \frac{R}{c_V} \right)} \quad , \quad \alpha = \text{Molmasse des Gases}$$

Nutze aus, daß die Konstante  $\tilde{c}$  aus (a) die Schallgeschwindigkeit der Substanz ist.



**Aufgabe 14-3: Wirbel des Strömungsfeldes  $\mathbf{v}(\mathbf{r})$** 

Betrachte ein Strömungsfeld, das der Navier-Stokes Gleichung (14.3) genügt. Die Kraftdichte des äußeren Feldes soll die Darstellung  $\mathbf{k}(\mathbf{r}) = -\rho \operatorname{grad} \psi(\mathbf{r})$  besitzen ( $\psi(\mathbf{r}) =$  Potential der spezifischen äußeren Kraft). Ferner seien die Dichte  $\rho$  und die Zähigkeiten  $\eta$ ,  $\eta_V$  räumlich konstant. Wir definieren

$$\boldsymbol{\omega}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \operatorname{rot} \mathbf{v} = \frac{1}{2} (\partial_y v_z - \partial_z v_y, \partial_z v_x - \partial_x v_z, \partial_x v_y - \partial_y v_x)$$

als Wirbelfeld des Strömungsfeldes  $\mathbf{v}(\mathbf{r})$  mit  $\partial_x = \partial/\partial x$ , usw.

(a) Zeige: Im Falle kleiner Konvektionsbeschleunigung  $|\mathbf{v} \cdot \operatorname{grad} \mathbf{v}| \ll |\partial_t \mathbf{v}|$  erfüllt das Wirbelfeld die Wellengleichung  $\rho \partial_t \boldsymbol{\omega}(\mathbf{r}) = \eta \Delta \boldsymbol{\omega}(\mathbf{r})$ .

(b) Zeige: Verschwindet eine Komponente des Wirbelfeldes (z. B.  $\omega_x$ ) auf dem Rande  $O_V$  des Strömungsgebiets  $V$ , so nimmt das Quadratintegral  $\int_V \omega_x(\mathbf{r}, t)^2 dV$  dieser Komponente monoton mit der Zeit ab:  $\partial_t \int_V \omega_x(\mathbf{r}, t)^2 dV < 0$ . Benutze den Gaußschen Satz in der Form:  $\int_V \operatorname{div}(\omega_x \operatorname{grad} \omega_x) dV = \int_{O_V} \omega_x \operatorname{grad} \omega_x \cdot d\mathbf{f}$ .



## 15 Wärmeleitung und Diffusion

Wir wenden in diesem Kapitel die Regeln der linearen Relaxation auf die Vektorgrößen an. Nach Tabelle (14.1) sind hier die Phänomene der Wärmeleitung und Diffusion sowie deren Kreuzeffekte betroffen. Bei den kinetischen Vektorgleichungen ist zu beachten daß die Diffusionsströme  $\mathbf{J}_l$  durch  $\sum_{l=1}^C \mathbf{J}_l = 0$  eingeschränkt sind, sodaß sich in (13.7) Nebenbedingungen an die Koeffizienten  $L^V_{bb'}$  ergeben. Diese Komplikation läßt sich vermeiden wenn man die Entropieproduktion

$$\sigma^V = \sigma^D + \sigma^Q = \sum_{l=1}^C \mathbf{J}_l \cdot \mathbf{f}_l + \mathbf{Q} \cdot \text{grad}(1/T) \quad ,$$

$$\mathbf{f}_l = \frac{\mathbf{k}_l - \text{grad } \mu_l}{T} = l\text{-te Diffusionskraft}$$

vor der Formulierung der kinetischen Gleichungen (13.2) durch unabhängige Ströme und Kräfte ausdrückt. Die Elimination  $\mathbf{J}_C = -\sum_{\gamma=1}^{C-1} \mathbf{J}_\gamma$  ergibt für  $\sigma^V$  die Darstellung

$$\sigma^V = \sum_{\gamma=1}^{C-1} \mathbf{J}_\gamma \cdot (\mathbf{f}_\gamma - \mathbf{f}_C) + \mathbf{Q} \cdot \text{grad}(1/T) \quad .$$

Die hier vorkommenden Ströme  $\mathbf{J}_1 \dots \mathbf{J}_{C-1}$  unterliegen keinen Nebenbedingungen und als unabhängige Kräfte treten nun  $\mathbf{f}_\gamma - \mathbf{f}_C$  auf. Wendet man das Prinzip der linearen Relaxation (13.2) auf den so reduzierten Satz von Vektorgrößen an, so ergibt sich:

$$\mathbf{Q} = L_{00} \text{ grad } \frac{1}{T} + \sum_{\gamma'=1}^{C-1} L_{0\gamma'} (\mathbf{f}_{\gamma'} - \mathbf{f}_C)$$

$$\mathbf{J}_\gamma = L_{\gamma 0} \text{ grad } \frac{1}{T} + \sum_{\gamma'=1}^{C-1} L_{\gamma\gamma'} (\mathbf{f}_{\gamma'} - \mathbf{f}_C)$$
(15.1)

Wärmeleitung, Diffusion sowie deren Kreuzeffekte werden durch die Koeffizienten  $L_{00}, L_{\gamma\gamma'}$  sowie  $L_{0\gamma}, L_{\gamma 0}$  beschrieben. Die Diagonalelemente  $L_{00}, L_{11} \dots L_{C-1C-1}$  sind nach dem 2. Hauptsatz (13.4) positiv oder Null. Ferner gelten die Onsager Relationen:

Bei Abwesenheit von Magnetfeldern haben die Kräfte  $\mathbf{f}_\gamma = (\mathbf{k}_\gamma - \underline{\mu}_\gamma)/T$  positive Zeitspiegelungssignaturen  $\epsilon(\mathbf{f}_\gamma) = 1$  und es gilt  $\epsilon(\text{grad}(1/T)) = 1$ . Die Onsager Relationen lauten für diesen Fall  $L_{0\gamma} = L_{\gamma 0}, L_{\gamma\gamma'} = L_{\gamma'\gamma}$  .

## 15.1 Wärmeleitung

Wir untersuchen die Wärmeleitung für den Fall  $\mathbf{W} = 0 = a$ , daß keine Deformationsgeschwindigkeiten und chemischen Affinitäten auftreten. Nach (15.1) finden dann wegen  $\operatorname{div} \mathbf{v} = 0 = a$  auch keine chemischen Reaktionen statt:  $\dot{\omega} = 0$ . Ferner sollen alle Diffusionsströme unterbunden sein  $\mathbf{J}_l = 0$ . Die körperfesten Zeitableitungen der Massendichte  $\rho$  und der Massenkonzentrationen  $c_l$  verschwinden dann nach (12.7) und (12.12)

$$d_t \rho = 0 = d_t c_l \quad (15.2)$$

Die Wärmeleitungsgleichung für die Temperatur ergibt sich aus der Bilanzgleichung (12.19) für die innere Energie. Sie lautet unter den genannten Vereinfachungen

$$\rho d_t \underline{u}(T, \rho, c_1 \dots) = -\operatorname{div} \mathbf{Q}.$$

Aus (15.2) folgt dann

$$\begin{aligned} \rho c_V d_t T &= -\operatorname{div} \mathbf{Q} \\ c_V &= \frac{\partial \underline{u}(T, \rho, c_1 \dots)}{\partial T} = \text{spezifische Wärme} \end{aligned} \quad (15.3)$$

Man spricht von reiner Wärmeleitung wenn der Wärmestrom  $\mathbf{Q}$  nur durch den Temperaturgradienten verursacht ist. Nach (15.1) tritt dies ein wenn alle Diffusionskräfte  $\mathbf{f}_l$  verschwinden. Es gilt dann

$$\mathbf{Q} = L_{00} \operatorname{grad} \frac{1}{T} = -\lambda \operatorname{grad} T, \quad \lambda = \frac{L_{00}}{T^2} = \text{Wärmeleitfähigkeit},$$

wobei nach dem 2. Hauptsatz (13.4)  $\lambda \geq 0$  gilt. Einsetzen in die Energiebilanz (15.3) ergibt die Wärmeleitungsgleichung

$$\begin{aligned} \rho c_V d_t T &= \operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T) \\ \rho c_V d_t T &= \lambda \Delta T \quad \text{für } \lambda = \text{const}. \end{aligned} \quad (15.4)$$

Es handelt sich um eine lineare partielle Differentialgleichung vom parabolischen Typ (nur erste Zeitableitung). Die Wärmeleitungsgleichung erlaubt es, den räumlichen und zeitlichen Temperaturverlauf zu berechnen, wenn im betrachteten Zeitintervall das Verhalten der Temperatur an den Grenzen des Systems (Randbedingungen) und zu einem Zeitpunkt das Temperaturfeld im ganzen System (Anfangsbedingungen) bekannt sind. Auf die Herleitung spezieller Lösungen wollen wir hier verzichten.

## 15.2 Diffusion

Bei ortsunabhängiger Temperatur  $T = \text{const}$  und zwei Stoffkomponenten ( $L = 2$ ) ist der Diffusionsstrom wegen  $\operatorname{grad} T = 0$  durch

$$\mathbf{J}_1 = L_{11}(\mathbf{f}_1 - \mathbf{f}_2) = L_{11} \frac{\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 - \operatorname{grad}(\underline{\mu}_1 - \underline{\mu}_2)}{T} \quad (15.5)$$

gegeben. In der Diffusionsgleichung stellt man den Diffusionsstrom durch den Konzentrationsgradienten dar. Zur vereinfachten Herleitung betrachten wir den Fall  $\rho = \text{const}$ ,  $\underline{\mathbf{k}}_1 = \underline{\mathbf{0}} = \underline{\mathbf{k}}_2$  und beachten die Nebenbedingung  $c_1(\mathbf{r}) + c_2(\mathbf{r}) = 1$  für die Konzentrationen  $c_l = \rho_l/\rho$  (Massenanteile). Dann hängen die chemischen Potentiale  $\underline{\mu}_l(T, \rho, c_1(\mathbf{r}))$  nur über die Konzentration  $c_1(\mathbf{r})$  vom Ort ab und es gilt  $\text{grad } \underline{\mu}_l = (\partial \underline{\mu}_l / \partial c_1)$   $\text{grad } c_1(\mathbf{r})$ . Die kinetische Gleichung (15.5) geht dann in

$$\mathbf{J}_1 = -\frac{L_{11}}{T} \frac{\partial(\underline{\mu}_1 - \underline{\mu}_2)}{\partial c_1} \text{grad } c_1(\mathbf{r}) = -\rho D \text{grad } c_1(\mathbf{r}) \quad (15.6)$$

über.

Der Diffusionskoeffizient  $D$  hängt dabei mit dem kinetischen Koeffizienten  $L_{11}$  und den chemischen Potentialen nach

$$D = \frac{L_{11}}{T\rho} \frac{\partial(\underline{\mu}_1 - \underline{\mu}_2)}{\partial c_1} = \frac{L_{11}}{T\rho} \left( \frac{\partial \underline{\mu}_1}{\partial c_1} + \frac{\partial \underline{\mu}_2}{\partial c_2} \right)$$

zusammen, wobei für die chemischen Potentiale  $\partial/\partial c_1 = -\partial/\partial c_2$  benutzt ist. Der Diffusionskoeffizient erfüllt  $D \geq 0$ , da für thermodynamisch stabile Zustände

$$\partial \underline{\mu}_1 / \partial c_1 + \partial \underline{\mu}_2 / \partial c_2 \geq 0$$

gilt<sup>1</sup> und nach dem 2. Hauptsatz (13.4)  $L_{11} \geq 0$  ist. Die Diffusionsgleichung für  $c_1(\mathbf{r}, t)$  ergibt sich analog zur Wärmeleitungsgleichung für  $T(\mathbf{r}, t)$  durch Einsetzen des Diffusionsstroms (15.6) in die Bilanzgleichung (12.12)  $\rho d_t c_1 = -\text{div } \mathbf{J}_1 + \dot{\omega} \nu_1 \alpha_1$  für die Konzentration  $c_1(\mathbf{r}, t)$ . Bei Abwesenheit chemischer Reaktionen  $\dot{\omega} = 0$  folgt die Diffusionsgleichung

$$\begin{aligned} \rho d_t c_1(\mathbf{r}, t) &= \text{div}(\rho D \text{grad } c_1(\mathbf{r}, t)) \\ d_t c_1(\mathbf{r}, t) &= D \Delta c_1(\mathbf{r}, t) \quad \text{für } \rho D = \text{const} \end{aligned} \quad (15.7)$$

Diese Differentialgleichung für  $c_1(\mathbf{r}, t)$  ist vom gleichen Typ wie die Wärmeleitungsgleichung für  $T(\mathbf{r}, t)$ . Wir verzichten hier wieder auf die Herleitung von Lösungen zu speziellen Anfangs- und Randbedingungen.

## 15.3 Kreuzeffekte zwischen Wärmeleitung und Diffusion

Wir betrachten wieder das 2-Komponenten System, lassen aber nun auch  $T \neq \text{const}$  zu. Da im allgemeinen  $L_{10} \neq 0 \neq L_{01}$  gilt treten dann Kreuzeffekte auf und die gekoppelten Gleichungen (15.1) für die Vektorrelaxation lauten:

$$\begin{aligned} \mathbf{Q} &= L_{00} \text{grad } \frac{1}{T} + L_{01} \frac{\underline{\mathbf{k}}_1 - \underline{\mathbf{k}}_2 - \text{grad}(\underline{\mu}_1 - \underline{\mu}_2)}{T}, \\ \mathbf{J}_1 &= L_{10} \text{grad } \frac{1}{T} + L_{11} \frac{\underline{\mathbf{k}}_1 - \underline{\mathbf{k}}_2 - \text{grad}(\underline{\mu}_1 - \underline{\mu}_2)}{T}. \end{aligned}$$

<sup>1</sup> Dies drückt aus daß die freie Energie der Zelle für stabile Zustände eine konvexe Funktion der Konzentrationen  $c_l$  ist

Wie oben machen wir die Vereinfachungen  $\rho = \text{const}$ ,  $\underline{\mathbf{k}}_1 = 0 = \underline{\mathbf{k}}_2$ ,  $\mathbf{W} = 0$ , wobei im allgemeinen  $T \neq \text{const}$  gilt. Werden dann für alle thermodynamischen Potentiale die unabhängigen Variablen  $\rho, T, c_1$  gewählt, so gilt  $\text{grad} = (\text{grad } T)\partial/\partial T + (\text{grad } c_1)\partial/\partial c_1$  und die gekoppelten Gleichungen (13.7) für die Vektorrelaxation gehen über in:

$$\begin{aligned}\mathbf{Q} &= -[L_{00}\frac{1}{T^2} + \frac{L_{01}}{T}\frac{\partial}{\partial T}(\underline{\mu}_1 - \underline{\mu}_2)] \text{grad } T - \frac{L_{01}}{T}\frac{\partial}{\partial c_1}(\underline{\mu}_1 - \underline{\mu}_2) \text{grad } c_1 \quad , \\ \mathbf{J}_1 &= -[L_{10}\frac{1}{T^2} + \frac{L_{11}}{T}\frac{\partial}{\partial T}(\underline{\mu}_1 - \underline{\mu}_2)] \text{grad } T - \frac{L_{11}}{T}\frac{\partial}{\partial c_1}(\underline{\mu}_1 - \underline{\mu}_2) \text{grad } c_1 \quad .\end{aligned}$$

Wählen wir die Bezeichnungen

$$\begin{aligned}\frac{1}{T^2}[L_{00} + L_{01}T\frac{\partial}{\partial T}(\underline{\mu}_1 - \underline{\mu}_2)] &= \Lambda \quad , \quad \frac{L_{01}}{\rho T}\frac{\partial}{\partial c_1}(\underline{\mu}_1 - \underline{\mu}_2) = D_{01} \\ \frac{1}{\rho T^2}[L_{10} + L_{11}T\frac{\partial}{\partial T}(\underline{\mu}_1 - \underline{\mu}_2)] &= D_{10} \quad , \quad \frac{L_{11}}{\rho T}\frac{\partial}{\partial c_1}(\underline{\mu}_1 - \underline{\mu}_2) = D\end{aligned}\tag{15.8}$$

so erhalten die kinetischen Gleichungen die einfache Darstellung

$$\begin{aligned}\mathbf{Q} &= -\Lambda \text{grad } T - \rho D_{01} \text{grad } c_1 \\ \mathbf{J}_1 &= -\rho D_{10} \text{grad } T - \rho D \text{grad } c_1\end{aligned}\tag{15.9}$$

Dabei sind die folgenden Bezeichnungen üblich:

$$D_{10} = \text{thermischer Diffusionskoeffizient} \quad , \quad D = \text{Diffusionskoeffizient} \quad .$$

Die zeitlichen Differentialgleichungen für Temperatur und Konzentration ergeben sich analog zu (15.3, 15.7) aus den Bilanzen für Energie und Massenanteil. Sie lauten bei Abwesenheit äußerer Kräfte:

$$\rho c_V d_t T = -\text{div}(\mathbf{Q} + \mathbf{J}_1(\underline{\mu}_1 - \underline{\mu}_2)) \quad , \quad \rho d_t c_1 = -\text{div } \mathbf{J}_1 \quad .$$

Im statischen Zustand  $d_t c_1 = 0 = d_t T$  gilt deshalb

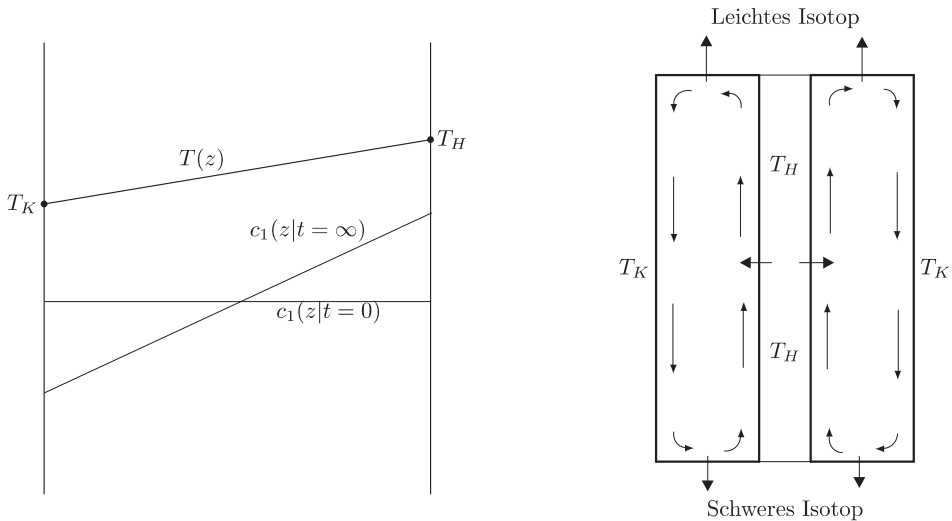
$$\text{div } \mathbf{J}_1 = 0 \quad \text{und} \quad \text{div } \mathbf{Q} + \mathbf{J}_1 \cdot \text{grad}(\underline{\mu}_1 - \underline{\mu}_2) = 0 \quad .\tag{15.10}$$

Bei zeitunabhängiger Temperatur wird die Diffusionsleistung  $-(\mathbf{J}_1 \cdot \text{grad } \underline{\mu}_1 + \mathbf{J}_2 \cdot \text{grad } \underline{\mu}_2)$  nach (15.10) durch den Wärmestrom  $\mathbf{Q}$  herausgekühlt. Es kommt zu Kopplungen zwischen Wärmeleitung und Diffusion wenn die Koeffizienten  $D_{01}$  und  $D_{10}$  von Null verschieden sind.

### Thermodiffusion (Soret Effekt)

Wir betrachten zuerst die Startwerte  $\text{grad } T \neq 0$  und  $\text{grad } c_1 = 0$ , also  $c_1(\mathbf{r}) = \text{const}$ . Nach (15.9) tritt dann neben dem Wärmestrom  $\mathbf{Q}$  ein Diffusionsstrom  $\mathbf{J}_1 = (\rho D_{10}/\Lambda)\mathbf{Q} = -\rho D_{10} \text{grad } T \neq 0$  auf obwohl kein Konzentrationsgradient

vorhanden ist. Im weiteren Zeitverlauf gehen wir davon aus, daß die Temperaturrandwerte der Zelle durch geeignete äußere Wärmeströme konstant gehalten werden und betrachten ein 1-dimensionales Modell in dem alle Gradienten und Ströme in  $z$ -Richtung zeigen (Abb. 15.1). Bei konstanten Randtemperaturen  $T_H > T_K$  und fixiertem Randstrom  $\mathbf{J}'_{1H} = \mathbf{J}'_{1K} = \mathbf{J}'_1$  baut sich dann ein Konzentrationsgefälle grad  $c_1(z)$  auf, bis die Ströme  $\mathbf{Q}(z)$  und  $\mathbf{J}_1(z)$  mit den beiden Stationaritätsbedingungen (15.10) und den Randwerten  $T_H$ ,  $T_K$ ,  $\mathbf{J}'_1$  im Einklang sind. Bei materiell abgeschlossenen Zellwänden (also  $\mathbf{J}'_1 = 0$ ) ändert sich dabei  $c_1(z)$  so lange, bis auch innerhalb der Zelle  $\mathbf{J}_1(z) = 0$  gilt. Gemäß (15.9) hat sich dann der Konzentrationsgradient grad  $c_1 = -(D_{10}/D)$  grad  $T$  aufgebaut, wobei der stationäre Temperaturgradient grad  $T$  aus den Randtemperaturen  $T_H$ ,  $T_K$  berechnet werden kann. Bei verschiedenen  $z$  treten also die beiden Materialsorten in unterschiedlichen Verhältnissen auf. Dabei reichert sich die leichtere Molekülsorte auf der heißen Seite der Zelle an.



**Abbildung 15.1** Thermodiffusion und Trennrohr nach Clusius und Dickel

Die Thermodiffusion wird zur Trennung von Gasgemischen herangezogen. Ein wirksame Anordnung ist das Trennrohr nach Clusius und Dickel (Abb. 15.1). Es besteht aus zwei langen, senkrecht ineinander angeordneten koaxialen Röhren, von denen die innere durch Dampf oder elektrisch beheizt ist, während man die äußere kühlt. Der Raum zwischen den beiden Röhren ist mit Gasgemisch gefüllt. Durch Thermodiffusion reichern sich dann die leichteren Moleküle innen, die schweren außen an. Außerdem strömt das erwärmte Gasgemisch innen nach oben während außen das gekühlte nach unten sinkt. Durch diese im Schwerfeld

zustandekommende Strömung verstärkt sich der Trenneffekt, wobei im oberen Teil des Rohres eine Anreicherung der leichten, im unteren Teil Anreicherung der schweren Moleküle stattfindet. Das getrennte Gemisch wird oben und unten abgezapft während in der Mitte neues Gemisch zugegeben wird. Die Trennung durch Thermodiffusion wird in modernen Anlagen mit der Zentrifugenmethode gekoppelt: Durch schnelle Drehung der Anordnung um die Vertikalachse wird die Anreicherung der schweren Moleküle am Außenrohr verstärkt. In der Kerntechnik wird diese Methode bei der Urananreicherung benutzt, wobei ein  $\text{UF}_6$  Gasgemisch mit den Komponenten  $^{238}\text{UF}_6$  und  $^{235}\text{UF}_6$  getrennt wird (Finkelnburg, Atomphysik).

### Diffusionsthermoeffekt (Dufour-Effekt)

Ausgangspunkt sind wieder die kinetischen Gleichungen (15.9). Wenn man mit den geänderten Startwerten  $\text{grad } T = 0 \neq \text{grad } c_1$  beginnt, so tritt zusammen mit dem Diffusionsstrom  $\mathbf{J}_1$  der Wärmestrom  $\mathbf{Q} = (D_{01}/D)\mathbf{J}_1$  auf, obwohl noch kein Temperaturgradient vorhanden ist. Im weiteren Zeitverlauf werden beim Dufour-Effekt die Konzentrationsrandwerte  $c_{1H}$ ,  $c_{1K}$  konstant gehalten, indem man die Zelle geeigneten Strömen von Material und Wärme aussetzt (alle Gradienten und Ströme sollen wieder in  $z$ -Richtung zeigen). Bei konstanten Randkonzentrationen  $c_{1H}$ ,  $c_{1K}$  und vorgegebenem Materialdurchsatz  $\mathbf{J}'_{1H}$  baut sich jetzt ein Temperaturgefälle  $\text{grad } T(z)$  auf, bis die Ströme  $\mathbf{Q}(z)$  und  $\mathbf{J}_1(z)$  mit den beiden Stationaritätsbedingungen (15.10) und den Randwerten  $c_{1H}$ ,  $c_{1K}$ ,  $\mathbf{J}'_1$  im Einklang sind (bei  $\mathbf{J}'_1 = 0$  entsteht der Endzustand des oben geschilderten Soret-Effekts). Auch bei der Messung des Dufour-Effekts ist es sinnvoll, den Materialdurchsatz  $\mathbf{J}'_1$  vorzugeben, da Absolutmessungen des Wärmestroms in Gegenwart von Materialströmen sehr schwierig sind. Der Wärmestrom kann als zweiter Parameter benutzt werden um die unabhängig von  $\mathbf{J}'_1$  vorgegebenen Randwerte  $c_{1H}$ ,  $c_{1K}$  zu erreichen.

### Onsager Relation $L_{01} = L_{10}$ der Thermodiffusion

Zur Erläuterung ihrer Konsequenzen führen wir zuerst die Abkürzungen  $\underline{\mu}_T = \partial(\underline{\mu}_1 - \underline{\mu}_2)/\partial T$ ,  $\underline{\mu}_c = \partial(\underline{\mu}_1 - \underline{\mu}_2)/\partial c_1$  ein. Ferner definieren wir den Dufour-Koeffizienten durch  $D' = [L_{01} + L_{11}T\underline{\mu}_T]/\rho T^2$ . Die Onsager Relation  $L_{01} = L_{10}$  stellt sich dann gemäß (15.8) als  $D' = \underline{D}_{10}$  dar, und es folgt

$$T\underline{\mu}_c D' = D_{01} + T\underline{\mu}_T D \quad (15.11)$$

Der Dufour-Koeffizient  $D'$  bekommt eine einfache physikalische Bedeutung wenn man den Wärmeleitungsstrom  $\mathbf{Q}' = \mathbf{Q} - (T\underline{s}_1\mathbf{J}_1 + T\underline{s}_2\mathbf{J}_2)$  benutzt (siehe Aufgabe 12.8-4). Dabei sind  $\underline{s}_1 = -\partial\underline{\mu}_1/\partial T$ ,  $\underline{s}_2 = -\partial\underline{\mu}_2/\partial T$  die partiellen Entropien der beiden Materialsorten und  $T\underline{s}_1\mathbf{J}_1 + T\underline{s}_2\mathbf{J}_2$  der Wärmediffusionsstrom. Wegen  $\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 = 0$  gilt  $\mathbf{Q}' = \mathbf{Q} - T(\underline{s}_1 - \underline{s}_2)\mathbf{J}_1 = \mathbf{Q} + T\underline{\mu}_T\mathbf{J}_1$ . Daraus ergibt sich wegen (15.9) und (15.11)

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}' &= -(\Lambda + T\underline{\mu}_T\rho D_{10}) \text{grad } T - T\rho D' \underline{\mu}_c \text{ grad } c_1 \\ \mathbf{J}_1 &= -\rho D_{10} \text{ grad } T - \rho D \text{ grad } c_1 \end{aligned} \quad (15.12)$$



Der Dufour-Koeffizient  $D'$  ist also ein Maß für den Beitrag des Konzentrationsgradienten zum Wärmeleitungsstrom  $\mathbf{Q}'$ . Dabei ist  $\Lambda + T \underline{\mu}_T \rho D_{10} = \lambda$  die Wärmeleitfähigkeit. Siehe dazu Aufgabe 15-8 .

## 15.4 Aufgaben

### Aufgabe 15-1: Wärmeleitung

Das untere Ende eines Stahlstabs steckt im Eis von  $T_K = 0^\circ\text{C}$ . Seine Länge ist  $L = 1\text{m}$  und sein Querschnitt  $10\text{ cm}^2$ . Sein oberes Ende wird auf einer Temperatur von  $T_H = 500^\circ\text{C}$  gehalten.

Berechne die Masse des Eises, die in 10 Minuten schmilzt wenn die durch den Stab fließende Wärme vollständig zum Schmelzen verbraucht wird. Die Wärmeleitfähigkeit des Stabs ist  $\lambda = 0,16\text{ calC}^{-1}\text{s}^{-1}\text{cm}^{-1}$  und die Schmelzwärme des Eises  $80\text{cal/g}$  .

### Aufgabe 15-2: Wärmeübergang durch Hauswand

Berechne die Wärmemenge  $Q$  , die in 24 Stunden an einer Hauswand von  $1\text{ m}^2$  verlorenght, wenn die Innentemperatur  $T_H = 20^\circ\text{C}$  und die Außentemperatur  $T_K = -10^\circ\text{C}$  beträgt. Beachte, daß sich beiderseits der Wand Grenzschichten aus Luft mit Temperaturgradienten ausbilden, so daß die Innenwand kälter als die Innentemperatur und die Außenwand wärmer als die Außentemperatur ist. Die Wärmestromdichte  $q$  durch diese Grenzschichten wird durch die Wärmeübergangszahl  $\alpha$  nach  $q = (T - T')\alpha$  beschrieben.

Die Wärmeübergangszahl Wand-Luft sei  $\alpha = 0,0002\text{ calC}^{-1}\text{s}^{-1}\text{cm}^{-2}$  . Die Wärmeleitfähigkeit der Hauswand ist  $\lambda = 0,003\text{ calC}^{-1}\text{s}^{-1}\text{cm}^{-1}$  und ihre Dicke  $D = 20\text{ cm}$ .

Wie groß sind die Temperaturen  $T'_H$  und  $T'_K$  an Innenwand und Außenwand?

### Aufgabe 15-3: Zufrieren eines Teichs

Die Wassertemperatur in einem Teich sei  $0^\circ\text{C}$  . Die Lufttemperatur sei  $-10^\circ\text{C}$  .

Berechne die Dicke des Eises 24 Stunden nach Beginn des Gefrierens. Man setze voraus, daß die Temperaturen des unteren und oberen Eisrands  $T_H = 0^\circ\text{C}$  und  $T_K = -10^\circ\text{C}$  sind.

Materialkonstanten des Eises: Wärmeleitfähigkeit  $\lambda = 0,0053\text{ calC}^{-1}\text{s}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , spezifische Schmelzwärme  $\Lambda = 80\text{ cal/g}$ , Dichte  $\rho = 0,9\text{ g/cm}^3$ .

### Aufgabe 15-4: Absorptionsgrad und Wärmeleitung

Der Absorptionsgrad  $\alpha$  einer Materialoberfläche ist der Bruchteil von absorbierter zu auffallender Strahlung. Es ist  $0 \leq \alpha \leq 1$ . Zugleich mit der Absorption ist auch die Emission thermischer Strahlung der Oberfläche um  $\alpha$  reduziert. Wir betrachten in dieser Aufgabe Materialien mit frequenzunabhängigen  $\alpha$ -Werten.

Zwei Gegenstände, die sich nur im Absorptionsgrad voneinander unterscheiden, liegen in der Sonne. Nach einer Weile stellen sich zeitlich konstante Temperaturen ein.

(a) Zeige: Sind keine Wärmeleitungsübergänge mit der Umgebung vorhanden, so werden die beiden Gegenstände gleich warm.

(b) Zeige: Sind die beiden Gegenstände bei gleicher Temperatur  $T$  der gleichen Kühlleistung  $L(T)$  durch Wärmeleitung in die Umgebung ausgesetzt, so wird Gegenstand mit dem größeren Absorptionsgrad wärmer.

Man benutze  $dL(T)/dT > 0$ .

### Aufgabe 15-5: Konzentrationsausgleich

Eine Salzlösung mit der Salzkonzentration  $\rho_0$  ist mit reinem Wasser überschichtet. Bei  $t = 0$  befindet sich eine scharfe Trennfläche in der Höhe  $z = 0$ .

Welchen zeitlichen und räumlichen Verlauf hat die Dichte  $\rho(z, t)$  des Salzes?

Benutze den Ansatz

$$\frac{\partial \rho}{\partial z} = \frac{A}{\sqrt{t}} e^{-a \frac{z^2}{t}}$$

und bestimme  $A$  und  $a$  aus der Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2}, \quad D = \text{const},$$

mit  $\rho(+\infty, t) = 0$ ,  $\rho(-\infty, t) = \rho_0$ .

### Aufgabe 15-6: Kondenswasser

Durch einen Luftfilm der Dicke  $\delta$  vor einer Zimmerwand diffundiert Wasserdampf zur kalten Wand und kondensiert dort. Man betrachte den stationären Prozess, bei stillstehendem Luftfilm. Beide Gase sollen ideal sein. Strahlung und Thermodiffusion werden vernachlässigt. Der Druck  $p$  sei konstant.

(a) Berechne das Konzentrationsprofil  $c_w(z)$  und das Temperaturprofil  $T(z)$  senkrecht zur Wand aus den Randwerten von  $c_w$  und  $T$  bei  $z = 0$  = kalte Wand,  $z = \delta$  = Außenseite des Luftfilms. Erläuterungen: Der Massestrom des  $\text{H}_2\text{O}$ -Gases im raumfesten System setzt sich nach  $\mathbf{m}_w = \mathbf{J}_w + (\mathbf{m}_w + \mathbf{m}_L)c_w$ , aus dem Diffusionsstrom  $\mathbf{J}_w$  und dem Anteil der Schwerpunktsbewegung zusammen (wir verwenden hier die Kurzform „Strom“ für Stromdichte). Ferner ist:  $\mathbf{m}_L = \mathbf{0}$  = Massestrom des stillstehenden Luftfilms,  $\mathbf{J}_w = -\rho D \text{grad } c_w(z)$ ,  $\rho, \rho_w = c_w \rho$  = Massendichten,  $D$  = Diffusionskoeffizient.

Es soll  $\text{grad}(\rho D) = 0$  gelten. Benutze die Kontinuitätsgleichungen für den Strom  $\mathbf{m}_w$  und den Energiestrom  $\mathbf{e} = \mathbf{Q}' + \mathbf{m}_w h_w(T, p)$ . Dabei ist  $\mathbf{Q}' = -\lambda \text{grad } T$  der Wärmeleitungsstrom und  $\lambda$  die Wärmeleitfähigkeit (siehe Aufgabe 12.8-4).  $h_w(T, p)$  ist die partielle Enthalpie des Wasserdampfes. Für das ideale  $\text{H}_2\text{O}$ -Gas gilt:

$h_w(T, p) = (T - T_h)\gamma$ ,  $\gamma$  = spezifische Wärme ( $p = \text{const}$ ),  $T_h$  = Enthalpienullpunkt.

(b) Gib den physikalischen Grund dafür an, daß  $|dc_w(z)/dz| = |dc_w(z)'|$  und  $|dT(z)/dz| = |T(z)'|$  mit steigendem Abstand  $z$  von der Wand sinken und berechne die Konzentrationskrümmung  $r_c^{-1} = -c_w(z)''/c_w(z)'$  sowie die Temperaturkrümmung  $r_T^{-1} = -T(z)''/T(z)'$ .

**Aufgabe 15-7: Thermodiffusion**

Man betrachte ein gasdichtes Rohr, das mit einer Gasmischung (A-B) gefüllt ist. Die Enden des Rohrs werden auf den Temperaturen  $T_K$  und  $T_H$  gehalten. Im stationären Zustand sind die Diffusionsströme abgeklungen  $\mathbf{J}_A = 0 = \mathbf{J}_B$ . Liegt das Rohr in  $z$ -Richtung so lautet die kinetische Gleichung (15.9) für den Diffusionsstrom:  $0 = D_{10}dT(z)/dz + Ddc(z)/dz$ .

Für die meisten Mischungen ist das Thermodiffusionsverhältnis  $\Theta = TD_{10}/D$  nahezu temperaturunabhängig.  $\Theta$  ist positiv wenn  $c(z)$  die Konzentration der schweren Stoffsorte ist und hängt nur schwach von  $c$  ab. Für ein Deuterium-Wasserstoff Gasegemisch ( $D_2$ - $H_2$ ) mit der mittleren Deuteriumkonzentration  $c = 0,2$  gilt  $\Theta \approx 0,0239$  (Bird et al., Transport Phenomena, umgerechnet von Molanteilen  $x$  auf Massenanteile  $c$ ). Um wieviel ist die Deuterium-Konzentration  $c_H$  auf der heißen Seite des Rohrs geringer als  $c_K$  auf der kalten Seite, wenn die Temperaturen  $T_K = 200K$ ,  $T_H = 600K$  betragen?

**Aufgabe 15-8: Onsager Beziehung der Thermodiffusion**

Die Entropieproduktion aus Wärmeleitung und Diffusion lautet im Schwerpunktsystem eines binären Materials mit den chemischen Potentialen  $\mu_1(T, c_1)$ ,  $\mu_2(T, c_1)$ :

$$\sigma = \mathbf{Q} \cdot \text{grad } \frac{1}{T} - \frac{\mathbf{J}_1 \cdot \text{grad } \mu_1 + \mathbf{J}_2 \cdot \text{grad } \mu_2}{T},$$

$\mathbf{Q}$  = Wärmestrom,  $\mathbf{J}_1 = -\mathbf{J}_2$  = Massenströme.

(a) Zeige, daß die zu den thermodynamischen Strömen:  $\mathbf{Q}' = \mathbf{Q} + T\mu_T\mathbf{J}_1$  und  $\mathbf{J}_1$  gehörigen normierten Affinitäten durch:

$$-\frac{1}{T^2} \text{grad } T, \quad -\frac{\mu_c}{T} \text{grad } c_1$$

gegeben sind, wobei die Abkürzungen

$$\mu_T = \frac{\partial}{\partial T}(\mu_1 - \mu_2), \quad \mu_c = \frac{\partial}{\partial c_1}(\mu_1 - \mu_2)$$

benutzt werden.

(b) Der thermische Diffusionskoeffizient  $D_{10}$  und der Dufour Koeffizient  $D'$  sind nach Gleichung (15.12) definiert. Man leite die Beziehung  $D_{10} = D'$  aus der Symmetrie der kinetischen Koeffizienten  $L'_{mn}$  bezüglich der Ströme  $\mathbf{Q}'$ ,  $\mathbf{J}_1$  und Affinitäten nach (a) her.



## 16 Thermoelektrische Effekte

Die reversiblen Phänomene der Thermoelektrizität haben wir schon in Kap. 9.4 besprochen. Die irreversiblen thermoelektrischen Erscheinungen gehören zu den Effekten der Vektorrelaxation. Wir diskutieren sie ohne den Einfluß chemischer und mechanischer Effekte. Deshalb betrachten wir den Fall, daß chemisches Gleichgewicht  $\dot{\omega} = 0$  vorliegt und keine mechanische Hysterese auftritt:

$$\boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\tau}' = \boldsymbol{\tau}^{\oplus} - \mathbf{1}(p - p') = 0 \quad \text{also} \quad \boldsymbol{\tau} = -\mathbf{1}p \quad , \quad p = p' \quad (16.1)$$

Nach Tab.14.1 hat dann die Entropieproduktion die Darstellung

$$\sigma = \sigma^Q + \sigma^D = T\underline{\mathbf{s}} \cdot \text{grad} \frac{1}{T} + \sum_l \mathbf{J}_l \cdot \frac{(\underline{\mathbf{k}}_l - \text{grad} \underline{\mu}_l)}{T} \quad ,$$

wobei  $\underline{\mathbf{s}} = \mathbf{Q}/T$  der körperfeste Entropiestrom ist. Wir zeigen zuerst, daß sich die Darstellung für die Entropieproduktion  $\sigma$  nicht ändert, wenn man statt der körperfesten Ströme  $\underline{\mathbf{s}} = \mathbf{s} - s\mathbf{v}$  und  $\mathbf{J}_l = \mathbf{m}_l - \rho_l\mathbf{v}$  die Ströme  $\mathbf{s}$  und  $\mathbf{m}_l$  des Laborsystems einsetzt. Voraussetzung ist, daß die Beschleunigungskräfte auf die Masselemente vernachlässigbar sind. Um dies zu zeigen berechnen wir

$$\begin{aligned} \sigma &= Ts \cdot \text{grad} \frac{1}{T} + \sum_l \mathbf{m}_l \cdot \frac{(\underline{\mathbf{k}}_l - \text{grad} \underline{\mu}_l)}{T} + \frac{1}{T} \mathbf{v} \cdot \mathbf{a} \\ \mathbf{a} &= s \text{ grad} T - \sum_l \rho_l (\underline{\mathbf{k}}_l - \text{grad} \underline{\mu}_l) \quad . \end{aligned} \quad (16.2)$$

Das Verschwinden der Beschleunigungskräfte auf die Masselemente bedeutet nach (12.14) und (16.1)  $\rho d_t \mathbf{v} = -\text{grad} p + \sum_l \rho_l \underline{\mathbf{k}}_l = 0$ , also  $\mathbf{a} = s \text{ grad} T - \text{grad} p + \sum_l \rho_l \text{ grad} \underline{\mu}_l$ . Andererseits lautet die Homogenitätsrelation für die Dichte  $u(s, \rho_1 \dots \rho_C)$  der inneren Energie  $u = Ts - p + \sum_l \rho_l \underline{\mu}_l = 0$ .

Durch Gradientenbildung ergibt sich daraus wegen  $\text{grad} u = T \text{ grad} s - \sum_l \underline{\mu}_l \text{ grad} \rho_l$  die Gibbs-Duhem Relation  $T \text{ grad} s - \text{grad} p + \sum_l \rho_l \text{ grad} \underline{\mu}_l = \mathbf{a} = 0$  und die Entropieproduktion (16.2) vereinfacht sich auf

$$\sigma = Ts \cdot \text{grad} \frac{1}{T} + \frac{1}{T} \sum_l \mathbf{m}_l \cdot (\underline{\mathbf{k}}_l - \text{grad} \underline{\mu}_l) \quad .$$

Nach dieser Vorbemerkung wollen wir ein Material mit elektrischer Leitfähigkeit betrachten. Es soll bestehen aus den Komponenten:

**I=1:** Elektronen, Ladungsstromdichte  $\mathbf{j} = \frac{e}{m} \mathbf{m}_1$ ,  $e =$  Elektronladung,  $m =$  Elektronmasse.

Die Volumenkraft  $\mathbf{k}_1$  sei durch ein makroskopisches elektrisches Feld  $\mathbf{E}$  verursacht, also  $\mathbf{k}_1 = \frac{e}{m} \mathbf{E}$ . Ist  $\underline{\mu}_1$  das massebezogene chemische Potential der Elektronen so folgt außerdem  $\mathbf{m}_1 \cdot \text{grad } \underline{\mu}_1 = \frac{m}{e} \mathbf{j} \cdot \text{grad } \underline{\mu}_1 = \mathbf{j} \cdot \text{grad } \bar{\mu}$  wobei  $\bar{\mu} = \frac{m}{e} \underline{\mu}_1$  gesetzt ist.

**I=2:** Positiv geladene Ionen des Festkörpergitters ohne Ladungsstrom, also  $\mathbf{m}_2 = 0$ . Die Entropieproduktion (16.2) für das elektrisch leitende Material lautet dann

$$\sigma = -\mathbf{q} \cdot \frac{\text{grad } T}{T^2} + \mathbf{j} \cdot (\mathbf{E} - \text{grad } \bar{\mu}) \frac{1}{T}, \quad \mathbf{q} = T\mathbf{s} = \text{Wärmestromdichte} .$$

Die normierten Vektoraffinitäten zu den unabhängigen Vektortrömen  $\mathbf{q}$  und  $\mathbf{j}$  sind deshalb  $\mathbf{Y}_0 = -\frac{1}{T^2} \text{grad } T$  und  $\mathbf{Y}_1 = (\mathbf{E} - \text{grad } \bar{\mu}) \frac{1}{T}$ . Dies führt nach (13.2) auf die kinetischen Gleichungen

$$\begin{aligned} \mathbf{q} &= -L_{00} \frac{\text{grad } T}{T^2} + L_{01} (\mathbf{E} - \text{grad } \bar{\mu}) \frac{1}{T} \\ \mathbf{j} &= -L_{10} \frac{\text{grad } T}{T^2} + L_{11} (\mathbf{E} - \text{grad } \bar{\mu}) \frac{1}{T} \end{aligned} \quad (16.3)$$

Nach dem 2. Hauptsatz (13.3) hat der symmetrische Teil der Matrix  $L_{bb'}$  der kinetischen Koeffizienten nur positive oder verschwindende Eigenwerte. Ferner bleiben beide Vektoraffinitäten  $\mathbf{Y}_0$  und  $\mathbf{Y}_1$  bei Bewegungsumkehr ungeändert, sodaß die Onsager Relationen (13.5) mit  $\epsilon_0 = +1 = \epsilon_1$  zutreffen:  $L_{01} = L_{10}$ . Deshalb hat die Matrix  $L_{bb'}$  nur einen symmetrischen Teil und es gilt nach dem 2. Hauptsatz (13.3)  $L_{00}, L_{11} \geq 0$  und  $L_{00}L_{11} - L_{01}L_{10} \geq 0$ .

Zum besseren Verständnis der thermoelektrischen Effekte formen wir die kinetischen Gleichungen (16.3) so um, daß der Temperaturgradient  $\text{grad } T$  und die elektrische Stromdichte  $\mathbf{j}$  als unabhängige Felder auftreten, aus denen Wärmestromdichte  $\mathbf{q} = T\mathbf{s}$  und effektive Feldstärke  $\mathbf{E} - \text{grad } \bar{\mu}$  berechnet werden, nämlich:

$$\begin{aligned} \mathbf{q} - \frac{L_{01}}{L_{11}} \mathbf{j} &= \left( -L_{00} + \frac{L_{01}L_{10}}{L_{11}} \right) \frac{\text{grad } T}{T^2} \\ \mathbf{E} - \text{grad } \bar{\mu} &= \frac{L_{10}}{T L_{11}} \text{grad } T + \frac{T}{L_{11}} \mathbf{j} . \end{aligned}$$

Mit den physikalischen Bezeichnungen:

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{1}{T^2} \left( L_{00} - \frac{L_{01}L_{10}}{L_{11}} \right) = \text{Wärmeleitfähigkeit} \\ \Pi &= \frac{L_{01}}{L_{11}} = \text{Peltierkoeffizient} \\ \eta &= \frac{L_{10}}{T L_{11}} = \text{Thermokraft} \\ \kappa &= \frac{L_{11}}{T} = \text{elektrische Leitfähigkeit} \end{aligned}$$

folgt:

$$\mathbf{q} = -\lambda \operatorname{grad} T + \Pi \mathbf{j} \quad , \quad \mathbf{E} - \operatorname{grad} \bar{\mu} = \eta \operatorname{grad} T + \frac{1}{\kappa} \mathbf{j} \quad (16.4)$$

Die Onsager Relation  $L_{01} = L_{10}$  lautet nun <sup>1</sup>

$$\Pi = T \eta \quad , \quad \Pi = \text{Peltierkoeffizient} \quad , \quad \eta = \text{Thermokraft} \quad (16.5)$$

während sich der 2. Hauptsatz als

$$\lambda = \text{Wärmeleitfähigkeit} \geq 0 \quad , \quad \kappa = \text{elektrische Leitfähigkeit} \geq 0 \quad (16.6)$$

darstellt. Die Koeffizienten  $\lambda(\mathbf{r} | T)$  ,  $\Pi(\mathbf{r} | T)$  ,  $\eta(\mathbf{r} | T)$  ,  $\kappa(\mathbf{r} | T)$  hängen vom lokalen Materialzustand ab. Wir vereinbaren, daß die zweite Variable  $\mathbf{r}$  in  $L(\mathbf{r} | T(\mathbf{r}))$  nur die materialbedingte Änderung des Koeffizienten  $L$  beschreibt, also daß  $\operatorname{grad} L = \partial L / \partial \mathbf{r} + (\partial L / \partial T) \operatorname{grad} T$  gilt. Die gesamte Kraftwirkung auf das Elektron wird durch  $e \mathbf{E} - e \operatorname{grad} \bar{\mu}$  wiedergegeben. Da das Elektron kein elektrisches Dipolmoment hat kann  $-\operatorname{grad} \bar{\mu}$  als Beitrag zur elektrischen Feldstärke verstanden werden. Ebenso wie das chemische Potential  $\bar{\mu}$  der Elektronen hängt der Feldstärkeanteil  $-\operatorname{grad} \bar{\mu}$  nur von der lokalen Materialzusammensetzung und der Temperatur ab (kurzreichweitiges Feld). Demgegenüber wird der Feldanteil  $\mathbf{E}$  nach Kap. 12.3 durch Ladungen außerhalb des Materialelements erzeugt und hängt im allgemeinen auch von der Geometrie des Gesamtsystems ab. Wir wollen  $\mathbf{E} - \operatorname{grad} \bar{\mu} = -\operatorname{grad} \mu$  effektive elektrische Feldstärke nennen. Dabei ist

$$\mu = \varphi + \bar{\mu} = \text{elektrochemisches Potential der Elektronen}$$

und  $\varphi$  das äußere elektrische Potential. Die Beiträge in den kinetischen Gleichungen (16.4) haben dann die Bedeutung:

$$-\lambda \operatorname{grad} T = \text{Wärmestrom aus Wärmeleitung}$$

$$\Pi \mathbf{j} = \text{Wärmestrom aus Ladungstransport}$$

$$\eta \operatorname{grad} T = \text{effektives elektrisches Feld aus Temperaturgradient}$$

$$\frac{1}{\kappa} \mathbf{j} = \text{effektives elektrisches Feld aus elektrischer Leitfähigkeit}$$

Wir erläutern ihre physikalischen Konsequenzen nun im einzelnen:

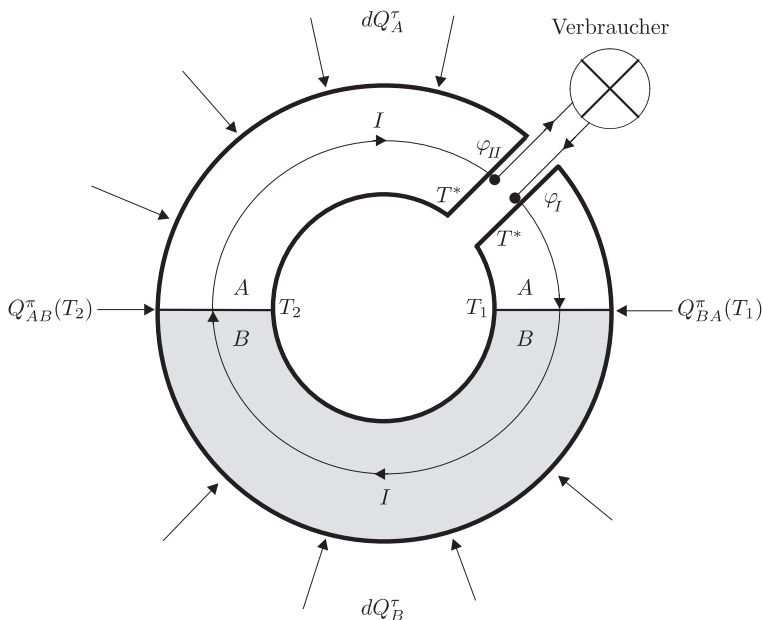
### Thermospannungen(Seebeck Effekt)

Wir betrachten zuerst die zweite Gleichung (16.4) für den stromlosen Zustand  $\mathbf{j} = 0$ , nämlich

$$\mathbf{E} - \operatorname{grad} \bar{\mu} = \eta \operatorname{grad} T \quad (16.7)$$

<sup>1</sup> Die Beziehung  $\Pi = T \eta$  zwischen Peltierkoeffizient und Thermokraft kann aus dem 2. Hauptsatz hergeleitet werden wenn man das Verschwinden der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  unterstellt, Aufgabe 16-3. Dieser Sachverhalt liegt der Herleitung der Beziehung  $\Pi = T \eta$  nach W. Thomson zugrunde (Becker, Theorie der Wärme, siehe auch Kap. 9.4).

und berechnen die Spannungszunahme  $\varphi_{II} - \varphi_I$  längs des nach Abb. 16.1 unterbrochenen Leiterkreises  $L$ , der aus zwei Materialsektoren  $A, B$  besteht, deren Kontaktstellen die Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  haben. Die beiden Ufer  $I, II$  der Unterbrechung seien auf gleicher Temperatur  $T^*$ . Anders als in Kap. 9.4 betrachten



**Abbildung 16.1** Thermoelektrische Effekte am Leiterkreis  $L$  mit zwei Materialien  $A, B$  und stetiger Temperaturverteilung.

wir nun eine stetige Temperaturverteilung. Integrieren wir das elektrische Feld  $\mathbf{E}$  über einen Umlauf, so liefert der Term  $\text{grad } \bar{\mu}$  keinen Beitrag, da das chemische Potential  $\bar{\mu}(\mathbf{r} | T)$  nur von Temperatur und Materialsorte abhängt und bei der Unterbrechung  $\bar{\mu}(T^* | \mathbf{r}_I) = \bar{\mu}(T^* | \mathbf{r}_{II})$  gilt. Es verbleibt

$$\begin{aligned} \varphi_{II} - \varphi_I &= - \int_I^{II} \mathbf{E} \cdot d\mathbf{r} = - \int_{T_1}^{T_2} \eta_B(T) dT - \int_{T_2}^{T_1} \eta_A(T) dT \\ &= - \int_{T_1}^{T_2} (\eta_B(T) - \eta_A(T)) dT \\ &\simeq (\eta_A - \eta_B)(T_2 - T_1) \quad \text{falls } \eta_{A,B}(T) \simeq \text{const.} \end{aligned}$$

Demnach hängt die Thermospannung  $\varphi_{II} - \varphi_I$  nur von  $T_1, T_2$  ab, nicht aber von der Geometrie des Leiterkreises und der Lage der Unterbrechungsstelle. Sie wird umso größer, desto verschiedener  $\eta_A$  und  $\eta_B$  sind.  $\eta_{AB} = \eta_A - \eta_B$  ist die Thermokraft



des Materialpaares  $A, B$ . Ordnet man die Metalle entsprechend der Größe ihres  $\eta$ -Wertes, so entsteht die thermoelektrische Spannungsreihe, die wir schon in Kap. 9.4 besprochen haben. Eine Tabelle der wichtigsten thermoelektrischen Metalle wurde dort angegeben.

### Energiebilanz

des thermoelektrischen Materials in Anwesenheit von elektrischen Strömen. Sie lautet im Laborsystem

$$\partial_t u = -\operatorname{div}(\mathbf{q} + \mathbf{m}_1 \underline{\mu}_1) + \mathbf{m}_1 \cdot \underline{\mathbf{k}}_1 = -\operatorname{div}(\mathbf{q} + \mathbf{j} \bar{\mu}) + \mathbf{j} \cdot \mathbf{E} \quad ,$$

wobei wir wie in (16.2) die Beschleunigungskräfte vernachlässigen, vgl. Aufgabe 12.8-2. Bei stationärer Ladungsverteilung  $\operatorname{div} \mathbf{j} = 0$  verbleibt nach (16.4) für den Energiezuwachs in der Materialzelle

$$\begin{aligned} \partial_t u &= -\operatorname{div} \mathbf{q} + \mathbf{j} \cdot (\mathbf{E} - \operatorname{grad} \bar{\mu}) = l_s + l_j \quad , \\ l_s &= \operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T) - \mathbf{j} \cdot \operatorname{grad} \Pi = \text{Energiezuwachs aus Wärmeübertrag} \quad , \\ l_j &= \eta \mathbf{j} \cdot \operatorname{grad} T + \frac{1}{\kappa} \mathbf{j} \cdot \mathbf{j} = \text{Energiezuwachs aus Ladungsübertrag} \quad . \end{aligned}$$

Alle Energieänderungen sind hier als Leistungsdichten  $l$  dargestellt. Die thermoelektrischen Effekte werden übersichtlicher, wenn man die Energieüberträge bei gegebenem Temperaturgradienten nach Potenzen der Stromdichte  $\mathbf{j}$  ordnet

$$\begin{aligned} \partial_t u &= l^{(0)} + l^{(1)} + l^{(2)} & (16.8) \\ l^{(0)} &= \operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T) = l(\text{Wärmeleitung}) \quad , \\ l^{(1)} &= -\mathbf{j} \cdot \operatorname{grad} \Pi + \eta \mathbf{j} \cdot \operatorname{grad} T \\ &= l(\text{Wärmetransport}) + l(\text{elektrische Arbeit, Seebeck-Teil}) \quad , \\ l^{(2)} &= \frac{1}{\kappa} \mathbf{j} \cdot \mathbf{j} = l(\text{elektrische Arbeit, Joulsche Wärme}) \quad . \end{aligned}$$

$l^{(0)}$  und  $l^{(2)}$  sind irreversible Energieänderungen, da sie bei Stromumkehr  $\mathbf{j} \rightarrow -\mathbf{j}$  gleich bleiben.

Wir sehen uns dann den Beitrag  $l^{(1)}$  an, der bei Stromumkehr sein Vorzeichen wechselt. Er enthält die schon in Kap. 9.4 betrachteten reversiblen thermoelektrischen Phänomene. Den Anteil aus Wärmetransport zerlegen wir nach

$$-\mathbf{j} \cdot \operatorname{grad} \Pi(\mathbf{r} | T) = -\mathbf{j} \cdot \frac{\partial \Pi(\mathbf{r} | T)}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial \Pi(\mathbf{r} | T)}{\partial T} \mathbf{j} \cdot \operatorname{grad} T \quad .$$

Dabei ist  $\partial \Pi / \partial \mathbf{r}$  der Einfluß der Materialänderung auf den Peltier-Koeffizienten, so daß  $-\mathbf{j} \cdot \partial \Pi / \partial \mathbf{r}$  als Wärmestau durch Änderung des Wärmetransports längs des elektrischen Stroms verstanden werden. Ebenso ist  $\partial \Pi / \partial T \mathbf{j} \cdot \operatorname{grad} T$  als Wärmestau durch temperaturbedingte Änderungen des Peltier-Koeffizienten längs des Stroms

aufzufassen. Schließlich ist  $\eta \mathbf{j} \cdot \text{grad} T$  die Energieänderung des Materialelements durch Anlaufen des Stroms gegen die Seebeck-Feldstärke  $\eta \text{ grad } T$ . Zusammen folgt für die reversible Energieänderung

$$l^{(1)} = -\mathbf{j} \cdot \frac{\partial \Pi}{\partial \mathbf{r}} + \left( \eta - \frac{\partial \Pi}{\partial T} \right) \mathbf{j} \cdot \text{grad } T \quad (16.9)$$

Die konkreten Auswirkungen dieser Phänomene erläutern wir wie schon in Kap. 9.4 am Leiterkreis, nun aber mit stetiger Temperaturverteilung nach Abb. 16.1:

### Peltier Wärme

Mit dem elektrischen Strom  $I$  in einem Leiter geht nach (16.4) der Wärmestrom  $Q^\Pi = \Pi(T) \cdot I$  parallel zu  $I$  einher (Transport der thermischen Energie der Elektronen). Dabei ist  $\Pi(T)$  der mittlere Peltier Koeffizient über den vom Strom durchflossenen Querschnitt des Leiters. Um den Effekt zu messen, betrachtet man Anordnungen, die den Wärmestrom beeinflussen, ohne den elektrischen Strom zu ändern. Eine solche Situation tritt auf, wenn der Strom die Grenze zweier Metalle  $A, B$  mit verschiedenen Peltier Koeffizienten  $\Pi_A \neq \Pi_B$  passiert (Abb. 16.1). Fließt der elektrische Strom von  $A$  nach  $B$ , so ist der Grenzfläche von außen der Wärmestrom

$$Q_{BA}^\Pi = (\Pi_B(T) - \Pi_A(T)) \cdot I \equiv \Pi_{BA}(T) \cdot I$$

zuzuführen, um die Temperatur  $T$  der Fläche zeitlich konstant zu halten.  $\Pi_{BA}(T)$  ist der Peltier Koeffizient des Materialpaares. Ohne  $Q_{BA}^\Pi$  liegt nach (16.9) an der Grenzfläche wegen des geänderten Wärmetransports Wärmestau mit der Leistungsdichte  $l^{(1)} = -\mathbf{j} \cdot \partial \Pi / \partial \mathbf{r}$  vor. Sie ist linear im Strom und kann bei geeigneter Wahl der Stromrichtung zur Kühlung des Materials herangezogen werden. Peltier Elemente werden z. B. zur Kühlung der Mikroprozessoren in Computern benutzt.

### Thomson Wärme

Tritt längs eines Wegstücks in Stromrichtung eine Temperaturänderung  $dT$  auf, so ändert sich der mit dem elektrischen Strom  $I$  mitgeführte Wärmestrom  $Q^\Pi$  analog zum Peltier Effekt um

$$dQ^\Pi = (\Pi(T + dT) - \Pi(T)) \cdot I$$

Dies beeinflusst die Energiebilanz des Materialelements. Ferner verursacht  $dT$  nach (16.7) eine Seebeck-Spannung  $-\eta dT$ , die vom Strom  $I$  durchlaufen wird. Auch dadurch ändert sich der Energieinhalt des Materialelements. Soll also die Temperatur zeitlich konstant gehalten werden, so muß von außen ein Wärmestrom  $dQ^\tau$  zugeführt werden, der sowohl  $dQ^\Pi$  als auch die Änderung  $-\eta dT \cdot I$  der elektrischen Feldenergie bestreitet:

$$dQ^\tau = \tau(T) dT \cdot I, \quad \tau(T) = \frac{\partial \Pi}{\partial T} - \eta \quad (16.10)$$

$\tau(T)$  ist der Thomson Koeffizient des Materials und  $dQ^\tau$  die Thomson-Wärme im Temperaturintervall  $dT$ . Ohne Zufuhr der Thomson Wärme ändert sich die Energie des Materialelements nach (16.8, 16.9) mit der Leistungsdichte  $l^{(1)} = (\eta - \partial\Pi/\partial T)\mathbf{j} \cdot \text{grad } T$  und die Temperatur ist zeitlich nicht konstant. Auch die Thomson Leistungsdichte wechselt zusammen mit der Stromrichtung ihr Vorzeichen und kann zur Kühlung des Materials herangezogen werden.

Wichtig für die thermoelektrischen Effekte ist, daß sich die Thermokraft nach  $\eta(T) = \Pi(T)/T$  aus (16.5) berechnen läßt, so daß sich der Thomson Koeffizient auf  $\tau(T) = \partial\Pi/\partial T - \Pi/T$  vereinfacht. Die Onsager Relation (16.5) und die Energiebilanz (16.10) sind also hinreichend, um Seebeck- und Thomson-Effekt aus dem Peltier Koeffizienten  $\Pi(T)$  zu berechnen. Zum Vergleich mit dem Experiment sind in der folgenden Tabelle thermoelektrische Koeffizienten für einige Materialpaare bei 20°C zusammengestellt:

Einheiten  $10^{-6}$ Volt/Kelvin (Werte nach Adkins, Equilibrium Thermodynamics)

Materialpaar	$\eta_A - \eta_B$	$\Pi_{AB}/T$	$\tau_A - \tau_B$
Cu-Ni	22	20	-11
Bi-Sb	110	109	-33
p-n Paar (in $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )	400	409	-6

## 16.1 Aufgaben

### Aufgabe 16-1: Entropieproduktion und Stromdichten im Laborsystem

Man betrachte die thermodynamischen Vorgänge im isotropen Spannungsfeld  $\boldsymbol{\pi} = 1p$ . Im Material sollen keine Beschleunigungskräfte, keine Druckhysterese und keine chemischen Reaktionen auftreten. In allen Materialelementen soll die gleiche thermodynamische Zustandsgleichung gelten, so daß die Gibbs-Duhem Beziehung

$$s \text{ grad } T - \text{grad } p + \sum_l \rho_l \text{ grad } \underline{\mu}_l = 0$$

zutrifft ( $s$  = Entropiedichte,  $\rho_l$  = Dichte der Massensorte  $l$ ).

Zeige: Die Entropieproduktion in diesem Spannungsfeld besitzt die Darstellung

$$\sigma = Ts \cdot \text{grad } \frac{1}{T} + \frac{1}{T} \sum_l \mathbf{m}_l \cdot (\underline{\mathbf{k}}_l - \text{grad } \underline{\mu}_l),$$

$\mathbf{s}$ ,  $\mathbf{m}_l$  = Stromdichten von Entropie und Massensorte  $l$  im Laborsystem,  $\underline{\mathbf{k}}_l$ ,  $\underline{\mu}_l$  = spezifische äußere Kraft und chemische Potentiale zur Massensorte  $l$ .

Hinweis: Man benutze die Bewegungsgleichung  $\rho d_t \mathbf{v} = -\text{grad } p + \sum_l \rho_l \underline{\mathbf{k}}_l$ .

### Aufgabe 16-2: Additivität der Wärmekapazitäten

Man betrachte ein System aus  $L$  Materialzellen mit den elektrischen Ladungen  $X_1 \dots X_L$  im thermodynamischen Gleichgewicht. Die gemeinsame Temperatur sei  $T$ . Das System befindet sich im äußeren elektrischen Feld, wobei  $\varphi_1 \dots \varphi_L$  die Mittelwerte des äußeren Potentials in den Zellen sind. Die Energie des Gesamtsystems sei  $U(T, X_1 \dots X_L, \varphi_1 \dots \varphi_L)$ , wobei die zugehörige Wärmekapazität  $C = \partial U / \partial T$  additiv ist:

$$C = C_1(T, X_1) + C_2(T, X_2) + \dots + C_L(T, X_L) .$$

Zeige: Die Gesamtenergie besitzt die Darstellung

$$U = U_1(T, X_1) + \dots + U_L(T, X_L) + X_1 \varphi_1 + \dots + X_L \varphi_L + h(X_1 \dots X_L) ,$$

mit einer Funktion  $h(X_1 \dots X_L)$ , die keinen Einschränkungen unterliegt. Man beachte, daß die Ladung der Zelle  $l$  durch  $X_l = \partial U / \partial \varphi_l$  gegeben ist.

### Aufgabe 16-3: Onsager Relation und 2. Hauptsatz

Die kinetischen Gleichungen der Thermoelektrizität lauten nach (16.3)

$$\mathbf{q} = -L_{00} \frac{\text{grad } T}{T^2} - L_{01} \frac{\text{grad } \mu}{T} ,$$

$$\mathbf{j} = -L_{10} \frac{\text{grad } T}{T^2} - L_{11} \frac{\text{grad } \mu}{T} .$$

Dabei ist  $\mu = \varphi + \bar{\mu}$  das elektrochemische Potential der Elektronen. Ferner gilt

$$\lambda = \frac{1}{T^2} (L_{00} - \frac{L_{01} L_{10}}{L_{11}}) = \text{Wärmeleitfähigkeit} ,$$

$$\kappa = \frac{L_{11}}{T} = \text{elektrische Leitfähigkeit} ,$$

$$\Pi = \frac{L_{01}}{L_{11}} = \text{Peltierkoeffizient} , \quad \eta = \frac{L_{10}}{T L_{11}} = \text{Thermokraft} .$$

Nach dem 2. Hauptsatz hat der symmetrische Teil  $L_{mn}^+ = (L_{mn} + L_{nm})/2$  der Matrix  $L_{mn}$  nur nichtnegative Eigenwerte, was  $\det(L_{mn}^+) \geq 0$  zur Folge hat.

Zeige: Bei verschwindender Wärmeleitfähigkeit  $\lambda = 0$  folgt die Onsager Relation  $L_{01} = L_{10}$  also  $\Pi = T\eta$  bereits aus dem 2. Hauptsatz.

## 17 Chemische Reaktionen

Die irreversiblen Phänomene bei chemischen Reaktionen haben wir in Kap. 6.4 nur qualitativ besprochen. Wir holen jetzt die quantitative Beschreibung nach und betrachten gleich den Fall, daß mehrere chemische Reaktionen  $r = 1 \dots \Gamma$  nebeneinander ablaufen. Die Vektoren ihrer stöchiometrischen Koeffizienten seien  $\nu^r = (\nu_1^r \dots \nu_C^r)$ . Die Konzentrationsbilanz (12.12) geht dann in  $\rho d_t c_l = -\text{div } \mathbf{J}_l + \sum_r \dot{\omega}_r \nu_l^r \alpha_l$  über. Hier ist  $\dot{\omega}_r$  die Rate der  $r$ -ten Reaktion. Dementsprechend haben wir in (12.22) die Entropieproduktion durch

$$\sigma = \frac{\boldsymbol{\tau} : \mathbf{W} + p' \text{div } \mathbf{v}}{T} + \frac{\sum_l \mathbf{J}_l \cdot (\mathbf{k}_l - \text{grad } \frac{\mu_l}{T})}{T} + \mathbf{Q} \cdot \text{grad } \frac{1}{T} - \sum_r \dot{\omega}_r \frac{a^r}{T}$$

zu ersetzen, wobei  $a^r = \sum_l \nu_l^r \alpha_l \mu_l = \sum_l \nu_l^r \mu_l = \boldsymbol{\nu}^r \cdot \boldsymbol{\mu}$  die chemische Affinität der  $r$ -ten Reaktion ist. Zur Vereinfachung nehmen wir jetzt an, daß keine Scherkräfte vorhanden sind ( $\boldsymbol{\tau}^\oplus = 0$ ) und daß Diffusionsströme durch materialdichte Wände unterbunden sind ( $\mathbf{J}_l = 0$ ). Ferner soll überall die gleiche Temperatur herrschen ( $\text{grad } T = 0$ ). Obige Entropieproduktion vereinfacht sich dann auf

$$\sigma = (-p + p') \frac{\text{div } \mathbf{v}}{T} - \sum_r \dot{\omega}_r \frac{a^r}{T} \quad , \quad p' = \text{quasistatischer Druck} \quad (17.1)$$

Zum besseren Verständnis leiten wir (17.1) noch mal aus den Energiebilanzen her: Die Bedingungen  $\boldsymbol{\tau}^\oplus = 0 = \mathbf{J}_l$  bedeuten, daß materialdichte Zellenwände vorliegen und keine Scherkräfte vorhanden sind.  $V$  sei das Zellenvolumen. Der Energieeintrag des realen Prozesses zwischen den beiden Gleichgewichtszuständen ist dann durch  $dU = \delta Q - p dV$  gegeben (chemische Reaktionen in der Zelle liefern keinen Beitrag zu  $dU$  weil lediglich chemische Energie in Wärme umgewandelt wird). Den realen Prozess haben wir mit dem reversiblen Ersatzprozess zwischen den Zuständen zu vergleichen. Bei diesem sind chemische Reaktionen durch einen Antikatalysator unterbunden und die Teilchenzahländerung  $d\mathbf{n} = dt V \dot{\omega}_r \boldsymbol{\nu}^r$  wird stattdessen durch reversiblen Materialaustausch mit der Umgebung realisiert. Ebenso ändert sich die Entropie während des Ersatzprozesses nur durch Wärmeaustausch mit der Umgebung, sodaß nun  $dU = T dS - p' dV + d\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\mu}$  gilt ( $p' = \text{quasistatischer Druck}$ ). Die Energieänderungen während der beiden Prozesse sind gleich und es gilt

$$dU = \delta Q - p dV = T dS - p' dV + d\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\mu} \quad , \quad \text{also}$$

$$T dS = \delta Q + (p' - p) dV - dt V \sum_r \dot{\omega}_r a^r \quad ,$$

$$a^r = \boldsymbol{\nu}^r \cdot \boldsymbol{\mu} = \text{Affinität der } r\text{-ten Reaktion} \quad .$$

Dabei ist  $\delta Q/T$  ist der Entropieübertrag während des realen Prozesses und

$$\Delta S = dS - \delta Q/T = \sigma V dt$$

die während  $dt$  in der Zelle produzierte Entropie. Für die Entropiequelle folgt

$$T\Delta S = TdS - \delta Q = (p' - p)dV - dt \sum_r V\dot{\omega}_r a^r, \text{ also}$$

$$T\sigma = (p' - p) \frac{dV}{Vdt} - \sum_r \dot{\omega}_r a^r.$$

Beachten wir  $dV/(Vdt) = \text{div } \mathbf{v}$  und dividieren durch die Temperatur, so ergibt sich aus der rechten Gleichung die Entropieproduktion (17.1). Damit ist die chemische Entropieproduktion vollständig beschrieben. Sie gehört zusammen mit der Volumenreibung zu den skalaren Relaxationsphänomenen. Die Relaxationsströme sind nun durch  $p' - p$ ,  $\dot{\omega}_r$  und die normierten Affinitäten durch  $\text{div } \mathbf{v}/T$ ,  $-a^r/T$  definiert. Der skalare Anteil von Tabelle 14.1 ist deshalb durch

Dissipationstyp	Drehtyp	Strom $j_b$	Affinität $Y_b$
$M$	Skalar	$p' - p$	$\text{div } \mathbf{v}/T$
$R$	Skalar	$\dot{\omega}_1 \dots \dot{\omega}_\Gamma$	$-a^1/T \dots - a^\Gamma/T$

zu ersetzen, und die kinetischen Gleichungen (14.1) durch

$$p' - p = L_{MM}^s \frac{\text{div } \mathbf{v}}{T} - \sum_{r'} L_{Mr'}^s \frac{a^{r'}}{T} \quad (17.2)$$

$$\dot{\omega}_r = L_{rM}^s \frac{\text{div } \mathbf{v}}{T} - \sum_{r'} L_{rr'}^s \frac{a^{r'}}{T}$$

Offenbar bedeutet das Verschwinden der Affinität  $a^r$  der  $r$ -ten Reaktion nicht deren Gleichgewicht  $\dot{\omega}_r = 0$ . Sowohl die Affinitäten  $a^k \neq 0$  der Konkurrenzreaktionen  $k \neq r$  als auch Dichteänderungen  $\text{div } \mathbf{v} \neq 0$  können die  $r$ -te Reaktion aus dem Gleichgewicht treiben, obwohl  $a^r = 0$  gilt. Wir wollen ab jetzt nur den Fall konstanter Dichte  $\text{div } \mathbf{v} = 0$  weiterverfolgen. Aus (17.2) läßt sich die zeitliche Differentialgleichung für den Reaktionsverlauf herleiten. Dazu benutzen wir statt der Molzahlen  $n_l$  die Moldichten  $\eta_l = n_l/V$ . Für den Vektor  $\boldsymbol{\eta}$  der Moldichten gilt dann bei undurchlässigen Zellwänden und konstantem Zellvolumen  $d\boldsymbol{\eta}/dt = \sum_r \dot{\omega}_r(t) \boldsymbol{\nu}^r$ . Die Darstellung vereinfacht sich wenn wir gemäß  $\omega_r(t) = \int_0^t \dot{\omega}_r(t') dt'$  die Reaktionslaufzahl  $\omega_r$  der  $r$ -ten Reaktion einführen. Die Zeitintegration von  $d\boldsymbol{\eta}/dt$  ergibt mit dieser Definition  $\boldsymbol{\eta}(t) = \boldsymbol{\eta}_0 + \sum_r \omega_r(t) \boldsymbol{\nu}^r$ . Damit gehen die Relaxationsgleichungen (17.2) in die folgenden zeitlichen Differentialgleichungen für die Reaktionslaufzahlen über

$$\frac{d\omega_r}{dt} = -\frac{1}{T} \sum_{r'=1}^{\Gamma} L_{rr'}^s(T, p) a^{r'}(T, p, \boldsymbol{\eta}_0 + \sum_r \omega_r(t) \boldsymbol{\nu}^r), \quad r = 1 \dots \Gamma.$$

Sie sind zwar in den Affinitäten  $a^r$  linear, aber in den Reaktionslaufzahlen  $\omega_r(t)$  im allgemeinen nichtlinear<sup>1</sup>. Ihre Lösung wird für die Jod-Wasserstoff Reaktion am Ende dieses Kapitels erläutert. Die lineare Näherung (17.2) ist nach Kap. 13 nur in der Nähe des Gleichgewichts, also bei fortgeschrittener Relaxation hinreichend genau. Bei chemischen Reaktionen entspricht dies kleinen Affinitäten  $a^r \ll RT$ . Wir zeigen jetzt, daß die in den Affinitäten  $a^r(T, p, \boldsymbol{\eta})$  nichtlinearen Beiträge schon bei der chemischen Relaxation des idealen Gasgemischs eine wichtige Rolle spielen. Zur Vereinfachung betrachten wir nur einen Reaktionstyp mit dem stöchiometrischen Vektor  $\boldsymbol{\nu} = (\nu_1 \dots \nu_C)$  und der Reaktionsrate  $\dot{\omega}(T, p, \boldsymbol{\eta}(t))$ . Die Komponenten des stöchiometrischen Vektors unterscheiden wir gemäß: einlaufende Sorten  $l : 0 > \nu_l = -\nu_{l-}$ , auslaufende Sorten  $l : 0 < \nu_l = \nu_{l+}$  nach ihrem Vorzeichen. Als nächstes sehen wir uns die chemischen Potentiale an. Sie besitzen nach Kap. 6.1 für ideale Mischungen die Darstellung

$$\mu_l(T, p, \boldsymbol{\eta}) = g_l(T, p) + RT \ln \frac{\eta_l}{\eta} = g_l(T, p) - RT \ln \eta(T, p) + RT \ln \eta_l .$$

Hier ist  $g_l(T, p)$  das chemische Potential der ungemischten Stoffsorte  $l$ . Dabei haben wir ausgenutzt, daß die gesamte Molfraktion  $\eta$  des idealen Gasgemischs bei gegebenen  $T, p$ -Werten nicht mehr von den Mischungsverhältnissen der Stoffsorten abhängt. Die Affinität der Reaktion im Stoffgemisch ist durch  $a = \boldsymbol{\nu} \cdot \boldsymbol{\mu}$  gegeben. Wir spalten sie nach  $a = a_+ - a_-$  in die Anteile zu auslaufenden und einlaufenden Sorten auf, wobei wir die Darstellung

$$a_+(T, p, \boldsymbol{\eta}) = a_+^g + RT \ln \prod_{l+} \eta_{l+}^{\nu_{l+}} , \quad a_-(T, p, \boldsymbol{\eta}) = a_-^g + RT \ln \prod_{l-} \eta_{l-}^{\nu_{l-}} ,$$

$$a_{\pm}^g(T, p) = \sum_{l\pm} \nu_{l\pm} (g_{l\pm}(T, p) - RT \ln \eta(T, p))$$

benutzen. Das bedeutet zugleich

$$\prod_{l+} \eta_{l+}^{\nu_{l+}} = e^{(a_+ - a_+^g)/RT} , \quad \prod_{l-} \eta_{l-}^{\nu_{l-}} = e^{(a_- - a_-^g)/RT} \quad (17.3)$$

Bei chemischen Reaktionen setzt sich die Reaktionsrate stets nach  $\dot{\omega} = \dot{\omega}_- - \dot{\omega}_+$  aus den Raten  $\dot{\omega}_-$  und  $\dot{\omega}_+$  von Vorwärtsreaktion und Rückreaktion zusammen. Ferner ist für ideale Stoffgemische die Konzentrationsabhängigkeit der Raten durch

$$\dot{\omega}_-(T, p, \boldsymbol{\eta}) = k_-(T, p) \prod_{l-} \eta_{l-}^{\nu_{l-}} , \quad \dot{\omega}_+(T, p, \boldsymbol{\eta}) = k_+(T, p) \prod_{l+} \eta_{l+}^{\nu_{l+}} \quad (17.4)$$

gegeben, da die Koinzidenzwahrscheinlichkeit der Reaktanden proportional zum Produkt ihrer Konzentrationen ist ( $\nu$  Reaktanden der gleichen Sorte gehen mit der

<sup>1</sup> Die Konzentrationsabhängigkeit der kinetischen Koeffizienten  $L_{r,r}^s(T, p)$  wird hier vernachlässigt. Für ideale Gasgemische ist dies nach (17.6) eine gute Näherung.

$\nu$ -ten Potenz ein). Nach (17.3) bedeutet dies:

$$\begin{aligned}\dot{\omega}_- &= k_-(T, p)e^{(a_- - a_-^g(T, p))/RT} = k'_-(T, p)e^{a_-/RT}, \\ \dot{\omega}_+ &= k_+(T, p)e^{(a_+ - a_+^g(T, p))/RT} = k'_+(T, p)e^{a_+/RT}\end{aligned}$$

wobei die Reaktionsparameter  $k'_\pm = k_\pm e^{-a_\pm^g/RT}$  ebenso wie  $k_\pm$  nur von  $T, p$  abhängen. Für die resultierende Reaktionsrate folgt daraus

$$\begin{aligned}\dot{\omega}(T, p, \boldsymbol{\eta}) &= \dot{\omega}_- - \dot{\omega}_+ \\ &= \frac{k'_- + k'_+}{2}(e^{a_-/RT} - e^{a_+/RT}) + \frac{k'_- - k'_+}{2}(e^{a_-/RT} + e^{a_+/RT})\end{aligned}\quad (17.5)$$

Die Reaktionsparameter  $k'_\mp(T, p)$  sind durch Gleichgewichtsbedingungen eingeschränkt. Nach Kap. 13 muß für verschwindende Affinität  $a(T, p, \boldsymbol{\eta}) = a_+ - a_- = 0$  stets auch  $\dot{\omega}(T, p, \boldsymbol{\eta}) = 0$  gelten. Nach (17.5) bedeutet dies aber  $k'_- = k'_+$  für  $a_- = a_+$ . Da  $a_- = a_+$  für alle Werte  $T, p$  durch die Gleichgewichtskonzentrationen  $\boldsymbol{\eta}(T, p)$  erfüllt ist, folgt auch die Gleichheit  $k'_-(T, p) = k'_+(T, p)$  für alle  $T, p$ . Die Darstellung (17.5) geht damit in

$$\begin{aligned}\dot{\omega}(T, p, \boldsymbol{\eta}) &= k'(T, p)(e^{a_-/RT} - e^{a_+/RT}) \\ &= k'(T, p)\left(-\frac{a}{RT} + \frac{a_-^2 - a_+^2}{(RT)^2} + \dots\right)\end{aligned}\quad (17.6)$$

über, wobei  $k'_\mp(T, p) = k'(T, p)$  gesetzt ist. An diesem Modell können wir die Gültigkeit der in der Affinität linearen Relaxationsnäherung  $\dot{\omega} = -L a/T$  für die Reaktionsrate beurteilen: Für große Temperaturen, also  $a \ll RT$  ist diese Näherung nach (17.6) mit  $L = k'(T, p)/R$  gut erfüllt. Bei kleineren Temperaturen liefern jedoch auch die in  $a_\mp$  nichtlinearen Terme wesentliche Beiträge zur Reaktionsrate  $\dot{\omega}$ . Die nichtlinearen Beiträge werden umso wichtiger, desto größer die Affinität  $a$  gegenüber der thermischen Energie  $RT$  ist. Große Affinitäten liegen meist bei Reaktionsbeginn vor. Als einfache Anwendung betrachten wir die Jod-Wasserstoff Reaktion  $\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{HJ}$ . Hier ist

$$\boldsymbol{\eta} = (\eta_{\text{H}_2}, \eta_{\text{J}_2}, \eta_{\text{HJ}}), \quad \boldsymbol{\nu} = (-1, -1, +2),$$

$$\frac{d}{dt}(\eta_{\text{H}_2}, \eta_{\text{J}_2}, \eta_{\text{HJ}}) = (-1, -1, +2) \dot{\omega}(t),$$

also

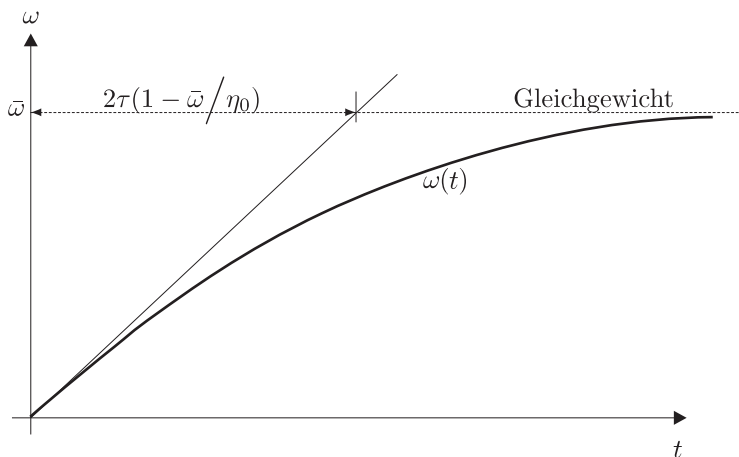
$$(\eta_{\text{H}_2}, \eta_{\text{J}_2}, \eta_{\text{HJ}}) = (\eta_{\text{H}_2}(0) - \omega(t), \eta_{\text{J}_2}(0) - \omega(t), \eta_{\text{HJ}}(0) + 2\omega(t))$$

mit  $\omega(0) = 0$ .

Für  $\dot{\omega}$  benutzen wir den nichtlinearen Ansatz (17.4) des Gasgemischs

$$\dot{\omega} = k_- \eta_{\text{H}_2} \eta_{\text{J}_2} - k_+ \eta_{\text{HJ}}^2 = k_- (\eta_{\text{H}_2}(0) - \omega)(\eta_{\text{J}_2}(0) - \omega) - k_+ (\eta_{\text{HJ}}(0) + 2\omega)^2.$$





**Abbildung 17.1** Relaxation der chemischen Reaktionslaufzahl  $\omega(t)$

Wir wählen die Startwerte so, daß möglichst viel Jodwasserstoff produziert wird, nämlich  $\eta_{\text{H}_2} = \eta_{\text{J}_2} = \eta_0$ ,  $\eta_{\text{HJ}} = 0$ . Für  $\omega(t)$  verbleibt dann die Differentialgleichung

$$\frac{d}{dt}\omega = k_- (\eta_0 - \omega(t))^2 - k_+ 4\omega(t)^2$$

mit der Lösung 
$$t(\omega) = \int_0^\omega \frac{d\omega'}{k_- (\eta_0 - \omega')^2 - k_+ 4\omega'^2} .$$

Nach Integration und Umkehr der Funktion  $t(\omega)$  folgt

$$\omega(t) = \eta_0 \frac{1 - e^{t/\tau}}{1 - 2\sqrt{k_+/k_-} - e^{t/\tau}\eta_0/\bar{\omega}}$$

$$\tau = \frac{1}{4\eta_0\sqrt{k_-k_+}} = \text{Reaktionsperiode}$$

$$\bar{\omega} = \frac{\eta_0}{1 + 2\sqrt{k_+/k_-}} = \text{Gleichgewichtswert}$$

Ausgehend von  $\omega(0) = 0$  steigt die Reaktionslaufzahl  $\omega(t)$  exponentiell mit der Zeit an bis sie bei sehr großen Zeiten den Gleichgewichtswert  $\bar{\omega}$  erreicht. Die Reaktionsrate  $\dot{\omega}$  nimmt bis zum Erreichen des Gleichgewichtswerts ständig ab. Die Reaktionsperiode  $\tau$  ist eine charakterische Zeit für die Reaktionsdauer. Für eine Anfangsdichte von  $\eta_0 = 1$  mol/liter haben wir in Tabelle 17.1 die Werte von  $k_{\mp}$  und  $\tau$  zusammengestellt. Sie zeigt wie schnell die Reaktionsrate mit der Temperatur zunimmt und die Reaktionsperiode abnimmt.

$T$ in $^{\circ}\text{Celsius}$	$k_{-}$ in $\text{lit mol}^{-1}\text{sek}^{-1}$	$k_{+}$ in $\text{lit mol}^{-1}\text{sek}^{-1}$	$\tau$ in $\text{sek}$
356	$2,53 \cdot 10^{-3}$	$3,02 \cdot 10^{-5}$	$0,9 \cdot 10^3$
393	$1,42 \cdot 10^{-2}$	$2,20 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^2$
443	$1,40 \cdot 10^{-1}$	$2,50 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^1$
508	1,34	$3,96 \cdot 10^{-2}$	1,1

**Tabelle 17.1** Reaktionsparameter  $k_{\mp}$  und Reaktionsperiode  $\tau$  für die Jod-Wasserstoff-Reaktion mit  $\eta_0 = 1 \text{ mol/liter}$ . Nach Holleman und Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie.

## 17.1 Aufgaben

### Aufgabe 17-1: Jod-Wasserstoff Reaktion $\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{HJ}$

(a) Berechne die Gleichgewichtskonzentration  $\bar{\eta}_{\text{HJ}}$  des Jodwasserstoffs für die im Text betrachtete Anfangsbedingung  $\eta_{\text{H}_2} = \eta_{\text{J}_2} = 1 \text{ mol/liter}$ ,  $\eta_{\text{HJ}} = 0$  mit den Reaktionsparametern aus Tabelle 17.1 für die Temperaturen  $T = 356, 393, 443, 508^{\circ}\text{C}$ .

(b) Zeige: Bei vorgegebener Anfangsrate  $\dot{\omega}(0)$  und der Anfangsbedingung  $\eta_{\text{HJ}} = 0$  wird die zeitliche Änderung  $|d\dot{\omega}(0)/dt|$  der Reaktionsrate minimal wenn die Anfangskonzentrationen  $\eta_{\text{H}_2}$  und  $\eta_{\text{J}_2}$  gleich sind.

### Aufgabe 17-2: Kinetik der Moldichten

In einer Zelle mit materialdichten Wänden befindet sich eine Mischung idealer Gase mit den Moldichten  $\eta_l(t)$ ,  $l = 1 \dots C$ . Es findet eine chemische Reaktion mit dem stöchiometrischen Vektor  $(\nu_1 \dots \nu_C)$  und der Reaktionsrate  $\dot{\omega}(t)$  statt. Dabei definieren wir  $\sum_l \eta_l(t) = \eta$ ,  $\sum_l \nu_l = \nu$ . Temperatur  $T$  und Druck  $p$  werden zeitlich konstant gehalten.

Zeige: Die Moldichten  $\eta_l(t)$  hängen mit der integrierten Reaktionsrate  $\omega(t)$  nach

$$\eta_l(t) = \left( \eta_l(\infty) - \frac{\nu_l}{\nu} \eta \right) e^{-\nu(\omega(t) - \omega(\infty))/\eta} + \frac{\nu_l}{\nu} \eta, \quad \eta = \frac{p}{RT}$$

zusammen.

Hilfe: Man beachte, daß sich das Zellenvolumen bei konstanter Moldichte  $\eta = p/RT$  zeitlich ändert und beweise zuerst die Differentialgleichung

$$\frac{d\eta_l}{dt} = \left( \nu_l - \nu \frac{\eta_l(t)}{\eta} \right) \dot{\omega}(t).$$

### Aufgabe 17-3: Massenwirkungsgesetz und Reaktionsperiode

In einer Zelle mit materialdichten Wänden befindet sich eine Mischung von Stoffen mit den Moldichten  $\eta_l(t)$ ,  $l = 1 \dots C$ . Es findet eine chemische Reaktion mit

dem stöchiometrischen Vektor  $(\nu_1 \dots \nu_C)$ ,  $\sum_l \nu_l = 0$  und der Reaktionsrate  $\dot{\omega}(t)$  statt. Temperatur  $T$  und Druck  $p$  werden zeitlich konstant gehalten. Es soll das Massenwirkungsgesetz zutreffen

$$\dot{\omega}(t) = k_- \prod_{l_-} \eta_{l_-}(t)^{\nu_{l_-}} - k_+ \prod_{l_+} \eta_{l_+}(t)^{\nu_{l_+}}$$

für einlaufende Sorten  $l$ :  $0 > \nu_l = -\nu_{l_-}$

für auslaufende Sorten  $l$ :  $0 < \nu_l = \nu_{l_+}$  .

Bei  $t = \infty$  tritt Gleichgewicht mit  $\dot{\omega}(\infty) = 0$  ein. Die Gleichgewichtsdichten  $\eta_{l\pm}(\infty)$  hängen ebenso wie  $k_+$ ,  $k_-$  nur von  $T, p$  ab.

(a) Zeige: In der Nähe des Gleichgewichts gilt  $\dot{\omega}(t) = -(\omega(t) - \omega(\infty))/\tau$ , wobei die Reaktionsperiode  $\tau$  gegeben ist durch

$$\frac{1}{\tau} = k' \sum_{l=1}^C \frac{\nu_l^2}{\eta_l(\infty)} \quad , \quad k' = k_- \prod_{l_-} \eta_{l_-}(\infty)^{\nu_{l_-}} = k_+ \prod_{l_+} \eta_{l_+}(\infty)^{\nu_{l_+}} \quad .$$

(b) Zeige: Die Reaktionsrate  $\dot{\omega}(t)$  und ihre Zeitableitung  $d\dot{\omega}(t)/dt = \ddot{\omega}(t)$  haben für alle Zeiten  $t$  entgegengesetzte Vorzeichen, nämlich  $\ddot{\omega}(t)/\dot{\omega}(t) < 0$  .

**Aufgabe 17-4:**

Die prompte Reaktionsperiode  $\tau_P$  ist durch

$$\frac{1}{\tau_P} = - \frac{1}{\dot{\omega}(0)} \frac{d\dot{\omega}(0)}{dt}$$

definiert. Sie parametrisiert das Absinken der Reaktionsrate unmittelbar nach Einsetzen der Reaktion. Man betrachte wie in Aufgabe 17-3 eine chemische Reaktion, deren Zeitverlauf aus dem Massenwirkungsgesetz hervorgeht. In der Reaktion wird mehr als eine Stoffsorte produziert, es liegen aber bei  $t = 0$  noch keine Reaktionsprodukte vor.

Zeige: Unter diesen Umständen ist die prompte Reaktionsperiode  $\tau_P$  durch

$$\frac{1}{\tau_P} = \dot{\omega}(0) \sum_{l_-} \frac{\nu_{l_-}^2}{\eta_{l_-}(0)}$$

gegeben. Verifiziere, daß  $\tau_P$  nur von der Anfangskonzentration  $\epsilon_{1_-}$  des Reaktanden  $l_- = 1$  und  $\dot{\omega}(0)$  abhängt, wenn  $\epsilon_{1_-}$  klein gegen die Konzentrationen  $\eta_{l_-}(0)$  aller anderen Reaktanden ist: der seltenste Reaktand bestimmt das Absinken der Reaktionsrate.



## **Teil III**

# **Thermische Schwankungen und statistische Mechanik**



## 18 Schwankungs-Dissipations Theorem

Falls eine thermodynamische Größe  $a(t)$  weder durch äußere Einflüsse fixiert ist, noch einem strengen Erhaltungssatz folgt, so unterliegt sie statistischen Schwankungen. Beispiele sind die Energien von Teilsystemen energetisch abgeschlossener Systeme (Kap. 1.4) oder auch die Photonzahl im Strahlungshohlraum (Kap. 5.1). Da die Thermodynamik unvollständig kontrollierte Systeme behandelt kann sie zwar beste Prognosen aber keine absoluten Voraussagen zum Zeitverlauf einer Größe  $a(t)$  machen. Die aktuell auftretenden statistischen Abweichungen von der besten Prognose des Zeitverlaufs werden Schwankungen oder Fluktuationen genannt. Für kleine Systeme oder auch in der Nähe kritischer Punkte werden sie besonders groß. Exakte Aussagen sind in der Thermodynamik nur über den mittleren Zeitverlauf der Fluktuationen möglich. Das Schwankungs-Dissipations Theorem drückt die Höhe und Breite der mittleren Fluktuation einer Größe  $a(t)$  durch Parameter der makroskopischen Thermodynamik aus. Es liefert also eine einfache Verbindung zwischen mikroskopischen Schwankungen (Brownsche Bewegung) und makroskopischen Messungen. Die wesentlichen Zusammenhänge lassen sich bei nicht zu kleinen Temperaturen schon im Rahmen der klassischen Mechanik des Vielteilchensystems verstehen.

### 18.1 Statistische Funktionen

Wir erläutern zuerst einige Begriffe, die für die mathematische Darstellung der Fluktuationsphänomene unentbehrlich sind. In der statistischen Mechanik werden Wahrscheinlichkeiten betrachtet, die das *Langzeitverhalten* einer Größe  $a(t)$  des Systems betreffen. Dabei hat man sich zu vergegenwärtigen, daß die exakte Messung einer Wahrscheinlichkeit  $w(a)$  für den Wert  $a$  grundsätzlich unendlich viele Meßpunkte benötigt. Deshalb muß man sich in der Praxis immer mit begrenzter Genauigkeit begnügen. Wir beginnen mit einigen Definitionen zum Wahrscheinlichkeitsbegriff, den wir ausschließlich über Verweilzeiten einführen<sup>1</sup> :

$$\begin{aligned} w(a)da &= \text{Wahrscheinlichkeit für das Intervall } (a, a + da) = \\ &= \frac{\text{kumulierte Verweilzeit des Systems in } (a, a + da)}{\text{gesamte Beobachtungszeit( sehr groß)}} . \end{aligned}$$

---

<sup>1</sup> Während der Beobachtungszeit  $B$  setzt sich die kumulierte Verweilzeit in  $(a, a + da)$  aus vielen getrennten Einzelbeiträgen zusammen, weil  $(a, a + da)$  oft verlassen und wieder erreicht werden kann.  $\delta(a)$  ist die Diracsche  $\delta$ -Funktion, es ist also  $\int \delta(a)f(a)da = f(0)$ . Wir verzichten hier auf den Begriff des Phasenmittels über sehr viele Systemduplikate (Gibbs-Ensemble).

Die Präzisierung dieser Definition führt auf

$$w(a) \equiv \lim_{B \rightarrow \infty} \frac{1}{B} \int_{-B/2}^{B/2} \delta(a - a(t)) dt = \overline{\delta(a - a(t))}^t . \quad (18.1)$$

Für eine beliebige Funktion  $f(a)$  gilt dann

$$\begin{aligned} \overline{f(a(t))}^t &\equiv \lim_{B \rightarrow \infty} \frac{1}{B} \int_{-B/2}^{B/2} dt f(a(t)) = \lim_{B \rightarrow \infty} \frac{1}{B} \int_{-B/2}^{B/2} dt da f(a) \delta(a - a(t)) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} f(a) w(a) da . \end{aligned}$$

Das erwartete Zeitverhalten einer Größe  $a(t)$  hängt naturgemäß vom Kenntnisstand über die Größe ab: Wir betrachten den Fall, daß  $a(t_0) = a$  zu einem Zeitpunkt  $t_0$  bekannt ist, aber sehr viele andere Größen des Systems nicht gemessen wurden. Wegen der ungemessenen Größen sind dann noch viele Bahnstücke möglich die bei  $a$  starten aber *danach* unterschiedlich verlaufen (Prognosebündel). Die beste Prognose  $A(a, \tau)$  für die Größe  $a(t_0 + \tau)$ ,  $\tau > 0$  bei der Vorkennntnis  $a(t_0) = a$  ist eine Mittelung über das Prognosebündel. Ebenso sind wegen der ungemessenen Größen noch viele Bahnstücke möglich die bei  $a$  enden aber *davor* unterschiedlich verlaufen (Diagnosebündel). Die beste Diagnose  $A(a, -\tau)$  für die Größe  $a(t_0 - \tau)$  bei der Nachkenntnis  $a(t_0) = a$  ist eine Mittelung über das Diagnosebündel. Zur Präzisierung dieser Überlegungen definieren wir

$$A(a, \tau) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \delta(a - a(t)) a(t + \tau) dt}{\int_{-\infty}^{\infty} \delta(a - a(t)) dt} = \frac{\overline{\delta(a - a(t)) a(t + \tau)}^t}{w(a)} , \quad (18.2)$$

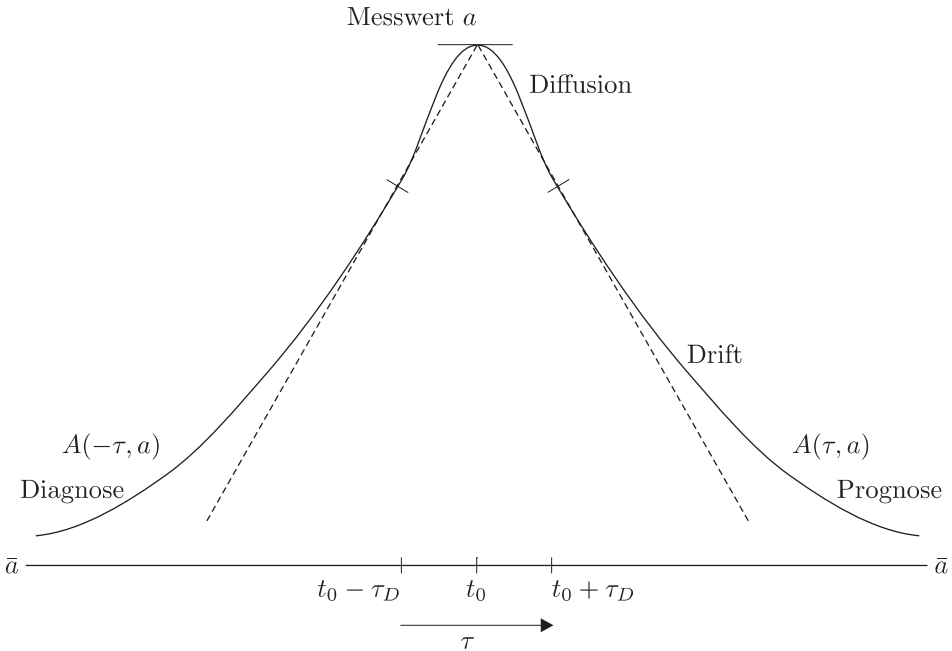
wobei der Zähler die Summation über die Endpunkte  $a(t + \tau)$  der Bahnstücke enthält. Wir nennen  $A(a, \tau)$  die *a-Erwartung*. Sie ist für  $\tau > 0$  die beste Schätzung für die Zukunft der Größe  $a(t)$  und für  $\tau < 0$  die beste Schätzung für ihre Herkunft wenn der Wert  $a$  gemessen wurde.  $A(a, \tau)$  ist eine Systemfunktion, die erst aus der Kenntnis der Dynamik des Vielteilchensystems berechnet werden kann. Ihre Messung erfordert grundsätzlich auch die Berücksichtigung des aktuellen Verlaufs  $a(t)$  der Größe in der Umgebung aller anderen Zeiten  $t_j \neq t_0$  mit  $a(t_j) = a$ . Deshalb ist die Beobachtungszeit  $B$  sehr groß zu wählen wenn  $A(a, \tau)$  mit guter Genauigkeit bestimmt werden soll. Die Eigenschaften von  $A(a, \tau)$  lassen sich so zusammenfassen:

► Es gilt

$$A(a, 0) = a \quad \text{und} \quad A(a, \infty) = \bar{a} , \quad (18.3)$$

wobei  $\bar{a}$  der Gleichgewichtswert der Größe  $a$  ist (lange nach der Messung beeinflußt  $a(t_0) = a$  den Erwartungswert nicht mehr).





**Abbildung 18.1** Die  $a$ -Erwartung  $A(a, \tau)$

- Wegen der Zeitsymmetrie (Kap. 20) ist  $A(a, \tau)$  eine symmetrische Funktion  $A(a, \tau) = A(a, -\tau)$ . Deshalb verschwindet der Erwartungswert  $\frac{\partial}{\partial \tau} A(a(t_0), 0)$  der Geschwindigkeit  $\dot{a}(t_0)$  wenn nur der Wert  $a(t_0)$  gemessen wurde.

Der Verlauf der  $a$ -Erwartung ist in Abb. 18.1 dargestellt. Für die Differentialgleichungen der Kontinuumsthermodynamik ist die Erwartung für die zeitliche Änderung der Größe  $a$  wichtig. Der Bahnverlauf läßt sich qualitativ so beschreiben: Der Diffusionsanteil besteht aus schnellen kurzen Bahnstücken mit häufigen Richtungswechseln, wobei die kumulierten  $a(t)$ -Änderungen höchstens wie  $\sqrt{\tau}$  ansteigen, also einen Fehlerkorridor  $a(t + \tau) - a(t) = \pm \alpha \sqrt{\tau}$  ergeben. Er konkurriert mit der Driftbewegung, die durch die Kraft  $-\partial F / \partial a$  getrieben und durch die Diffusionswechselwirkungen ausgebremst wird. Hier ist die resultierende  $a$ -Änderung proportional zu  $\tau$ . Die Bahn  $a(t)$  ist eine Überlagerung dieser beiden Bewegungstypen. Die zeitliche Steigung  $(a(\tau) - a(0)) / \tau$  enthält deshalb für größere  $\tau$  hauptsächlich Beiträge der Driftbewegung (nur bei sehr kleinen  $\tau$  dominiert die Diffusionsbewegung). Eine sinnvolle Trennung dieser beiden Bewegungstypen läßt sich durch Betrachtung der Erwartungsfunktion  $A(a, \tau)$  definieren. Zunächst hat man sich zu vergegenwärtigen, daß die Relaxationsgleichung (13.2) nur die Driftbewegung von  $a$  beschreiben soll, nicht aber die mikroskopische Diffusionsbewegung (Brownsche Bewegung).

Benutzt man also die Steigung  $(A(a, \tau) - a)/\tau$  zur Definition der Driftgeschwindigkeit  $\dot{a}_D$ , so muß das Zeitintervall  $\tau$  so groß sein, daß die Diffusionsbewegung gegen die Driftbewegung zu vernachlässigen ist. Da andererseits Vorgänge des Ungleichgewichts beschrieben werden sollen, ist  $\tau$  so klein zu wählen daß die Änderung  $|A(a, \tau) - a|$  noch klein gegen den Abstand  $|\bar{a} - a|$  zum Gleichgewicht ist. Die makroskopische Beobachtung mißt Geschwindigkeiten die besonders häufig auftreten. Deshalb ist es sinnvoll als makroskopische Driftgeschwindigkeit  $\dot{a}_D$  einen Wert  $(A(a, \tau) - a)/\tau$  zu betrachten, der nur geringfügig von  $\tau$  abhängt. Eine Definition mit diesen drei Eigenschaften ist

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \left( \frac{A(a, \tau) - a}{\tau} \right)_{\tau_D} \approx 0 \quad \text{also} \quad \dot{a}_D = \frac{A(a, \tau_D) - a}{\tau_D} \approx \frac{\partial}{\partial \tau} A(a, \tau_D), \quad (18.4)$$

wobei die erste Gleichung die *Einstellzeit*  $\tau_D$  definiert. Dies sieht man wie folgt: Zunächst erhält man aus Gleichung (18.4)

$$\frac{A(a, \tau_D) - a}{\tau_D \frac{\partial}{\partial \tau} A(a, \tau_D)} \approx 1.$$

In der Parametrisierung  $A(a, \tau) - a = \pm \alpha \sqrt{\tau} - \beta \tau$  des Fehlerkorridors von  $A(a, \tau)$  führt dies auf

$$\frac{\pm \alpha \sqrt{\tau_D} - \beta \tau_D}{\frac{\pm \alpha}{2} \sqrt{\tau_D} - \beta \tau_D} \approx 1, \quad \text{also} \quad |\alpha \sqrt{\tau_D}| \ll |\beta \tau_D|.$$

Dies kann als Dominanz des Driftanteils über den Diffusionsanteil bei  $\tau \simeq \tau_D$  verstanden werden. Dabei ist anzumerken, daß für  $\tau \ll \tau_D$  der Diffusionsanteil  $|\alpha \sqrt{\tau}|$  stets größer als der Driftanteil  $|\beta \tau|$  ist, weil sich bei zu feiner Zeitauflösung die Brownsche Bewegung noch nicht herausmittelt.

Ferner folgt aus (18.4) unmittelbar die Unempfindlichkeit der Driftgeschwindigkeit  $(A(a, \tau_D) - a)/\tau_D$  gegen die genaue Wahl der Einstellzeit  $\tau_D$ . Geometrisch definiert  $\tau_D > 0$  die Stelle, wo die von  $(\tau = 0, A = a)$  ausgehende Gerade die Kurve  $A(a, \tau)$  tangiert. Wir wollen diese Gerade Einstelltangente nennen. Der Sachverhalt ist in Abb. 18.1 dargestellt. Nach (18.4) ist es nicht auszuschließen, daß  $\tau_D$  noch vom Anfangswert  $a$  abhängt. Die Thermodynamik betrachtet Phänomene, die sich erst nach der Einstellzeit  $\tau_D$  abspielen (vgl dazu auch R. Becker, S. 321).

Die mittlere zeitliche Fluktuation der Größe  $a(t)$  definieren wir durch die *Korrelationsfunktion*  $\rho(\tau) = \overline{a(t)a(t+\tau)}^t$ .

Nach (18.2) gilt

$$\int da a A(a, \tau) w(a) = \int \overline{\delta(a - a(t))a(t+\tau)}^t a da = \overline{a(t)a(t+\tau)}^t.$$

Die Korrelationsfunktion  $\rho(\tau)$  hängt also nach

$$\rho(\tau) = \overline{a(t)a(t+\tau)}^t = \int da a A(a, \tau) w(a) \quad (18.5)$$

mit der Erwartungsfunktion  $A(a, \tau)$  zusammen. Dabei gilt wegen (18.3)

$$\rho(0) = \int da a^2 w(a) = \overline{a(t)^2}^t, \quad \rho(\infty) = \bar{a} \int da a w(a) = \bar{a}^2.$$

Die Differenz  $\rho(0) - \rho(\infty) = \overline{a^2} - \bar{a}^2 = \overline{(a - \bar{a})^2} = \Delta_a^2$  ist also das mittlere zeitliche Schwankungsquadrat der Größe  $a(t)$ . Wir bezeichnen  $\Delta_a$  als Standardabweichung von  $a$ . Sie ist ein Maß für die Brownsche Bewegung um den Gleichgewichtswert und nimmt mit der Temperatur des Systems zu. Siehe Aufgabe 20-2.

## 18.2 Fluktuationen im dynamischen Gleichgewicht

Wir beginnen mit der Boltzmannschen Verknüpfung zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeitsdichte (vgl. R. Becker S. 280)

$$w(a) = \frac{e^{\frac{1}{k} S(a)}}{\int da' e^{\frac{1}{k} S(a')}} \quad (18.6)$$

Sie enthält nur die beiden makroskopisch beobachtbaren Größen  $S(a)$  und  $w(a)$ :

- ▶  $S(a)$  ist die durch reversible Wärmeüberträge bei langsamer Änderung von  $a$  gemessene Entropiesumme des partiellen Gleichgewichts eines heterogenen Systems nach Kap. 4.5. Dieses enthält im allgemeinen verschiedene Teilsysteme mit unterschiedlichen Temperaturen und Arbeitskoeffizienten.
- ▶  $w(a)$  ist aus der Langzeitmessung des zeitlichen Verlaufs der Größe  $a(t)$  zu bestimmen, wie es in (18.1) präzisiert wurde.

Bezüglich der Boltzmann-Verknüpfung muß man allerdings beachten, daß (18.6) nach Koordinatentransformation  $\hat{a} = f(a)$  übergeht in

$$\hat{w}[\hat{a}] = w(a) \frac{da}{d\hat{a}} = \frac{e^{\frac{1}{k}(S(a) - k \ln f'(a))}}{\int da' e^{\frac{1}{k} S(a')}} \quad , \quad \frac{d\hat{a}}{da} = f'(a) \quad .$$

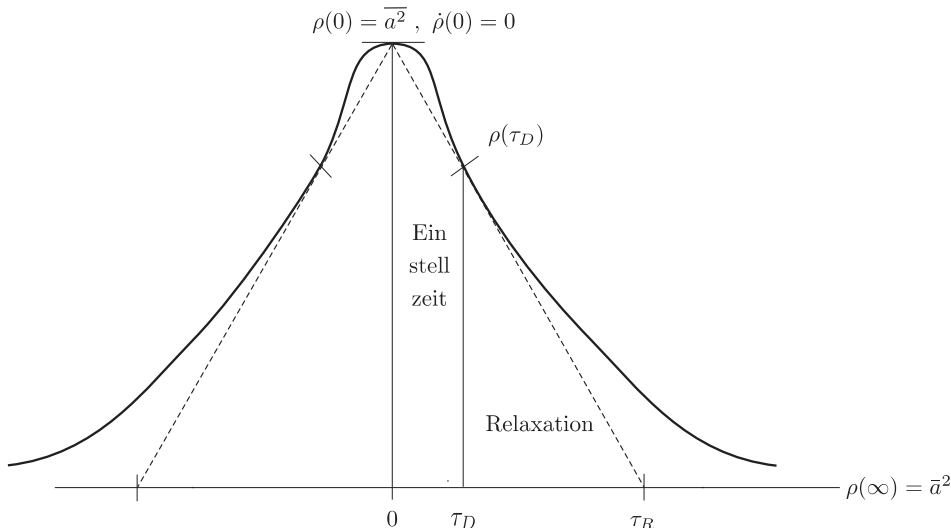
Bezogen auf die Koordinate  $\hat{a}$  hat man also in (18.6) die Entropie  $\hat{S} = S - k \ln f'(a)$  zu benutzen. Für konstante  $f'(a)$  also lineare  $f(a)$  kann dies als geänderte Entropiekonvention verstanden werden (man beachte dazu daß die thermodynamische Entropie  $S$  durch reversible Wärmeüberträge definiert wird und deshalb experimentell nur bis auf eine additive Konstante bestimmt ist). Demgegenüber hängt  $\hat{S} - S = k \ln f'(a)$  für nichtlineare Transformationen  $f(a)$  von  $a$  ab. Dies weist darauf hin, daß bei allgemeiner Koordinatenwahl Korrekturen zur Boltzmann-Verknüpfung (18.6) notwendig werden, siehe dazu Kap. 21.7.

Als erstes sehen wir uns dann die *zeitliche Breite* der mittleren Fluktuation von  $a$  an. Die makroskopische Thermodynamik soll nur die Driftbewegung von  $a$  beschreiben, nicht aber die mikroskopische Diffusionsbewegung. Als statistische Formulierung

der linearen kinetischen Gleichungen (13.2) in Kap. 13 erwarten wir deshalb:

$$\dot{a}_D = L \frac{\partial S(a)}{\partial a} \tag{18.7}$$

wobei  $\dot{a}_D = \frac{\partial}{\partial \tau} A(a, \tau_D)$  und  $\partial S(a)/\partial a$  Relaxationsstrom und Affinität zur rela-



**Abbildung 18.2** Die Korrelationsfunktion  $\rho(\tau)$

xierenden Größe  $a$  sind. Der kinetische Koeffizient  $L$  hängt im Gültigkeitsbereich von (13.2) nicht vom Wert  $a$  ab, wohl aber von den Gleichgewichtsparametern des Systems. Er bezieht sich auf die Änderung der  $a$ -Erwartung nach der Einstellzeit. Eine Beziehung zwischen der makroskopischen Gleichung (18.7) und der mittleren Fluktuation der Größe  $a$  ergibt sich wenn man (18.7) in geeigneter Weise über  $a$  mittelt und (18.5) beachtet. Dazu schreiben wir (18.7) als

$$\frac{\partial}{\partial \tau} A(a, \tau_D) a w(a) = L k a \frac{\partial w(a)}{\partial a} ,$$

wobei wir die Boltzmannsche Verknüpfung (18.6) in der Form

$$k \partial w(a) / \partial a = w(a) \partial S(a) / \partial a$$

benutzt haben. Nehmen wir an, daß die Einstellzeit  $\tau_D$  nur geringfügig von  $a$  abhängt, so folgt nach  $a$ -Integration

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \rho(\tau_D) \equiv \dot{\rho}(\tau_D) = -Lk \text{ also } \dot{a}_D = -\frac{\dot{\rho}(\tau_D)}{k} \frac{\partial S(a)}{\partial a} . \tag{18.8}$$

Dabei ist auf der linken Seite die Beziehung (18.5) und auf der rechten

$$\int da a \partial w(a) / \partial a = - \int da w(a) \partial a / \partial a = -1$$

benutzt worden. In (18.8) wird unterstellt, daß  $w(a)$  außerhalb des Gültigkeitsbereichs von (13.2) bereits so klein ist, daß nur geringe Fehler entstehen. Die Definitionsgleichung (18.4) für die Einstellzeit  $\tau_D$  geht dann in

$$\dot{\rho}(\tau_D) = \frac{\rho(\tau_D) - \rho(0)}{\tau_D} = -Lk \quad (18.9)$$

über und definiert die Steigung der Einstelltangente der Korrelationsfunktion  $\rho(\tau)$ . Durch (18.8) ist eine Beziehung zwischen dem makroskopischen Ausgleichsvorgang und der Breite der Korrelationsfunktion hergestellt, siehe Abb. 18.2. Die physikalische Aussage ist, daß das Abklingen einer großen Fluktuation wie ein makroskopischer Ausgleichsvorgang beschrieben werden kann. Deshalb läßt sich das Kurzzeitverhalten der Korrelationsfunktion durch den kinetischen Koeffizienten  $L$  ausdrücken.

Als nächstes sehen wir uns die *Höhe* der mittleren Fluktuation von  $a$  an. Ein geeignetes Maß ist das Maximum

$$\rho(0) = \overline{a(t)^2}^t = \int a^2 w(a) da$$

der Korrelationsfunktion (18.5). Um die Diskussion zu vereinfachen betrachten wir  $a - a_0$  als Ausschlag eines Massepunktes, der durch eine Feder elastisch an die Gleichgewichtslage  $a_0$  gebunden ist. Er sei von einem zähen Medium umgeben, mit dem er Energie austauscht. Als Arbeitskoordinate soll nur der Ausschlag  $a$  auftreten. Die Energie  $U(a, S)$  des Gesamtsystems hängt dann nur noch von der Entropie  $S$  des Gleichgewichtszustands zu fixiertem  $a$  ab. Die rücktreibende Federkraft des Oszillators ist durch  $(a - a_0)/\kappa$ ,  $\kappa = \text{const}$  gegeben.  $\kappa$  ist die inverse Federkonstante und wird auch als Suszeptibilität bezeichnet. Es gilt dann:

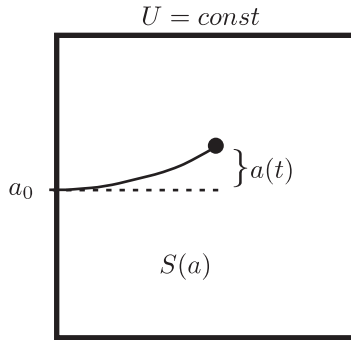
$$\frac{\partial U}{\partial a} = \frac{(a - a_0)}{\kappa} \quad \text{und} \quad U = \frac{(a - a_0)^2}{2\kappa} + U_0(S),$$

wobei  $U_0(S)$  die Gesamtenergie bei entspannter Feder ist. Wir betrachten dann die Gleichgewichtszustände des Systems in der Nähe des Zustands  $a_0, S_0$  mit der Temperatur  $dU_0(S_0)/dS_0 = T_0$ . Dort kann die Energie als

$$U = U(a_0, S_0) + \frac{(a - a_0)^2}{2\kappa} + T_0(S - S_0) + O((S - S_0)^2)$$

geschrieben werden. Die Wärmekapazität  $C$  des Systems sei groß gegen  $S - S_0$ . Die Entropieänderung  $S - S_0$  verursacht dann keine merklichen Temperaturänderungen und die Beiträge  $O((S - S_0)^2)$  von quadratischer und höherer Ordnung können vernachlässigt werden<sup>2</sup>. Wir betrachten im folgenden quasistatische Vorgänge bei

<sup>2</sup> Aus  $C = \frac{\partial U}{\partial S} / \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \gg S - S_0$  folgt  $\frac{\partial U}{\partial S}(S - S_0) \gg \frac{\partial^2 U}{\partial S^2}(S - S_0)^2$ . Siehe dazu auch Aufgabe 21-7



**Abbildung 18.3** Oszillator im zähen Medium

konstanter Energie aber laufender Entropie:

$$U(a, S) - U(a_0, S_0) = \frac{(a - a_0)^2}{2\kappa} + T_0(S - S_0) = 0 \quad (18.10)$$

$$S(a) = S_0 - \frac{(a - a_0)^2}{2 T_0 \kappa}$$

Wir bezeichnen  $S(a)$  als Koordinatenentropie zu  $a$ . Bei konstanter Energie und reversibler Prozessführung sind Änderungen von  $S(a)$  nur durch Wärmeaustausch mit der Systemumgebung möglich.

Wir betrachten nun aber das gegen Wärmeüberträge isolierte System und enthemmen den Federausschlag  $a$  ohne die Änderungen der potentiellen Federenergie nach außen abzuführen. Dies bedeutet, daß wir der Federkraft keine äußere Kraft entgegensetzen und sich die Federenergie nur auf das zum System gehörige Medium überträgt. Im Sinne der Thermodynamik ist jetzt  $a$  keine Arbeitskoordinate mehr, sondern gehört zu den fluktuierenden Größen des Systems. Die Boltzmannsche Verknüpfung (18.6) besagt dann, daß die bei quasistatischer Arbeitskoordinate  $a$  gemessene Entropie  $S(a)$  auch noch bei fluktuierender Größe  $a$  von Bedeutung ist, nämlich:

Die relativen Verweilzeiten des enthemmten Systems in den Intervallen  $(a, a + da)$  sind nach großer Beobachtungszeit  $B$  im Sinne von (18.1) und (18.6) durch

$$d\tau = Bw(a)da = B e^{\frac{1}{k}S(a)} da / \int e^{\frac{1}{k}S(a)} da \quad (18.11)$$

gegeben. Dabei ist  $S(a)$  die Koordinatenentropie, die sich aus den makroskopischen Bilanzen von Wärme und Arbeit ergibt. Thermodynamisch liegt nach der Entthemmung ein Gleichgewichtszustand mit weniger Arbeitskoordinaten vor weil nun  $a(t)$  zur Menge der fluktuierenden Koordinaten gehört. Zusammen mit  $a(t)$  fluktuiert dann auch die Funktion  $S(a(t))$  (siehe Aufgabe 18-3 und Kap. 20.1).

Mit diesen Erläuterungen läßt sich die Höhe  $\rho(0) - \rho(\infty)$  der mittleren Fluktuation in wenigen Zeilen berechnen: Aus (18.6) folgt mit  $\partial f(a)/\partial a \equiv f'(a)$  :

$$S'(a)w(a) = k w'(a) \quad , \quad (S'(a)^2 + kS''(a))w(a) = k^2 w''(a) \quad .$$

Integration über  $a$  ergibt

$$\overline{S'} = 0 \quad , \quad \overline{S'^2 + kS''} = 0 \quad , \quad (18.12)$$

da Integrale über Ableitungen von  $w(a)$  verschwinden. Nun gilt für den quadratischen Ansatz (18.10) der Entropie :

$$S''(a) = -\frac{1}{\kappa T_0} = \text{const} \quad , \quad S'(a) = (a - a_0)S'' = -\frac{a - a_0}{\kappa T_0} \quad .$$

Die beiden Mittelwerte (18.12) stellen sich deshalb wie folgt dar:

$$\bar{a} - a_0 = 0 \quad \text{und} \quad \overline{(a - a_0)^2 S''^2 + k S''} = 0.$$

Nach Kap. 18.1 folgt daraus für das mittlere Schwankungsquadrat von  $a$  :

$$\Delta_a^2 = \overline{(a - \bar{a})^2} = \rho(0) - \rho(\infty) = -k/S'' = \kappa k T_0 \quad (18.13)$$

Zur Herleitung des Schwankungs-Dissipations Theorems fassen wir die beiden Aussagen (18.9) und (18.13) nach:

$$-\dot{\rho}(\tau_D) = \frac{\rho(0) - \rho(\tau_D)}{\tau_D} = Lk \quad , \quad \rho(0) - \rho(\infty) = -\frac{k}{S''(\bar{a})}$$

zusammen. Sie drücken die zeitliche Breite und Höhe der Korrelationsfunktion  $\rho(\tau)$  durch die Parameter  $L$  und  $S''(a) = \partial^2 S / \partial a^2$  der makroskopischen Thermodynamik aus. Der Verlauf von  $\rho(\tau)$  ist in Abb. 18.2 dargestellt. Dabei definieren wir als mittlere *Relaxationszeit*  $\tau_R$  der Größe  $a(t)$ :

$$\tau_R = -\frac{\rho(0) - \rho(\tau_D)}{\dot{\rho}(\tau_D)} = \frac{\rho(0) - \rho(\infty)}{\rho(0) - \rho(\tau_D)} \tau_D \quad .$$

Sie kann als Zeitkonstante für das Abklingen der Korrelationsfunktion  $\rho(\tau_D)$  verstanden werden, da  $\rho(\tau_R)/\rho(0) \ll 1$  gilt. Die Relaxationszeit  $\tau_R$  ist für makroskopische Größen wie dem Federausschlag  $a(t)$  in der Regel sehr groß gegen die Einstellzeit  $\tau_D$  , da sich merkliche Änderungen von  $a(t)$  erst nach sehr vielen mikroskopischen Zufallsbewegungen der Größenordnung  $\sqrt{\rho(0) - \rho(\tau_D)}$  ergeben: Nach der Zeit

$$\tau_R = \frac{\rho(0) - \rho(\infty)}{\rho(0) - \rho(\tau_D)} \tau_D$$

hat die kumulierte Diffusionsbewegung von  $a(t)$  erst etwa eine Standardabweichung  $\Delta_a = \sqrt{\rho(0) - \rho(\infty)}$  erreicht (bei unkorrelierten Zufallsbewegungen steigt der

kumulierte Abstand nur wie  $\sqrt{\tau}$  an). Relaxationszeit und Standardabweichung der  $a$ -Schwankungen berechnen sich aus den makroskopischen Parametern  $L$  und  $S''(\bar{a})$  gemäß

$$\tau_R = -\frac{1}{LS''(\bar{a})}, \quad \Delta_a^2 = -\frac{k}{S''(\bar{a})} \quad (18.14)$$

Dies ist das *Schwankungs-Dissipations Theorem* für die Breite und Höhe der Korrelationsfunktion  $\rho(\tau) = \overline{a(t)a(t+\tau)^t}$ .

### Kommentar zum Entropiebegriff

Von der bisher betrachteten Koordinatenentropie  $S(a)$  zu unterscheiden ist die Gesamtentropie des Zustands konstanter Energie aber gemäß (18.11) fluktuierender Koordinate  $a(t)$ . Wir wollen diesen Zustand dynamisches Gleichgewicht nennen. Da die Größe  $a(t)$  nun zu den fluktuierenden Koordinaten und nicht mehr zu den Arbeitskoordinaten gehört handelt es sich um ein thermodynamisch vergrößertes System. Die Gesamtentropie  $S_G$  des auf diese Weise vergrößerten Systems ist ein Parameter des dynamischen Gleichgewichts und hängt nicht von der Zeit ab. Daneben kann man die mittlere Koordinatenentropie  $\overline{S(a(t))^t}$  des dynamischen Gleichgewichts betrachten. Sie ist geringer als die maximale Koordinatenentropie  $S_0$ . Es ist sinnvoll, diese drei zeitunabhängigen Entropiebegriffe des dynamischen Gleichgewichts sorgfältig zu unterscheiden. Sie erfüllen die Ungleichungen

$$\overline{S(a(t))^t} < S_0 < S_G \quad (18.15)$$

Zum Beweis der linken Ungleichung (18.15) beachten wir, daß für den quadratischen Ansatz (18.10) die Beziehung  $S(a) = S_0 + S'(a)^2/2S''$  gilt. Daraus folgt

$$\overline{S(a(t))^t} = S_0 - \frac{k}{2} < S_0, \quad (18.16)$$

wenn wir (18.12) in der Form  $\overline{S'^2} = -kS''$  benutzen. Um die rechte Ungleichung (18.15) zu zeigen müssen wir zuerst eine Darstellung für die Gesamtentropie  $S_G$  finden. Die Koordinatenentropie  $S(a)$  hatten wir als makroskopische Entropie des Mediums bei zeitlich konstantem Ausschlag  $\dot{a} = 0$  der Feder definiert. Wir betrachten nun auch  $\dot{a} \neq 0$  als Arbeitskoordinate und ordnen ihr die kinetische Energie  $\dot{a}^2 m/2$  mit  $m$  als Masseparameter zu. Bezogen auf  $a, \dot{a}$  lautet jetzt die Koordinatenentropie  $S(a, \dot{a}) = S(a) - \dot{a}^2 m/2T_0$ , da nun die quasistatische Energiebilanz (18.10) durch

$$\frac{(a - a_0)^2}{2\kappa} + \dot{a}^2 \frac{m}{2} + T_0(S(a, \dot{a}) - S_0) = 0 \quad (18.17)$$

zu ersetzen ist. Angewandt auf das Koordinatenpaar  $a, \dot{a}$  lautet jetzt die Boltzmannsche Verknüpfung:

$$w(a, \dot{a})dad\dot{a} = \frac{e^{\frac{1}{k}S(a, \dot{a})}dad\dot{a}}{\int e^{\frac{1}{k}S(a, \dot{a})}dad\dot{a}} \quad (18.18)$$



Alle nichtfluktierenden Größen  $\theta$  des dynamischen Gleichgewichts wollen wir Parameter nennen. Die Gesamtentropie  $S_G$  des dynamischen Gleichgewichts definieren wir so, daß ihre Ableitung  $\partial S_G(\theta)/\partial\theta$  nach einem beliebigen Parameter  $\theta$  gleich dem Mittel der Ableitung der Koordinatenentropie nach diesem Parameter ist, nämlich:

$$\frac{\partial S_G(\theta)}{\partial\theta} = \int dad\dot{a} w(a, \dot{a}, \theta) \frac{\partial S(a, \dot{a}, \theta)}{\partial\theta} .$$

Die rechte Seite kann wegen (18.18) als  $k \frac{\partial}{\partial\theta} \ln \int dad\dot{a} e^{\frac{1}{k} S(a, \dot{a}, \theta)}$  dargestellt werden. Daraus folgt nach Integration:

$$\gamma_0 \cdot e^{\frac{1}{k} S_G(\theta)} = \int dad\dot{a} e^{\frac{1}{k} S(a, \dot{a}, \theta)} .$$

Die Konstante  $\gamma_0$  hängt nicht von  $\theta$  ab und hat die physikalische Dimension des Integrationsmaßes  $dad\dot{a}$ . Sie ist grundsätzlich durch den dritten Hauptsatz bestimmt, der das Verhalten der Entropie bei kleinen Temperaturen regelt. Bei geeigneter Wahl von  $\gamma_0$  verschwindet die Gesamtentropie  $S_G$  für  $T_0 = 0$ . In der Quantenmechanik des Systems ist eine natürliche Skalierung durch  $\gamma_0 = h/m$  mit  $h$  als Planckscher Konstante gegeben: bei nicht zu kleinen Temperaturen geht das quantenmechanische Ergebnis für die Gesamtentropie in seine quasiklassische Näherung <sup>3</sup>

$$\frac{h}{m} e^{\frac{1}{k} S_G} = \int dad\dot{a} e^{\frac{1}{k} S(a, \dot{a})} \tag{18.19}$$

über. Für die Gesamtentropie des nach (18.17) definierten Systems aus Feder und Medium verbleibt

$$\begin{aligned} e^{\frac{1}{k} S_G} &= e^{\frac{1}{k} S_0} \frac{m}{h} \int dad\dot{a} e^{-(a-a_0)^2/2\kappa T_0 k - \dot{a}^2 m/2T_0 k} \\ &= e^{\frac{1}{k} S_0} \frac{m}{h} \sqrt{\pi 2\kappa T_0 k} \sqrt{\pi 2T_0 k/m} . \end{aligned}$$

Definieren wir die Eigenfrequenz  $\nu$  des elastisch gebundenen Massepunktes durch  $2\pi\sqrt{\kappa m} = 1/\nu$ , so folgt schließlich

$$e^{\frac{1}{k} S_G} = e^{\frac{1}{k} S_0} \frac{kT_0}{h\nu} , \quad S_G = S_0 + k \ln \frac{kT_0}{h\nu} .$$

Im Gültigkeitsbereich der quasiklassischen Näherung ist  $kT_0 > h\nu$ , also auch  $S_G > S_0$ .

---

<sup>3</sup> Der durch das Fluktuieren der Koordinaten  $a, \dot{a}$  zusätzlich zur mittleren Koordinatenentropie entstehende Beitrag kann als  $S_G - \bar{S}(a, \dot{a}) = -k \int dad\dot{a} w(a, \dot{a}) \ln[w(a, \dot{a}) \frac{h}{m}]$  mit  $\bar{S}(a, \dot{a}) = \int dad\dot{a} w(a, \dot{a}) S(a, \dot{a})$  dargestellt werden (vgl. Stratonovich, Nonlinear Nonequilibrium Thermodynamics, und Aufgabe 18-2)

Damit ist auch die zweite Ungleichung (18.15) gezeigt. Zur Abschätzung von Größenordnungen betrachten wir einen Massepunkt mit der Eigenfrequenz von  $\nu = 1\text{Hz}$  bei 300 Kelvin. Hier ist  $\ln(kT_0/h\nu) \simeq 30$  und es gilt  $S_G \simeq S_0 + 30k$ . Überläßt man also diesen Oszillator ausgehend von seiner Fixierung in der Ruhelage  $a_0$  der Brownschen Bewegung im Medium, so liegt die Gesamtentropie des schwankenden Oszillators um etwa  $30k$  über der maximalen Koordinatenentropie  $S_0$  während die mittlere Koordinatenentropie gemäß (18.16) um  $k/2$  unter  $S_0$  liegt. Wegen  $k = 3,3 \cdot 10^{-24}\text{cal/Kelvin}$  sind diese beiden Entropieänderungen für makroskopische Rechnungen unerheblich. Sie sind jedoch von prinzipiellem Interesse. Siehe dazu auch Kapitel 20.1.

## 18.3 Aufgaben

### Aufgabe 18-1: Riesenfluktuationen

Ein Stein liegt bei  $20^\circ\text{C}$  auf der Straße.

Bei dieser Temperatur haben die Nukleonen (Protonen, Neutronen) des Steins einen mittleren Geschwindigkeitsbetrag von etwa  $\bar{v} = 2480\text{ m/sek}$  bei einer Breite der Geschwindigkeitsverteilung von  $\sqrt{v^2 - \bar{v}^2} = 1068\text{ m/sek}$ .

- (a) Zeige: Käme es zu dem Zufall, daß die Geschwindigkeitsrichtungen aller Nukleonen bei ungeänderten Beträgen gleichzeitig nach oben zeigen, so würde der Stein etwa  $313\text{km}$  nach oben fliegen, wenn die Straße keine Energie mit dem Stein austauscht (es wird nur Impuls mit der Straße ausgetauscht, die Beiträge der Elektronen des Steins können vernachlässigt werden). Wie groß ist im Moment der Gleichrichtung der Geschwindigkeiten die kinetische Gesamtenergie der Relativbewegung der Nukleonen im Verhältnis zur kinetischen Energie der Schwerpunktsbewegung des Steins?
- (b) Beweise: Riesenfluktuationen nach (a) sind nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik verboten.

### Aufgabe 18-2: Fluktuationsentropie und Entropiekonstanten

Die Gesamtentropie  $S_G$  bei fluktuierenden Koordinaten  $a(t)$ ,  $b(t)$  sei gegeben durch

$$e^{\frac{1}{k}S_G} = \int \frac{da}{\alpha_0} \frac{db}{\beta_0} e^{\frac{1}{k}S(a,b)} .$$

Dabei ist  $S(a,b)$  die Entropie zu fixierten Koordinaten  $a$ ,  $b$ . Die Konstanten  $\alpha_0$  und  $\beta_0$  haben die physikalischen Dimensionen von  $a$  und  $b$  und beeinflussen die Gesamtentropie. Von  $S_G$  verschieden ist die mittlere Koordinatenentropie  $\overline{S(a,b)} = \int da db w(a,b)S(a,b)$ .

Die Fluktuationsentropie  $S_F = S_G - \overline{S(a,b)}$  der Koordinaten  $a$ ,  $b$  ist als Differenz aus Gesamtentropie und mittlerer Koordinatenentropie definiert.

Es gilt die Boltzmann-Verknüpfung  $w(a,b) = \text{const} \cdot e^{S(a,b)/k}$ .

- (a) Zeige: Es gilt  $S_F = S_G - \overline{S(a, b)} = -k \int da db w(a, b) \ln[w(a, b)\alpha_0\beta_0]$  .  
 (b) Zeige: Wenn die Koordinatenentropie durch den quadratischen Ausdruck  $S(a, b) = S_0 + \frac{1}{2}a^2S_{aa} + \frac{1}{2}b^2S_{bb}$  mit negativen Konstanten  $S_{aa}$  ,  $S_{bb}$  gegeben ist, so gilt

$$S_F = S_G - \overline{S(a, b)} = k \left( \frac{1}{2} + \ln \sqrt{\frac{2\pi k}{-\alpha_0^2 S_{aa}}} + \frac{1}{2} + \ln \sqrt{\frac{2\pi k}{-\beta_0^2 S_{bb}}} \right) .$$

**Aufgabe 18-3: Schwankungsquadrate**

Die Gesamtentropie  $S_G(\theta)$  eines thermodynamischen Systems mit fluktuierender Größe  $a$  und Gleichgewichtsparameter  $\theta$  sei auf Basis der Boltzmann-Verknüpfung durch  $\alpha_0 e^{S_G(\theta)/k} = \int da e^{S(a, \theta)/k}$  gegeben, wobei  $\alpha_0$  eine Skalierungskonstante ist. Dabei fluktuiert die Größe  $a$  mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$w(a, \theta) = \frac{e^{S(a, \theta)/k}}{\alpha_0 e^{S_G(\theta)/k}} .$$

Zeige: Hängt  $S(a, \theta)$  nur linear von  $\theta$  ab, so gilt für die Mittelwerte bezüglich  $w^\theta(a)$ :

$$\frac{\overline{\partial S(a, \theta)}}{\partial \theta} = \frac{\partial S_G(\theta)}{\partial \theta} , \quad \overline{\left( \frac{\partial S(a, \theta)}{\partial \theta} - \frac{\partial S(a, \theta)}{\partial \theta} \right)^2} = k \frac{\partial^2 S_G(\theta)}{\partial \theta^2} .$$

**Aufgabe 18-4: Thermische Unschärferelation**

Betrachte ein System mit der Entropie  $S(a)$ . Die Größe  $a$  schwankt nach Kopplung mit der Umgebung und hat gemäß Boltzmann-Verknüpfung die Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$w(a, y_*) = \frac{e^{\frac{1}{k}(S(a) - ay_*)}}{\alpha_0 e^{\frac{1}{k}S_G(y_*)}} , \quad \alpha_0 e^{\frac{1}{k}S_G(y_*)} = \int e^{\frac{1}{k}(S(a) - ay_*)} da ,$$

wobei  $y_*$  ein Umgebungsparameter ist (siehe dazu Kapitel 21). Zusammen mit  $a$  schwankt dann auch die Größe  $y(a) = \partial S(a) / \partial a$  . Die mittleren Schwankungsquadrate der Größen  $a$  und  $y$  sind  $\Delta_a^2 = \overline{(a - \bar{a})^2}$  und  $\Delta_y^2 = \overline{(y - \bar{y})^2}$  .

(a) Zeige: Es gilt  $\Delta_a^2 = k \frac{\partial^2 S_G(y_*)}{\partial y_*^2}$  und  $\Delta_y^2 = -k \frac{\partial^2 S(a)}{\partial a^2}$  .

(b) Zeige: In der Näherung  $\frac{\partial^2 S(a)}{\partial a^2} = \text{const}$  folgt  $\Delta_a \Delta_y = k$  .

**Aufgabe 18-5: Thermische Schwankungen und Einstein-Beziehung**

Man betrachte ein thermodynamisches System bestehend aus einem Massepunkt und einem zähen Medium.  $x$  sei die Position des Massepunkts im Medium. Die

Gesamtenergie soll die Darstellung  $U(S, x) = Q(S) + \Phi(x)$  haben, wobei  $\Phi(x)$  die potentielle Energie des Massepunkts und  $S$  die Systementropie ist. Wir betrachten das wärmeisolierte System und überlassen die Position  $x$  spontanen Schwankungen ohne die Änderungen der potentiellen Energie  $\Phi(x)$  nach außen abzuführen. Es gilt dann  $U = \text{const.}$  Die kinetische Energie des Massepunkts wird zur Wärmeenergie  $Q(S)$  gerechnet, so daß die Bilanzierung  $U = Q(S) + \Phi(x)$  auch bei fluktuierendem Massepunkt richtig bleibt: die Gesamtenergie  $U$  ist konstant, während ihre Aufteilung in potentielle Energie  $\Phi(x)$  und Wärmeenergie  $Q(S)$  schwankt. Der Energieaustausch zwischen  $Q$  und  $\Phi(x)$  erfolgt durch Stöße des Massepunkts mit dem zähen Medium. Die Driftgeschwindigkeit  $\dot{x}_D$  des Massepunkts hängt mit der Kraft  $K(x) = -d\Phi/dx$  und der Beweglichkeit  $b$  des Massepunkts im Medium nach  $\dot{x}_D = b K(x)$  zusammen. Andererseits lautet die kinetische Gleichung (18.7)  $\dot{x}_D = L dS(x)/dx$ .

- (a) Zeige: Kinetischer Koeffizient  $L$  und Beweglichkeit  $b$  erfüllen die Einstein-Beziehung

$$L = bT \quad , \quad T = \text{Temperatur} = \frac{\partial U(S, x)}{\partial S} \quad .$$

- (b) Betrachte das Modell, daß der Massepunkt in mittleren Zeitabständen  $\tau_D$  durch Stöße mit dem zähen Medium isotrop gestreut wird ( $\dot{x}$  und  $-\dot{x}$  nach Stoß gleich häufig). Seine träge Masse sei  $M$ . Zwischen den Stößen soll der Massepunkt keine Wechselwirkung mit dem Medium haben: er unterliegt dann nur der Beschleunigung

$$\ddot{x} = \frac{K(x)}{M} \quad \text{aus der Kraft} \quad K(x) = -\frac{d\Phi}{dx} \quad .$$

Zeige, daß der kinetische Koeffizient  $L$  unter diesen Modellannahmen die folgende Darstellung hat:

$$L = \frac{\tau_D}{2M} T \quad .$$

## 19 Symmetrie der kinetischen Koeffizienten

Die Onsager Relationen wurden in Kap. 13 zwar formuliert, aber nicht bewiesen. Dies wollen wir nun nachholen indem wir sie aus der Zeitumkehrinvarianz der mikroskopischen Bewegungsabläufe herleiten.

In Kap. 18 hatten wir auseinandergesetzt, daß die Koordinatenentropie  $S(a)$  neben ihrer Rolle in der makroskopischen Wärmebilanz eine zweite physikalische Bedeutung hat:  $\exp(S(a)/k)$  ist ein Maß für die zeitliche Häufigkeit, mit der sich das System bei einem Koordinatenwert  $a$  aufhält wenn sich diese Koordinate nach Beseitigung der äußeren Kräfte nicht mehr quasistatisch verhält, sondern unter dem Einfluß innerer Wechselwirkungen fluktuiert. Beispiele sind der Ausschlag einer Feder, die im zum System gehörigen Medium Brownsche Bewegungen ausführt (Kap. 18) oder die fluktuierende Energie eines Teilsystems das durch eine wärmedurchlässige Wand vom Systemrest getrennt ist (Kap. 1.4). Onsager verband die Beschreibung der makroskopischen und mikroskopischen Prozesse durch die Annahme, daß das Abklingen einer großen Fluktuation der Koordinate wie ein makroskopischer Ausgleichsvorgang behandelt werden kann. Dieser Vorgang wird durch die Erwartungsfunktion  $A(\tau, a)$  nach Messung des Ungleichgewichtswerts  $a$  beschrieben, die das Mittel aller möglichen Fluktuationsverläufe durch den Meßwert  $a$  darstellt. Nach dem Schwankungs-Dissipations Theorem (18.14) können die Relaxationsströme  $\dot{A}(\tau_D, a)$  zusammen mit ihrer Einstellzeit  $\tau_D$  definiert werden. Die Symmetrie-Relationen von Onsager für die kinetischen Koeffizienten beziehen sich auf den allgemeinen Fall, daß mehrere fluktuierende Koordinaten betrachtet werden, also mehrere Relaxationsströme auftreten. Sie lassen sich unter der Annahme herleiten, daß die Relaxationsströme eine gemeinsame Einstellzeit  $\tau_D$  haben, die auch nicht davon abhängt wie weit die gemessenen Ungleichgewichtswerte vom Gleichgewicht entfernt sind.

### 19.1 Erwartungswerte nach Feststellung des Ungleichgewichts

Wir beginnen wieder mit der Erläuterung einiger statistischer Begriffe – nun für den Fall, daß die Fluktuationen von  $N$  verschiedenen Größen  $a_1(t) \dots a_N(t) = \mathbf{a}(t)$  verfolgt werden. Die Wahrscheinlichkeitsdichte für die Größen  $\mathbf{a}$  ist analog zu (18.1) durch

$$w(\mathbf{a}) = \lim_{B \rightarrow \infty} \frac{1}{B} \int_{-B/2}^{B/2} \delta(\mathbf{a} - \mathbf{a}(t)) dt = \overline{\delta(\mathbf{a} - \mathbf{a}(t))^t}$$

definiert und gibt die relative Verweilzeit des Systems bei den Werten  $\mathbf{a}$  an. Hier ist  $\delta(\mathbf{a})$  die  $N$ -dimensionale Verallgemeinerung der Diracschen  $\delta$ -Funktion und erfüllt mit  $dV_a = da_1 \dots da_N$  für beliebige Funktionen  $f(\mathbf{a})$ :

$$\int dV_a \delta(\mathbf{a}) f(\mathbf{a}) = f(0) \quad .$$

Die Boltzmann Verknüpfung lautet nun  $w(\mathbf{a}) = e^{\frac{1}{k}S(\mathbf{a})} \cdot \text{const}$  und hat die Konsequenz:

$$w(\mathbf{a}) \frac{\partial S(\mathbf{a})}{\partial a_m} = k \frac{\partial w(\mathbf{a})}{\partial a_m} \quad (19.1)$$

Wir betrachten den Fall, daß zu einem Zeitpunkt  $t_0$  die Meßwerte  $a_1(t_0) \dots a_N(t_0) = \mathbf{a}$  festgestellt wurden, während alle anderen Variablen des Systems (dies sind sehr viele) unbekannt sind. Der Erwartungswert  $A_n(\mathbf{a}, \tau)$  der Größe  $a_n$  bei Feststellung der Werte  $\mathbf{a}(t_0) = \mathbf{a}$  und Warten um die Zeitspanne  $\tau$  hat die zu (18.2) analoge Darstellung

$$A_n(\mathbf{a}, \tau) = \frac{\overline{\delta(\mathbf{a} - \mathbf{a}(t)) a_n(t + \tau)^t}}{w(\mathbf{a})} \quad .$$

Nach Multiplikation mit  $dV_a a_m w(\mathbf{a})$  und Integration ergibt sich daraus

$$\begin{aligned} \int dV_a a_m w(\mathbf{a}) A_n(\mathbf{a}, \tau) &= \int dV_a a_m \overline{\delta(\mathbf{a} - \mathbf{a}(t)) a_n(t + \tau)^t} \\ &= \overline{a_m(t) a_n(t + \tau)^t} = \rho_{mn}(\tau) \end{aligned} \quad (19.2)$$

Die rechte Seite ist die Verallgemeinerung der Korrelationsfunktion (18.5) auf unterschiedliche fluktuierende Größen  $a_m(t) \neq a_n(t)$ . Durch (19.2) lassen sich die Eigenschaften der Korrelationsmatrix  $\rho_{mn}(\tau)$  mit den Eigenschaften der Relaxationsströme  $\dot{A}_n(\mathbf{a}, \tau_D)$  verknüpfen.

## 19.2 Onsager Relationen

Als statistische Formulierung der linearen kinetischen Gleichungen (13.2) in Kap. 13 erwarten wir jetzt, daß die Relaxationsströme  $\dot{A}_1(\mathbf{a}, \tau_D) \dots \dot{A}_N(\mathbf{a}, \tau_D)$  als Funktionen von  $\mathbf{a}$  Linearkombinationen der Funktionen  $\partial S(\mathbf{a})/\partial a_j$  sind:

$$\dot{A}_n(\mathbf{a}, \tau_D) = \sum_{j=1}^N L_{nj} \frac{\partial S(\mathbf{a})}{\partial a_j} \quad , \quad L_{nj} \text{ unabhängig von } \mathbf{a} \quad (19.3)$$

Hier entsprechen  $\partial S(\mathbf{a})/\partial a_j$  den Affinitäten und  $L_{nj}$  den kinetischen Koeffizienten. Multiplikation von (19.3) mit  $dV_a a_m w(\mathbf{a})$  und Integration führt auf

$$\int dV_a a_m w(\mathbf{a}) \dot{A}_n(\mathbf{a}, \tau_D) = \sum_j \int dV_a a_m w(\mathbf{a}) L_{nj} \frac{\partial S(\mathbf{a})}{\partial a_j} \quad .$$

Die linke Seite ist die Zeitableitung der Beziehung (19.2) für die Korrelationsmatrix. Berücksichtigen wir dann auf der rechten Seite die Boltzmann Verknüpfung (19.1), so geht (19.3) in

$$\dot{\rho}_{mn}(\tau_D) = k \sum_{j=1}^N \int dV_a a_m L_{nj} \frac{\partial w(\mathbf{a})}{\partial a_j} = -k L_{mn} \tag{19.4}$$

über, wobei wir  $\int dV_a a_m \partial w(\mathbf{a}) / \partial a_j = - \int dV_a \partial a_m / \partial a_j w(\mathbf{a}) = -\delta_{mj}$  benutzt haben. Wegen (19.4) hat die Matrix  $L_{mn}$  der kinetischen Koeffizienten die  $m \leftrightarrow n$  Symmetrie der Matrix  $\dot{\rho}_{mn}(\tau)$ . Zunächst kann man ausnutzen, daß die Korrelationsmatrix  $\rho_{mn}(\tau) = \overline{a_m(t) a_n(t + \tau)^t}$  wegen der zeitlichen Mittelung nur von der Zeitdifferenz  $\tau$  in den beiden Faktoren  $a_m a_n$  abhängt. Deshalb gilt

$$\rho_{mn}(\tau) = \overline{a_m(t) a_n(t + \tau)^t} = \overline{a_n(t + \tau) a_m(t)^t} = \rho_{nm}(-\tau) \tag{19.5}$$

Wir betrachten dann den Spezialfall, daß aus der Zeitumkehrsymmetrie der mikroskopischen Bewegungsgleichungen  $\rho_{mn}(\tau) = \rho_{mn}(-\tau)$  folgt (siehe Kap. 20 und Aufgabe 19-1). Zusammen mit (19.5) ergibt sich dann für alle  $\tau$ :

$$\rho_{mn}(\tau) = \rho_{nm}(\tau) , \quad \dot{\rho}_{mn}(\tau) = \dot{\rho}_{nm}(\tau) \tag{19.6}$$

wobei die zweite Gleichung durch Zeitableitung der ersten entsteht. Aus (19.6) und (19.4) folgen dann unmittelbar die *Onsager Relationen*  $L_{mn} = L_{nm}$  für die kinetischen Koeffizienten.

Man vergegenwärtige sich hier, daß diese Schlußfolgerung auch für Zeiten  $\tau \neq \tau_D$  möglich ist: für jeden  $\tau$ -Wert, bei dem für alle  $\mathbf{a}$

$$\dot{A}_n(\mathbf{a}, \tau) = \sum_j L_{nj}(\tau) \frac{\partial S(\mathbf{a})}{\partial a_j} \text{ gilt , folgt auch } \dot{\rho}_{mn}(\tau) = -k L_{mn}(\tau) , \tag{19.7}$$

so daß auch die Koeffizientenmatrix  $L_{mn}(\tau)$  symmetrisch ist (man multipliziere die linke Gleichung mit  $dV_a a_m w(\mathbf{a})$  und integriere). Als Funktionen von  $\tau$  sind  $A_n(\mathbf{a}, \tau)$  und  $\rho_{mn}(\tau)$  wegen der Zeitumkehrsymmetrie (Kap. 20) gerade. Deshalb gilt  $\dot{A}_n(\mathbf{a}, 0) = 0 = \dot{\rho}_{mn}(0)$  und wegen (19.7) auch  $L_{mn}(0) = 0$ . Entsprechend kann (19.7) bei sehr kleinen  $\tau$ -Werten nur dann richtig sein wenn auch  $L_{mn}(\tau)$  sehr klein ist. Schon daran sieht man, daß sich die Matrix  $L_{mn} = L_{mn}(\tau_D)$  der makroskopischen kinetischen Koeffizienten nicht auf den Grenzwert  $\tau = 0$  beziehen kann, sondern wegen  $L_{mn} \neq 0$  zu einer Einstellzeit  $\tau_D \neq 0$  gehören muß. Nach (18.4) soll der

$$\text{Relaxationsstrom} \quad \frac{A_n(\mathbf{a}, \tau_D) - a_n}{\tau_D}$$

unempfindlich gegen kleine Änderungen von  $\tau_D$  sein. Dies führt auf die Festlegung von  $\tau_D$  durch

$$\frac{\partial}{\partial \tau_D} \left( \frac{A_n(\mathbf{a}, \tau_D) - a_n}{\tau_D} \right) = 0 .$$

### 19.3 Aufgaben

#### Aufgabe 19-1: Onsager-Relationen mit Signaturen

(a) Man betrachte zwei Größen  $a(t)$  und  $b(t)$  mit den Signaturfaktoren  $\epsilon_a$ ,  $\epsilon_b$  unter Zeitumkehr, nämlich:  $a(t) = a(t^* - t)\epsilon_a$ ,  $b(t) = b(t^* - t)\epsilon_b$  für alle  $t$ .

Zeige:  $\epsilon_a$ ,  $\epsilon_b$  können nur die Werte  $\pm 1$  annehmen.

Außerdem: Für  $b(t) = \dot{a}(t)$  gilt  $\epsilon_a = -\epsilon_b$ .

(b) Nach (19.4) besteht zwischen den kinetischen Koeffizienten  $L_{mn}$  und den Korrelationsfunktionen der Größen  $a_n(t)$ ,  $n = 1 \dots N$  die Beziehung

$$-kL_{mn} = \frac{\partial}{\partial \tau_D} \left( \overline{a_m(t)a_n(t + \tau_D)}^t \right)$$

Zeige: Besitzen die Größen  $a_n(t)$  die Signaturfaktoren  $\epsilon_n$  unter Zeitumkehr, so erfüllen die kinetischen Koeffizienten  $L_{mn}$  die Symmetriebeziehung  $L_{mn} = L_{nm}\epsilon_m\epsilon_n$ .

Beweise zuerst die Beziehung  $\overline{a_m(t)a_n(t + \tau)}^t = \overline{a_n(t)a_m(t + \tau)}^t \epsilon_m\epsilon_n$ .



## 20 Zeitemkehr in der Thermodynamik

Unvollständig kontrollierte Systeme müssen mit Begriffen der Wahrscheinlichkeitsrechnung behandelt werden. Hier entsteht ein prinzipielles Problem dadurch, daß in der Realität stets nur Meßproben endlichen Umfangs genommen werden können, während sich die thermodynamischen Wahrscheinlichkeiten und Erwartungswerte immer auf unendlich wiederholte Messungen beziehen. Wegen der experimentellen Beschränkung auf endlich viele Messungen sind in der Praxis kleine Abweichungen von den Erwartungswerten die Regel. Man kann jedoch umgekehrt die thermodynamischen Erwartungswerte als beste Abschätzung für die Mittelwerte der endlichen Messungen betrachten. In diesem Sinne stellt die Thermodynamik eine praktikable Annäherung für unvollständig kontrollierte Systeme dar.

Wir betrachten in diesem Kapitel thermodynamische Systeme denen eine zeitsymmetrische Mikrophysik zugrundeliegt. Dies ist für isolierte physikalische Systeme in zeitlich konstanten äußeren Feldern der Fall, wenn diese Felder auch bei Zeitemkehr ungeändert bleiben<sup>1</sup>. Demgegenüber verletzen die kinetischen Gleichungen (13.2) die Symmetrie der Zeitemkehr in dem Sinne, daß ihre Lösungen nach Zeitemkehr im allgemeinen keine Lösungen mehr sind: Die Rückentwicklung eines relaxierten Systems in einen makroskopischen Ungleichgewichtszustand verletzt die kinetischen Gleichungen. Physikalisch sind solche Rückentwicklungen grundsätzlich möglich aber während realisierbarer Beobachtungszeiten sehr selten. Sie haben extrem geringe Wahrscheinlichkeiten (z. B. könnte jeder Gegenstand bei Sommertemperaturen auf über 300km Höhe fliegen ohne der Unterlage Energie zu entziehen wenn alle Moleküle gleichgerichtet wären, Aufgabe 18-1) . Die dafür wichtigen physikalischen Sachverhalte wollen wir uns jetzt genauer ansehen.

### 20.1 Zeitsymmetrische Erwartungswerte

Zur Erläuterung der scheinbaren Abwesenheit der Zeitemkehrsymmetrie in der Thermodynamik ist es sinnvoll, *isolierte* Systeme zu betrachten. Es treten dann keine Symmetrieverletzungen durch äußere Einflüsse auf und es liegt eine zeitsymmetrische Mikrophysik zugrunde. Wir fassen zuerst die wichtigsten Sachverhalte für diesen Fall zusammen:

---

<sup>1</sup> Äußere Magnetfelder ändern bei Zeitemkehr ihr Vorzeichen. Wenn man ihre Quellen zum System rechnet können sie aus der Liste der äußeren Felder gestrichen werden. Die Symmetrie unter der Zeitemkehr wollen wir kurz Zeitsymmetrie nennen.

### (A) Ergodenhypothese und Zeitsymmetrie

Die Ergodenhypothese wird in Kapitel 21 besprochen. Sie kann für den Beweis der Zeitsymmetrie so formuliert werden, daß ausgehend von jedem Mikrozustand nach hinreichend großer Wartezeit auch der Zustand erreicht wird, der durch Vorzeichenwechsel aller Mikroimpulse entsteht. Unter dieser Annahme gibt es zu jedem dynamisch möglichen Verlauf der Koordinate  $a(t)$  eine Wartezeit  $t^*$  mit der Eigenschaft

$$a(t) = a(t^* - t) \quad \text{für alle } t. \quad (20.1)$$

Die Funktion  $a(t)$  ist symmetrisch<sup>2</sup> um den Zeitpunkt  $t^*/2$ . Um daraus eine statistische Aussage zu gewinnen definieren wir analog zu (18.1) die 2-Punktfunktion  $\Gamma(a_1 \tau a_2)$  nach

$$\Gamma(a_1 \tau a_2) = \overline{\delta(a_1 - a(t))\delta(a_2 - a(t + \tau))}^t. \quad (20.2)$$

Die Klammer  $(a_1 \tau a_2)$  soll im folgenden den Übergang  $a_1 \rightarrow a_2$  der Dauer  $\tau$  kennzeichnen.  $\Gamma(a_1 \tau a_2)$  gibt die Häufigkeit an wie oft im Langzeitverlauf von  $a(t)$  der Übergang  $(a_1 \tau a_2)$  relativ zu  $(a'_1 \tau a'_2)$  vorkommt. Wir wollen die 2-Punktfunktionen  $\Gamma$  deshalb auch Übergangshäufigkeiten nennen. Dabei gelten die Beziehungen

$$\begin{aligned} \int da_1 \Gamma(a_1 \tau a_2) &= w(a_2), \quad \int da_2 \Gamma(a_1 \tau a_2) = w(a_1), \\ \Gamma(a_1 0 a_2) &= w(a_1)\delta(a_1 - a_2), \quad \Gamma(a_1 \infty a_2) = w(a_1)w(a_2) \end{aligned} \quad (20.3)$$

mit Wahrscheinlichkeiten  $w(a)$  nach (18.1). Die letzte Gleichung setzt voraus, daß das Zeitmittel (20.2) faktorisiert, also daß zeitlich weit entfernte Bahnstücke von  $a(t)$  unkorreliert sind. Wir sehen uns dann die Bedeutung der Zeitsymmetrie für die 2-Punktfunktion an. Das Langzeitmittel (18.1) hat für beliebige Funktionen  $f(t)$  die Eigenschaft  $\overline{f(t)}^t = \overline{f(t^* - t)}^t$ . Deshalb besitzt die 2-Punktfunktion (20.2) auch die Darstellung

$$\begin{aligned} \Gamma(a_1 \tau a_2) &= \overline{\delta(a_1 - a(t^* - t))\delta(a_2 - a(t^* - t + \tau))}^t \\ &= \overline{\delta(a_1 - a(t))\delta(a_2 - a(t - \tau))}^t, \end{aligned}$$

wobei im zweiten Schritt (20.1) benutzt ist. Daraus ergibt sich die statistische Formulierung der Zeitsymmetrie:

$$\Gamma(a_1 \tau a_2) = \Gamma(a_1 - \tau a_2) \quad (20.4)$$

Dieses Ergebnis folgt auch aus dem Formalismus der Quantenmechanik. Wir nutzen ferner aus, daß das Langzeitmittel in (20.2) nur von der Zeitdifferenz in den beiden

<sup>2</sup> Für die Koordinatengeschwindigkeit ist entsprechend  $\dot{a}(t) = -\dot{a}(t^* - t)$ , siehe dazu Aufgabe 19-1

$\delta$ -Faktoren abhängt. Deshalb gilt auch ohne Zeitsymmetrie:

$$\Gamma(a_1 \tau a_2) = \overline{\delta(a_2 - a(t))\delta(a_1 - a(t - \tau))^t} = \Gamma(a_2 - \tau a_1) .$$

Zusammen mit (20.4) folgt daraus

$$\Gamma(a_1 \tau a_2) = \Gamma(a_1 - \tau a_2) = \Gamma(a_2 \tau a_1) . \tag{20.5}$$

Das bedeutet, daß die Übergänge  $(a_1 \tau a_2)$  und  $(a_2 \tau a_1)$  im Langzeitmittel gleich häufig vorkommen. In der Literatur wird (20.5) auch zur Definition der Zeitsymmetrie benutzt (Callen, Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics). Es ist wichtig, die Übergangshäufigkeiten  $\Gamma$  sorgfältig von den *bedingten Wahrscheinlichkeiten* für die Übergänge zu unterscheiden. Nach (18.1) sind die Verweilzeiten bei den Werten  $a$  proportional zu den Wahrscheinlichkeiten  $w(a)$ <sup>3</sup>. Obwohl die Verweilzeiten in den beiden Zuständen  $a_1$  und  $a_2$  sehr verschieden sein können kommen die Übergänge  $(a_1 \tau a_2)$  und  $(a_2 \tau a_1)$  bei sehr großer Beobachtungszeit gleich häufig vor, da der langlebige Zustand genauso oft verlassen wird wie der kurzlebige. Bezieht man aber die Häufigkeit der Übergänge  $(a_1 \tau a_2)$  nicht auf die gesamte Beobachtungszeit sondern nur auf die Verweilzeit im Ausgangszustand, so gelangt man zu den bedingten Wahrscheinlichkeiten für den Übergang:

$$w^{a_1\tau}(a_2) = \frac{\Gamma(a_1 \tau a_2)}{w(a_1)} , \quad w^{a_2\tau}(a_1) = \frac{\Gamma(a_1 \tau a_2)}{w(a_2)} \tag{20.6}$$

Gemäß (20.3) erfüllen sie

$$\begin{aligned} \int da_2 w^{a_1\tau}(a_2) &= 1 = \int da_1 w^{a_2\tau}(a_1) , \\ w^{a_1 0}(a_2) &= \delta(a_1 - a_2) = w^{a_2 0}(a_1) , \\ w^{a_1 \infty}(a_2) &= w(a_2) , \\ w^{a_2 \infty}(a_1) &= w(a_1) . \end{aligned}$$

$w^{a_1\tau}(a)$  gibt die Wahrscheinlichkeit für den Übergang  $(a_1 \tau a_2)$  wieder wenn der Wert  $a_1$  mit Sicherheit vorliegt, also nicht mehr abgeschätzt werden muß. Anders als die Übergangshäufigkeiten  $\Gamma$  sind die bedingten Wahrscheinlichkeiten für die beiden Übergänge  $a_1 \leftrightarrow a_2$  im allgemeinen verschieden, da nach (20.6) der Zustand mit der kleineren Verweilzeit die größere bedingte Ausstreuwahrscheinlichkeit in den anderen Zustand hat. Die Unterschiedlichkeit der bedingten Wahrscheinlichkeiten für Hin- und Rückprozess führt bei begrenzter Beobachtungszeit zu einer effektiven Verletzung der Zeitumkehrsymmetrie.

Dies erläutern wir in Kap. 20.3 und Aufgabe 20-1.

---

<sup>3</sup> Es ist sinnvoll Verweilzeiten und Wahrscheinlichkeiten auf ein kleines Intervall  $(a, a + da)$  zu beziehen das den makroskopischen Zustand definiert.  $w(a)$  sind Wahrscheinlichkeitsdichten im Sinne von (18.1)

**(B) Symmetrie der Erwartung  $A(a, \tau)$  und der Korrelationsfunktion  $\rho(\tau)$** 

Es gilt

$$A(a, \tau)w(a) = \overline{\delta(a - a(t))a(t + \tau)}^t = \int \Gamma(a \ \tau \ a')a' da' \quad , \quad (20.7)$$

$$\rho(\tau) = \overline{a(t)a(t + \tau)}^t = \int \Gamma(a \ \tau \ a')a \ a' da \ da' \quad .$$

Zusammen mit der Symmetrie (20.4) der 2-Punktfunktion  $\Gamma$  folgt:  $A(a, \tau) = A(a, -\tau)$  und  $\rho(\tau) = \rho(-\tau)$  .

Zum Beweis der Symmetrie  $\rho_{mn}(\tau) = \rho_{mn}(-\tau)$  der Korrelationsmatrix  $\rho_{mn}(\tau)$  nach (19.2) bemerken wir, daß (20.1) und (20.4) auch richtig bleiben wenn man  $a_1$  und  $a_2$  wie in Kap. 19.1 durch zwei Vektoren  $\mathbf{a} = a_1 \dots a_N$  und  $\mathbf{a}' = a'_1 \dots a'_N$  von jeweils  $N$  beobachteten Meßgrößen ersetzt. Die 2-Punktfunktion ist dann durch

$$\Gamma(\mathbf{a} \ \tau \ \mathbf{a}') = \overline{\delta(\mathbf{a} - \mathbf{a}(t))\delta(\mathbf{a}' - \mathbf{a}(t + \tau))}^t$$

definiert und erfüllt analog zu (20.4)  $\Gamma(\mathbf{a} \ \tau \ \mathbf{a}') = \Gamma(\mathbf{a} \ -\tau \ \mathbf{a}')$ . Die Korrelationsmatrix

$$\rho_{mn}(\tau) = \int \Gamma(\mathbf{a} \ \tau \ \mathbf{a}') \ a_m \ a'_n \ dV_a \ dV'_a$$

ist deshalb ebenfalls symmetrisch in  $\tau$  .

**(C) Zeitsymmetrie der Entropie**

Bei fixierter Arbeitskoordinate  $a$  hängt die makroskopische Gleichgewichtsentropie  $S(a)$  nicht von der Zeit  $t$  ab. Ordnet man andererseits der fluktuierenden Koordinate  $a(t)$  formal die Gleichgewichtsentropie  $S(a)$  zu, so erhält man die zeitlich fluktuierende Koordinatenentropie  $S(a(t))$ . Ein im Zeitabstand  $\tau$  seit Messung monotonen Entropiemaß verbleibt jedoch wenn man  $S(a(t))$  unter der Bedingung mittelt, daß vor der Zeit  $\tau$  der Wert  $a$  gemessen wurde. Dies definiert die mittlere Koordinatenentropie nach  $a$ -Messung:

$$\bar{S}^{a\tau} = \int da' \ w^{a\tau}(a')S(a') \quad .$$

Hier wird die Koordinatenentropie nur über Zeitpunkte  $t'$  gemittelt, für die  $a(t')$  den einheitlichen Vorwert  $a(t' - \tau) = a$  hat. Statt der Gleichgewichtsverteilung  $w(a')$  geht deshalb nun die bedingte Verteilung  $w^{a\tau}(a')$  in die Mittelung ein. Wie in Kap. 18.2 fragen wir außerdem nach dem Entropiebeitrag aus der Streuung der Werte  $a(t')$  mit Vorwert  $a(t' - \tau) = a$ . Ein geeignetes Maß für diese Streuung ist die informationstheoretische Entropie der  $a'$ -Verteilung  $w^{a\tau}(a')$  , nämlich die Fluktuationsentropie (siehe Aufgabe 18-2) :

$$S_F^{a\tau} = -k \int da' \ w^{a\tau}(a') \ln[w^{a\tau}(a')\alpha_0] \quad , \quad \alpha_0 = \text{Skalierungskonstante} \quad .$$

Im Grenzfall  $\tau \rightarrow 0$  haben die Werte  $a(t')$  keine Streuung und  $S_F^{a0}$  verschwindet bei richtiger Wahl von  $\alpha_0$ . Schließlich definieren wir als *bedingte Entropie*  $S^{a\tau}$  nach  $a$ -Messung die Summe aus mittlerer Koordinatenentropie  $\bar{S}^{a\tau}$  und Fluktuationsentropie  $S_F^{a\tau}$ , nämlich:

$$S^{a\tau} = \bar{S}^{a\tau} + S_F^{a\tau} = \int da' w^{a\tau}(a') (S(a') - k \ln[w^{a\tau}(a')\alpha_0]) \quad (20.8)$$

Für  $\tau \rightarrow \infty$  gilt nach (20.6) für die bedingte Wahrscheinlichkeit  $w^{a\infty}(a') = w(a')$ . Die Boltzmann Verknüpfung (18.6) besagt dann

$$w^{a\infty}(a') = w(a') = \frac{e^{\frac{1}{k}S(a')}}{\int d\alpha e^{\frac{1}{k}S(\alpha)}} = \frac{e^{\frac{1}{k}S(a')}}{\alpha_0 e^{\frac{1}{k}S_G}} \quad ,$$

wobei wir die Gesamtentropie  $S_G$  des dynamischen Gleichgewichts nach

$$\alpha_0 e^{\frac{1}{k}S_G} = \int d\alpha e^{\frac{1}{k}S(\alpha)}$$

definieren (siehe Kap. 18.2). Deshalb gilt bei sehr großer Prognosedauer  $\tau \rightarrow \infty$ :

$$\begin{aligned} S^{a\infty} &= \int da' w(a') (S(a') - k \ln[w(a')\alpha_0]) \\ &= \int da' w(a') (S(a') - [S(a') - S_G]) = S_G \quad . \end{aligned}$$

Die bedingte Entropie  $S^{a\tau}$  nach  $a$ -Messung interpoliert deshalb die Koordinatenentropie  $S(a)$  im Meßzeitpunkt und die Gesamtentropie  $S_G$  des dynamischen Gleichgewichts. Dabei ist  $\tau$  der Zeitabstand von der Messung des Werts  $a$ . Diese Entropieinterpolation hängt nur vom Betrag  $|\tau|$  des Zeitabstands ab weil die bedingte Wahrscheinlichkeitsverteilung  $w^{a\tau}(a')$  wegen der Beziehungen (20.5,20.6) symmetrisch in  $\tau$  ist. Physikalisch besagt dies, daß die Unsicherheiten der Prognose (Zeitabstand  $|\tau|$  nach Messung) und der Diagnose (Zeitabstand  $|\tau|$  vor Messung) ausgehend vom Meßzeitpunkt gleich sind:  $S^{a\tau}$  steigt zusammen mit  $S_F^{a\tau}$  sowohl in die Zukunft hinein - als auch in die Vergangenheit hinein von  $S^{a0} = S(a)$  bis zum Gleichgewichtswert  $S_G$  an. Für den Oszillator wurde dies qualitativ schon in Kap. 18.2 besprochen.

## 20.2 Zeitsymmetrie und kinetische Gleichungen

Nach Kap. 20.1 ist die  $a$ -Erwartung  $A(a, t - t_a)$  symmetrisch in  $\tau = t - t_a$ , wenn eine zeitsymmetrische Mikrodynamik zugrundeliegt. Dies besagt, daß die wahrscheinlichste Zukunft (Prognose) den zeitumgekehrten Verlauf der wahrscheinlichsten Herkunft (Diagnose) hat. Grob gesprochen bedeutet dies, daß sowohl die Prognose *als auch* die Diagnose die wegen steigender Zeitdistanz  $|t - t_a|$  wachsende

Unkenntnis der tatsächlichen Bahn durch Annäherung der geschätzten Bahn an den Mittelwert  $\bar{a}$  beantwortet. Wichtig ist, daß diese Schätzung einen zeitlich nichtlokalen Charakter hat da die Funktion  $A(a, t - t_a)$  von *zwei Zeiten*  $t$  und  $t_a$  abhängt. Dabei ist nur der Meßpunkt  $t_a$  Symmetriepunkt für die Zeitumkehr, nicht aber der Erwartungspunkt  $t$ . Liegen allerdings die beiden Zeitpunkte so dicht beisammen, daß ihr Unterschied vom Meßgerät nicht mehr wahrgenommen wird so hängt das gemessene Phänomen davon ab wie  $t$  und  $t_a$  korreliert sind. Die kinetischen Gleichungen basieren auf der Näherung der eintretenden Vorhersage: jede Messung bestätigt die Prognose aus der Vorgängermessung (jeder Zeitpunkt ist Erwartungspunkt der alten und Startpunkt der neuen Prognose). Die Folge der Meßwerte  $\tilde{a}$  ergibt sich dann aus der Rekursion  $\tilde{a}(t + \tau_D) = A(\tilde{a}(t), \tau_D)$ . Die zugehörige Meßwertänderung im Zeitschritt  $\tau_D$  ist

$$\frac{\tilde{a}(t + \tau_D) - \tilde{a}(t)}{\tau_D} = \frac{A(\tilde{a}(t), \tau_D) - \tilde{a}(t)}{\tau_D} = \frac{\partial}{\partial \tau} A(\tilde{a}(t), \tau_D) \quad (20.9)$$

wobei die zweite Gleichung Zeitschritten  $\tau_D$  nach (18.4) entspricht. Nach dem Ansatz (18.7) für die Driftgeschwindigkeit gilt andererseits  $\frac{\partial}{\partial \tau} A(\tilde{a}, \tau_D) = S'(\tilde{a})L$ . Daraus ergibt sich die *kinetische Gleichung*:

$$\frac{\tilde{a}(t + \tau_D) - \tilde{a}(t)}{\tau_D} = \frac{\partial}{\partial \tau} A(\tilde{a}(t), \tau_D) = +S'(\tilde{a}(t))L \quad (20.10)$$

Die Einstellzeit  $\tau_D$  nach (18.4) ist so gewählt, daß die Steigungen (20.9) unempfindlich gegen kleine Änderungen des Zeitschritts sind. Diese Steigungen gehören zu Driftgeschwindigkeiten, die am häufigsten auftreten und deshalb in der makroskopische Beobachtung gesehen werden. Man beachte, daß nur das Kurzzeitverhalten  $A(a, \tau_D)$  der Erwartungsfunktion  $A(a, \tau)$  in die kinetischen Gleichung (20.10) eingeht, nicht aber ihr Langzeitverhalten. Die Lösungen  $\tilde{a}(t)$  der kinetischen Gleichungen laufen ebenso wie  $A(a, \tau)$  vom Anfangswert  $a$  zum Erwartungswert  $\bar{a}$ . Da jedoch  $\tilde{a}(t)$  eine Folge von Kurzzeitprognosen wiedergibt während  $A(a, \tau)$  die Langzeitprognose aus nur einer Messung ist, unterscheiden sich die beiden Funktionen im allgemeinen. Zur Illustration betrachten wir wie in Kap. 18.2 einen gedämpften harmonischen Oszillator mit

$$\frac{\partial}{\partial \tau} A(a, \tau_D) / \partial \tau = S'L = (a - \bar{a})S''L = -(a - \bar{a})/\tau_R \quad , \quad \tau_R = \text{Relaxationszeit} \quad .$$

Die kinetische Gleichung lautet hier

$$\frac{\tilde{a}(t + \tau_D) - \tilde{a}(t)}{\tau_D} = \frac{\partial}{\partial \tau} A(\tilde{a}(t), \tau_D) = -\frac{\tilde{a}(t) - \bar{a}}{\tau_R} \quad (20.11)$$

Das bedeutet

$$\tilde{a}(t + \tau_D) - \bar{a} = (\tilde{a}(t) - \bar{a})(1 - \tau_D/\tau_R)$$

und nach n Iterationen

$$\tilde{a}(t_0 + n\tau_D) - \bar{a} = (\tilde{a}(t_0) - \bar{a})(1 - \tau_D/\tau_R)^n.$$

Mit  $n\tau_D = t - t_0$  und  $1 - \tau_D/\tau_R \simeq e^{-\tau_D/\tau_R}$  ergibt sich daraus die Näherungslösung:

$$\tilde{a}(t) - \bar{a} = (\tilde{a}(t_0) - \bar{a})e^{-n\tau_D/\tau_R} \simeq (\tilde{a}(t_0) - \bar{a})e^{-(t-t_0)/\tau_R}. \tag{20.12}$$

Statt der Differenzgleichung (20.11) löst die Funktion (20.12) die kinetische Differentialgleichung für die Meßwerte  $\tilde{a}(t)$  :

$$\frac{d\tilde{a}(t)}{dt} = \frac{\partial}{\partial \tau} A(\tilde{a}(t), \tau_D) = -\frac{\tilde{a}(t) - \bar{a}}{\tau_R}. \tag{20.13}$$

Sie entsteht aus der Differenzgleichung (20.11), indem man die aktuelle Geschwindigkeit  $\dot{a}(t)$  am linken Rand des Zukunftsintervalls  $(t, t + \tau_D)$  durch die Voraussage  $(\tilde{a}(t + \tau_D) - \tilde{a}(t))/\tau_D = \partial A(\tilde{a}(t), \tau_D)/\partial \tau$  für die mittlere Geschwindigkeit über dieses Intervall *ersetzt*. Dadurch verstetigt sich die Differenzgleichung (20.11) <sup>4</sup>. Ihre Lösungen  $\tilde{a}(t)$  (Relaxationslösungen) stellen eine Näherung für die mittelfristige Fortentwicklung dar, nachdem einmal ein Wert  $\tilde{a}(t_0) \neq \bar{a}$  festgestellt ist und sich die kurzfristigen Prognosen bestätigen. Innerhalb größerer Wartezeiten können Abweichungen von der Relaxationslösung auftreten. Sie werden als Fluktuationen von  $a(t)$  wahrgenommen und sind weniger wahrscheinlich als die Prognosebewegung. Dabei sind die Fluktuationszeitpunkte allerdings nicht vorhersagbar. Es folgt aber schon aus der Zeitsymmetrie, daß immer wieder Fluktuationen als Umkehrbewegungen zur Relaxation auftreten.

Wir betrachten zum Schluß die zur kinetischen Gleichung (20.10) zeitumgekehrte Gleichung

$$\frac{\tilde{a}(t + \tau_D) - \tilde{a}(t)}{\tau_D} = \frac{\partial}{\partial \tau} A(\tilde{a}(t), -\tau_D) = -S'(\tilde{a}(t))L \tag{20.14}$$

Hier ist  $A(\tilde{a}(t), -\tau_D)$  die beste Schätzung für die Herkunft  $a(t - \tau_D)$  wenn  $\tilde{a}(t)$  gemessen wurde (Kap. 18.1). Die zeitumgekehrte Näherung: 'jede Messung bestätigt die Diagnose aus der Nachfolgemessung' ist aber bei gemessener Vorgeschichte keine gute Abschätzung weil sie nur die Nachfolgemessung, nicht aber die schon *bekannte Vorgeschichte* berücksichtigt. Man beachte in diesem Zusammenhang, daß schätzende Wahrscheinlichkeiten für Ereignisse nach Eintreten des Ereignisses durch die Realität überholt sind (nachdem der Groschen gefallen ist, ist das Verhältnis Zahl:Adler=1:1 nicht mehr interessant). In unserem Fall ist der Diagnoseschritt in der zeitumgekehrten kinetischen Gleichung (20.14) durch die schon gemessene

<sup>4</sup> Die kinetische Differentialgleichung (20.13) ist zeitlich lokal in dem Sinne, daß die Geschwindigkeit  $d\tilde{a}(t)/dt$  nur von  $\tilde{a}(t)$ , nicht aber von Meßwerten  $\tilde{a}(t')$  zu früheren Zeiten  $t' < t$  abhängt. Vorgänge mit dieser Eigenschaft werden auch Markov-Prozesse genannt. Erst der Übergang zur Markov Näherung zerstört die Zeitsymmetrie.

Vorgeschichte überholt. Die Zeitsymmetrie des thermodynamischen Geschehens ist also wegen des *unsymmetrischen Kenntnisstands* (bekannte Herkunft/unbekannte Zukunft) verletzt, und nicht etwa wegen einer Unsymmetrie der Mikrophysik.

Gleichung (20.14) kann jedoch wichtig sein wenn die Vorgeschichte des Meßwerts  $\bar{a}(t_0)$  nicht bekannt ist und Schritt für Schritt aufgedeckt wird. Die Lösung von (20.14) gibt die unter diesen Umständen wahrscheinlichste Vorgeschichte an (so etwas ist für Detektive oder Geschichtsforscher von Interesse).

### 20.3 Zustandsgrößen und dynamisches Gleichgewicht

Zur Erläuterung der thermodynamischen Zeitabhängigkeit ist es sinnvoll, physikalische Größen wie folgt zu unterscheiden:

Fixierte Größen (Stellgrößen) = Parameter (siehe Kap. 18.2)

Beobachtete zeitabhängige Größen = Observable

Unbeobachtete zeitabhängige Größen = Mikrovariable

Fixierte Größen des isolierten Systems sind neben der Energie und den Arbeitskoordinaten auch die Gleichgewichtsentropie  $S_G$  nach Kap. 18.2. Gegenstand dieses Kapitels ist die zeitliche Entwicklung einer Observablen  $a(t)$  bei gegebenen Parametern und in Anwesenheit vieler Mikrovariablen, also in einem unvollständig kontrollierten System. Wir vergegenwärtigen uns zuerst, daß das isolierte System sehr viele Mikrozustände annehmen kann. Sie werden immer wieder nacheinander durchlaufen, wobei verschiedene Mikrozustände *gleiche* kumulierte Verweilzeiten haben, die aus vielen kurzen oder weniger langen Besuchen bestehen können. Nach großer Beobachtungszeit sind deshalb alle Mikrozustände vom System gleich lange besucht worden (in der statistischen Mechanik definiert diese Eigenschaft die Mikrozustände des Systems). Dies ändert sich jedoch für makroskopische Zustände, die wir wie in Kap. 20.1 durch Observablenintervalle  $(a - \delta_a, a + \delta_a)$  definieren wollen. Dabei ist  $\delta_a$  die Auflösungsbreite, die wir als Genauigkeitsgrenze für die betrachtete Anwendung der Thermodynamik festlegen ( $\delta_a$  ist die Genauigkeitsanforderung an die  $a$ -Messung). Wenn sich in den Intervallen  $(a_1 - \delta_a, a_1 + \delta_a)$  und  $(a_2 - \delta_a, a_2 + \delta_a)$  unterschiedliche Anzahlen von Mikrozuständen befinden so sind auch die kumulierten Verweilzeiten in diesen beiden Makrozuständen verschieden. Wir kommen dann zum Begriff der thermodynamischen Zustandsgröße: Eine Observable  $a(t)$  mit einer Standardabweichung  $\Delta_a = \sqrt{\overline{(a - \bar{a})^2}}$ , die kleiner ist als ihre Auflösungsbreite  $\delta_a$  wollen wir *Zustandsgröße* nennen ( $\bar{a}$  = Gleichgewichtswert). Wegen  $\Delta_a < \delta_a$  ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $w(a)$  einer Zustandsgröße schmaler als ihre Auflösungsbreite  $\delta_a$ . Deshalb hält sich eine Zustandsgröße  $a(t)$  während großer Beobachtungszeiten  $B$  auch fast immer in der Nähe von  $\bar{a}$  auf und es ist es sinnvoll, das Intervall  $(\bar{a} - \delta_a, \bar{a} + \delta_a)$  als makroskopischen Gleichgewichtszustand zu definieren. Er wird gelegentlich verlassen (Fluktuation) und



wieder erreicht (Relaxation). In diesem Sinne befindet er sich im dynamischen Gleichgewicht mit seinen Nachbarzuständen (Abb. 20.1). Fluktuationen die sich weit vom Gleichgewichtszustand entfernen sind sehr selten. Wir wollen deshalb einmal die Wiederkehrzeit  $\tau^*(a)$  einer makroskopischen Fluktuation in den Ungleichgewichtszustand  $(a - \delta_a, a + \delta_a)$  abschätzen, die wir als mittleren Zeitabstand zwischen den Zentren benachbarter Einzelbesuche diesem Intervall festlegen<sup>5</sup>. Die mittlere Einzelzeit in  $(a - \delta_a, a + \delta_a)$  bestimmen wir in der Näherung, daß sich  $a(t)$  mit der Driftgeschwindigkeit  $\dot{a}_D = \partial A(a, \tau_D) / \partial \tau$  durch das Intervall bewegt (im Gleichgewichtszustand wird diese Näherung wegen  $\dot{a}_D \simeq 0$  ungenau). Damit folgt bezogen auf eine große Beobachtungzeit  $B$ :

$$\begin{aligned} \text{Einzelzeit} &= \frac{2\delta_a}{|\dot{a}_D|} \quad , \quad \text{kumulierte Verweilzeit} = B2\delta_a w(a) \quad , \\ \text{Besuchszahl} &= n(a) = B2\delta_a w(a) \frac{|\dot{a}_D|}{2\delta_a} = Bw(a)|\dot{a}_D| \quad , \\ \text{Wiederkehrzeit} \quad \tau^*(a) &= \frac{B}{n(a)} = \frac{1}{w(a)|\dot{a}_D|} \end{aligned} \quad (20.15)$$

Im Falle des harmonischen Oszillators gilt nach (20.13)  $\dot{a}_D = (a - \bar{a}) / \tau_R$ , also  $\tau^*(a) = \tau_R / w(a) |a - \bar{a}|$ . Für Fluktuationen in makroskopische Ungleichgewichtszustände mit  $|a - \bar{a}| > \delta_a$  ist die Wiederkehrzeit  $\tau^*(a)$  sehr groß weil  $w(a)$  nahezu verschwindet. Die makroskopische Relaxation startet also immer aus einem Zustand der im isolierten System extrem selten produziert wird. Die Zeitumkehrsymmetrie ist in der Thermodynamik nur wegen der begrenzten Dauer  $B$  realistischer Experimente im Vergleich zur extrem großen Wiederkehrzeit  $\tau^*(a)$  makroskopischer Ungleichgewichtszustände verletzt: das Warten auf die zeitliche Umkehrung der Relaxation dauert zu lange (siehe dazu Aufgaben 20-2,3 und M. von Smoluchowski, Phys. Z. **13**, 1069(1912)).

Eine für die Thermodynamik wichtige Beobachtung ist, daß nicht etwa die Dynamik die Zeitumkehrsymmetrie verletzt, sondern daß die Lebensdauern (Verweilzeiten) der makroskopischen Zustände sehr unterschiedlich sind. Dementsprechend ergeben sich in Langzeitbeobachtung einer Observablen  $a(t)$  im unvollständig kontrollierten System bei gleichen Übergangshäufigkeiten für Vorwärts- und Rückwärtsprozess verschiedene bedingte Wahrscheinlichkeiten

$$w(\text{kurzlebig} \rightarrow \text{langlebig}) \gg w(\text{langlebig} \rightarrow \text{kurzlebig}) \quad .$$

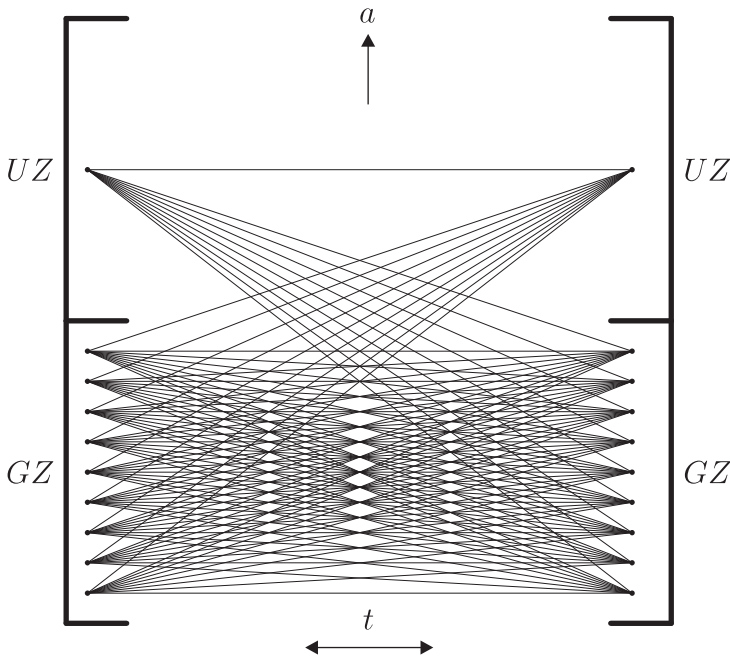
Dies täuscht eine Bevorzugung des Übergangs (kurzlebig  $\rightarrow$  langlebig) vor. Man vergegenwärtige sich aber, daß natürlich im Langzeitmittel jeder Zustand eines isolierten Systems ebensooft erreicht wie verlassen wird. Die geringe Wahrscheinlichkeit für (langlebig  $\rightarrow$  kurzlebig) wird durch die große Verweilzeit im langlebigen

<sup>5</sup> Benachbarte Einzelbesuche sind durch eine Abwesenheit getrennt (Einzelzeit  $< \tau^*$ ).

Schwankungen kleiner als  $\Delta_a$  treten sehr häufig auf. Da sie aber keine Unterbrechung des Einzelbesuchs in  $(a - \delta_a, a + \delta_a)$  verursachen, verkürzen sie auch die Wiederkehrzeit  $\tau^*(a)$  nicht. Aufgabe 20-1

Zustand in der Weise ausgeglichen, daß der kurzlebige Zustand ebenso häufig durch eine Fluktuation produziert wird als er durch Relaxation zerfällt. Die Zeitsymmetrie in der Thermodynamik läßt sich deshalb in etwas verkürzter Form so zusammenfassen: 'Das isolierte System war meistens im langlebigsten Zustand und wird auch meistens wieder dort sein'.

Eine Prinzipskizze dieses Sachverhalts mit 1 Mikrozustand im kurzlebigen Zustand (UZ) und 9 Mikrozuständen im langlebigen Zustand (GZ) ist die folgende Abb. 20.1 :



**Abbildung 20.1** Prinzipskizze zur Zeitumkehr in der Thermodynamik

## 20.4 Aufgaben

### Aufgabe 20-1: Wiederkehrzeit und Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Man betrachte ein unvollständig kontrolliertes System mit mehreren Zuständen zwischen denen es fluktuiert.

(a) Wähle einen Zustand (1) aus. Die Wiederkehrzeit  $\tau_1^*$  in (1) legen wir als mittleren Zeitabstand zwischen den Zentren benachbarter Einzelbesuche in (1) fest

und als Einzelzeit  $\tau_1$  die mittlere Dauer des Einzelbesuchs in (1). Benachbarte Einzelbesuche sind durch eine Abwesenheit getrennt, also  $\tau_1 < \tau_1^*$ .

Zeige: Für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Zustand (1) gilt  $w_1 = \tau_1/\tau_1^*$ .

(b) Wähle zwei Zustände (1) und (2) aus. Während  $B$  sollen im Mittel  $Bw_1\omega^{12}$  Übergänge (1)  $\rightarrow$  (2), und  $Bw_2\omega^{21}$  Übergänge (2)  $\rightarrow$  (1) stattfinden, wobei die Raten  $\omega^{12}$  und  $\omega^{21}$  Systemparameter sind. Wir definieren dann:

$$(\omega^{12}-\omega^{21})\frac{w_1+w_2}{2} = \alpha = \text{Driftrate}, \quad (w_1-w_2)\frac{\omega^{12}+\omega^{21}}{2} = \alpha^* = \text{Diffusionsrate}$$

Zeige: Bei Zeitumkehrsymmetrie des Systems addieren sich Driftrate und Diffusionsrate zu Null  $\alpha + \alpha^* = 0$ .

**Aufgabe 20-2: Brownsche Bewegung eines makroskopischen Oszillators**

Man betrachte den Ausschlag  $a$  eines Massepunktes, der durch eine Feder elastisch an die Gleichgewichtslage  $a = 0$  gebunden ist. Er ist von einem dämpfenden Medium umgeben. Das System aus Oszillator und Medium ist energetisch abgeschlossen und hat die Gesamtenergie  $U(S, a) = T_0S + f a^2/2, T_0 = 293 \text{ K}, f = 0,412 \text{ pond/m}$ . Die Driftgeschwindigkeit  $\dot{a}_D$  des Massepunkts hängt mit der Kraft  $K(a) = -a f$  und der Beweglichkeit  $b = 1 \text{ cm sek}^{-1}\text{pond}^{-1}$  des Massepunkts im Medium nach:  $\dot{a}_D = b K(a)$  zusammen.

Berechne die Standardabweichung  $\Delta = \sqrt{a^2}$  der Brownschen Bewegung des Massepunkts. Wie groß sind die Wiederkehrzeiten  $\tau^*$  des Massepunkts bei  $a = 2 \Delta$  und  $a = 5 \Delta$ ? Benutze die Näherungsformel (20.15), sowie  $N_{mol} = 6,022 \cdot 10^{23}, kN_{mol} = 847,8 \text{ m pond K}^{-1}$ .

**Aufgabe 20-3: Diffusion und Drift: CO<sub>2</sub> als Schwebeteilchen**

Ein CO<sub>2</sub> Molekül bewegt sich in einer nach oben offenen Luftsäule unter dem Einfluß des Schwerfeldes. Das System ist energetisch abgeschlossen und besitzt innere Energie  $U(S, h) = T_0S + Mgh, T_0 = 293 \text{ K}, M = \text{Molekülgewicht}(\text{CO}_2) = 44\text{gr}/N_{mol}, N_{mol} = 6,022 \cdot 10^{23}, g = 9,81 \text{ m sek}^{-2}, kN_{mol} = 8,314 \text{ J K}^{-1}, h = \text{Position des CO}_2 \text{ Moleküls in der Luftsäule (Boden bei } h = 0)$ . Der Energieaustausch zwischen der Wärmeenergie  $T_0S$  und der potentiellen Energie  $Mgh$  des CO<sub>2</sub> Moleküls erfolgt durch Stöße mit den Luftmolekülen. Dabei lautet die kinetische Gleichung (18.7) für die Driftgeschwindigkeit des CO<sub>2</sub> Moleküls in Luft bei Normaldruck:

$$\dot{h}_D = L_D \frac{dS(h)}{dh}, \quad L_D = \frac{1}{k} D_0 \exp\left[\frac{m_0 g h}{kT_0}\right], \quad D_0 = 0,16 \text{ cm}^2\text{sek}^{-1},$$

$m_0 = \text{mittleres Molekülgewicht Luft} = 29\text{gr}/N_{mol}$ .

(a) Wie groß sind Mittelwert  $\bar{h}$  und Standardabweichung  $\Delta_h = \sqrt{h^2 - \bar{h}^2}$  der Position des CO<sub>2</sub> Moleküls?

(b) Wie groß ist die Wiederkehrzeit  $\tau^*$  des CO<sub>2</sub> Moleküls in 15km Höhe nach der Näherungsformel (20.15)?



## 21 Statistische Mechanik

In diesem Kapitel behandeln wir den Zusammenhang zwischen Thermodynamik und der klassischen Mechanik des Vielteilchensystems auf Basis der statistischen Mechanik des Gleichgewichts. Viele Schwankungserscheinungen bei nicht zu kleinen Temperaturen wie etwa die Brownsche Bewegung der Atome, lassen sich in diesem Rahmen schon gut verstehen. Eine zentrale Rolle spielt dabei die Ergodenhypothese, mit der die Temperatur auf die zeitgemittelte kinetische Energie pro Einzelteilchen zurückgeführt werden kann. Dabei ergeben sich die thermischen Schwankungen als Phänomene der klassischen Mechanik, deren Größenordnung durch die Boltzmannsche Konstante  $k$  reguliert wird. Quantenmechanische Phänomene werden in den Anwendungen der Thermodynamik erst sichtbar wenn die Energielücken zwischen den stationären Zuständen größer werden als die Energiebreite der Dichtefunktion, die die unvermeidlichen Energieunschärfe beobachteter Systeme darstellt. Diese Energielücken betreffen die Feinstruktur der Zustandsdichten und sind durch das Plancksche Wirkungsquantum  $h$  bestimmt. Wir besprechen quantenmechanische Effekte hier nur soweit, als sie für das Verhalten der thermodynamischen Größen wichtig sind.

### 21.1 Ergodenhypothese und Phasenraum

Wir haben die thermodynamischen und statistischen Phänomene bisher ganz ohne Bezug auf die Bewegungsgleichungen der Mikrophysik des makroskopischen Systems besprochen. Diese Gleichungen gehen im Rahmen der klassischen Mechanik aus seiner Hamilton-Funktion hervor (siehe dazu F. Scheck, Mechanik). Der Zusammenhang von Temperatur und Entropie mit der Hamilton-Funktion des Vielteilchensystems wird in der statistischen Mechanik hergestellt.

In der klassischen statistischen Mechanik spielt die Ergodenhypothese eine zentrale Rolle. Sie kann so formuliert werden, daß für eine beliebige Funktion der kanonischen Koordinaten die *zeitliche* Mittelwertbildung bei konstanter Energie  $E$  zum gleichen Ergebnis führt wie die Mittelwertbildung über das *Volumenmaß* einer dünnen Energieschale  $E - \Delta/2 \leq E' \leq E + \Delta/2$ ,  $\Delta \neq 0$  im Phasenraum der kanonischen Koordinaten. Die Ergodenhypothese kann so verstanden werden, daß die Systembahn im Phasenraum die Energieschale gleichmäßig ausfüllt: unberührte Inseln existieren dort nicht. Dabei ist folgender Sachverhalt zu beachten. In der klassischen Mechanik unterliegt ein streng isoliertes System strenger Energieerhaltung. Also kann seine Bahn innerhalb der Energieschale nur eine *Hyperfläche* konstanter Energie  $E$  ausfüllen – im Widerspruch zur Gleichverteilung in der Energieschale. Man kann sich aber darauf beziehen, daß ein System nicht streng isoliert ist wenn

es unter Beobachtung steht. Wegen der äußeren Kommunikation während der Beobachtung schwankt das System zwischen verschiedenen Energieflächen. Das Postulat der Gleichverteilung innerhalb der Energieschale ist dann eine Aussage zur relativen Verweildauer des Systems in verschiedenen Zuständen gleicher Energie: in der klassischen Mechanik des streng isolierten Vielteilchensystems können neben der Energieerhaltung weitere Erhaltungssätze (Auswahlregeln) auftreten, die eine Gleichverteilung auf der Fläche  $E = \text{const}$  verhindern. Diese Auswahlregeln werden jedoch zusammen mit der strengen Energieerhaltung durch den Umgebungseinfluß gebrochen. Die Ergodenhypothese besagt dann, daß diese Brechung auch für beliebig kleine  $\Delta > 0$  bestehen bleibt. Zusammen ergibt sich mit dieser Formulierung der Ergodenhypothese ein Mittelungsverfahren für Funktionen der kanonischen Koordinaten, in dem auch die Störungen durch den Beobachter berücksichtigt sind.

Um konkreter zu werden charakterisieren wir den Mikrozustand des Systems durch den Vektor  $\vec{\phi} = (\phi_1 \ \phi_2 \ \dots \ \phi_{2f})$  im  $2f$ -dimensionalen Raum der Mikrovariablen (Phasenraum mit fixierter Dimension  $2f$ ). Das statistische Gewicht der Phasenraumzelle  $d\vec{\phi}$  ist dann durch  $\rho[\vec{\phi}]d\phi$  gegeben wobei  $d\phi = d\phi_1 \dots d\phi_{2f}$  das Volumen der Zelle ist. Die Energie des beobachteten Systems ist nicht wie für das isolierte System konstant, sondern schwankt wegen der Kommunikation mit dem Beobachter. Bei ergodischer Wechselwirkung mit dem Beobachter ist die Störung des Systems durch die Kommunikation jedoch noch so beschaffen, daß die Energiefunktion  $H[\vec{\phi}]$  des *ungestörten* Systems in der folgenden Weise in das statistische Gewicht  $\rho[\vec{\phi}]d\phi$  der Zustände unter der Störung eingeht: Zustände  $\vec{\phi}$  mit gleichen Werten der Energie  $H[\vec{\phi}]$  des isolierten Systems haben unter ergodischer Wechselwirkung das gleiche positive statistische Gewicht. Deshalb haben die Funktionen  $H[\vec{\phi}]$  und  $\rho[\vec{\phi}]$  die gleichen Isoflächen. Das bedeutet wiederum, daß die Dichtefunktion  $\rho[\vec{\phi}]$  eine positive Funktion von  $H$  ist:

$$0 \leq \rho[\vec{\phi}] = \rho(H[\vec{\phi}]) = \text{Dichtefunktion} \quad (21.1)$$

Das gemäß (21.1) wechselwirkende System wollen wir als offenes System bezeichnen, und die Variablen  $\vec{\phi}$  als ergodische Koordinaten. Dabei charakterisiert die Energiefunktion (Hamilton-Funktion)  $H[\vec{\phi}]$  die Bewegung innerhalb des isolierten Systems und die Funktion  $\rho(H)$  seine ergodische Wechselwirkung mit der Umgebung einschließlich Beobachter. Eine Besonderheit des offenen Systems ist die unvollständige Beschreibung der Systembahn unter der Beobachtung: ihr genauer Zeitverlauf wird nicht spezifiziert sondern nur durch eine Aussage zur relativen Verweildauer in den verschiedenen Phasenraumzellen nach Langzeitbeobachtung ersetzt. Dabei hängt die Dichtefunktion  $\rho(H)$  nur von der Hamilton-Funktion  $H[\vec{\phi}]$  des isolierten Systems ab. Das bedeutet, daß die Energie der Wechselwirkung zwischen System und Umgebung zwar alle Schwankungen von  $H[\vec{\phi}]$  verursacht, aber so gering ist, daß sie in der Energiebilanz keine Rolle spielt. Ein physikalisches Ersatzbild für das offene System besteht darin, daß sich seine Variablen systematisch mit der Dynamik des isolierten Systems bewegen und nur an zufälligen Zeitpunkten in

benachbarte Energieflächen streuen. Alle Störungen der Bewegungsgleichungen des streng isolierten Systems werden dabei der ergodischen Wechselwirkung zugerechnet und nicht genauer aufgelöst. Im übrigen hat man sich zu vergegenwärtigen, daß Gleichung (21.1) nicht bezüglich aller Koordinatensätze im 2f-dimensionalen Raum der Mikrovariablen gilt: falls nach Koordinatentransformation  $\vec{\phi} \rightarrow \vec{\chi} = (\chi_1 \chi_2 \dots \chi_{2f})$  die neue Dichtefunktion  $\rho\{\vec{\chi}\} = \rho[\vec{\phi}]J[\vec{\phi}]$ ,  $J[\vec{\phi}] = \frac{d\phi}{d\chi}$  andere Isoflächen als  $H\{\vec{\chi}\}$  hat, so ist der neue Koordinatensatz  $\vec{\chi}$  nichtergodisch. Die Ergodenhypothese (21.1) wird in der klassischen Mechanik *bezüglich der kanonischen Koordinaten*  $\vec{\phi} = [q_1 \dots q_f \ p_1 \dots p_f]$  gefordert und bildet den Ausgangspunkt für die statistische Mechanik. Da Transformationen zwischen verschiedenen kanonischen Koordinatensätzen  $\vec{\phi}, \vec{\chi}$  zu  $J[\vec{\phi}] = \frac{d\phi}{d\chi} = 1$  gehören, gilt die Gleichung (21.1) bereits für alle kanonischen Koordinatensätze wenn sie nur für einen gilt, vgl. Aufgabe 21-1. Physikalisch ausgezeichnet sind dabei allerdings die kanonischen Koordinaten deren Impulse nach  $p_l = \sqrt{2m_l \epsilon_l}$  mit den kinetischen Energien  $\epsilon_l$  und Teilchenmassen  $m_l$  des Systems zusammenhängen. Wir wollen sie natürliche Mikrokoordinaten nennen. Die Hamilton-Funktion des isolierten Systems mit dem inneren Potential  $V[q_1 \dots q_f]$  besitzt in diesen Koordinaten die Darstellung

$$H[\vec{\phi}] = \frac{p_1^2}{2m_1} + \dots + \frac{p_f^2}{2m_f} + V[q_1 \dots q_f] \tag{21.2}$$

Im folgenden betrachten wir die ergodischen Mittelwerte

$$\langle A \rangle \equiv \frac{\int A[\vec{\phi}] \rho(H[\vec{\phi}]) d\phi}{\int \rho(H[\vec{\phi}]) d\phi} \tag{21.3}$$

von Funktionen  $A[\vec{\phi}]$  der kanonischen Koordinaten  $\vec{\phi}$  wobei die Endlichkeit der ergodischen Norm  $\Omega = \int \rho(H[\vec{\phi}]) d\phi$  vorausgesetzt wird. Dabei laufen in  $d\phi = d\phi_1 \dots d\phi_{2f}$  alle Koordinaten  $\phi_\alpha$  von  $-\infty$  nach  $+\infty$ . Zum Verständnis der thermodynamischen Größen ist es wichtig auch Abhängigkeiten der Hamilton-Funktion  $H[\vec{\phi}|x]$  von Parametern  $x$  zu betrachten, die nicht an den statistischen Schwankungen teilnehmen, also zu den Stellgrößen der Theorie zählen. Eine wichtige Eigenschaft des ergodischen Häufigkeitsmaßes ergibt sich dann aus der Betrachtung der Mittelwerte von Funktionen des Typs  $\frac{\partial H[\vec{\phi}|x]}{\partial x}$ , die wir Energiekoeffizienten nennen. Es gilt

$$\left\langle \frac{\partial H}{\partial x} \right\rangle = \frac{1}{\Omega(x)} \int \frac{\partial H[\vec{\phi}|x]}{\partial x} \rho(H[\vec{\phi}|x]) d\phi \ ,$$

wobei

$$\Omega(x) = \int \rho(H[\vec{\phi}|x]) d\phi \tag{21.4}$$

als *Zustandssumme* des offenen Systems bezeichnet wird. Mit der Definition

$$R(H) = \int_H^\infty \rho(H') dH' = \text{ergodisches Potential} \tag{21.5}$$

folgt dann  $dR/dH = -\rho(H)$  und deshalb

$$\left\langle \frac{\partial H}{\partial x} \right\rangle = -\frac{1}{\Omega(x)} \int \frac{\partial R(H[\vec{\phi}|x])}{\partial x} d\phi = -\frac{1}{\Omega(x)} \frac{\partial Z(x)}{\partial x}. \quad (21.6)$$

Wir wollen

$$Z(x) = \int_{-\infty}^{\infty} R(H[\vec{\phi}|x]) d\phi_1 \dots d\phi_{2f} \geq 0 \quad (21.7)$$

als *Zustandspotential* des offenen Systems bezeichnen. Es hängt auch von der Systemumgebung ab, die durch die Dichtefunktion  $\rho(H)$  beschrieben wird. Ferner setzen wir künftig voraus, daß  $Z(x)$  für alle  $x$  endlich bleibt. Eine notwendige Bedingung hierfür ist, daß das ergodische Potential  $R(H)$  für große  $|\phi_\alpha|$  verschwindet, nämlich

$$\lim_{|\phi_1| \rightarrow \infty} R(H[\vec{\phi}|x]) = 0, \dots, \lim_{|\phi_{2f}| \rightarrow \infty} R(H[\vec{\phi}|x]) = 0 \quad (21.8)$$

Wegen  $R(H) = \int_H^\infty \rho(H') dH'$  und der Positivität von  $\rho(H)$  muß dann  $H[\vec{\phi}|x]$  die Grenzwerte  $\lim_{|\phi_1| \rightarrow \infty} H[\vec{\phi}|x] = \infty, \dots, \lim_{|\phi_{2f}| \rightarrow \infty} H[\vec{\phi}|x] = \infty$  haben. Diese Bedingungen an  $R(H)$  und  $H[\vec{\phi}|x]$  sind notwendig für die zeitliche Stabilität des physikalischen Systems: das statistische Gewicht läßt sich nur dann mit der relativen Verweildauer in den Phasenraumzellen nach Langzeitbeobachtung identifizieren, wenn das System makroskopisch stabil ist, also die Langzeitmittelung zu relativen Verweildauern führt, die nicht von der Anfangszeit der Mittelung abhängen. Für Gase und Flüssigkeiten erfordert dies den Einschluß des Systems in ein Gefäß. Der Einschluß stellt sich mathematisch durch Wandkräfte dar, die für Ortskoordinaten  $\phi_\alpha = q_\alpha$  außerhalb des Gefäßvolumens zu sehr großen potentiellen Energien führen. Dadurch läßt sich die Stabilitätsbedingung (21.8) sicherstellen.

## 21.2 Statistische Temperatur und Homogenität des Zustandspotentials

Die statistische Temperatur ergibt sich als mittlerer Energiekoeffizient aus (21.6), wenn der Parameter  $x$  in  $H[\vec{\phi}|x]$  Skalentransformationen der Mikrokoordinaten beschreibt. Für diesen Fall setzen wir  $x = \lambda$  und betrachten die skalierte Hamilton-Funktion  $H[\vec{\phi}|\vec{\lambda}] = H[\phi_1/\lambda_1 \dots \phi_{2f}/\lambda_{2f}]$  und deren Energiekoeffizienten

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_\alpha} H\left[\frac{\phi_1}{\lambda_1} \dots \frac{\phi_{2f}}{\lambda_{2f}}\right] = -\frac{\phi_\alpha}{\lambda_\alpha} \frac{\partial}{\partial \phi_\alpha} H\left[\frac{\phi_1}{\lambda_1} \dots \frac{\phi_{2f}}{\lambda_{2f}}\right], \quad \alpha = 1 \dots 2f.$$

Nach (21.6) ergeben sich für diese Koeffizienten die Mittelwerte

$$-\left\langle \lambda_\alpha \frac{\partial H}{\partial \lambda_\alpha} \right\rangle = \left\langle \phi_\alpha \frac{\partial H}{\partial \phi_\alpha} \right\rangle = \frac{1}{\Omega(\vec{\lambda})} \lambda_\alpha \frac{\partial Z(\vec{\lambda})}{\partial \lambda_\alpha} \quad (21.9)$$



Nun ist aber

$$\begin{aligned} Z(\vec{\lambda}) &= \int_{-\infty}^{\infty} R(H[\frac{\phi_1}{\lambda_1} \dots \frac{\phi_{2f}}{\lambda_{2f}}]) d\phi_1 \dots \phi_{2f} \\ &= \lambda_1 \dots \lambda_{2f} \int_{-\infty}^{\infty} R(H[\phi_1 \dots \phi_{2f}]) d\phi_1 \dots \phi_{2f} \end{aligned}$$

linear homogen in jedem der Skalierungsparameter  $\lambda_1 \dots \lambda_{2f}$ , so daß die Homogenitätsrelationen

$$\lambda_1 \frac{\partial Z(\vec{\lambda})}{\partial \lambda_1} = \dots = \lambda_{2f} \frac{\partial Z(\vec{\lambda})}{\partial \lambda_{2f}} = Z(\vec{\lambda})$$

gelten. Nach (21.9) folgt daraus sofort die Gleichheit aller Mittelwerte

$$\left\langle \phi_1 \frac{\partial H}{\partial \phi_1} \right\rangle = \dots = \left\langle \phi_{2f} \frac{\partial H}{\partial \phi_{2f}} \right\rangle = \frac{Z(\vec{\lambda})}{\Omega(\vec{\lambda})} \equiv \theta . \quad (21.10)$$

Sie hängen nicht mehr von den Skalierungsparametern  $\lambda_\alpha$  ab, da sowohl das Zustandspotential  $Z(\vec{\lambda})$  als auch die Zustandssumme  $\Omega(\vec{\lambda})$  linear homogen in jedem  $\lambda_\alpha$  sind. Wir wollen die Größe  $\phi_\alpha \frac{\partial H}{\partial \phi_\alpha} = \theta_\alpha[\vec{\phi}]$  Mikrotemperatur zu  $\phi_\alpha$  nennen. Nach (21.10) haben dann alle Mikrotemperaturen die gleichen Mittelwerte

$$\left\langle \theta_1[\vec{\phi}] \right\rangle = \dots = \left\langle \theta_{2f}[\vec{\phi}] \right\rangle = \theta . \quad (21.11)$$

Den gemeinsamen Mittelwert  $\theta$  definieren wir als *statistische Temperatur* des offenen Systems. Sie hängt neben der Hamilton-Funktion  $H[\vec{\phi}]$  des isolierten Systems auch von seiner Umgebung ab, die durch die ergodische Dichtefunktion  $\rho(H)$  beschrieben wird. Nach (21.2) besitzt die Hamilton-Funktion des isolierten Systems mit dem inneren Potential  $V[q_1 \dots q_f]$  in natürlichen Mikrokoordinaten die Darstellung  $H[\vec{\phi}] = \frac{p_1^2}{2m_1} + \dots + \frac{p_f^2}{2m_f} + V[q_1 \dots q_f]$  mit den Mikrotemperaturen

$$\theta_l^{\text{kin}} \equiv p_l \frac{\partial H}{\partial p_l} = 2 \frac{p_l^2}{2m_l} \quad \text{und} \quad \theta_l^{\text{pot}} = q_l \frac{\partial H}{\partial q_l} = q_l \frac{\partial V}{\partial q_l} .$$

Nach Gleichung (21.11) bedeutet das für alle  $l$

$$\left\langle \theta_l^{\text{kin}} \right\rangle = \left\langle 2 \frac{p_l^2}{2m_l} \right\rangle = \theta , \quad \text{Gleichverteilungssatz} \quad (21.12)$$

$$\left\langle \theta_l^{\text{pot}} \right\rangle = \left\langle q_l \frac{\partial V}{\partial q_l} \right\rangle = \theta , \quad \text{Virialsatz} \quad (21.13)$$

Nach dem Gleichverteilungssatz (21.12) hat jeder der  $f$  Freiheitsgrade die mittlere kinetische Energie

$$\frac{1}{2} \left\langle p_l \frac{\partial H}{\partial p_l} \right\rangle = \left\langle \frac{p_l^2}{2m_l} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} \theta_l^{\text{kin}} \right\rangle = \frac{\theta}{2} .$$

Die mittlere kinetische Gesamtenergie ist

$$E^{\text{kin}} = \sum_{l=1}^f \left\langle \frac{1}{2} \theta_l^{\text{kin}} \right\rangle = f \frac{\theta}{2} .$$

Nach dem Virialsatz (21.13) haben alle Produkte  $q_l \partial V / \partial q_l$  den gleichen Mittelwert

$$\langle q_l \partial V / \partial q_l \rangle = \theta$$

und es gilt

$$\sum_l \langle q_l \partial V / \partial q_l \rangle = f \theta = 2E^{\text{kin}} .$$

Die Summe

$$- \sum_l \langle q_l \partial V / \partial q_l \rangle = \sum_l \langle q_l K_l \rangle = -2E^{\text{kin}}$$

wird nach Clausius das Virial der auf die Teilchen des Systems wirkenden Kräfte  $K_l = -\partial V / \partial q_l$  genannt. Dabei ist zu beachten, daß die Beiträge der Wandkräfte mitgezählt werden müssen weil die Herleitung des Virialsatzes nach (21.8) auf der Stabilitätsbedingung

$$\lim_{q_i \rightarrow \infty} V[q_1 \dots q_f] = \infty$$

beruht.

Sie ist nur erfüllt wenn die Wände des Systems in  $V[q_1 \dots q_f]$  berücksichtigt sind. Es folgen drei Bemerkungen zur physikalischen Bedeutung der statistischen Temperatur.

### Temperaturgleichgewicht

Die Gleichheit  $\langle \theta_l^{\text{pot}} \rangle = \langle \theta_l^{\text{kin}} \rangle$  folgt bereits aus der klassischen Mechanik des Systems ohne daß die Ergodenhypothese (21.1) herangezogen werden muß, siehe Aufgaben 21-2 und 21-4. Der Gleichverteilungssatz  $\langle \theta_k^{\text{kin}} \rangle = \langle \theta_l^{\text{kin}} \rangle$  folgt jedoch *nicht* aus der klassischen Mechanik des isolierten Systems sondern ist erst eine Konsequenz der ergodischen Wechselwirkung<sup>1</sup>. Umgekehrt führt der Gleichverteilungssatz zusammen mit  $\langle \theta_l^{\text{pot}} \rangle = \langle \theta_l^{\text{kin}} \rangle$  auf  $\langle \theta_k^{\text{pot}} \rangle = \langle \theta_l^{\text{pot}} \rangle$ , so daß  $\langle \theta_\alpha \rangle = \langle \theta_\beta \rangle$  für alle Paare  $\alpha, \beta$  erfüllt ist. Deshalb sind die Ergodenhypothese und der Gleichverteilungssatz bezüglich ihrer Konsequenzen für die mittleren Temperaturen äquivalent.

<sup>1</sup> Man beachte, daß für zwei ungekoppelte 1-dimensionale Systeme mit den kinetischen Energien  $\theta_k^{\text{kin}}/2$  und  $\theta_l^{\text{kin}}/2$  sicherlich auch Anregungen mit  $\langle \theta_k^{\text{kin}} \rangle \neq \langle \theta_l^{\text{kin}} \rangle$  möglich sind

### Phasenvolumen und Systemtemperatur

Zur Erläuterung der Systemtemperatur ordnen wir der Hamilton-Funktion  $H[\vec{\phi}]$  des isolierten Systems die folgenden Funktionen zu

$$\omega(\epsilon) = \int \delta(\epsilon - H[\vec{\phi}]) d\phi_1 \dots d\phi_{2f} = \text{Zustandsdichte zu } \epsilon \quad (21.14)$$

$$g(\epsilon) = \int_{\epsilon_0}^{\epsilon} \omega(\epsilon') d\epsilon' = \int \Theta(\epsilon - H[\vec{\phi}]) d\phi_1 \dots d\phi_{2f} = \text{Phasenvolumen zu } \epsilon \quad (21.15)$$

$$\epsilon = \text{Systemenergie} \quad , \quad \epsilon_0 = \text{Min}\{H[\vec{\phi}]\} \quad , \quad \Theta(\eta) = \begin{cases} 1 & \text{für } \eta > 0 \\ 0 & \text{für } \eta \leq 0 \end{cases}$$

Dabei ist  $dg = \omega(\epsilon)d\epsilon$  das Phasenvolumen der durch  $d\epsilon$  definierten Energieschale und  $g(\epsilon)$  das Phasenvolumen des gesamten von der Energiefläche  $H[\vec{\phi}] = \epsilon$  berandeten Gebiets  $H[\vec{\phi}] \leq \epsilon$ . Die Funktionen  $\omega(\epsilon)$  und  $g(\epsilon)$  sind für das isolierte System statische Größen, die *nicht* von den Umgebungsparametern abhängen. Sie bekommen erst dann eine statistische Bedeutung wenn sie zusammen mit der Systemenergie  $\epsilon$  wegen der Wechselwirkung mit der Umgebung schwanken. Allgemein lassen sich Phasenraumintegrale über Funktionen die nur von der schwankenden Systemenergie  $\epsilon = H[\vec{\phi}]$  abhängen durch Einführung des Phasenvolumens  $g(\epsilon)$  erheblich vereinfachen:

$$\begin{aligned} \int A(H[\vec{\phi}]) d\phi_1 \dots d\phi_{2f} &= \int A(\epsilon) \delta(\epsilon - H[\vec{\phi}]) d\epsilon d\phi_1 \dots d\phi_{2f} \\ &= \int_{\epsilon_0}^{\infty} A(\epsilon) \omega(\epsilon) d\epsilon \\ &= \int_{g_0}^{\infty} A(H(g)) dg \quad , \quad g_0 = g(\epsilon_0) = 0. \end{aligned} \quad (21.16)$$

Hier ist  $\epsilon = H(g)$  die Umkehrfunktion von  $g(H)$ . Wir wollen  $\epsilon = H(g)$  die verkürzte Energiefunktion des Systems nennen. In der verkürzten Darstellung (21.16) tritt das Phasenvolumen  $g$  als schwankende ergodische Systemkoordinate mit der Dichtefunktion  $\rho(H(g)) = \rho(H[\vec{\phi}])$  auf. Für das Zustandspotential (21.7) ergibt sich daraus

$$Z = \int R(H[\vec{\phi}]) d\phi_1 \dots d\phi_{2f} = \int_{\epsilon_0}^{\infty} R(\epsilon) \omega(\epsilon) d\epsilon = \int_0^{\infty} R(H(g)) dg \quad .$$

Dies läßt folgenden Schluß zu: für jede Mikrokoordinate  $\phi_\alpha$  und alle reellen  $\lambda$  gilt

$$\lambda Z = \int R(H[\vec{\phi}]) \cdot \cdot \lambda d\phi_\alpha \cdot \cdot = \int_0^{\infty} R(H(g)) \lambda dg$$

gleichbedeutend mit

$$\lambda Z = \int R(H[\cdot \cdot \frac{\phi'_\alpha}{\lambda} \cdot \cdot]) \cdot \cdot d\phi'_\alpha \cdot \cdot = \int_0^{\infty} R(H(\frac{g'}{\lambda})) dg' \quad ,$$

wobei  $\phi'_\alpha = \lambda \phi_\alpha$ ,  $g' = \lambda g$  gesetzt ist. Dabei ist wesentlich, daß der Skalierungsparameter  $\lambda$  wegen  $g_0 = g'_0 = 0$  nicht in die Integrationsgrenzen eingeht. Differentiation dieser Gleichung nach  $\lambda$  ergibt

$$\begin{aligned} Z &= \int \rho(H[\cdot \cdot \frac{\phi'_\alpha}{\lambda} \cdot \cdot]) \phi_\alpha \frac{\partial H}{\partial \phi_\alpha} \cdot \cdot d\phi_\alpha \cdot \cdot = \int_0^\infty \rho(H(\frac{g'}{\lambda})) g \frac{\partial H}{\partial g} dg \quad , \\ &= \int \rho(H[\vec{\phi}]) \theta_\alpha[\vec{\phi}] \cdot \cdot d\phi_\alpha \cdot \cdot = \int_0^\infty \rho(H(g)) \theta(g) dg \quad , \end{aligned}$$

wobei die schwankende Systemtemperatur  $\theta(g)$  analog zu den Mikrotemperaturen aus der Koordinate  $g$  nach

$$\theta(g) = g \frac{\partial H(g)}{\partial g} = \frac{g(H)}{\omega(H)} \quad (21.17)$$

gebildet wird. Division von  $Z$  durch die Zustandssumme  $\Omega = \int \rho(H[\vec{\phi}]) d\phi = \int_0^\infty \rho(H(g)) dg$  führt dann auf

$$\frac{Z}{\Omega} = \langle \theta_\alpha \rangle = \langle \theta(g) \rangle \quad \text{für alle } 1 \leq \alpha \leq 2f \quad . \quad (21.18)$$

Gleichung (21.18) drückt nur aus, daß bei vorgegebener Systemenergie  $H[\vec{\phi}] = H(g)$  der Skalenfaktor  $\lambda$  jeder Mikrokoordinate  $\phi_\alpha$  stets auch das Phasenvolumen  $g$  des Systems um  $\lambda$  skaliert. Umgekehrt kann die Skalierung des Phasenvolumens  $g$  auch durch Skalierung der Phasenraumkoordinate zu einer frei gewählten Richtung dargestellt werden. Als Folge dieser Dehnungsisotropie des Phasenvolumens haben alle mittleren Temperaturen  $\langle \theta_\alpha \rangle$  und  $\langle \theta(g) \rangle$  den Wert (21.11) der statistischen Temperatur des offenen Systems.

### Systemtemperatur äquivalenter Mikromodelle

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß im Rahmen der klassischen Mechanik die verkürzte Energiefunktion  $\epsilon = H(g)$  zu verschiedenen Hamilton-Funktionen  $H^1[\vec{\phi}] \neq H^2[\vec{\chi}]$  gehören kann. Dies ist dann der Fall wenn die Zustandsdichte  $\omega(H) = (\partial H(g)/\partial g)^{-1}$  von beiden Hamilton-Funktionen reproduziert wird, nämlich wenn folgendes gilt:

$$\omega^1(\epsilon) = \int \delta(\epsilon - H^1[\vec{\phi}]) d\phi_1 \dots d\phi_{2f_1} = \int \delta(\epsilon - H^2[\vec{\chi}]) d\chi_1 \dots d\chi_{2f_2} = \omega^2(\epsilon) \quad (21.19)$$

Es liegen dann verschiedene dynamische Modelle vor, die nicht durch thermodynamische Messungen unterscheidbar sind. Da die Systemtemperatur nach (21.17) eindeutig aus der Zustandsdichte  $\omega(\epsilon) = \omega^1(\epsilon) = \omega^2(\epsilon)$  hervorgeht, haben beide Modelle die gleiche Systemtemperatur  $\theta(g) = g(\epsilon)/\omega(\epsilon)$ . Nach (21.18) bedeutet

dies aber auch, daß die mittleren Mikrotemperaturen der beiden Modelle gleich sind, nämlich

$$\langle \theta_\alpha^1 \rangle = \langle \theta_\beta^2 \rangle = \langle \theta(g) \rangle = \theta \quad .$$

Zum Ende dieses Abschnitts kommentieren wir den Übergang zur quantenmechanischen Beschreibung. Das wichtigste hierzu läßt sich so zusammenfassen: Die quantenmechanische Nichtvertauschbarkeit der Orts- und Impulskomponenten von  $\hat{\phi}$  führt zu Korrekturen der Ergodenhypothese (21.1), die sich auch auf den Gleichverteilungssatz (21.12) auswirken (siehe dazu Y.S. Kim, M.E. Noz, Phase Space Picture of Quantum Mechanics). Ferner weisen die Zustandsdichten  $\omega(\epsilon)$  nach Quantisierung Feinstrukturen mit diskreten Energielinien auf. Nach der klassischen Mechanik gemäß (21.19) äquivalente Zustandsdichten  $\omega^1(\epsilon) = \omega^2(\epsilon)$  werden nach Berücksichtigung dieser Feinstrukturen etwas verschieden sein. Diese Unterschiede verwischen sich für den Beobachter erst dann, wenn sich innerhalb der Breite der Dichtefunktion  $\rho(\epsilon)$  mehrere Energielinien befinden. Es werden dann nur die verstetigten Zustandsdichten

$$\Omega^1(E) = \int \rho(\epsilon - E) \omega^1(\epsilon) d\epsilon \simeq \Omega^2(E) = \int \rho(\epsilon - E) \omega^2(\epsilon) d\epsilon$$

beobachtet. Die Verstetigung der Zustandsdichten ist also für beobachtete Systeme eine Folge der unvermeidlichen Wechselwirkung mit dem Beobachter, die sich in einer Mindestbreite der Dichtefunktion  $\rho(\epsilon)$  äußert, siehe dazu Kapitel 21.3. Der Zusammenhang der Ergodenhypothese mit der Quantenmechanik des Meßprozesses übersteigt allerdings den Rahmen dieses Buchs, wir verweisen deshalb auf die Literatur (siehe z. B. G. Auletta, Foundations and Interpretation of Quantum Mechanics).

### 21.3 Arbeit und Wärme: Das Zustandspotential als adiabatischer Parameter

Die Beziehung zwischen Zustandspotential und Entropie ist für das Verständnis der Thermodynamik von zentraler Bedeutung, weil sie den physikalischen Hintergrund der Aufteilung der Energieüberträge in Arbeit und Wärme klärt. Das mit der Umgebung kommunizierende System wird über die ergodische Wechselwirkung auch durch die Umgebung beeinflusst. Insbesondere hängt auch die mittlere Systemenergie  $U = \langle H \rangle$  von den Umgebungsparametern ab. Eine Schar von Dichtefunktionen mit einfachem Einfluß auf die mittlere Systemenergie ist  $\rho(H, E) = \rho(H - E)$ . Hier wird das Energieprofil bei ungeänderter Form um  $E$  auf der Energieachse verschoben, wobei  $E - H$  als Umgebungsenergie verstanden werden kann. Damit

folgt

$$R(H - E) = \int_H^\infty \rho(\epsilon - E) d\epsilon = \text{ergodisches Potential}$$

$$U(E) = \frac{\int \epsilon \rho(\epsilon - E) \omega(\epsilon) d\epsilon}{\int \rho(\epsilon - E) \omega(\epsilon) d\epsilon} = \text{mittlere Systemenergie}$$

$$U_*(E) = \frac{\int (E - \epsilon) \rho(\epsilon - E) \omega(\epsilon) d\epsilon}{\int \rho(\epsilon - E) \omega(\epsilon) d\epsilon} = \text{mittlere Umgebungsenergie}$$

$$E = U(E) + U_*(E) = \text{Gesamtenergie}$$

Dabei ist wie in (21.16) die Darstellung  $\int A(H[\vec{\phi}]) d\phi = \int A(\epsilon) \omega(\epsilon) d\epsilon$  benutzt wobei  $\omega(\epsilon)$  die Zustandsdichte des Systems ist. Die Dichtefunktion  $\rho(\epsilon - E)$  ist eine Häufigkeitsverteilung. Sie kann aber auch als Dichte der Umgebungszustände verstanden werden wenn man unterstellt, daß alle Umgebungszustände der Energie  $E - \epsilon$  gleich häufig angenommen werden. Die ergodische Wechselwirkung äußert sich dabei nicht durch einen Beitrag zur Energiebilanz sondern nur durch die Eigenschaft, daß alle gemeinsamen Zustände von System und Umgebung zur gleichen Energiesumme  $E$  gleichgewichtig angelaufen werden. Die zugehörigen Übergänge werden auch als thermische Schwankungen bezeichnet. Ohne ergodische Wechselwirkung wäre auch ein Verharren in jedem dieser Zustände möglich. Wir unterscheiden dann:

- ▶ das *isolierte* System ohne ergodische Wechselwirkung
- ▶ das *offene* System mit ergodischem Umgebungskontakt
- ▶ das *erweiterte* System als Vereinigung des offenen Systems mit der Umgebung

Dabei wird das isolierte System vollständig durch die Hamilton-Funktion  $H[\vec{\phi}]$  beschrieben, während sich der ergodische Kontakt mit der Umgebung durch die Häufigkeitsverteilung  $\rho(H - E)$  darstellt. Wir betrachten jetzt den Fall, daß die Systemenergie  $H[\vec{\phi}|x]$  neben den schwankenden inneren Koordinaten  $\vec{\phi}$  auch von einer Arbeitskoordinate  $x$  abhängt, die als Stellgröße keinen statistischen Schwankungen unterliegt also zu den Parametern des Modells zählt. Das Zustandspotential  $Z$  des mit der Umgebung wechselwirkenden Systems hängt dann neben  $E$  auch von  $x$  ab und (21.7) lautet nun

$$Z(E, x) = \int R(H[\vec{\phi}|x] - E) d\phi = \text{Zustandspotential} \quad (21.20)$$

$$\Omega(E, x) = \int \rho(H[\vec{\phi}|x] - E) d\phi = \frac{\partial Z(E, x)}{\partial E} = \text{Zustandssumme} \quad (21.21)$$

$$U(E, x) = \frac{\int H[\vec{\phi}|x] \rho(H[\vec{\phi}|x] - E) d\phi}{\int \rho(H[\vec{\phi}|x] - E) d\phi} = \text{mittlere Energie des offenen Systems} \quad (21.22)$$

Dabei sollen alle Änderungen  $\delta x$  der Stellgröße  $x$  so *langsam* erfolgen, daß  $H[\vec{\phi}|x]$  die Mikrobewegung der Variablen  $\vec{\phi}$  noch richtig beschreibt. Dies ist nur dann zu erwarten wenn die relative Änderung von  $x$  während der ergodischen Mittelung gering bleibt. Die Werte von  $\dot{x}(t), \ddot{x}(t) \dots$  sind dann so klein, daß sie nicht in die Variablenliste von  $H[\vec{\phi}|x]$  aufgenommen werden müssen. In diesem Falle hängen auch die zugehörigen Mittelwerte nur von  $x$  ab und erreichen bei Zustandsschleifen  $x \rightarrow x + \delta x \rightarrow x$  wieder ihren alten Wert. Wir wollen solche Prozesse *reversibel* nennen. Zur Erläuterung der reversiblen Energieüberträge beachten wir zunächst, daß das Zustandspotential (21.20) anders als in Kapitel 21.1 nun auch von der Gesamtenergie  $E$  abhängt, wobei nach (21.21)  $\Omega(E, x) = \partial Z(E, x) / \partial E$  gilt. Die Beziehung (21.6) geht deshalb in

$$\left\langle \frac{\partial H[\vec{\phi}|x]}{\partial x} \right\rangle = -\frac{1}{\Omega(E, x)} \frac{\partial Z(E, x)}{\partial x} = -\frac{\partial Z(E, x) / \partial x}{\partial Z(E, x) / \partial E} \tag{21.23}$$

über. Dabei ist  $\partial H[\vec{\phi}|x] / \partial x$  der Energiekoeffizient bezüglich  $x$  bei aktuellem Wert  $\vec{\phi}$  des Phasenraumvektors und  $\langle \partial H / \partial x \rangle$  der ergodisch gemittelte Energiekoeffizient. In der Thermodynamik wird der Arbeitsübertrag an das System durch den Energieübertrag definiert, der mit dem *mittleren* Energiekoeffizienten einhergeht, nämlich  $\delta A = \langle \partial H / \partial x \rangle \delta x$ . Wenn also ausschließlich Arbeit und keine Wärme an das erweiterte System übertragen wird, so gilt

$$\delta E = \left\langle \frac{\partial H}{\partial x} \right\rangle \delta x$$

und deshalb

$$\delta Z = \left( \frac{\partial Z(E, x)}{\partial E} \left\langle \frac{\partial H}{\partial x} \right\rangle + \frac{\partial Z(E, x)}{\partial x} \right) \delta x .$$

Nach (21.23) bedeutet dies aber  $\delta Z = 0$  oder

$$Z = \text{const} \quad \text{für alle Prozesse ohne Wärmeübertrag an das erweiterte System .}$$

Daraus ergibt sich eine wichtige Eigenschaft des Zustandspotentials (21.20): Die Isoflächen  $Z(E, x) = \text{const}$  sind mit den Isoflächen  $S(E, x) = \text{const}$  der Entropie des erweiterten Systems identisch. Folglich ist  $Z(E, x)$  ebenso wie die thermodynamische Entropie  $S(E, x)$  ein adiabatischer Parameter des erweiterten Systems, d. h. es gilt  $Z[S, x] = Z[S]$ . Wir zeigen im nächsten Abschnitt, daß die Funktion  $Z[S]$  explizit berechnet werden kann, wenn man darüberhinaus die Universalität der Boltzmann-Konstanten voraussetzt. Zur Erläuterung der Energiebilanz bei adiabatischem Arbeitseintrag in das erweiterte System sei schließlich angemerkt, daß vom Arbeitsübertrag  $\delta E = \delta A$  nur der Anteil  $\delta U$  im offenen System verbleibt während der Rest  $\delta E - \delta U$  als reversible Wärme in die Umgebung abwandert.

## 21.4 Universalität der Boltzmann-Konstanten: thermodynamische Temperatur und Entropie

Nach Kap. 21.2 und Kap. 21.3 besteht zwischen der statistischen Temperatur  $\theta$  des erweiterten Systems und dem Zustandspotential (21.20) bei fixierter Anzahl  $2f$  von Mikrovariablen der Zusammenhang:

$$\theta(E, x)^{-1} = \frac{\Omega(E, x)}{Z(E, x)} = \frac{1}{Z(E, x)} \frac{\partial Z(E, x)}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} \ln Z(E, x) .$$

Andererseits hängen in der Thermodynamik die absolute Temperatur und Entropie des erweiterten Systems nach  $T(E, x)^{-1} = \partial S(E, x)/\partial E$  zusammen. Fordert man also Proportionalität der beiden Temperatortypen gemäß  $\theta(E, x) = k T(E, x)$  so ergibt sich die Differentialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial E} \frac{S(E, x)}{k} = \frac{\partial}{\partial E} \ln Z(E, x) .$$

Dabei ist  $k$  die Boltzmann-Konstante, die die Einheiten der absoluten Temperatur  $T$  auf die Energieeinheiten der statistischen Temperatur  $\theta$  umrechnet. Die allgemeine Lösung dieser Gleichung ist

$$\frac{S(E, x)}{k} = \frac{\sigma(x)}{k} + \ln Z(E, x) \quad \text{mit frei wählbarer Funktion } \sigma(x) .$$

Nach Kap. 21.3 ist aber das Zustandspotential  $Z$  nach (21.20) ebenso wie die thermodynamische Entropie  $S$  ein adiabatischer Parameter und hängt deshalb bei gegebenem  $S$  nicht mehr von der Arbeitskoordinate  $x$  ab. Folglich hängt auch  $\sigma(x)$  nicht mehr von  $x$  ab und es gilt

$$e^{\frac{1}{k}S(E, x)} = e^{\frac{1}{k}\sigma} Z(E, x) = B Z(E, x) , \quad B = e^{\frac{1}{k}\sigma} > 0 . \quad (21.24)$$

Wir bemerken ergänzend, daß die additive Entropiekonstante  $\sigma$  keinen Einfluß auf die Meßgrößen der Thermodynamik hat, da dort nur Entropiedifferenzen eine Rolle spielen<sup>2</sup>. Man kann deshalb  $B = e^{\frac{1}{k}\sigma}$  so wählen, daß sich der 3. Hauptsatz der Thermodynamik vereinfacht. Dieser besagt, daß die Isotherme  $T = 0$  zugleich eine Adiabate  $S = \text{const} = S_0$  ist, also daß die Zustandsflächen  $T(E, x) = 0$  und  $S(E, x) = S_0$  identisch sind. Der 3. Hauptsatz enthält die Zusatzaussage der Endlichkeit der Nullpunksentropie  $S_0$ , also  $S_0 > -\infty$  gleichbedeutend mit  $e^{\frac{1}{k}S_0} = B Z_0 > 0$ . Sie ergibt sich aus den experimentellen Befunden. Das bedeutet aber  $Z_0 > 0$ . In der Normierung  $\sigma = S_0$  also  $B = e^{\frac{1}{k}S_0}$  vereinfacht sich (21.24) auf  $e^{\frac{1}{k}(S-S_0)} = Z$  und  $Z_0 = 1$ : im Zustand  $T = 0$  hat das Zustandspotential  $Z(E, x)$  für alle Werte der Stellgröße  $x$  den Wert 1. Diese Aussage ist im Rahmen

<sup>2</sup> Ebenso hat  $B = e^{\frac{1}{k}\sigma}$  keinen Einfluß auf die Statistik, da sich die Mittelwerte (21.3) nicht ändern, wenn man diese mit der neu normierten Dichtefunktion  $\rho_B(H) = B \rho(H)$  bildet.



der klassischen Mechanik schwer zu verstehen, weil die beiden Bedingungen  $Z = kT\Omega \neq 0$  und  $T = 0$  auf  $\Omega(E) = \int \rho(\epsilon - E)\omega(\epsilon)d\epsilon = \infty$  führen.

Der 3. Hauptsatz findet erst in der Quantenmechanik seine natürliche Erklärung. Hier ist der Zustand  $T = 0$  durch den quantenmechanischen Grundzustand bei der diskreten Energie  $E = \epsilon_0(x)$  zu ersetzen. Er entspricht einem Beitrag  $\delta(\epsilon - \epsilon_0(x))$  zur Zustandsdichte  $\omega(\epsilon)$ . Bei verschwindender Breite der Dichtefunktion  $\rho(\epsilon - E)$  führt dies auf  $\Omega(\epsilon_0(x)) = \infty$ . Bei geringen Störungen durch den Beobachter verbreitert sich  $\rho(\epsilon - E)$ . Das System bleibt dabei so lange im Grundzustand bis die Breite der Dichtefunktion den Energieabstand zum ersten angeregten Niveau übersteigt.

## 21.5 Sehr kleine und sehr große Umgebung: Mikrokanonische und kanonische Verteilung

Wir bemerken zunächst, daß Mittelwerte schwankender Größen des offenen Systems stets auch von den Details der Umgebung abhängen die durch  $\rho(H - E)$  beschrieben wird. Bisher haben wir die Eigenschaften der Dichtefunktion  $\rho(H - E)$  offen gelassen. Nach Kap. 21.3 kann  $\rho(H - E)$  als Dichte der Umgebungszustände verstanden werden wenn man unterstellt, daß alle Umgebungszustände gleich häufig angenommen werden. Dabei ist es für die meisten Anwendungen hinreichend, die Grenzfälle sehr kleiner oder sehr großer Umgebung zu betrachten. Beide lassen sich nahezu parameterfrei beschreiben.

### (A) Mikrokanonisches Zustandspotential

Es entspricht nahezu konstanter Energie des offenen Systems. Hier wird der Umgebungseinfluß durch eine kleine, aber von Null verschiedene Energiebreite  $\Delta$  beschrieben. Dabei wird der Einfachheit halber meist die Näherung

$$\rho(H - E) = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\Delta} \text{ für } |H - E| \leq \Delta/2 \\ 0 \text{ für } |H - E| > \Delta/2 \end{array} \right\} \equiv \delta_{\Delta}(H - E)$$

gewählt. Die mikrokanonische Verteilung liegt nur für wenige Anwendungen vor. Sie ist jedoch für das Verständnis der Ergodenhypothese wichtig: sie besagt, daß auch für sehr kleine  $\Delta \neq 0$  neben der Energieerhaltung keine weiteren Erhaltungssätze auftreten. Nach der klassischen Mechanik des streng isolierten Systems wäre das Gegenteil möglich – zum Beispiel gilt neben der Energieerhaltung die Drehimpulserhaltung falls keine äußeren Drehmomente vorliegen. Die Ergodenhypothese kann so verstanden werden, daß schon eine beliebig kleine Energieschwankung  $\Delta$  alle anderen Erhaltungssätze ungültig macht wenn nur diese Störung der Energieerhaltung lange ansteht. Diese Störung kann z. B. ein winziges Staubkorn im System sein. Zustandspotential (21.20) und Zustandssumme (21.21) gehen für die mikrokanonische Verteilung bis auf den Normierungsfaktor  $\Delta$  in das Phasenvolumen (21.15) und die Zustandsdichte (21.14) des Systems über. Um dies zu zeigen benutzen wir die

Darstellungen

$$Z(E, x) = \int R(H[\vec{\phi}|x] - E)d\phi = \int_{\epsilon_0}^{\infty} R(\epsilon - E)\omega(\epsilon, x)d\epsilon \quad (21.25)$$

$$= \int_{\epsilon_0}^{\infty} \rho(\epsilon - E)g(\epsilon, x)d\epsilon$$

$$\Omega(E, x) = \int \rho(H[\vec{\phi}|x] - E)d\phi = \int_{\epsilon_0}^{\infty} \rho(\epsilon - E)\omega(\epsilon, x)d\epsilon, \quad d\phi = d\phi_1 \dots d\phi_{2f} \quad (21.26)$$

$$g(\epsilon, x) = \int \Theta(\epsilon - H[\vec{\phi}|x])d\phi, \quad \omega(\epsilon, x) = \int \delta(\epsilon - H[\vec{\phi}|x])d\phi$$

die unmittelbar aus (21.16) hervorgehen wenn man  $H[\vec{\phi}]$  durch  $H[\vec{\phi}|x]$  ersetzt. Zur Herleitung wurden die Beziehungen  $dR(\epsilon - E)/d\epsilon = -\rho(\epsilon - E)$ ,  $dg(\epsilon, x)/d\epsilon = \omega(\epsilon, x)$  sowie partielle Integration bezüglich  $\epsilon$  benutzt. Wir betrachten im folgenden die Energieabhängigkeit der Funktionen  $Z(E, x)$ ,  $g(\epsilon, x)$  und  $\Omega(E, x)$ ,  $\omega(\epsilon, x)$  bei fixierter Stellgröße  $x$ : Für die mikrokanonische Verteilung  $\rho(H - E) = \delta_{\Delta}(H - E)$  folgt aus (21.25, 21.26) nahezu Gleichheit von Zustandspotential und Phasenvolumen sowie Zustandssumme und Zustandsdichte, nämlich

$$Z(E, x) \simeq g(E, x), \quad \Omega(E, x) \simeq \omega(E, x) \quad (21.27)$$

Voraussetzung hierfür ist allerdings, daß innerhalb der Breite  $\Delta$  von  $\rho(\epsilon - E)$  nur geringe relative Änderungen von  $g(\epsilon, x)$  und  $\omega(\epsilon, x)$  bezüglich  $\epsilon$  vorliegen. Besitzt andererseits  $\omega(\epsilon, x)$  scharfe quantenmechanische Spektrallinien so haben  $\Omega(E, x)$  und  $\omega(\epsilon, x)$  einen unterschiedlichen Energieverlauf:  $\Omega(E, x)$  hat etwas breitere Linien als  $\omega(\epsilon, x)$  da vermöge (21.26) jede scharfe Linie von  $\omega(\epsilon, x)$  in eine Linie der Breite  $\Delta$  von  $\Omega(E, x)$  übergeht. Deshalb verstetigt die Transformation (21.26) den Energieverlauf in der Weise, daß sich quantenmechanische Strukturen in den thermodynamischen Potentialen  $Z(E, x)$  und  $\Omega(E, x)$  des erweiterten Systems nur noch unscharf darstellen.

### (B) Kanonisches Zustandspotential

Es entspricht konstanter Umgebungstemperatur. Die Dichtefunktion  $\rho(H - E)$  ist eine Häufigkeitsverteilung. Sie kann aber auch als Zustandsdichte der Umgebung verstanden werden wenn man unterstellt, daß alle Umgebungszustände der Energie  $E - H$  gleich häufig angenommen werden. Dies läßt sich auch so lesen, daß die Vereinigung aus System und Umgebung wieder ein mikrokanonisches System der Gesamtenergie  $E$  ist, das der Ergodenhypothese unterliegt. Ausgangspunkt ist die Interpretation der Dichtefunktion Dichte  $\rho(H - E)$  als Zustandsdichte der Umgebung und des ergodischen Potentials  $R(H - E)$  als Phasenvolumen der Umgebung. Definiert man dann die Entropie  $S_*(E - H)$  der isolierten Umgebung durch ihr Phasenvolumen gemäß  $R(H - E) = e^{\frac{1}{k}S_*(E - H)}$  so schreibt sich (21.25)

als

$$Z(E, x) = e^{\frac{1}{k}S(E, x)} = \int e^{\frac{1}{k}S_*(E-H[\vec{\phi}|x])} d\phi \tag{21.28}$$

Die kanonische Verteilung betrifft den Fall, daß die Umgebung bezüglich Wärmekapazität und Energie sehr groß ist gegen das System, wobei die gemeinsame Temperatur endlich bleibt. Das bedeutet aber, daß auch das adiabatische Zustandspotential (21.28) sehr groß wird und im Grenzfalle unendlicher Wärmekapazität divergiert. Um diesen Darstellungsmangel zu beheben erinnern wir uns, daß Dichtefunktionen (21.1), die sich nur um einen von  $H[\vec{\phi}|x]$  unabhängigen Faktor unterscheiden physikalisch äquivalent sind, da sie die gleiche Verteilung der Systemenergie  $H$  liefern. Deshalb ist es sinnvoll die Dichtefunktion  $\rho(H - E)$  durch einen sowohl von  $H$  als auch von  $x$  unabhängigen Faktor so zu renormieren, daß das Zustandspotential auch noch bei unendlicher Wärmekapazität der Umgebung endlich bleibt. Ein in diesem Sinne geeigneter Faktor ist  $e^{-\frac{1}{k}S_*(E)}$ . Ergodische Dichte und Potential lauten nach dieser Renormierung:

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_E(H) &= \rho(H - E)e^{-\frac{1}{k}S_*(E)} , \\ \hat{R}_E(H) &= R(H - E)e^{-\frac{1}{k}S_*(E)} = e^{\frac{1}{k}(S_*(E-H) - S_*(E))} \end{aligned} \tag{21.29}$$

Wir entwickeln dann die Differenz  $S_*(E - H) - S_*(E)$  nach Potenzen von  $H$ :

$$\begin{aligned} S_*(E - H) - S_*(E) &= -\frac{\partial S_*(E)}{\partial E} H + \frac{\partial^2 S_*(E)}{\partial E^2} \frac{H^2}{2} + \dots \\ &= -\frac{H}{T_*(E)} - \frac{H^2}{2T_*(E)^2 C_*(E)} + \dots , \end{aligned} \tag{21.30}$$

wobei wir die Beziehungen

$$\frac{\partial S_*(E)}{\partial E} = \frac{1}{T_*(E)} , \quad \frac{\partial^2 S_*(E)}{\partial E^2} = -\frac{1}{T_*(E)^2 C_*(E)}$$

für Entropie  $S_*(E)$ , Temperatur  $T_*(E)$  und Wärmekapazität  $C_*(E)$  der isolierten Umgebung der Energie  $E$  verwendet haben. Im Bereich  $|H/2T_*C_*| \ll 1$  gilt in guter Näherung

$$S_*(E - H) - S_*(E) \simeq \frac{-H}{T_*(E)} \tag{21.31}$$

weil dort der quadratische Term in (21.30) klein gegen den linearen Term ist. Der Geltungsbereich von (21.31) wird sehr groß wenn die Wärmekapazität  $C_*$  der Umgebung sehr groß ist. Die kanonische Verteilung nähert diesen Sachverhalt durch eine idealisierte Umgebung, für die (21.31) bei allen Energien  $H$  des offenen Systems zutrifft. Mathematisch entspricht dies dem Grenzübergang  $C_* \rightarrow \infty$  bei  $T_* = \text{const.}$  Für das ergodische Potential (21.29) folgt daraus

$$\hat{R}_E(H) = e^{\frac{1}{k}(S_*(E-H) - S_*(E))} \simeq e^{-\frac{1}{kT_*}H} .$$

Die rechts stehende Näherung  $e^{-\frac{1}{kT_*}H}$  für  $\hat{R}_E(H)$  definiert die kanonische Verteilung:

$$\hat{R}^\beta(H) = e^{-\frac{1}{kT_*}H} \equiv e^{-\beta H} \quad , \quad \hat{\rho}^\beta(H) = -\frac{d}{dH}\hat{R}^\beta(H) = \beta e^{-\beta H} \quad , \quad \beta = \frac{1}{kT_*} = \frac{1}{\theta_*} \quad (21.32)$$

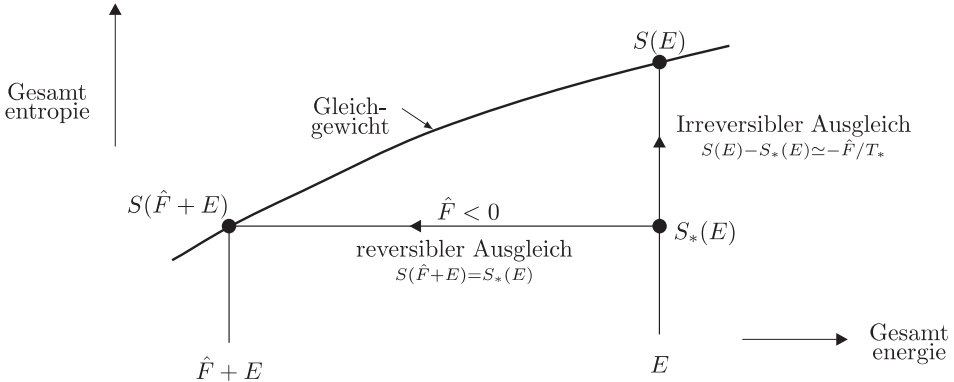
Sie hängt neben der schwankenden Energie  $H$  des offenen Systems nur noch vom Temperaturparameter  $\beta = 1/kT_*$  der Umgebung ab, der den kanonischen Grenzfall  $C_* \rightarrow \infty$  reguliert. Zustandspotential  $\hat{Z}$  und Zustandsumme  $\hat{\Omega}$  der kanonischen Verteilung lauten demgemäß:

$$\hat{Z}[\beta, x] = \int \hat{R}^\beta(H[\vec{\phi}|x])d\phi = \int e^{-\beta H[\vec{\phi}|x]}d\phi \quad \text{und} \quad \hat{\Omega}[\beta, x] = \beta \int e^{-\beta H[\vec{\phi}|x]}d\phi \quad (21.33)$$

Sie unterscheiden sich nur um den Faktor  $\beta$ . Zusammen mit der Gesamtenergie  $E$  und der Gesamtentropie  $S$  divergiert auch die freie Energie  $F = E - TS$  des erweiterten Systems im kanonischen Grenzfall, während das kanonische Zustandspotential  $\hat{Z}[\beta, x]$  endlich bleibt. Um die Beziehungen zwischen  $\hat{Z}[\beta, x]$  und den thermodynamischen Potentialen des offenen Systems zu klären betrachten wir zuerst den Fall, daß  $E$  und  $S$  sehr groß aber noch endlich sind. Das renormierte Zustandspotential ist in diesem Falle

$$\hat{Z}(E, x) = Z(E, x)e^{-\frac{1}{k}S_*(E)} = e^{\frac{1}{k}(S(E, x) - S_*(E))} \quad .$$

$S(E, x)$  ist die Gleichgewichtsentropie des erweiterten Systems (System+Umgebung) während  $S_*(E)$  die Umgebungsentropie für den Fall ist, daß die Umgebung bei der Energie  $E$  vom System isoliert ist. Die Systementropie in diesem Zustand sei  $s_0 = 0$  und seine Energie  $\epsilon_0(x)$ . Wir definieren dann  $\tilde{F}$  als Energieübertrag, den eine am Temperatursprung zwischen System und Umgebung arbeitende reversible Carnotmaschine auf dem Wege ins Gleichgewicht an das erweiterte System übergibt. Wir wollen  $\tilde{F}$  die freie Energie des reversiblen Temperatursprungs nennen. Dieser Ausgleichsvorgang startet im heterogenen Zustand System+Umgebung mit den Entropien  $0 + S_*(E)$  und endet im Gleichgewicht mit der Gesamtentropie  $S(E', x)$ . Es ist  $\tilde{F} < 0$  (Aufgabe 21-3b). Die Gesamtenergie des wärmeisolierten Doppelsystems(System+Umgebung) fällt deshalb während dieses Ausgleichsvorgangs von  $\epsilon_0 + E$  nach  $\epsilon_0 + \tilde{F} + E = E'$  ab. Dagegen bleibt die Gesamtentropie dieses Doppelsystems konstant, weil der Temperatursprung zwischen System und Umgebung ohne Wärmeleitung, also reversibel erfolgt. Deshalb gilt  $0 + S_*(E) = S(\epsilon_0 + \tilde{F} + E) = S(\hat{F} + E)$ , wobei  $\hat{F} = \epsilon_0 + \tilde{F}$  die freie Energie des Systems nach Temperatursprung ist (Aufgabe 21-3a). Das Energie-Entropie Diagramm des reversiblen Ausgleichs ist für den Fall  $\epsilon_0 = 0$ , also  $\tilde{F} = \hat{F}$  in Abb. 21.1 dargestellt (siehe dazu auch Kapitel 4.5, Abb. 4.6). Aus  $S_*(E) = S(\hat{F} + E)$  ergibt



**Abbildung 21.1** Kanonisches Zustandspotential und freie Energie

sich

$$\hat{Z}(E, x) = e^{\frac{1}{k}(S(E, x) - S_*(E))} = e^{\frac{1}{k}(S(E, x) - S(\hat{F} + E))} \tag{21.34}$$

Wir entwickeln dann die Differenz  $S(E, x) - S(\hat{F} + E, x)$  der Gesamtentropien am Punkte  $E, x$  nach Potenzen von  $\hat{F}$ . Analog zu (21.30) folgt:

$$S(E, x) - S(\hat{F} + E, x) = -\frac{\partial S}{\partial E} \hat{F} - \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \frac{\hat{F}^2}{2} - \dots = -\frac{\hat{F}}{T} + \frac{\hat{F}^2}{2T^2 C} - \dots ,$$

wobei  $T(E, x)$  und  $C(E, x)$  Temperatur und Wärmekapazität des erweiterten Systems sind. Im kanonischen Grenzfall gilt  $T(E, x) \rightarrow T_*$ ,  $C(E, x) \rightarrow \infty$ , so daß die Differenz  $S(E, x) - S_*(E) = S(E, x) - S(\hat{F} + E, x)$  den Grenzwert  $-\hat{F}[\beta, x]/T_*$  erreicht. Dabei ist  $\beta = 1/kT_*$  als zweite Variable neben  $x$  gewählt. Das renormierte Zustandspotential (21.34) wird dann zum kanonischen Zustandspotential

$$\hat{Z}[\beta, x] = e^{-\beta \hat{F}[\beta, x]} = \int e^{-\beta H[\vec{\phi}|x]} d\phi \tag{21.35}$$

Gleichung (21.35) ist eine der wichtigsten Beziehungen der statistischen Mechanik. Sie beschreibt den physikalischen Sachverhalt eines physikalischen Systems im Temperaturbad dessen Energie  $H[\vec{\phi}, x]$  mit der Häufigkeitsverteilung  $\rho(H) = e^{-\beta H}$  schwankt. Zusammen mit  $H$  schwanken dabei auch alle Mikrottemperaturen  $T_\alpha[\vec{\phi}|x] = \frac{1}{k} \phi_\alpha \partial H / \partial \phi_\alpha$  um den Mittelwert  $\langle T_\alpha \rangle = T_*$ . Anders als die freie Energie  $F = E - TS$  des erweiterten Systems (System+Umgebung) bleibt die freie Energie  $\hat{F}[\beta, x]$  des Systems auch im kanonischen Grenzfall endlich und enthält abgesehen von  $\beta$  nur noch Systemparameter.

Die Beziehung (21.35) führt auf eine einfache Darstellung der thermodynamischen Systemenergie  $\hat{U} = \hat{F} - T \partial \hat{F} / \partial T = \partial(\beta \hat{F}) / \partial \beta$  und des Arbeitskoeffizienten

$\hat{a} = \partial \hat{F} / \partial x$  durch die Größen der statistischen Mechanik: Differentiation des kanonischen Zustandspotentials (21.35) liefert

$$\begin{aligned} -\frac{\partial \hat{Z}}{\partial \beta} &= \hat{Z} \frac{\partial(\beta \hat{F})}{\partial \beta} = \int H e^{-\beta H} d\phi \\ -\frac{\partial \hat{Z}}{\partial x} &= \hat{Z} \frac{\partial(\beta \hat{F})}{\partial x} = \int \beta \frac{\partial H}{\partial x} e^{-\beta H} d\phi . \end{aligned}$$

Division dieser Gleichungen durch  $\hat{Z}$  führt dann auf

$$\begin{aligned} \hat{U} &= \hat{F} - T \frac{\partial \hat{F}}{\partial T} = \frac{\partial(\beta \hat{F})}{\partial \beta} = \frac{\int H e^{-\beta H} d\phi}{\int e^{-\beta H} d\phi} = \langle H \rangle \quad \text{und} \\ \hat{a} &= \frac{\partial \hat{F}}{\partial x} = \frac{\int \frac{\partial H}{\partial x} e^{-\beta H} d\phi}{\int e^{-\beta H} d\phi} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial x} \right\rangle . \end{aligned}$$

Damit ist auch für die kanonische Verteilung der Zusammenhang zwischen den Größen  $\hat{U}$ ,  $\hat{a}$  der phänomenologischen Thermodynamik und der Hamilton-Funktion  $H[\phi|x]$  der Vielteilchentheorie hergestellt. Im übrigen ist das kanonische Zustandspotential (21.35) einfach die Laplace-Transformierte des mikrokanonischen Zustandspotentials (21.27). Dies geht aus

$$\hat{Z}(\beta) = \int_{\epsilon_0}^{\infty} e^{-\beta H} \omega(H) dH = \beta \int_{\epsilon_0}^{\infty} e^{-\beta H} g(H) dH$$

hervor. Wir bemerken zusammenfassend, daß sowohl die mikrokanonische Energieverteilung (A) als auch die kanonische Energieverteilung (B) jeweils nur einen Parameter enthält. Für die mikrokanonische Verteilung ist es die nahezu fixierte Systemenergie  $E$  und für die kanonische Verteilung die fixierte Umgebungstemperatur  $T_*$ .

## 21.6 Thermische Schwankungen und Wärmekapazitäten

In Kap. 21.2 haben wir erläutert, daß die Mikrotemperaturen  $\theta_\alpha = \phi_\alpha \frac{\partial H}{\partial \phi_\alpha}$  zusammen mit den Mikrokoordinaten  $\phi_\alpha$  um den Mittelwert  $\langle \theta_\alpha \rangle = \theta$  schwanken. Wir zeigen in diesem Abschnitt, daß eine einfache Beziehung zwischen den Mittelwerten der Schwankungsquadrate  $\langle (\theta_\alpha - \theta)(\theta_\beta - \theta) \rangle = \langle \theta_\alpha \theta_\beta \rangle - \theta^2$  und den Wärmekapazitäten besteht. Wir betrachten zuerst wieder den Allgemeinfall der ergodischen Wechselwirkung mit der Umgebung, die durch die Dichtefunktion  $\rho(H)$  und das ergodische Potential  $R(H)$  nach (21.1) und (21.5) beschrieben wird. In Kap. 21.2 haben wir die Gleichheit der Temperaturmittelwerte  $\langle \theta_\alpha \rangle = \theta = Z/\Omega$  aus den Skalierungseigenschaften des Zustandspotentials (21.7) hergeleitet. Bei der Herleitung der Mittelwerte  $\langle (\theta_\alpha - \theta)(\theta_\beta - \theta) \rangle = \langle \theta_\alpha \theta_\beta \rangle - \theta^2$  gehen wir analog vor. Statt  $R(H)$  benutzen wir jetzt das integrierte ergodische

Potential  $\check{R}(H) = \int_H^\infty R(H')dH'$  ,  $d\check{R}(H)/dH = -R(H)$  sowie das modifizierte Zustandspotential

$$\begin{aligned}\check{Z}(\vec{\lambda}) &= \int_{-\infty}^{\infty} \check{R}(H[\frac{\phi_1}{\lambda_1} \dots \frac{\phi_{2f}}{\lambda_{2f}}])d\phi_1 \dots \phi_{2f} \\ &= \lambda_1 \dots \lambda_{2f} \int_{-\infty}^{\infty} \check{R}(H[\phi_1 \dots \phi_{2f}])d\phi_1 \dots \phi_{2f} \quad .\end{aligned}\quad (21.36)$$

Ebenso wie  $Z(\vec{\lambda})$  ist auch  $\check{Z}(\vec{\lambda})$  linear homogen in jedem der Skalierungsparameter  $\lambda_1 \dots \lambda_{2f}$  . Das bedeutet aber, daß für alle Paare  $\lambda_\alpha \lambda_\beta$  die Homogenitätsrelation

$$\lambda_\alpha \frac{\partial}{\partial \lambda_\alpha} \lambda_\beta \frac{\partial}{\partial \lambda_\beta} \check{Z}(\vec{\lambda}) = \check{Z}(\vec{\lambda})$$

zutritt. Da für  $\alpha \neq \beta$

$$\begin{aligned}\lambda_\alpha \frac{\partial}{\partial \lambda_\alpha} \lambda_\beta \frac{\partial}{\partial \lambda_\beta} \check{R}(H[\dots]) &= \phi_\alpha \frac{\partial}{\partial \phi_\alpha} \phi_\beta \frac{\partial}{\partial \phi_\beta} \check{R}(H[\dots]) \\ &= \rho(H[\dots]) \phi_\alpha \frac{\partial H}{\partial \phi_\alpha} \phi_\beta \frac{\partial H}{\partial \phi_\beta} - R(H[\dots]) \phi_\alpha \phi_\beta \frac{\partial^2 H}{\partial \phi_\alpha \partial \phi_\beta}\end{aligned}$$

gilt, läßt sich die Homogenitätsrelation folgendermaßen umschreiben

$$\begin{aligned}\check{Z}(\vec{\lambda}) &= \int \rho(H[\dots]) \theta_\alpha \theta_\beta - \int R(H[\dots]) \phi_\alpha \phi_\beta \frac{\partial^2 H}{\partial \phi_\alpha \partial \phi_\beta} d\phi \\ H[\dots] &= H[\frac{\phi_1}{\lambda_1} \dots \frac{\phi_{2f}}{\lambda_{2f}}] , \quad \theta_\alpha = \phi_\alpha \frac{\partial H}{\partial \phi_\alpha} , \quad d\phi = d\phi_1 \dots \phi_{2f} \quad .\end{aligned}\quad (21.37)$$

Nach Division durch die Zustandssumme  $\Omega(\vec{\lambda}) = \int \rho(H[\dots])d\phi$  folgt daraus für das Produkt der Mikrotemperaturen

$$\langle \theta_\alpha \theta_\beta \rangle = \frac{\check{Z}}{\Omega} + \int R(H[\dots]) \phi_\alpha \phi_\beta \frac{\partial^2 H}{\partial \phi_\alpha \partial \phi_\beta} d\phi$$

Das bedeutet aber: für alle Paare  $\alpha \neq \beta$  mit verschwindenden Mischableitungen

$$\frac{\partial^2 H}{\partial \phi_\alpha \partial \phi_\beta} = 0$$

liegt der *gleiche Mittelwert*

$$\langle \theta_\alpha \theta_\beta \rangle = \frac{\check{Z}}{\Omega}$$

für das Temperaturprodukt vor. Wir wollen jetzt nur den Fall verschwindender Mischableitungen von  $H$  weiterverfolgen. Dazu betrachten wir Energiefunktionen

des Typs  $H(g_1 \dots g_L) = \epsilon_1(g_1) + \dots + \epsilon_L(g_L)$ , wobei nun  $g_1 \dots g_L$  ergodische Koordinaten mit dem Häufigkeitsmaß  $\rho(H(g_1 \dots g_L))dg_1 \dots dg_L$  sind. Das modifizierte Zustandspotential (21.36) stellt sich dann als

$$\check{Z}(\vec{\lambda}) = \int_0^\infty \check{R}(\epsilon_1(\frac{g_1}{\lambda_1}) + \dots + \epsilon_L(\frac{g_L}{\lambda_L}))dg_1 \dots dg_L \quad (21.38)$$

dar. Eine solche Situation tritt auf, wenn die Hamilton-Funktion des Systems in eine Summe von Funktionen

$$H[\vec{\phi}] = H_1[\vec{\phi}^{(1)}] + \dots + H_L[\vec{\phi}^{(L)}] \quad (21.39)$$

mit elementfremden Untermengen  $\vec{\phi}^{(j)}, \vec{\phi}^{(l)}$  ergodischer Mikrokoordinaten zerfällt. Führt man dann für jedes Untersystem  $H_l[\vec{\phi}^{(l)}]$  wie in (21.15) das

$$\text{Phasenvolumen } g_l(\epsilon_l) = \int_{-\infty}^\infty \Theta(\epsilon_l - H_l[\vec{\phi}^{(l)}])\Pi_\alpha d\phi_\alpha^{(l)} \quad (21.40)$$

als kumulierte ergodische Koordinate und die verkürzte Energiefunktion  $\epsilon_l(g_l)$  ein, so ergibt sich für das modifizierte Zustandspotential (21.36) die Darstellung (21.38).

Wir wenden dann die Homogenitätsrelation

$$\lambda_j \frac{\partial}{\partial \lambda_j} \lambda_l \frac{\partial}{\partial \lambda_l} \check{Z}(\vec{\lambda}) = \check{Z}(\vec{\lambda})$$

auf die Darstellung (21.38) an. Aufgrund der Identität

$$\begin{aligned} \lambda_j \frac{\partial}{\partial \lambda_j} \lambda_l \frac{\partial}{\partial \lambda_l} \check{R}(H(\frac{g_1}{\lambda_1} \dots \frac{g_L}{\lambda_L})) &= g_j \frac{\partial}{\partial g_j} g_l \frac{\partial}{\partial g_l} \check{R}(H) \\ &= \rho(H) g_j \frac{\partial \epsilon_j}{\partial g_j} g_l \frac{\partial \epsilon_l}{\partial g_l} - \delta_{jl} R(H) g_l \frac{\partial \theta_l}{\partial g_l} \\ \theta_l &= g_l \frac{\partial \epsilon_l(g_l)}{\partial g_l} \end{aligned}$$

folgt

$$\check{Z}(\vec{\lambda}) = \int \rho(H) \left\{ \theta_j \theta_l - \delta_{jl} \frac{R(H) \theta_l}{\rho(H) C_l} k \right\} d\phi$$

Dabei haben wir die Beziehung

$$g_l \frac{\partial \theta_l}{\partial g_l} = g_l \frac{\partial \epsilon_l}{\partial g_l} \frac{\partial \theta_l}{\partial \epsilon_l} = \frac{\theta_l}{C_l} k$$

benutzt, wobei

$$C_l = k \frac{\partial \epsilon_l}{\partial \theta_l} = \frac{\partial \epsilon_l}{\partial T_l}$$



die thermodynamische Wärmekapazität des  $l$ -ten Energiesektors ist und  $T_l$  seine thermodynamische Temperatur. Hier wird die Skalierungsbeziehung  $\theta = kT$  zwischen statistischer und thermodynamischer Temperatur aus Kap. 21.4 auch für alle Teilsysteme  $l$  angewandt. Nach Division durch die Zustandssumme

$$\Omega(\vec{\lambda}) = \int \rho(\epsilon_1 + \dots + \epsilon_L) dg_1 \dots dg_L$$

ergibt sich daraus

$$\frac{\check{Z}}{\Omega} = \langle \theta_j \theta_l \rangle - \delta_{jl} \left\langle \frac{\theta_* \theta_l}{C_l} \right\rangle k \quad \text{mit } \theta_*(H) = R(H)/\rho(H), \text{ siehe (21.32).}$$

Für die mittleren Schwankungsquadrate

$$\theta_{jl} \equiv \langle (\theta_j - \theta)(\theta_l - \theta) \rangle = \langle \theta_j \theta_l \rangle - \theta^2$$

der Temperaturen  $\theta_l$  der Energiesektoren folgt daraus

$$\theta_{jl} = \delta_{jl} \left\langle \frac{\theta_* \theta_l}{C_l} \right\rangle k + \frac{\check{Z}}{\Omega} - \theta^2 \quad (21.41)$$

Die Außerdiagonalelemente  $j \neq l$  der Matrix  $\theta_{jl}$  wollen wir Temperaturkorrelationen nennen. Nach (21.41) haben alle Korrelationen der Sektortemperaturen den gleichen Wert  $\check{Z}/\Omega - \theta^2$ . Dieser Wert steht in engem Zusammenhang zur thermodynamischen Wärmekapazität  $C(E) = \partial E / \partial T = k \partial E / \partial \theta$  des erweiterten Systems, wobei  $T$  die absolute Temperatur ist. Um dies zu zeigen beachten wir, daß nach (21.10)

$$\theta(E) = \frac{Z(E)}{\Omega(E)}$$

zutrifft, also auch

$$\frac{\check{Z}}{\Omega} - \theta^2 = \frac{\check{Z}\Omega - Z^2}{\Omega^2}.$$

Aus den Beziehungen

$$\frac{\partial \check{Z}(E)}{\partial E} = Z(E), \quad \frac{\partial Z(E)}{\partial E} = \Omega(E)$$

folgt dann

$$\frac{\check{Z}}{\Omega} - \theta^2 = -\theta^2 \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{\check{Z}}{Z} \right).$$

Mit den Definitionen

$$\check{\theta} = \frac{\check{Z}}{Z}, \quad \frac{\partial \check{\theta}}{\partial E} = \frac{k}{\check{C}}$$

kann dies auch als

$$\frac{\check{Z}}{\check{\Omega}} - \theta^2 = -\theta^2 \frac{\partial \check{\theta}}{\partial E} = -\frac{\theta^2}{\check{C}} k$$

geschrieben werden. Für die mittleren Schwankungsquadrate der Sektortemperaturen folgt daraus

$$\theta_{jl} \equiv \langle \theta_j \theta_l \rangle - \theta^2 = \left( \frac{\delta_{jl}}{\theta^2} \left\langle \frac{\theta_* \theta_l}{C_l} \right\rangle - \frac{1}{\check{C}} \right) k \theta^2 \quad (21.42)$$

Dies ist die exakte Darstellung der mittleren Schwankungsquadrate der Teilmperaturen der Energiesektoren  $l = 1 \dots L$  im Rahmen der ergodischen statistischen Mechanik. Die physikalische Bedeutung der Größe  $\check{C}(E)$  ergibt sich aus der Beziehung  $\check{Z}(E) = Z(E)\check{\theta}(E)$  für das modifizierte Zustandspotential. Mit  $k \ln \check{Z}(E) = \check{S}(E)$  und  $k \ln Z(E) = S(E)$  folgt  $\check{S}(E) = S(E) + k \ln \check{\theta}(E)$ , wobei  $S(E)$  die Entropie des erweiterten Systems ist. Differentiation bezüglich  $E$  ergibt dann

$$\frac{1}{\check{\theta}} = \frac{1}{\theta} + \frac{1}{\check{\theta}} \frac{k}{\check{C}} \quad \text{also} \quad (\check{\theta} - \theta)\check{C} = -\theta k \quad (21.43)$$

Ferner gelten für die Wärmekapazitäten des Gesamtsystems die Beziehungen  $k/\check{C} = \partial \check{\theta}/\partial E$  und  $k/C = \partial \theta/\partial E$ . Differentiation von (21.43) bezüglich  $E$  führt deshalb auf

$$\left( \frac{1}{\check{C}} - \frac{1}{C} \right) k \check{C} - \frac{\theta k}{\check{C}} \frac{\partial \check{C}}{\partial E} = -\frac{k^2}{C},$$

was auch als

$$\check{C} = C \left( 1 - \frac{\theta}{\check{C}} \frac{\partial \check{C}(E)}{\partial E} \right) + k \quad (21.44)$$

geschrieben werden kann. Nach (21.12) ist  $\theta/2 = \langle \theta_l^{\text{kin}}/2 \rangle$  die mittlere kinetische Energie eines Freiheitsgrades, wobei für makroskopische Systeme  $\theta \ll E$  gilt. Bleibt also die relative Änderung der Wärmekapazität  $\check{C}(E)$  des makroskopischen Systems innerhalb der Energiespanne  $\theta$  gering, so folgt aus (21.44) in guter Näherung  $\check{C} = C + k$ . Für ideale Gase gilt diese Beziehung exakt.

Die beiden Anteile  $\left\langle \frac{\theta_* \theta_l}{C_l} \right\rangle$  und  $\frac{\theta^2}{\check{C}}$  in der Schwankungsgleichung (21.42) lassen sich für große Systeme wegen  $\frac{k}{\check{C}}, \frac{k}{C_l} \ll 1$  vereinfachen: Den ersten Anteil  $\left\langle \frac{\theta_* \theta_l}{C_l} \right\rangle$  ersetzen wir durch  $\frac{\theta^2}{C_l}$ . Dabei wird die Differenz  $\left\langle \frac{\theta_* \theta_l}{C_l} \right\rangle - \frac{\theta^2}{C_l}$  gegenüber  $\frac{\theta^2}{C_l}$  vernachlässigt: sie ist von der Größenordnung  $\frac{k}{C_l} \frac{\theta^2}{C_l} \ll \frac{\theta^2}{C_l}$ , da aus (21.42)  $\langle \theta_* \theta_l \rangle - \theta^2 \simeq \frac{k}{C_l} \theta^2$  folgt. Für den zweiten Anteil  $\frac{\theta^2}{\check{C}}$  gilt in der  $\frac{k}{\check{C}} \ll 1$  Näherung:  $\frac{\theta^2}{\check{C}} \simeq \frac{\theta^2}{C}$ . Zusammen vereinfacht sich die Beziehung (21.42) durch die genannten Näherungen auf

$$\theta_{jl} \equiv \langle \theta_j \theta_l \rangle - \theta^2 = \left( \frac{\delta_{jl}}{C_l} - \frac{1}{C} \right) k \theta^2.$$

Alle Terme dieser Beziehung sind quadratisch in den statistischen Temperaturen. Skalierung mit  $1/k^2$  führt deshalb für die thermodynamischen Temperaturen auf die Korrelationsgleichung:

$$\langle T_j T_l \rangle - T^2 = \left( \frac{\delta_{jl}}{C_l} - \frac{1}{C} \right) kT^2. \quad (21.45)$$

Wir wollen (21.45) die thermodynamische Näherung der Schwankungsgleichung nennen. In dieser Näherung werden die schwankenden Wärmekapazitäten  $C_l[T_l]$  der Energiesektoren  $l$  durch die Werte  $C_l[T]$  am gemeinsamen Temperaturmittelwert  $\langle T_l \rangle = T$  ersetzt. Die Wärmekapazität  $C$  des erweiterten Systems besitzt dabei die Zerlegung  $C = C_\Sigma + C_*$ ,  $C_\Sigma = \sum_{l=1}^L C_l$  = Wärmekapazität des offenen Systems,  $C_*$  = Wärmekapazität der Umgebung. Der gemeinsame Wert aller Temperaturkorrelationen ist nach (21.45) durch  $\langle T_j T_l \rangle - T^2 = -kT^2 / (C_\Sigma + C_*)$ ,  $j \neq l$  gegeben. Er ist negativ und wird erst für sehr große Systeme  $C_\Sigma + C_* \gg k$  vernachlässigbar.

In thermodynamischer Näherung gilt für die Sektorenergien  $\epsilon_l - \langle \epsilon_l \rangle \simeq (T_l - T)C_l$ . Multiplikation von (21.45) mit  $C_j C_l$  führt deshalb auf die Schwankungsgleichung

$$\langle (\epsilon_j - \langle \epsilon_j \rangle)(\epsilon_l - \langle \epsilon_l \rangle) \rangle = kT^2 \left( \delta_{jl} C_l - \frac{C_j C_l}{C_\Sigma + C_*} \right) \quad (21.46)$$

für die Energien  $\epsilon_l$ . Sie sind ebenso wie die Temperaturen  $T_l$  negativ korreliert, was nur bedeutet, daß bei Vergrößerung der Energie in einem Sektor die Energieerwartung in allen anderen Sektoren sinkt. Dies ist eine direkte Folge der Energieerhaltung, vgl. dazu Aufgaben 21-7, 21-8. Von besonderem Interesse sind dabei die Grenzfälle der mikrokanonischen und der kanonischen Verteilung nach Kap. 21.5:

### (A) Mikrokanonische Verteilung

Sie entspricht  $C_* \rightarrow 0$ , wobei die Umgebung nur als geringfügige Störung der Erhaltung der Systemenergie  $\epsilon = \sum_j \epsilon_j$  betrachtet wird.  $j$ -Summation über (21.46) ergibt für die Energiekorrelationen

$$\langle (\epsilon - \langle \epsilon \rangle)(\epsilon_l - \langle \epsilon_l \rangle) \rangle = kT^2 \frac{C_l C_*}{C_\Sigma + C_*} \rightarrow 0 \quad \text{für } C_* \rightarrow 0.$$

Dies drückt nur aus, daß die Schwankungen der Systemenergie  $\epsilon$  für die mikrokanonische Verteilung sehr klein werden.

### (B) Kanonische Verteilung

Sie entspricht  $C_* \rightarrow \infty$ , so daß (21.46) in

$$\langle (\epsilon_k - \langle \epsilon_k \rangle)(\epsilon_l - \langle \epsilon_l \rangle) \rangle = kT^2 \delta_{kl} C_l$$

übergeht.

Ebenso wie die Temperaturen  $T_l$  sind für die kanonische Verteilung auch die Sektorenergien  $\epsilon_l$  unkorreliert, wobei für ihre mittleren Schwankungsquadrate

$$\frac{\langle (\epsilon_l - \langle \epsilon_l \rangle)^2 \rangle}{kT^2} = C_l[T] \quad (21.47)$$

gilt.

Die Wärmekapazitäten  $C[T]$  physikalischer Systeme werden für kleinere Temperaturen geringer und verschwinden schließlich wenn sich das System im Grundzustand befindet. Die physikalischen Ursachen dafür sind quantenmechanischer Natur und hängen damit zusammen, daß in einer Energielücke über dem Grundzustand keine Systemzustände angeregt werden können. Sobald die Gesamtenergie  $E$  in diese Energielücke absinkt bleibt das System im Grundzustand, weil der Energievorrat der Umgebung nicht für eine Anregung hinreicht. Für alle Werte der Gesamtenergie  $E$  in der Lücke bleibt deshalb die Energie  $\epsilon$  des Systems konstant und seine Wärmekapazität verschwindet dort.

## 21.7 Entropie und Schwankungshäufigkeit: die Boltzmann-Verknüpfung

Die Boltzmann-Verknüpfung stellt eine Beziehung zwischen der thermostatisch bei fester Stellgröße  $x$  gemessenen Entropie  $S(x)$  und der Schwankungsverteilung von  $x$  für den Fall her, daß  $x$  nicht mehr fixiert ist und Schwankungen unterliegt. Die Variable  $x$  ist jetzt keine Stellgröße mehr sondern wechselt zu den fluktuierenden Größen des Systems mit einem Eigenbeitrag zur kinetischen Energie. Zum Verständnis der Boltzmann-Verknüpfung hat man sich zuerst zu vergegenwärtigen, unter welchen physikalischen Bedingungen die Koordinate  $x$  nach Aufhebung der Fixierung schwankt. In die vollständige zeitliche Beschreibung dieser Schwankungen gehen in der Regel auch Eigenschaften der Systemumgebung ein, die in der Hamilton-Funktion  $H[\vec{\phi}|x]$  zu fixiertem  $x$  noch nicht enthalten sind. Um einen physikalischen Rahmen zu haben nehmen wir an, daß sich die bei fixiertem  $x$  vorhandenen Mikrokoordinaten  $\vec{\phi}$  aus (21.1) durch  $x, p$  zu einem erweiterten Satz von ergodischen Mikrokoordinaten  $\vec{\chi} = [\vec{\phi}, x, p]$  ergänzen lassen, wobei  $p$  der zu  $x$  kanonisch konjugierte Impuls im Sinne der Hamilton-Mechanik ist. Die  $x$ -Schwankung ist dann durch den Impuls  $p$  vermöge  $\dot{x} = \partial H[\vec{\phi}, x, p]/\partial p$ ,  $\dot{p} = -\partial H[\vec{\phi}, x, p]/\partial x$  bestimmt. Nach Aufhebung der Fixierung setzen wir eine mikrokanonische Verteilung des um die Koordinaten  $x, p$  erweiterten ergodischen Systems voraus. Das bedeutet, daß in einer dünnen Energieschale  $E - \Delta/2 \leq H[\vec{\chi}] \leq E + \Delta/2$  im Phasenraum Gleichverteilung vorliegt, wobei nun  $d\chi = d\phi dx dp$  das Integrationsmaß der mikrokanonischen Verteilung ist. Um auf die Häufigkeitsverteilungen der Boltzmann-Verknüpfung zu kommen betrachten wir die Zustandssumme

$$\Omega(E, x, p) = \int \delta(H[\vec{\phi}, x, p] - E) d\phi \quad (21.48)$$

Unterstellt man eine mikrokanonische Gleichverteilung in den Koordinaten  $(\vec{\phi}, x, p)$ , so ist  $\Omega(E, x, p)$  die Häufigkeitsverteilung für die Koordinaten  $x, p$  und

$$w(x, p) = \frac{\Omega(E, x, p)}{\int \Omega(E, x, p) dx dp} \quad (21.49)$$

die dazugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte. Dabei ist  $H[\vec{\phi}, x, 0] = H[\vec{\phi}|x]$  die Hamilton-Funktion des Ausgangssystems, in dem  $x$  als Systemparameter *nicht* fluktuiert. Die Wahrscheinlichkeitsdichte für die Koordinate  $x$  geht daraus vermöge

$$w(x) = \int w(x, p) dp = \frac{\int \Omega(E, x, p) dp}{\int \Omega(E, x, p) dx dp} \quad (21.50)$$

hervor. Um  $w(x)$  durch die thermostatisch gemessene Entropie auszudrücken definieren wir zunächst den Schwankungsfaktor

$$\pi_E(x) = \frac{\int \Omega(E, x, p) dp}{\Omega(E, x, 0)} = \frac{\int w(x, p) dp}{w(x, 0)} \quad (21.51)$$

$\pi_E(x)$  wird umso größer desto breiter die Impulsverteilung bei gegebenem  $x$  ist. Mit der Abkürzung  $\Omega(E, x, 0) = \Omega(E, x) =$  (quasistatische Zustandssumme) stellt sich die Wahrscheinlichkeitsdichte (21.50) als

$$w(x) = \frac{\Omega(E, x) \pi_E(x)}{\int \Omega(E, x) \pi_E(x) dx} \quad (21.52)$$

dar. Gemäß (21.52) gibt die quasistatische Zustandssumme  $\Omega(E, x)$  die Häufigkeitsverteilung der Koordinate  $x$  unter Schwankungen nur dann richtig wieder, wenn sie durch den Schwankungsfaktor  $\pi_E(x)$  ergänzt wird. Er rechnet das Integrationsmaß  $dx$  in das Gleichverteilungsmaß  $dx dp$  um.

Um die Boltzmann-Verknüpfung zu verstehen müssen wir noch den Zusammenhang der Zustandssumme  $\Omega(E, x)$  mit der thermodynamischen Entropie  $S(E, x) = k \ln Z(E, x)$  des Ausgangssystems klären. Zustandssumme und Zustandspotential dieses Systems sind nach (21.4, 21.7) durch

$$\begin{aligned} \Omega(E, x) &= \int \delta(E - H[\vec{\phi}, x, 0]) d\phi, \\ Z(E, x) &= \int \Theta(E - H[\vec{\phi}, x, 0]) d\phi \end{aligned}$$

gegeben, wobei

$$\Omega(E, x) = \partial Z(E, x) / \partial E = Z(E, x) / kT(E, x)$$

gilt. Mit der Definition der Verteilungsentropie

$$S_\omega(E, x) = k \ln \Omega(E, x) = S(E, x) - k \ln kT(E, x) \quad (21.53)$$

geht die Wahrscheinlichkeitsdichte (21.52) über in

$$w(x) = \frac{e^{\frac{1}{k}S_\omega(E,x)}\pi_E(x)}{\int e^{\frac{1}{k}S_\omega(E,x)}\pi_E(x)dx} = \frac{e^{\frac{1}{k}S(E,x)}T(E,x)^{-1}\pi_E(x)}{\int e^{\frac{1}{k}S(E,x)}T(E,x)^{-1}\pi_E(x)dx} \quad (21.54)$$

Dies ist die exakte Form der Boltzmann-Verknüpfung. Um die Bedeutung von  $S_\omega(E,x)$  und  $\pi_E(x)$  zu verdeutlichen merken wir folgendes an:

(A) Es ergeben sich häufig Mißverständnisse weil parallel zueinander unterschiedliche Definitionen für die Entropie benutzt werden. Die thermodynamische Entropie  $S$  ist gemäß Kap. 21.4 als  $S = k \ln Z$  definiert, wobei  $Z(E,x)$  das Zustandspotential (21.7) des Systems ist. Demgegenüber wird für statistische Betrachtungen die Verteilungsentropie  $S_\omega = k \ln \Omega = S - k \ln kT$  nach (21.53) benutzt, wobei  $\Omega(E,x)$  die Zustandssumme (21.4) des Systems ist. Siehe dazu R. Becker, Theorie der Wärme S.128,277.  $S_\omega$  hat zwei Eigenschaften, die sie prinzipiell von der thermodynamischen Entropie unterscheiden:

- ▶  $S_\omega(E,x)$  ändert sich bei adiabatischen Vorgängen wie  $-k \ln kT(E,x)$ , weil  $S(E,x)$  bei diesen Vorgängen gemäß Kap. 21.3 konstant bleibt.
- ▶ Die mit  $S_\omega$  gebildete Temperatur  $T_\omega = (\partial S_\omega / \partial E)^{-1}$  kann negativ werden wenn  $\Omega(E)$  nicht monoton steigend ist. Demgegenüber ist die thermodynamische Temperatur  $T = (\partial S / \partial E)^{-1} = Z / k\Omega$  stets positiv weil sowohl  $Z$  als auch  $\Omega$  positiv sind.  $T$  entspricht dem Verlustfaktor periodischer Wärmekraftmaschinen, der nach dem 2. Hauptsatz positiv ist, siehe Kap. 4.3.

Um den Einfluß der Differenz  $S(E,x) - S_\omega(E,x) = k \ln kT(E,x)$  auf die  $x$ -Verteilung abzuschätzen machen wir Gebrauch von der makroskopischen Näherung

$$C_E = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{E=\text{const}} \gg k \quad (21.55)$$

In dieser Näherung bleibt die Temperatur  $T(E,x)$  nahezu unabhängig von  $x$  und hat deshalb einen weit geringeren Einfluß auf die Schwankungsverteilung (21.54) als die Entropie  $S(E,x)$ . Dies geht aus

$$\partial_x \left( e^{\frac{1}{k}S(E,x)}T(E,x)^{-1} \right) = \left( \frac{1}{k}\partial_x S(E,x) - \frac{\partial_x T}{T} \right) e^{\frac{1}{k}S(E,x)}T(E,x)^{-1}, \quad \partial_x = \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\left| \frac{1}{k}\partial_x S(E,x) \right| \gg \left| \frac{\partial_x T}{T} \right|$$

hervor. Letztere Ungleichung folgt unmittelbar aus der Identität

$$\frac{\partial_x T}{T} = \frac{1}{C_E} \partial_x S(E,x) = \frac{k}{C_E} \frac{1}{k} \partial_x S(E,x)$$

und der makroskopischen Näherung (21.55). Der Korrekturfaktor  $1/kT(E,x) = e^{\frac{1}{k}(S_\omega - S)} = \beta(E,x)$  in (21.54) hängt also viel schwächer von  $x$  ab als der Boltz-

mann-Faktor  $e^{\frac{1}{k}S(E,x)}$ . Die Verteilungsentropie  $S_\omega(E,x)$  in der Boltzmann-Verknüpfung (21.54) läßt sich deshalb für makroskopische Systeme durch die thermodynamische Entropie  $S(E,x)$  ersetzen, ohne daß sich die Verteilung  $w(x)$  merklich ändert. Die Wahrscheinlichkeitsdichte (21.54) geht dann über in:

$$w(x) = \frac{e^{\frac{1}{k}S(E,x)}\pi_E(x)}{\int e^{\frac{1}{k}S(E,x)}\pi_E(x)dx} \quad (21.56)$$

Dies entspricht der Näherung  $T(E,x) \simeq T(E)$ , die wir ab jetzt weiterverfolgen.

**(B)** Der Schwankungsfaktor  $\pi_E(x)$  korrigiert auf den Sachverhalt daß die Verteilung  $w(x)$  zu schwankendem Impuls  $p$  gehört, während sich der Boltzmann-Faktor  $e^{\frac{1}{k}S(E,x)}$  auf den statischen Wert  $p = 0$  bezieht. Der Faktor  $\pi_E(x)$  kann allerdings weggelassen werden wenn er nur geringfügig von  $x$  abhängt, da sich  $\pi_E(x) = \text{const}$  in der Verteilung (21.54) kürzt. Die Boltzmann-Verknüpfung stellt sich dann als

$$w(x) = \frac{e^{\frac{1}{k}S(E,x)}}{\int e^{\frac{1}{k}S(E,x)}dx} \quad (21.57)$$

dar, wobei  $S(E,x)$  die thermodynamisch gemessene Entropie ist (siehe R. Becker S.280). Wir zeigen jetzt, daß die Kürzung von  $\pi_E$  tatsächlich eintritt wenn die erweiterte Hamilton-Funktion die Darstellung

$$H[\vec{\phi}, x, p] = H[\vec{\phi}, x] + \frac{p^2}{2m}, \quad m = \text{unabhängig von } x \quad (21.58)$$

besitzt.  $x, p$  sind dann natürliche Mikrokoordinaten im Sinne von Kap. 21.1. Nach (21.48) und (21.53) ergeben sich daraus die Beziehungen

$$\Omega(E, x, p) = \Omega\left(E - \frac{p^2}{2m}, x, 0\right) = \Omega\left(E - \frac{p^2}{2m}, x\right) = e^{\frac{1}{k}S\left(E - \frac{p^2}{2m}, x\right)}\beta\left(E - \frac{p^2}{2m}\right)$$

$$\beta(E) = \frac{1}{kT(E)}$$

zwischen für Häufigkeit und thermodynamischer Entropie. Für die Häufigkeitsverteilung der schwankenden Koordinate  $x$  folgt daraus

$$\pi_E(x)\Omega(E, x) = \int \Omega(E, x, p)dp = \int \beta\left(E - \frac{p^2}{2m}\right)e^{\frac{1}{k}S\left(E - \frac{p^2}{2m}, x\right)}dp. \quad (21.59)$$

Wie in Kap. 21.5 entwickeln wir dann die thermodynamische Entropie gemäß

$$S(E - \epsilon, x) = S(E, x) - \frac{\epsilon}{T} - \frac{\epsilon^2}{2T^2C_x} + \dots, \quad (21.60)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S(E, x)}{\partial E}, \quad \frac{1}{C_x} = \frac{\partial T(E)}{\partial E}$$

nach Potenzen von  $\epsilon = p^2/2m$ . Dabei ist  $C_x(E)$  die Wärmekapazität des Systems zu fixierter Koordinate  $x$  und  $T(E)$  seine Temperatur. Im Bereich  $\epsilon/2TC_x \ll 1$  gilt in guter Näherung

$$S(E - \epsilon, x) \simeq S(E, x) - \frac{\epsilon}{T(E)}, \quad \beta(E - \epsilon) \simeq \beta(E), \quad (21.61)$$

weil dort der quadratische Term in (21.60) klein gegen den linearen Term ist. Für sehr große Wärmekapazitäten  $C_x \gg k$  kann das System selbst als Wärmebad für die  $x$ -Schwankungen betrachtet werden (siehe Kap. 21.5). Die Beziehung (21.61) trifft dann für einen großen  $\epsilon$ -Bereich zu und die Häufigkeitsverteilung (21.59) geht über in

$$\begin{aligned} \pi_E(x)\Omega(E, x) &= \beta \int e^{\frac{1}{k}S(E - \frac{p^2}{2m}, x)} dp = \beta e^{\frac{1}{k}S(E, x)} \int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp \\ &= \Omega(E, x) \sqrt{2\pi m kT(E)}. \end{aligned}$$

Daraus folgt  $\pi_E(x) = \sqrt{2\pi m kT(E)} = \text{const}$ , wenn die  $x$ -Abhängigkeit von  $T(E, x)$  wegen der makroskopischen Näherung (21.55) vernachlässigt wird. Damit ist gezeigt, daß  $x$ -Schwankungen, die zu einer additiven kinetischen Energie nach (21.58) gehören, für Systeme großer Wärmekapazitäten schon durch die vereinfachte Boltzmann-Verknüpfung (21.57) richtig beschrieben werden, weil konstante Schwankungsfaktoren keinen Einfluß auf die  $x$ -Verteilung haben. Nach einer Transformation  $\hat{x} = f(x)$  der Stellgröße trifft allerdings die Darstellung (21.57) nicht mehr zu. Stattdessen ergibt sich in  $\hat{x}$  eine Wahrscheinlichkeitsdichte vom Typ (21.56) mit dem Schwankungsfaktor  $\hat{\pi}_E = dx/d\hat{x} = 1/f(x)'$ , siehe Aufgabe 21-5.

Von besonderem Interesse ist der Fall, daß sich die Hamilton-Funktion additiv aus zwei Teilenergien  $H[\vec{\phi}, \epsilon] = H[\vec{\phi}] + \epsilon$  zusammensetzt, wobei die Stellgröße  $x = \epsilon$  die Teilenergie eines Untersystems im Sinne von (21.39) ist, das zur Systemumgebung gehört. Gemäß (21.48) gilt dann  $\Omega(E, \epsilon) = \int \delta(H[\vec{\phi}] + \epsilon - E) d\phi = \Omega(E - \epsilon)$ . Nach Aufhebung der Fixierung der Stellgröße  $\epsilon$  setzen wir eine mikrokanonische Verteilung des durch die schwankende Koordinate  $g_*(\epsilon)$  erweiterten Systems voraus, wobei  $g_*(\epsilon)$  das Phasenvolumen (21.40) des Umgebungssystems ist. Das bedeutet, daß in einer dünnen Energieschale  $E - \Delta/2 \leq H[\vec{\phi}] + \epsilon(g_*) \leq E + \Delta/2$  bezüglich des Koordinatenmaßes  $d\phi dg_* = d\phi \pi(\epsilon) d\epsilon$  Gleichverteilung vorliegt. Hier stimmt der Schwankungsfaktor  $\pi(\epsilon) = \partial g_*/\partial \epsilon$  mit der Zustandsdichte des Umgebungssystems überein. Die Wahrscheinlichkeitsdichte bezüglich der Teilenergie  $\epsilon$  ist dann durch

$$w(\epsilon) = \frac{\Omega(E - \epsilon)\pi(\epsilon)}{\int \Omega(E - \epsilon)\pi(\epsilon) d\epsilon}$$

gegeben. Definiert man  $\pi(\epsilon) = e^{\frac{1}{k}S_*(\epsilon)} dS_*/d\epsilon$ , so folgt in der Näherung

$$\Omega(E - \epsilon) = e^{\frac{1}{k}S(E - \epsilon)} \beta(E)$$



für die Wahrscheinlichkeitsdichte:

$$w(\epsilon) = \frac{e^{\frac{1}{k}(S(E-\epsilon)+S_*(\epsilon))}dS_*/d\epsilon}{\int e^{\frac{1}{k}(S(E-\epsilon)+S_*(\epsilon))}dS_*}.$$

Dabei ist  $S_*(\epsilon) = k \ln g_*(\epsilon)$  die Entropie des Umgebungssystems und  $S + S_*$  die Entropie des partiellen Gleichgewichts aus System und Umgebung bei fixierten Teilenergien. Siehe dazu auch Aufgabe 21-6.

Aus den besprochenen Beispielen geht hervor: Bei der Boltzmann-Verknüpfung ist darauf zu achten, daß man neben der Systementropie auch diejenigen Anteile der Umgebungsentropie  $S_*$  berücksichtigt, die nach Aufhebung der Fixierung der Stellgröße  $x$  notwendig zusammen mit  $x$  schwanken. Deshalb ist stets von der allgemeineren Darstellung (21.56) der Boltzmann-Verknüpfung auszugehen. Dabei wird der Einfluß der Umgebung auf die  $x$ -Verteilung durch den Schwankungsfaktor  $\pi_E(x)$  zusammengefaßt, der auch das korrekte Verhalten der Wahrscheinlichkeitsdichte

$$w(x) = \frac{e^{\frac{1}{k}S(E,x)}\pi_E(x)}{\int e^{\frac{1}{k}S(E,x)}\pi_E(x)dx}$$

bei Transformationen  $\hat{x} = f(x)$  der Variablen  $x$  garantiert.

## 21.8 Teilchenzahlen und Normierung des Zustandspotentials

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf einen Phasenraum mit fixierter Anzahl  $2f$  von Mikrovariablen, wobei  $f/3 = N$  die Teilchenzahl ist (jedes Teilchen liefert den Beitrag 3 zur Anzahl  $f$  der Freiheitsgrade entsprechend seinen 6 Mikrovariablen  $\vec{q}, \vec{p}$ ). In diesem Abschnitt wollen wir den Einfluß der Teilchenzahlen auf Zustandspotential und Entropie besprechen. Die Beziehung (21.24) zwischen Zustandspotential und Entropie lautet jetzt mit  $B(N) = e^{\frac{1}{k}\sigma(N)}$ ,  $N = f/3$

$$e^{\frac{1}{k}S(E,V,N)} = B(N)g(E, V, N) = e^{\frac{1}{k}\sigma(N)}g(E, V, N) \tag{21.62}$$

Dabei haben wir die mikokanonische Verteilung zugrundegelegt für die das Zustandspotential  $Z$  nach (21.27) durch das Phasenvolumen  $g(E, V, N)$  ersetzt werden kann. Wir wollen (21.62) das statistische Gewicht des Zustands  $(E, V, N)$  nennen. Dabei hängt der Normierungsfaktor  $B(N) = e^{\frac{1}{k}\sigma(N)}$  nur von der Teilchenzahl ab und liefert den Beitrag  $\sigma(N)$  zur Entropie. Für fixierte Teilchenzahl hat deshalb  $B(N)$  keinen Einfluß auf die Zustandsgleichungen  $T(E, V, N)$  und  $p(E, V, N)$  von Temperatur und Druck. Dies ändert sich wenn die Fixierung der Teilchenzahl durch Kontakt mit der Umgebung aufgehoben ist. Neben  $N$  schwankt dann auch die Teilchenzahl  $N_*$  der Umgebung, wobei nur noch die Summe  $N + N_*$  konstant bleibt. Dabei ist  $e^{\frac{1}{k}S(E,V,N)} = e^{\frac{1}{k}\sigma(N)}g(E, V, N)$  nach Kap. 21.7 der Systemanteil zur Häufigkeitsverteilung der Teilchenzahl  $N$ . In thermodynamischer Näherung drückt sich das Teilchengleichgewicht mit der Umgebung durch die Übereinstimmung der

chemischen Potentiale von System und Umgebung aus (vgl. Kap. 4.6.1), wobei das chemische Potential des Systems durch

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} = -T \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial N} = -T \frac{\partial \sigma(N)}{\partial N} - kT \frac{\partial}{\partial N} \ln g(E, V, N)$$

gegeben ist. Auf diese Weise beeinflusst die Entropiekonstante  $\sigma(N)$  auch den Gleichgewichtswert  $N$  der Teilchenzahl. Wir zeigen im folgenden, daß  $B(N) = e^{\frac{1}{k}\sigma(N)}$  aus der Eigenschaft bestimmt werden kann, daß die Entropie einen  $E, V, N$ -Bereich besitzt, wo sie sich extensiv im Sinne von Kap. 4.6.3 verhält, also die Differentialgleichung

$$S(E, V, N) = E \frac{\partial S}{\partial E} + V \frac{\partial S}{\partial V} + N \frac{\partial S}{\partial N} \quad (21.63)$$

erfüllt. Physikalisch ist dies der Bereich großer Energien und Volumina, wo die Behinderung innerer Schwankungen von Energie, Volumen und Teilchenzahl durch Einfahren einer Trennwand in das System den Entropiewert nur unmerklich beeinflusst. Dabei gehen wir in zwei Schritten vor: Zunächst berechnen wir  $B(N)$  für das ideale Gas. Anschließend zeigen wir, daß sich  $B(N)$  nicht ändert, wenn man zu realen Substanzen übergeht die sich bei großen Werten von  $E$  und  $V$  nahezu wie ein ideales Gas verhalten.

### (A) Ideales Gas

Berechnung von  $B(N)$  für das *ideale Gas* mit nur einer Teilchensorte (Teilchenmasse  $m$ , Teilchenzahl  $N = f/3$ ). Die Hamilton-Funktion des Systems lautet

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^f p_j^2 + W(q_1 \dots q_f), \quad W = \text{Potential der starren Gefäßwand}$$

$$W(q_1 \dots q_f) = \begin{cases} \infty & \text{mindestens eines der } q_j \text{ liegt außerhalb des Gefäßes} \\ 0 & \text{alle Ortskoordinaten } q_1 \dots q_f \text{ liegen innerhalb des Gefäßes} \end{cases}$$

Das Phasenvolumen (21.15) besitzt in diesem Fall die Darstellung

$$\begin{aligned} g^0(E, V, N) &= \int_{-\infty}^{\infty} \Theta(E - W - \frac{1}{2m} \sum_j p_j^2) dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f, \\ &= V^N \int_{-\infty}^{\infty} \Theta(2mE - \sum_{j=1}^f p_j^2) dp_1 \dots dp_f \\ \Theta(\eta) &= \begin{cases} 1 & \text{für } \eta > 0 \\ 0 & \text{für } \eta \leq 0 \end{cases}, \quad N = f/3 = \text{Teilchenzahl}. \end{aligned}$$

Hier ist  $V$  das 3-dimensionale Gefäßvolumen, ferner wurde  $\Theta(2m\eta) = \Theta(\eta)$  benutzt. Das Integral  $\hat{g} = \int \Theta(2mE - \sum_j p_j^2) dp_1 \dots dp_f$  ist gleich dem Volumen einer

$f$ -dimensionalen Kugel im Impulsraum mit dem Radius  $P = \sqrt{2mE}$ . Es kann als

$$\hat{g} = P^f A_f = (2mE)^{\frac{f}{2}} A_f, \quad A_f = \frac{\pi^{\frac{f}{2}}}{(\frac{f}{2})!} = \frac{\pi^{\frac{f}{2}}}{\Gamma(\frac{f}{2} + 1)}$$

geschrieben werden, siehe Aufgabe 21-9. Zusammen folgt daraus für das Phasenvolumen des idealen Gases:  $g^0(E, V, N) = V^N \hat{g} = V^N (2\pi m E)^{f/2} / (f/2)!$ . Für  $f = 3N \gg 1$  kann man die Stirling Näherung  $(f/2)! \simeq (f/2e)^{f/2}$  benutzen und es verbleibt das Phasenvolumen

$$g^0(E, V, N) = V^N \left( \frac{4\pi e m E}{3 N} \right)^{\frac{3N}{2}} \quad (21.64)$$

Nach (21.62) folgt daraus für die Entropie des idealen Gases

$$e^{\frac{1}{k}S} = B(N)g^0(E, V, N) = N^N B(N) \left( \frac{V}{N} \right)^N \left( \frac{4\pi e m E}{3 N} \right)^{\frac{3N}{2}},$$

$$\frac{1}{k}S(E, V, N) = \ln(N^N B(N)) + N \ln \frac{V}{N} + \frac{3N}{2} \ln \left( \frac{4\pi e m E}{3 N} \right) \quad (21.65)$$

Wir nutzen dann aus, daß die thermodynamische Entropie  $S(E, V, N)$  des idealen Gases für  $N \gg 1$  eine extensive Größe im Sinne von Kap. 4.6.3 ist. Die Entropie nach (21.65) erfüllt deshalb die Differentialgleichung (21.63) für extensive Größen. Da sowohl der zweite als auch der dritte Beitrag von (21.65) extensiv sind liefert die Anwendung von (21.63) auf (21.65) die Differentialgleichung

$$\ln(N^N B(N)) = N \frac{\partial}{\partial N} \ln(N^N B(N)). \quad (21.66)$$

Sie hat die allgemeine Lösung  $\ln(N^N B(N)) = -N \ln(h^3/e)$ , wobei die freie Konstante  $h$  nicht von  $N$  abhängt. Es folgt:

$$B(N) = \frac{e^N}{N^N h^{3N}}. \quad (21.67)$$

Daraus ergibt sich für das statistische Gewicht des idealen Gases

$$e^{\frac{1}{k}S} = \frac{e^N}{N^N h^{3N}} \cdot g^0(E, V, N) = \left( \frac{V}{N} \right)^N \frac{e^N}{h^{3N}} \left( \frac{4\pi e m E}{3 N} \right)^{\frac{3N}{2}}.$$

Falls dabei die Konstante  $h$  die physikalische Dimension Wirkung hat, so wird das statistische Gewicht dimensionslos.<sup>3</sup>

<sup>3</sup> Siehe dazu: H. Tetrode Ann. Phys(4.)39,255(1912), O. Sackur Ann. Phys(4.)40,87(1913)

**(B) Reale Systeme**

Wir zeigen jetzt, daß  $B(N)$  auch außerhalb des Idealgasbereichs die Darstellung (21.67) hat, so daß die Beziehung (21.62) zwischen statistischem Gewicht und Phasenvolumen  $g(E, V, N)$  auch für reale Systeme durch

$$e^{\frac{1}{k}S(E, V, N)} = \frac{e^N}{N^N h^{3N}} \cdot g(E, V, N) \quad (21.68)$$

gegeben ist. Das Phasenvolumen ist für reale Systeme durch

$$g^\varphi(E, V, N) = \int_{W=0} \Theta(E - \frac{1}{2m} \sum_j p_j^2 - \varphi(q_1 \dots q_f)) dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f$$

definiert, wobei  $\varphi(q_1 \dots q_f)$  die Wechselwirkungsenergie zwischen den Teilchen ist. Sie wird vernachlässigbar wenn alle Koordinatenabstände  $|q_m - q_n|$  groß sind. Nun hat beinahe jedes thermodynamische System bei großen Werten von  $E$  und  $V$  einen Zustandsbereich wo sich sein Phasenvolumen  $g^\varphi$  dem Phasenvolumen  $g^0$  des idealen Gases annähert. Dies liegt daran, daß die Wechselwirkungsenergie  $\varphi$  zwischen den Teilchen gegenüber ihrer kinetischen Energie sehr klein wird wenn große mittlere Teilchenabstände und große Temperaturen vorliegen. Zur Erläuterung dieses Sachverhalts schätzen wir die Differenz  $g^\varphi - g^0$  in bezüglich  $\varphi(q_1 \dots q_f)$  linearer Näherung folgendermaßen ab:

$$\begin{aligned} g^\varphi(E, V, N) - g^0(E, V, N) &\simeq \\ &- \int_{W=0} \varphi(q_1 \dots q_f) \frac{\partial}{\partial E} \Theta(E - \frac{1}{2m} \sum_j p_j^2) dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f \\ &= - \int_{W=0} \varphi(q_1 \dots q_f) dq_1 \dots dq_f \frac{1}{V^N} \frac{\partial g^0}{\partial E} \\ &= - \frac{\varphi[V]}{kT^0} g^0(E, V, N) \quad , \quad \varphi[V] = \frac{1}{V^N} \int_{W=0} \varphi(q_1 \dots q_f) dq_1 \dots dq_f \end{aligned} \quad (21.69)$$

Dabei haben wir die Beziehung

$$\frac{1}{g^0} \frac{\partial g^0}{\partial E} = \frac{1}{k} \frac{\partial S^0}{\partial E} = \frac{1}{kT^0(E, V, N)}$$

benutzt. Wir definieren den Idealgasbereich des realen Systems (B) durch die  $E, V, N$ -Werte mit

$$\left| \frac{\varphi[V]}{kT^0(E, V, N)} \right| \ll 1. \quad (21.70)$$

In diesem Bereich gilt gemäß (21.69) in guter Näherung  $g^\varphi(E, V, N) \simeq g^0(E, V, N)$  so daß dort  $\ln(g^\varphi(E, V, N)/N^N)$  zusammen mit  $\ln(g^0(E, V, N)/N^N)$  extensiv

ist. Andererseits ist in der phänomenologischen Thermodynamik die Entropie  $S(E, V, N)$  im Bereich (21.70) experimentell eine extensive Größe. Folglich ist auch die Differenz  $\ln(N^N B(N))$  in der Beziehung

$$\frac{1}{k} S(E, V, N) = \ln(N^N B(N)) + \ln \frac{g^\varphi(E, V, N)}{N^N}$$

im Idealgasbereich extensiv und erfüllt dort die Differentialgleichung (21.66). Nun gibt es aber für jedes  $N$  einen  $E, V$ -Bereich wo (21.70) zutrifft. Deshalb gilt die Differentialgleichung (21.66) für  $B(N)$  mit der Lösung (21.67) für alle  $N$ , auch wenn sich das System für die meisten  $E, V$ -Werte nicht wie ein ideales Gas verhält. Damit ist (21.68) bewiesen.

Diese Überlegung läßt sich unmittelbar auf mehrere Teilchensorten  $l = 1 \dots L$  mit den Teilchenzahlen  $\sum_l N_l = N$  und den Teilchenmassen  $m_l$  übertragen: Im Idealgasbereich ist  $S(E, V, N_1 \dots N_L)$  experimentell extensiv. Ebenso ist dort die Größe

$$\ln \frac{g^\varphi(E, V, N_1 \dots N_L)}{N_1^{N_1} \dots N_L^{N_L}}$$

extensiv. Dies folgt aus der Verallgemeinerung von (21.64) auf  $m_k \neq m_l$ , bei der lediglich der Faktor  $m^{\frac{3}{2}N}$  durch  $m_1^{\frac{3}{2}N_1} \dots m_L^{\frac{3}{2}N_L}$  zu ersetzen ist. Deshalb ist auch die Differenz  $\ln(N_1^{N_1} \dots N_L^{N_L} B(N_1 \dots N_L))$  in der Beziehung

$$\frac{1}{k} S(E, V, N_1 \dots N_L) = \ln(N_1^{N_1} \dots N_L^{N_L} B(N_1 \dots N_L)) + \ln \frac{g^\varphi(E, V, N_1 \dots N_L)}{N_1^{N_1} \dots N_L^{N_L}}$$

extensiv und erfüllt die Homogenitätsgleichung

$$\ln(N_1^{N_1} \dots N_L^{N_L} B(N_1 \dots N_L)) = \sum_l N_l \frac{\partial}{\partial N_l} \ln(N_1^{N_1} \dots N_L^{N_L} B(N_1 \dots N_L)) .$$

Eine spezielle Lösung ist

$$\ln(N_1^{N_1} \dots N_L^{N_L} B(N_1 \dots N_L)) = - \sum_l N_l \ln \frac{h^3}{e} = - \ln \frac{h^{3N}}{e^N}$$

mit  $h$  als freier Konstante. Benutzt man diese Lösung, so folgt analog zu (21.68) für das statistische Gewicht des Zustands  $(E, V, N_1 \dots N_L)$  die Beziehung

$$e^{\frac{1}{k} S(E, V, N_1 \dots N_L)} = \frac{e^N}{N_1^{N_1} \dots N_L^{N_L}} \frac{g^\varphi(E, V, N_1 \dots N_L)}{h^{3N}} \tag{21.71}$$

Es wird dimensionslos wenn die Konstante  $h$  die physikalische Dimension Wirkung hat. Diese Konstante hat im Rahmen der klassischen statistischen Mechanik keinen Einfluß auf die Meßergebnisse.

Der Übergang zur Quantenstatistik vereinfacht sich jedoch wenn man für  $h$  in (21.71) das Plancksche Wirkungsquantum wählt: In der quantenmechanischen Interpretation werden die Zustandsdichten als Linienspektren betrachtet, wobei jeder Linie ein stationärer Zustand entspricht. Die Energielücken zwischen den Linien sind durch  $h$  bestimmt. Hier ist das Phasenvolumen  $g(E, V, N_1 \dots N_L)$  proportional zur Anzahl  $g(E, V, N_1 \dots N_L)/h^{3N}$  der stationären Zustände mit Energien kleiner als  $E$ . Für  $N_l \gg 1$  vereinfacht sich ferner (21.71) in der Stirling Näherung  $(N_l/e)^{N_l} \simeq N_l!$  auf

$$e^{\frac{1}{k} S(E, V, N_1 \dots N_L)} = \frac{1}{N_1! \dots N_L!} \frac{g(E, V, N_1 \dots N_L)}{h^{3N}} \quad (21.72)$$

Der Zusatzfaktor  $1/N_1! \dots N_L!$  im statistischen Gewicht (21.72) wird in der Quantenmechanik so gelesen, daß Zustände, die durch Permutation von Teilchen gleicher Sorte auseinander entstehen nicht als verschieden gezählt werden, vgl R. Becker, Theorie der Wärme, S.124. Mit dieser Zählkonvention kann das statistische Gewicht (21.72) auch als korrigierte Zustandsanzahl verstanden werden.

## 21.9 Aufgaben

### Aufgabe 21-1: Transformation auf konstante Wahrscheinlichkeitsdichte

Man betrachte die Wahrscheinlichkeitsdichte  $w(x_1 \dots x_N)$  bezüglich des Koordinatensatzes  $(x_1 \dots x_N)$ . Bei Koordinatentransformation

$$x_1 \dots x_N \longrightarrow y_1(x_1 \dots x_N) \dots y_N(x_1 \dots x_N)$$

berechnet sich die neue Wahrscheinlichkeitsdichte  $\hat{w}[y_1 \dots y_N]$  gemäß

$$\hat{w}[y_1 \dots y_N] \left| \frac{\partial y_\alpha}{\partial x_\beta} \right| = w(x_1 \dots x_N) \quad , \quad \left| \frac{\partial y_\alpha}{\partial x_\beta} \right| = \text{Jakobideterminante} \quad ,$$

$\alpha$  und  $\beta$  laufen von 1 bis  $N$ . Ersetze dann die Koordinate  $x_l$  durch

$$W_l = \int_0^{x_l} w(x_1 \dots x'_l \dots x_N) dx'_l \quad ,$$

wobei  $l$  aus  $1 \dots N$  frei wählbar ist.

Zeige: Die Wahrscheinlichkeitsdichte  $\hat{w}$  bezüglich des neuen Koordinatensatzes  $[y_1 \dots y_N] = [x_1 \dots W_l \dots x_N]$  ist durch  $\hat{w}[x_1 \dots W_l \dots x_N] = 1$  gegeben.

### Aufgabe 21-2: Gleiche Mittelwerte von potentiellen und kinetischen Temperaturen

Man betrachte ein Vielteilchensystem mit

$$\text{Hamilton-Funktion} \quad H[\vec{\phi}] = H[q_1 \dots q_f \quad p_1 \dots p_f] \quad .$$

Die Bewegungsgleichungen für  $\vec{\phi}(t)$  lauten

$$\dot{q}_l(t) = \frac{\partial H[\vec{\phi}]}{\partial p_l}, \quad \dot{p}_l(t) = -\frac{\partial H[\vec{\phi}]}{\partial q_l}.$$

Das System sei in dem Sinne stabil, daß für alle  $1 \leq l \leq f$  und alle Zeiten  $t : |q_l(t)| \leq q_l^* < \infty$ ,  $|p_l(t)| \leq p_l^* < \infty$  gilt. Der zeitliche Mittelwert einer Observablen  $A(t)$  ist durch  $\langle A \rangle = \lim_{B \rightarrow \infty} \frac{1}{B} \int_{-B/2}^{B/2} A(t) dt$  definiert.

Zeige: Für alle  $l$  gilt

$$\left\langle p_l \frac{\partial H}{\partial p_l} \right\rangle = \left\langle q_l \frac{\partial H}{\partial q_l} \right\rangle.$$

### Aufgabe 21-3: Freie Energie $\tilde{F}$ des reversiblen Temperaturlausgleichs

Es liege ein thermodynamisches Doppelsystem (System + Umgebung) vor. Die Wärmekapazität der Umgebung sei so groß, daß ihre Temperatur  $T_*$  als konstant betrachtet werden kann. Energie  $u$  und Entropie  $s$  des Systems gehorchen der Zustandsgleichung  $u = \epsilon(s)$ , wobei  $T(s) = \partial \epsilon / \partial s = \epsilon'(s)$  seine Temperatur ist. Alle Wärmeüberträge zwischen System und Umgebung sollen über eine Carnotmaschine reversibel erfolgen. Weitere Wärmeüberträge an das Doppelsystem existieren nicht. Betrachte dann den reversiblen Ausgleichsprozess, der bei der Systementropie  $s_0$  startet und im Temperaturgleichgewicht bei der Systementropie  $s_*$  mit  $\epsilon'(s_*) = T_*$  endet.

(a) Zeige: Während des reversiblen Temperaturlausgleichs zwischen System und Umgebung überträgt die Carnotmaschine die Energie  $\tilde{F} = \epsilon(s_*) - \epsilon(s_0) - T_*(s_* - s_0)$  an das Doppelsystem.

(b) Zeige: Die freie Energie  $\tilde{F}$  des Temperaturlausgleichs ist für beliebige Anfangswerte  $s_0$  der Systementropie negativ oder Null.

### Aufgabe 21-4: Homogene Potentiale und Wärmekapazitäten

Man betrachte ein Vielteilchensystem mit

$$\text{Hamilton-Funktion} \quad H[\vec{\phi}] = \frac{p_1^2}{2m_1} + \dots + \frac{p_f^2}{2m_f} + V[q_1 \dots q_f].$$

Das Potential soll die Homogenitätsrelation  $V[\lambda q_1 \dots \lambda q_f] = \lambda^\eta V[q_1 \dots q_f]$  für alle  $\lambda$  erfüllen und die untere Schranke  $V_0 \leq V$  besitzen. Ferner soll der durch  $V[q_1 \dots q_f] \leq E$  definierte Koordinatenbereich die Eigenschaft  $q_l \leq q_l^*(E) < \infty$ ,  $l = 1 \dots f$  haben.

Zeige: Die Wärmekapazität des Systems ist durch  $C = fk(1/2 + 1/\eta)$  gegeben.

Benutze dabei den Gleichverteilungssatz  $\langle p_l \partial H / \partial p_l \rangle = kT$ ,  $l = 1 \dots f$  mit  $\langle A \rangle = \lim_{B \rightarrow \infty} \frac{1}{B} \int_{-B/2}^{B/2} A(t) dt$ , siehe Aufgabe 21-2.

### Aufgabe 21-5: Boltzmann-Verknüpfung und Schwankungsfaktor

Sei  $x$  eine Stellgröße und  $p$  der zu  $x$  konjugierte Impuls. Man betrachte die Transformation

$$\hat{x} = f(x) \quad , \quad \hat{p} = \frac{p}{f'(x)} \quad , \quad f'(x) = \frac{dx}{dx} \quad (21.73)$$

auf die neudefinierte Stellgröße  $\hat{x}$  und den neuskalierten Impuls  $\hat{p}$ .

(a) Zeige: Unter (21.73) wird das Gebiet  $(x, p) \in G$  volumentreu auf das Gebiet  $(\hat{x}, \hat{p}) \in \hat{G}$  abgebildet, dh es gilt  $\int_{(x,p) \in G} dx dp = \int_{(\hat{x}, \hat{p}) \in \hat{G}} d\hat{x} d\hat{p}$ .

(b) Die Koordinatenpaare  $x, p$  und  $\hat{x}, \hat{p}$  haben nach (a) das gleiche Volumenmaß. Deshalb ist  $\Omega(E, x, p) = \Omega[E, \hat{x}, \hat{p}]$  die Häufigkeitsverteilung sowohl für  $x, p$  als auch für  $\hat{x}, \hat{p}$ , wobei die Klammern (...) und [...] die unterschiedlichen Abbildungen der Paare  $x, p$  und  $\hat{x}, \hat{p}$  auf die gleiche Zahl  $\Omega$  kennzeichnen. Nach (21.51) lautet dann der Schwankungsfaktor zum Koordinatenpaar  $\hat{x}, \hat{p}$ :

$$\hat{\pi}_E[\hat{x}] = \frac{\int \Omega[E, \hat{x}, \hat{p}] d\hat{p}}{\Omega[E, \hat{x}, 0]} .$$

Zeige: Unter der Transformation (21.73) gilt die Beziehung  $\hat{\pi}_E[\hat{x}] = \pi_E(x)/f'(x)$

(c) Die Boltzmann-Verknüpfung (21.54) liefert die Wahrscheinlichkeitsdichten  $w(x) = e^{\frac{1}{k} S_\omega(E, x)} \pi_E(x) \cdot \text{const}$  oder  $\hat{w}[\hat{x}] = e^{\frac{1}{k} S_\omega[E, \hat{x}]} \hat{\pi}_E[\hat{x}] \cdot \text{const}$ , je nachdem ob man die Koordinate  $x$  oder  $\hat{x}$  benutzt.

Zeige die Widerspruchsfreiheit dieser beiden Darstellungen, durch Beweis von

$$\int_a^b w(x) dx = \int_{\hat{a}}^{\hat{b}} \hat{w}[\hat{x}] d\hat{x} \quad , \quad \hat{a} = f(a) \quad , \quad \hat{b} = f(b)$$

Hilfe: Beweise zuerst

$$\int_a^b e^{\frac{1}{k} S_\omega(E, x)} \pi_E(x) dx = \int_{\hat{a}}^{\hat{b}} e^{\frac{1}{k} S_\omega[E, \hat{x}]} \hat{\pi}_E[\hat{x}] d\hat{x} \quad (21.74)$$

mit  $S_\omega = k \ln \Omega(E, x, 0) = k \ln \Omega[E, \hat{x}, 0]$ .

### Aufgabe 21-6: Thermische Schwankungen im isolierten Doppelsystem und Boltzmann-Verknüpfung

Betrachte zwei thermodynamische Systeme mit den Energien  $\epsilon_1(S_1)$ ,  $\epsilon_2(S_2)$  und den Entropien  $S_1, S_2$ . Im thermischen Kontakt schwanken die beiden Energien  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  bei fester Gesamtenergie  $E = \epsilon_1 + \epsilon_2$ . Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Doppelsystems im Entropiebereich  $dS_1 dS_2$  sei durch

$$w(S_1, S_2, E) dS_1 dS_2 = \frac{1}{\Omega(E)} \delta(E - \epsilon_1 - \epsilon_2) f(S_1) f(S_2) dS_1 dS_2$$

$$\Omega(E) = \int \delta(E - \epsilon_1 - \epsilon_2) f(S_1) f(S_2) dS_1 dS_2$$



gegeben. Dabei ist die Funktion  $f(S)$  universell in dem Sinne, daß sie für alle Teilsysteme den gleiche Verlauf hat, also  $f_1(S_1) = f(S_1)$ ,  $f_2(S_2) = f(S_2)$ : eine Änderung der Zustandsfunktion  $\epsilon(S)$  beeinflusst  $f(S)$  nicht.

Ferner sei  $f(-\infty) = 0$  sowie  $\epsilon_1(\infty) = \infty = \epsilon_2(\infty)$ .

Zeige: Aus der Gleichheit der Temperaturerwartungen

$$\int T_1(S_1)\delta(E - \epsilon_1 - \epsilon_2)f(S_1)f(S_2)\frac{dS_1dS_2}{\Omega}$$

$$= \int T_2(S_2)\delta(E - \epsilon_1 - \epsilon_2)f(S_1)f(S_2)\frac{dS_1dS_2}{\Omega} \quad ,$$

$$T_1(S_1) = \frac{\partial\epsilon_1(S_1)}{\partial S_1} \quad , \quad T_2(S_2) = \frac{\partial\epsilon_2(S_2)}{\partial S_2} \quad \text{für alle } \epsilon_1(S_1) \quad , \quad \epsilon_2(S_2)$$

folgt  $f(S) = e^{\frac{1}{k}S}f(0)$  , wobei  $k$  eine systemunabhängige Konstante ist.

**Aufgabe 21-7: Energievarianz im isolierten Doppelsystem  $E = \epsilon_1 + \epsilon_2$**

Die Wahrscheinlichkeit  $w(\epsilon_1, E)$  dafür, die Teilenergie  $\epsilon_1$  im Intervall  $d\epsilon_1$  zu finden ist nach Aufgabe 21-6

$$w(\epsilon_1, E) = \frac{P(\epsilon_1, E)\frac{d\epsilon_1}{T_1T_2}}{\int P(\epsilon_1, E)\frac{d\epsilon_1}{T_1T_2}} \quad , \quad P(\epsilon_1, E) = e^{\frac{1}{k}(S_1(\epsilon_1)+S_2(\epsilon_2))} \quad ,$$

$$\frac{1}{T_1(\epsilon_1)} = \frac{\partial S_1(\epsilon_1)}{\partial \epsilon_1} \quad , \quad \frac{1}{T_2(\epsilon_2)} = \frac{\partial S_2(\epsilon_2)}{\partial \epsilon_2} \quad , \quad \epsilon_2 = E - \epsilon_1 \quad .$$

$k \ln P(\epsilon_1, E) = S_1(\epsilon_1) + S_2(E - \epsilon_1)$  soll bei  $\epsilon_1 = \epsilon_0$  ein Maximum haben.

Dort gilt

$$\frac{\partial}{\partial \epsilon_1} (S_1(\epsilon_1) + S_2(E - \epsilon_1)) = \frac{1}{T_1(\epsilon_1)} - \frac{1}{T_2(E - \epsilon_1)} = 0 \quad ,$$

$$\frac{\partial^2}{\partial \epsilon_1^2} (S_1(\epsilon_1) + S_2(E - \epsilon_1)) = -\frac{1}{T^2} \left( \frac{1}{C_1(\epsilon_1)} + \frac{1}{C_2(E - \epsilon_1)} \right) < 0 \quad , \quad \text{wobei}$$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_1(\epsilon_0)} = \frac{1}{T_2(E - \epsilon_0)} \quad .$$

Dabei sind  $C_1(\epsilon_0)$  und  $C_2(E - \epsilon_0)$  die Wärmekapazitäten der beiden Teilsysteme am Entropiemaximum. Entwickle dann  $k \ln P(\epsilon_1, E) = S_1(\epsilon_1) + S_2(E - \epsilon_1)$  um  $\epsilon_1 = \epsilon_0$  bis zur Ordnung  $(\epsilon_1 - \epsilon_0)^2$  in eine Taylorreihe:

$$k \ln P(\epsilon_1, E) = k \ln p(\epsilon_1, E) + O(\epsilon_1 - \epsilon_0)^3$$

Zeige: In der Näherung  $p(\epsilon_1, E)d\epsilon_1 / \int p(\epsilon_1, E)d\epsilon_1$  für die Wahrscheinlichkeit zum Intervall  $d\epsilon_1$  folgt für die Varianz der Teilenergie  $\epsilon_1$  die Beziehung

$$\langle (\epsilon_1 - \langle \epsilon_1 \rangle)^2 \rangle = \frac{C_1C_2}{C_1 + C_2} kT^2 \quad .$$

### Aufgabe 21-8: Temperaturkorrelationen in thermodynamischer Näherung

Betrachte ein isoliertes thermodynamisches System mit  $L$  unabhängigen Energiebeiträgen  $E = \epsilon_1(S_1) + \dots + \epsilon_L(S_L) = \text{const}$ . Seine Energien  $\epsilon_l$  folgen einer mikrokanonischen Verteilung (Wärmekapazität  $C_* = 0$  für die Umgebung. Dabei sind  $T_l = \partial\epsilon(S_l)/\partial S_l$  die schwankenden Temperaturen der Einzelsektoren. Nach Kap. 21.6 haben alle Korrelationen zwischen den Temperaturen verschiedener Sektoren den gleichen Wert, also  $\langle \Delta T_j \Delta T_l \rangle = \Gamma$  für alle  $j \neq l$  wobei  $\Delta T_l = T_l - \langle T_l \rangle = T_l - T$  gesetzt ist.

Zeige: In der Näherung

$$\epsilon_l - \langle \epsilon_l \rangle = (T_l - T)C_l(T), \quad C_l = \frac{\partial \epsilon(T_l)}{\partial T_l} = \text{Wärmekapazität des Sektors } l,$$

folgt für alle  $j, l$ :

$$\langle \Delta T_j \Delta T_l \rangle = \left( \frac{\delta_{jl}}{C_l} - \frac{1}{C} \right) kT^2, \quad C = \sum_{l=1}^L C_l.$$

Man beachte, daß für das isolierte System  $\sum_{l=1}^L (\epsilon_l - \langle \epsilon_l \rangle) = 0$  gilt und benutze das Ergebnis von Aufgabe 21-7.

### Aufgabe 21-9: Kugelvolumen im $\mathbb{R}^f$

Das Volumen einer  $f$ -dimensionalen Kugel mit dem Radius  $P = p_1^2 + \dots + p_f^2$  ist definiert durch

$$\hat{g}(P) = \int_{-\infty}^{\infty} \Theta(P^2 - p_1^2 - \dots - p_f^2) dp_1 \dots dp_f,$$

$$\Theta(\eta) = \begin{cases} 1 & \text{für } \eta > 0 \\ 0 & \text{für } \eta \leq 0 \end{cases}$$

Zeige:

$$\hat{g}(P) = P^f \frac{\pi^{\frac{f}{2}}}{\Gamma(\frac{f}{2} + 1)} = P^f \frac{\pi^{\frac{f}{2}}}{(\frac{f}{2})!}.$$

Benutze dabei die Identität  $\int_{-\infty}^{\infty} dp_1 \dots dp_f e^{-p_1^2 - \dots - p_f^2} = \pi^{\frac{f}{2}}$ , sowie die Darstellung  $\int_0^{\infty} t^n e^{-t} dt = n! = \Gamma(n+1)$  der Gammafunktion.

### Aufgabe 21-10: Teilchenwechselwirkung und Druck

Die mittlere Wechselwirkungsenergie zwischen den Teilchen eines Systems mit dem Volumen  $V$  ist nach (21.69) definiert durch

$$\varphi[V] = \frac{1}{V^N} \int_{W(q_1 \dots q_f)=0} \varphi(q_1 \dots q_f) dq_1 \dots dq_f, \quad N = f/3,$$

wobei

$$W(q_1 \dots q_f) = \begin{cases} \infty & \text{mindestens eines der } q_j \text{ liegt außerhalb des Gefäßes} \\ 0 & \text{alle Ortskoordinaten } q_1 \dots q_f \text{ liegen innerhalb des Gefäßes} \end{cases}$$

das Potential der Gefäßwand ist. Ferner seien  $S^\varphi(E, V, N) = k \ln g^\varphi(E, V, N) + \sigma(N)$  und  $S^0(E, V, N) = k \ln g^0(E, V, N) + \sigma(N)$  die Systementropien mit und ohne Wechselwirkungsenergie  $\varphi$ . Man betrachte den Fall  $\varphi[V]/kT^0 \ll 1$  kleiner Wechselwirkungsenergie. Nach (21.69) gilt hier in bezüglich  $\varphi[V]/kT^0$  linearer Näherung  $g^\varphi(E, V, N) = (1 - \varphi[V]/kT^0)g^0(E, V, N)$ .

Zeige: In dieser Näherung ist der Beitrag der Wechselwirkungsenergie  $\varphi[V]$  zum Systemdruck gegeben durch

$$p^\varphi(E, V, N) \frac{T^0}{T^\varphi} - p^0(E, V, N) = -\frac{\partial \varphi[V]}{\partial V} .$$

Beachte dabei, daß die Temperatur  $T^0 = 2E/3Nk$  des idealen Gases nicht vom Volumen abhängt und vernachlässige alle Terme von quadratischer und höherer Ordnung in  $\varphi/kT^0$ .



## **Teil IV**

### **Lösungen zu den Aufgaben**



## Lösungen zu Teil I

**Lösung 1-1:** Für die Kurven  $A = \text{const}$  gilt

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C dB + \left(\frac{\partial A}{\partial C}\right)_B dC = 0 \quad \text{also} \quad \left(\frac{\partial B}{\partial C}\right)_A = -\frac{\left(\frac{\partial A}{\partial C}\right)_B}{\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C} .$$

Dies führt auf

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C \left(\frac{\partial B}{\partial C}\right)_A \left(\frac{\partial C}{\partial A}\right)_B = -1 .$$

**Lösung 1-2:** Molekulargewichte: NaCl Zucker Wasser = 58,45 342,296 18,016 .  
Die Molzahlen für NaCl Zucker Wasser Gesamt sind 1,71 0,44 27,75 29,9 .  
Molvolumen: 6,69 cm<sup>3</sup> .

**Lösung 1-3:** Aus  $x \cdot 10,0129 + (1 - x) \cdot 11,0093 = 10,811$  folgt  $x = 0,199$  .

**Lösung 1-4:** Molekulargewichte: H<sub>2</sub> HD D<sub>2</sub> = 2,01628 3,02288 4,02948  
Die Molzahlen für H<sub>2</sub> HD D<sub>2</sub> vor Zumischung sind 1,83763 1,10258 0,73505  
Es sind 2,11564g entsprechend 0,52504 mol D<sub>2</sub> zuzumischen.

**Lösung 2-1:** Alle Zustände innerhalb einer Isothermen befinden sich im relativen thermischen Gleichgewicht. Wir betrachten zwei Isothermen, die sich schneiden. Im Schnittpunkt befindet sich ein Zustand, der relativ zu den Zuständen beider Isothermen im Gleichgewicht ist. Nach dem 0. Hauptsatz ist deshalb auch jeder Zustand  $Z_1$  auf der ersten Isothermen im Gleichgewicht mit jedem Zustand  $Z_2$  auf der zweiten Isothermen. Die empirische Temperatur  $\tau(Z)$  ist so definiert, daß Zustände im relativen Gleichgewicht gleiches  $\tau$  aufweisen. Folglich unterscheiden sich die  $\tau$ -Werte der beiden Isothermen nicht. Verschiedene  $\tau$ -Werte sind also nur bei Isothermen ohne Schnittpunkt möglich.

**Lösung 2-2:** Im Gleichgewicht ist stets

$$pV - p'V'(1 - \frac{A}{V}) = 0, \quad \text{also} \quad \frac{pV}{1 - \frac{A}{V}} = p'V' .$$

Folglich ist

$$\tau = \frac{pV}{1 - \frac{A}{V}} , \quad \tau' = p'V'$$

eine mögliche Definition für die empirische Temperatur.

**Lösung 2-3:**

(a) Für alle Gleichgewichtszustände gilt  $(p + A/V^2)(V - B) = p'V'$ .

Also ist  $\tau = (p + A/V^2)(V - B)$ ,  $\tau' = p'V'$  eine empirische Temperatur.

(b) Die Indizes E und S beziehen sich auf Eis- und Siedepunkt. Es ist

$$t = 100(p - p_E)/(p_S - p_E).$$

Mit  $\tau$  nach (a) folgt

$$p_S - p_E = \frac{\tau_S - \tau_E}{V - B}, \quad p - p_E = \frac{\tau - \tau_E}{V - B}, \quad \text{also } t = 100 \frac{\tau - \tau_E}{\tau_S - \tau_E}.$$

Analog gilt  $t' = 100(p' - p'_E)/(p'_S - p'_E)$ . Mit  $\tau'$  nach (a) folgt

$$p'_S - p'_E = \frac{\tau'_S - \tau'_E}{V'}, \quad p' - p'_E = \frac{\tau' - \tau'_E}{V'}, \quad \text{also } t' = 100 \frac{\tau' - \tau'_E}{\tau'_S - \tau'_E}.$$

Im Gleichgewicht ist  $\tau = \tau'$  also auch  $t = t'$ .

**Lösung 3-1:** Wärmeartrag, Kein Arbeitsübertrag,  $\Delta U$  negativ.

**Lösung 3-2:** Kein Wärmeübertrag, Arbeitseintrag,  $\Delta U$  positiv.

**Lösung 3-3:** 426,93 Meter bei 15 °C, weil 1kcal=426,93 Meterkilopond.

**Lösung 3-4:** Anfangszustand 0, Endzustand 1.

(a) Längs Adiabaten ist  $dU = -pdV$ . Also gilt

$$\begin{aligned} U_1 - U_0 &= - \int_{V_0}^{V_1} pdV = -p_0 \int_{V_0}^{V_1} \frac{V_0^{5/3}}{V^{5/3}} dV = \frac{3}{2} p_0 V_0^{5/3} (V_1^{-2/3} - V_0^{-2/3}) \\ &= 1,5(25 - 100) \text{ m}^3 \text{ Pa} = -112,5 \text{ J}. \end{aligned}$$

(b) Der gesamte Arbeitseintrag ist

$$A = 10^5 \text{ Pa}(V_0 - V_1) = -10^5 \text{ Pa} \cdot 0,007 \text{ m}^3 = -700 \text{ J}.$$

Aus  $U_1 - U_0 = A + Q = -112,5 \text{ J}$  folgt dann für den gesamten Wärmeeintrag  $Q = 587,5 \text{ J}$ .



**Lösung 3-5:** Sei  $n$  die Molzahl der nach dem Vorgang im Gefäß befindlichen Luftmenge. Man betrachte diese Luftmenge als das System, das sich anfangs außerhalb des Gefäßes und nachher innerhalb befindet. Sein äußerer Teil steht unter Außentemperatur und Außendruck  $p_0$  und nimmt deshalb aus seiner Umgebung keine Wärme auf. Da das Gefäß wärmedicht ist nimmt deshalb auch das Gesamtsystem keine Wärme auf. Seine innere Energie steigt deshalb nur durch die Volumenreduktion von  $V + nv_0$  auf das Gefäßvolumen  $V$ , wobei die Umgebung die Arbeit  $nv_0p_0$  am System leistet. Anfangs- und Endwerte der inneren Energie sind deshalb  $nu_0$  und  $n(u_0 + v_0p_0) = nu$ .

**Lösung 3-6:** Der Wärmeeintrag ist

$$\int_{0,1\Theta}^{0,2\Theta} \left( \frac{A\tau^3}{\theta^3} + B\tau \right) d\tau = \frac{A\Theta^4}{4} 10^{-4} + \frac{3B\Theta^2}{2} 10^{-2} .$$

**Lösung 3-7:**

- (a) folgt aus  $\delta Q = dU + pdV$  .
- (b) folgt aus (a) bei  $dp = 0$  nach Division durch  $d\tau$  .
- (c) Man betrachte die Funktion  $U(\tau, V(\tau, p))$ . Differentiation nach  $\tau$  liefert

$$\frac{\partial U(\tau, p)}{\partial \tau} = C_V + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_\tau \frac{\partial V(\tau, p)}{\partial \tau} = C_p - \beta pV \quad ,$$

wobei (b) benutzt ist. (c) folgt dann aus

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_\tau = \frac{C_p - C_V}{V\beta} - p \quad \text{und} \quad \frac{\partial U}{\partial p} = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_\tau \frac{\partial V}{\partial p} = -\kappa V \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_\tau .$$

**Lösung 3-8:** Wärmekapazität des Wasserinhalts =  $200 \text{ cal/}^\circ\text{C}$  ,  
 Wärmekapazität des Kupferstücks =  $c_p \cdot 100 \text{ g}$  ,  
 Wärmeübertrag an das Wasser  $81,2 c_p \cdot 100 \text{ g} = 3,8 \cdot 200 \text{ cal/}^\circ\text{C}$  .  
 Daraus  $c_p = 0,0936 \text{ cal/(}^\circ\text{C g)}$

**Lösung 3-9:**  $C_V = (\partial U/\partial \tau)_V = c$  . Nach Aufgabe 3-6 ist

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_\tau = \frac{C_p - C_V}{V\beta} - p = \frac{a}{V^2} \quad , \quad C_p - C_V = \left( pV + \frac{a}{V} \right) \beta .$$

Differentiation der thermischen Zustandsgleichung nach  $\tau$  bei konstantem  $p$  liefert

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial \tau} = \frac{R}{pV - \frac{a}{V} + \frac{2ab}{V^2}} \quad , \quad C_p - C_V = R \frac{pV + \frac{a}{V}}{pV - \frac{a}{V} + \frac{2ab}{V^2}} .$$

**Lösung 3-10:** Die innere Energie hat die Darstellung  $U(p, V) = U[T(p, V), V]$ . Daraus ergibt sich (vgl. Aufgabe 1-1):

$$\frac{\partial U(p, V)}{\partial p} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = -C_V \frac{\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p} = C_V \frac{\kappa}{\beta} .$$

Anwendung auf die Zustandsgleichung des Festkörpers führt auf  $V/\Gamma = C_V \cdot \kappa/\beta$ .

**Lösung 3-11:** Die Adiabaten sind durch  $\delta Q = 0$  also durch  $dU = -pdV$  gekennzeichnet. Im Falle  $U = 2,5pV + \text{const}$  bedeutet das

$$2,5Vdp + 3,5pdV = 0 \quad \text{oder} \quad 5\frac{dp}{p} + 7\frac{dV}{V} = 0 .$$

Integration liefert für die Adiabaten  $p^5V^7 = \text{const}$ .

**Lösung 3-12:** Atomgewicht 118,7, 1 atm = 1,013 · 10<sup>5</sup> Pa.

Molvolumina: weißer Zinn 1,63 · 10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup>, grauer Zinn 2,06 · 10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup>.

Arbeitsleistung an der Umgebung bei Umwandlung eines Mols

$$0,43 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot 1 \text{ atm} = 0,43 \cdot 1,013 \text{ mPa} = 0,436 \text{ Joule} .$$

**Lösung 4-1:** In den Variablen  $T, V$  ist

$$U = F - T \frac{\partial F(T, V)}{\partial V} \quad \text{also} \quad \frac{\partial U}{\partial V} = -p + T \frac{\partial p}{\partial T} .$$

Daraus folgt

$$\frac{\partial p/\partial \tau}{p + \partial U/\partial V} = \frac{1}{T(\tau)} \frac{dT(\tau)}{d\tau} .$$

Die rechte Seite hängt nicht von  $V$  ab.

**Lösung 4-2:** Nach Aufgabe (4-1) ist

$$\frac{\partial p/\partial \tau}{p + \partial U/\partial V} = \frac{1}{T(\tau)} \frac{dT(\tau)}{d\tau} .$$

Integration dieser Gleichung ergibt

$$\ln \frac{T(\tau)}{T(0)} = \int_0^\tau \frac{\partial p/\partial \tau}{p + \partial U/\partial V} .$$

**Lösung 4-3:** Der Wirkungsgrad des Kraftwerks ist

$$w = \frac{1}{2} \frac{T_H - T_K}{T_H} = 0,5 \frac{310}{600} = 0,258 \quad .$$

Die Abwärmeleistung  $\dot{Q}_K$  folgt aus

$$\frac{\dot{A}}{\dot{A} + \dot{Q}_K} = w \quad \text{zu} \quad \dot{Q}_K = \dot{A} \left( \frac{1}{w} - 1 \right) = 2871 \text{ MW}$$

Während einer Sekunde strömen 75000kg Wasser vorbei. Sie werden durch die Abwärme von 2871MJ um

$$\Delta T = \frac{2871 \text{ J} \cdot 10^6}{c_p \cdot 75000 \text{ kg}} = 9,2 \text{ K}$$

erwärmt.

**Lösung 4-4:**  $\dot{Q}_H$  sei die zur Heizung nötige Wärmeleistung,  $\dot{A}$  die aufgenommene elektrische Leistung. Für die reversible Wärmepumpe ist  $\dot{A}/\dot{Q}_H = 10 \text{ K}/293 \text{ K}$  und für den Elektroofen  $\dot{A}/\dot{Q}_H = 1$ . Deshalb sinken die Heizkosten durch den Einbau der Wärmepumpe um den Faktor 29,3 .

**Lösung 4-5:**

(a) Nach der Clausius Gleichung gilt

$$C_V \int_{T_2}^{T_3} \frac{dT}{T} + C_V \int_{T_4}^{T_1} \frac{dT}{T} = 0 \quad \text{also} \quad \frac{T_3 T_1}{T_2 T_4} = 1 \quad .$$

Wegen dieser Beziehung kann der Verlustfaktor

$$v = \bar{Q}_K / Q_H = (T_2 - T_3) / (T_1 - T_4)$$

der Maschine auch so dargestellt werden

$$v = \frac{T_1 T_3 / T_4 - T_3}{T_1 - T_4} = \frac{T_3}{T_4} = \frac{T_2}{T_1} = 1 - w \quad .$$

(b) Mit  $\gamma = C_p / C_V - 1$  ist für die adiabatischen Wege

$$T_1 V_{\min}^\gamma = T_2 V_{\max}^\gamma \quad \text{und} \quad T_4 V_{\min}^\gamma = T_3 V_{\max}^\gamma \quad \text{also}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_{\min}}{V_{\max}} \right)^\gamma = \frac{T_3}{T_4} = v \quad .$$

**Lösung 4-6:** Anfangs- und Endzustand sind mit 1,2 indiziert. Nach dem 1. Hauptsatz und der differentiellen Clausius-Ungleichung ist

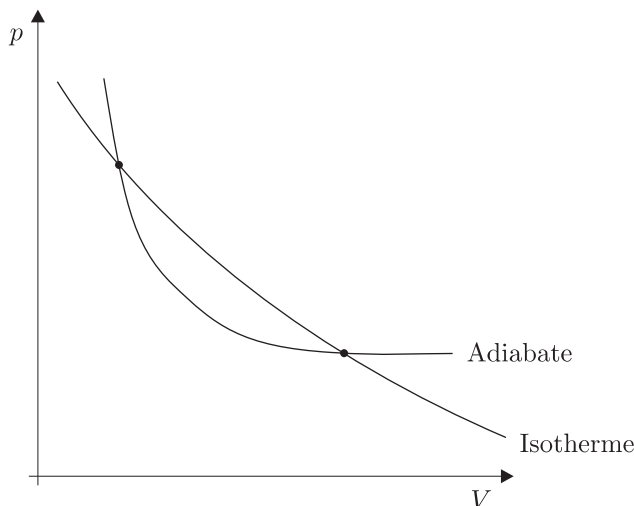
$$\int_1^2 \delta Q = \int_{V_1}^{V_2} p dV + U_2 - U_1 \leq T_0 \int_{S_1}^{S_2} dS .$$

Das bedeutet

$$\int_{V_1}^{V_2} p dV \leq T_0(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) .$$

Aus  $F = U - TS$  und  $T_1 = T_2 = T_0$  folgt dann  $\int_{V_1}^{V_2} p dV \leq -(F_2 - F_1)$ .

**Lösung 4-7:**



Durchlaufen der Schleife zwischen den beiden Schnittpunkten von Adiabate und Isotherme in Pfeilrichtung ergäbe eine periodische Maschine, die mit nur einem Wärmebad Kontakt hat und Arbeit nach außen abgibt. Dies widerspricht dem 2. Hauptsatz.

**Lösung 4-8:**

(a) Die isotherme Entropieänderung folgt aus (Maxwell)

$$\frac{\partial S(T, V)}{\partial V} = \frac{\partial p(T, V)}{\partial T} = -\frac{\frac{\partial V(T, p)}{\partial T}}{\frac{\partial V}{\partial p}(T, p)} w = \frac{1}{\kappa V} \frac{\partial V(T, p)}{\partial T}$$

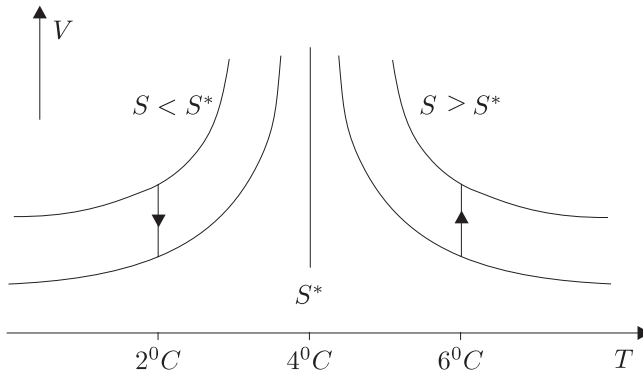
wobei  $\kappa = -V^{-1} \partial V(T, p) / \partial p$  die isotherme Kompressibilität ist.  $V(T, p)$  hat in  $T$  bei  $4^\circ\text{C}$  sein Minimum. Dort ist  $\partial V / \partial T = 0$ , also auch  $\partial S(4^\circ\text{C}, V) / \partial V = 0$ .

Längs der 4 °C-Isothermen ändert sich die Entropie nicht, so daß diese Isotherme auch eine Adiabate ist. Oberhalb (unterhalb) von 4 °C ist  $\partial V(T, P)/\partial T = \kappa V \partial S(T, V)/\partial V$  positiv (negativ).

(b) Es ist

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

Folglich ist die Steigung  $\partial V/\partial T$  der Adiabaten unterhalb 4 °C positiv und darüber negativ.



Da es keine Adiabate gibt die die 4 °C-Isotherme schneidet, gibt es auch keine Carnot-Maschine, die zwischen 2 °C und 6 °C arbeitet.

**Lösung 4-9:**

(a) Im Teilchengleichgewicht wird  $F$  unter der Nebenbedingung  $n_1 + n_2 = \text{const}$  minimal. Das bedeutet

$$\frac{\partial}{\partial n_1} \left( F^{(0)}(T, V_1, n_1) + n_1 mgz_1 \right) = \frac{\partial}{\partial n_2} \left( F^{(0)}(T, V_2, n_2) + n_2 mgz_2 \right)$$

oder wegen  $\partial F^{(0)}(T, V, n)/\partial n = \mu^{(0)}$

$$\mu_1^{(0)} + mgz_1 = \mu_2^{(0)} + mgz_2 .$$

(b) Bei Benutzung des Drucks  $p$  als unabhängiger Variablen (statt  $V$ ) erhält die Gleichgewichtsbedingung (a) die Darstellung

$$\mu_1^{(0)}(T, p_1) + mgz_1 = \mu_2^{(0)}(T, p_2) + mgz_2 .$$

Die Verallgemeinerung auf kontinuierliche Höhe ist

$$\mu^{(0)}(T, p(z)) + mgz = \text{const} .$$

Differentiation nach  $z$  ergibt

$$v(T, p(z)) \frac{dp}{dz} + mg = 0$$

wobei  $v(T, p)$  das Molvolumen ist. Es folgt

$$\frac{dp}{dz} = -\rho(z)g \quad , \quad \rho = \text{Massendichte.}$$

### Lösung 4-10:

(a)  $T = \text{const}$  : Betrachte  $F(T, V, N)$  und  $S = -\partial F/\partial T$ . Aus

$$\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial N} = -\frac{\partial \mu(T, V, N)}{\partial T} \quad \text{folgt} \quad dS = -dN \frac{\partial \mu}{\partial T} .$$

$S = \text{const}$  : Betrachte  $U(S, V, N)$  und  $T = \partial U/\partial S$ . Aus

$$\frac{\partial T}{\partial N} = \frac{\partial^2 U}{\partial N \partial S} = \frac{\partial \mu(S, V, N)}{\partial S} \quad \text{folgt} \quad dT = dN \frac{\partial \mu}{\partial S} .$$

(b) Isotherm ist  $T(S, V, N) = \text{const}$  , also  $dS \partial T/\partial S + dN \partial T/\partial N = 0$  . Das bedeutet

$$\left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_T = -\frac{\partial T(S, V, N)/\partial N}{\partial T(S, V, N)/\partial S} .$$

Da  $\partial T/\partial S = \partial^2 U/\partial S^2$  positiv ist, haben  $(\partial S/\partial N)_T$  und  $(\partial T/\partial N)_S$  verschiedene Vorzeichen.

**Lösung 4-11:** Die Energiebilanzen für die beiden Zustandsänderungen sind

$$(a) \quad dU = -pdV + (-dV/V)U$$

$$(b) \quad dU = \mu dN + (-dV/V)ST$$

Die Gleichheit der beiden Ausdrücke ist wegen  $dN = -NdV/V$  äquivalent zur Homogenitätsrelation  $U = TS - pV + \mu N$  für die Gesamtenergie.

### Lösung 4-12:

(a)  $C_p = 4180 \text{ J/Kelvin}$

$$\text{Wasser: } \Delta S = C_p \int_{273}^{373} dT/T = C_p \ln \frac{373}{273} = 1305 \text{ J/K}$$

$$\text{Wärmebad: } \Delta S = -C_p \frac{100}{373} = -1121 \text{ J/K}$$

$$\text{Gesamt: } \Delta S = 184 \text{ J/K}$$

(b) Wird der Wärmetransport Bad  $\rightarrow$  Wasser durch eine reversible Maschine mit kleiner periodischer Abwärme  $\delta Q_{\text{H}_2\text{O}} \ll C_p T$  an das Wasser vollzogen, so gilt bei einem Umlauf dieser Maschine mit  $-\delta Q_{\text{Bad}}$  als Zuwärme aus dem Bad

$$\frac{\delta Q_{\text{H}_2\text{O}}}{T} + \frac{\delta Q_{\text{Bad}}}{373\text{K}} = \delta S_{\text{H}_2\text{O}} + \delta S_{\text{Bad}} = 0 \quad .$$

Dabei sind  $\delta S_{\text{H}_2\text{O}}, \delta S_{\text{Bad}}$  die Entropieänderungen von Wasser und Bad.

**Lösung 4-13:** Es gilt

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

wobei die Maxwell-Relation  $\partial S/\partial V = \partial p/\partial T$  benutzt ist. Aus  $C = T\partial S/\partial T$  folgt deshalb  $C_p - C_V = T\partial p/\partial T \cdot \partial V/\partial T$ . Ferner ist

$$\frac{\partial p(T, V)}{\partial T} = -\frac{\frac{\partial V(T, p)}{\partial T}}{\frac{\partial V(T, p)}{\partial p}} \quad \text{also} \quad C_p - C_V = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)^2 \frac{\partial p(T, V)}{\partial V} \quad .$$

Für stabile Systeme ist  $\partial p(T, V)/\partial V$  stets negativ, also  $C_p - C_V$  positiv.

**Lösung 4-14:** Die Gesamtenergie des Systems ist  $U = (T_1 + T_2 + T_3)C + U_0$ .

Die Gesamtentropie ist  $S = C \ln(T_1 T_2 T_3) + S_0$ , da für die Einzelkörper  $T_j \partial S_j / \partial T_j = C, j = 1, 2, 3$  gilt. Die höchste Einzeltemperatur wird bei reversibler Prozessführung erreicht, wobei  $U$  und  $S$  unverändert bleiben. Es ist also die höchste mit

$$T_1 + T_2 + T_3 = 700 \text{ K} \quad , \quad T_1 T_2 T_3 = 300^2 100 \text{ K}^3$$

verträgliche Einzeltemperatur zu finden. Sie wird bei Gleichheit zweier Temperaturen erreicht, z. B.  $T_2 = T_3$ .

Zusammen führt dies auf  $T_2 = T_3 = 150 \text{ K}$ ,  $T_1 = 400 \text{ K} = T_{\text{max}}$ .

**Lösung 4-15:** Es gilt

$$\frac{C_p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad , \quad \frac{C_V}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad , \quad -V\kappa_T = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad , \quad -V\kappa_S = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \quad .$$

Nach Aufgabe 1-1 gilt

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

Division der beiden Gleichungen liefert:

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

Daraus folgt  $C_V/C_p = \kappa_S/\kappa_T$  .

**Lösung 4-16:** Differentiation der Homogenitätsrelation

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1 \dots \lambda N_C) = \lambda U(S, V, N_1 \dots N_C)$$

nach  $\lambda$  ergibt bei  $\lambda = 1$  :

$$U = TS - pV + \sum_{\alpha=1}^C N_{\alpha} \mu_{\alpha} .$$

Der Beitrag  $TS$  verschwindet bei  $T = 0$  wegen  $S < \infty$  .

**Lösung 4-17:** Es ist

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

weil die Maxwell-Relation

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

gilt.

**Lösung 5-1:**

(a) Es gilt  $\delta Q = dU + pdV = \frac{4}{3}f dV + Vdf$  . Für die Adiabaten folgt aus  $\delta Q = 0$  die Gleichung

$$\frac{dV}{V} = -\frac{3}{4} \frac{df}{f} \quad \text{mit der Lösung} \quad V = \frac{\text{const}}{f^{3/4}} .$$

(b) Bei isothermer Volumenänderung gilt  $\delta Q = \frac{4}{3}f(T)dV$  .

Für die heiße und die kalte Isotherme des Carnot-Prozesses bedeutet das

$$\Delta Q_H = \frac{4}{3}f(T_H)\Delta V_H \quad , \quad \Delta V_H = V_H - V'_H$$

$$\Delta Q_K = \frac{4}{3}f(T_K)\Delta V_K \quad , \quad \Delta V_K = V_K - V'_K$$



wobei  $V_K, V'_K$  adiabatisch aus  $V_H, V'_H$  hervorgehen. Nach (a) ist

$$\frac{V_H}{V_K} = \frac{V'_H}{V'_K} = \left( \frac{f(T_K)}{f(T_H)} \right)^{3/4} = \frac{\Delta V_H}{\Delta V_K} .$$

Für Carnot-Prozesse zwischen  $T_H, T_K$  mit idealem Wirkungsgrad ist deshalb

$$\frac{T_H}{T_K} = \frac{\Delta Q_H}{\Delta Q_K} = \frac{f(T_H)\Delta V_H}{f(T_K)\Delta V_K} = \left( \frac{f(T_H)}{f(T_K)} \right)^{1/4} .$$

Da  $T_H, T_K$  beliebig sind folgt daraus  $f(T) = T^4 \cdot \text{const.}$

**Lösung 5-2:** Die freie Energie  $F(T, V)$  folgt aus den beiden Differentialgleichungen

$$\frac{\partial F}{\partial V} = -p = -\frac{AT^4}{3} , \quad F - T \frac{\partial F}{\partial T} = U = AT^4V .$$

Die allgemeine Lösung ist

$$F = -S_0T - \frac{AT^4}{3}V .$$

Daraus ergibt sich  $S = -\partial F/\partial T = S_0 + \frac{4}{3}AT^3V$ . Die Enthalpie ist

$$H = U + pV = \frac{4}{3}AT^4V = (S - S_0)T .$$

Mit  $T = (3p/A)^{1/4}$  folgt  $H(S, p) = (S - S_0)(3p/A)^{1/4}$ .

Für das Gibbs-Potential ergibt sich  $G(T, p) = H - TS = -S_0T$ .

**Lösung 5-3:**

(a) Strahlungsleistung Sonnenoberfläche in Watt/m<sup>2</sup> :

$$5,67 \cdot 10^{-8}(5800)^4 = 64,165 \cdot 10^6 .$$

Strahlungsleistung oberhalb der Erdatmosphäre in Watt/m<sup>2</sup> :

$$64,165 \cdot 10^6 \left( \frac{6,96 \cdot 10^5}{1,5 \cdot 10^8} \right)^2 = 1382 .$$

Es erreichen den Boden  $970/1382 = 70\%$ .

Bei konstanter Temperatur von Atmosphäre und Boden werden 412Watt/m<sup>2</sup> Sonneneinstrahlung in der Luft absorbiert und als thermische Strahlung in das All zurückgesandt.

(bc) Nach Erreichen konstanter Plattentemperatur sind eingestrahlte und abgestrahlte Leistung gleich. Bezogen auf  $1 \text{ m}^2$  ergibt sich in Watt:

	Eingestrahlt	Abgestrahlt	T
Schwarze Platte	970	$5,67(T/100)^4$	362 K = 89 °C
Beschichtete Platte	$970 \cdot 0,9$	$5,67(T/100)^4 \cdot 0,3$	476 K = 203 °C

#### Lösung 5-4:

(a) Da  $\Delta U$  für beide Zustandswege (I) und (R) den gleichen Wert hat, gilt

$$p\Delta V = -\Delta U = -(\Delta T)_V C_V ,$$

wobei  $(\Delta T)_V$  die Temperaturänderung wegen des Wärmeaustrags hinter der Gay-Lussac Entspannung ist. Berechnet man die Temperaturänderung bei adiabatischer Entspannung längs des Weges (I), so ergibt sich die Darstellung

$$(\Delta T)_S = (\Delta T)_U + (\Delta T)_V = (\Delta T)_U - \frac{p}{C_V} \Delta V .$$

Division durch  $\Delta V$  führt auf

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

(b) (I) und (R) verursachen die gleichen Zustandsänderungen für das System, nicht aber für dessen Umgebung. Wegen der nachgeschalteten Systemkühlung steigt die Umgebungsentropie längs des Weges (I) um  $-\Delta Q/T = p\Delta V/T$  an, während sie längs des Weges (R) konstant bleibt.

**Lösung 5-5:** Während des Vorgangs sind  $p$  und  $V$  konstant. Wegen  $nT = pV/R$  ist deshalb auch  $U = c_V nT$  konstant. Die Heizenergie  $Q$  bleibt also nicht im Zimmer, sondern gelangt zusammen mit der entweichenden Luft vollständig nach außen. Berechnung von  $Q$ : Wegen  $U(S, n) = \text{const}$  ist  $TdS + \mu dn = 0$ ,  $\mu$  = chemisches Potential. Für kleine Heizenergien  $\delta Q$  bedeutet dies

$$\delta Q = T(dS - \frac{S}{n} dn) = -(\mu + \frac{ST}{n}) dn = -h dn$$

wobei  $h(T) = \mu + ST/n = c_p T$  die molare Enthalpie ist. Deshalb gilt

$$\delta Q = -c_p T dn = c_p n dT = c_p \frac{pV}{R} \frac{dT}{T} .$$

Integration liefert

$$Q = c_p \frac{pV}{R} \ln \frac{T_2}{T_1} .$$

**Lösung 5-6:** Für das ideale Gas ist  $U = C_V T$ . Bei adiabatischer Volumenänderung gilt  $-p dV = dU = C_V dT$ . Aus  $p = (C_p - C_v)T/V$  folgt dann

$$C_V \frac{dT}{T} + (C_p - C_V) \frac{dV}{V} = 0 = d(\ln T^{C_V} + \ln V^{C_p - C_V}) .$$

Das bedeutet  $TV^{C_p/C_V - 1} = \text{const}$ .

**Lösung 5-7:** In den Variablen  $T, V$  ist  $U = F - T \partial F / \partial T$ .

Aus  $\partial U(T, V) / \partial V = 0$  folgt also

$$-p + T \frac{\partial p(T, V)}{\partial T} = 0 .$$

Die allgemeine Lösung dieser partiellen Differentialgleichung ist  $p(T, V) = T f(V)$  mit frei wählbarer Funktion  $f(V)$ .

**Lösung 5-8:**

(a) Aus  $\partial p / \partial T = nR / (V - nb)$  folgt

$$p(T, V) = \frac{nRT}{V - nb} - p_a(V)$$

mit frei wählbarer Funktion  $p_a(V)$ .

(b) Aus  $\partial F(T, V) / \partial V = -nRT / (V - nb) + p_a(V)$  folgt

$$F = -nRT \ln(V - nb) + P_a(V) + W(T)$$

mit  $P_a(V) = \int p_a(V) dV$  und frei wählbarer Funktion  $W(T)$ .

(c) Es ist  $C(T, V) = -T \partial^2 F(T, V) / \partial T^2 = -TW''(T)$ . Also hängt  $C$  nicht vom Volumen ab.

(d) In den Variablen  $T, V$  ist  $\partial S / \partial V = \partial p / \partial T$  (Maxwell).

Deshalb gilt  $\delta Q = T dV \partial S / \partial V = T dV \partial p / \partial T = p_Q dV$ .

**Lösung 5-9:**

(a) Die Bewegungsenergie des Teilchens  $\alpha$  der Masse  $m_\alpha$  ändert sich bei Reflektion ( $\mathbf{w}$  senkrecht zur Wand) um

$$Q_\alpha = \frac{\mathbf{p}_\alpha^2}{2m_\alpha} - \frac{(\mathbf{p}_\alpha - 2m_\alpha \mathbf{w})^2}{2m_\alpha} \simeq 2\mathbf{p}_\alpha \cdot \mathbf{w} = q_\alpha w$$

( $m_\alpha \mathbf{w}^2 / 2$  kann bei langsamer Expansion weggelassen werden).

Dabei ist  $q_\alpha = 2\mathbf{p}_\alpha \cdot \mathbf{w} / w$  der Impulsübertrag an das Teilchen  $\alpha$ .

Summation führt auf  $Q_{\text{kin}} = \sum_\alpha q_\alpha w = p_{\text{kin}} \sigma \tau w$ .

(b) Nach (a) ist bei isothermer Expansion um  $\delta V$  die Wärme  $\delta Q_{\text{kin}} = p_{\text{kin}}\delta V$  einzutragen um die Geschwindigkeit der Teilchen konstant zu halten. Nach dem 1. Hauptsatz ist

$$\delta Q = TdS = \left(p + \frac{\partial U}{\partial V}\right)\delta V .$$

Für Punktteilchen ist  $\delta Q = \delta Q_{\text{kin}}$ , also  $p_{\text{kin}} = p + \partial U/\partial V$ .

**Lösung 5-10:** Es ist

$$\frac{\partial S(T, p)}{\partial T} = \frac{\partial S(T, V)}{\partial T} + \frac{\partial S(T, V)}{\partial V} \frac{\partial V(T, p)}{\partial T}$$

also

$$\frac{C_p - C_V}{T} = \frac{\partial p(T, V)}{\partial T} \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} ,$$

wobei die Maxwell-Relation  $\partial S/\partial V = \partial p/\partial T$  benutzt ist. Aus (5.12) folgt

$$T \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{RT}{v-b} \quad , \quad \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} = \frac{nR}{\frac{RT}{v-b} - (v-b)\frac{2a}{v^3}} .$$

Deshalb gilt

$$C_p - C_V = \frac{nR}{1 - \frac{(v-b)^2}{v^3} \frac{2a}{RT}} .$$

**Lösung 5-11:** Aus (5.12) folgt

$$\frac{\partial v(T, p)}{\partial T} = \frac{R}{\frac{RT}{v-b} - (v-b)\frac{2a}{v^3}} .$$

Für die Inversionstemperatur  $T_i$  ist  $T\partial v/\partial T = v$ , also

$$RT_i = v \left( \frac{RT_i}{v-b} - (v-b)\frac{2a}{v^3} \right) .$$

Auflösung ergibt

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

$T_i^{\text{max}} = 2a/bR$  wird für  $v \rightarrow \infty$ , also  $p \rightarrow 0$  erreicht.

**Lösung 5-12:** Es ist

$$\begin{aligned}
 p &= \frac{RT}{v-b} e^{-\frac{a}{vRT}} = \frac{RT}{v} \sum_{k,l=0}^{\infty} \left(\frac{b}{v}\right)^k \left(-\frac{a}{vRT}\right)^l \frac{1}{l!} \\
 &= \frac{RT}{v} \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{l=0}^j \frac{1}{v^j} b^{j-l} \left(-\frac{a}{vRT}\right)^l \frac{1}{l!} .
 \end{aligned}$$

Deshalb gilt entsprechend (5.9)

$$B_j = RT \sum_{l=0}^j b^{j-l} \left(-\frac{a}{vRT}\right)^l \frac{1}{l!} .$$

**Lösung 5-13:**

(a) Bei Verzug bleibt die Substanz im flüssigen Zustand  $l$  bis die Verdampfungswärme  $\Lambda$  eingetragen ist. Bis dahin treten keine irreversiblen Prozesse auf und die Entropie steigt um

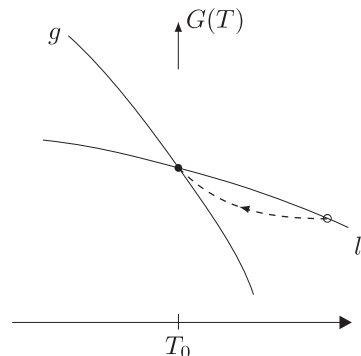
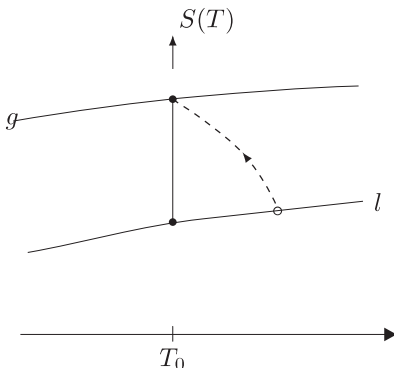
$$\Delta S_l = \int_0^{\Lambda} \frac{d\lambda}{T_0 + \lambda/C_p} = C_p \ln\left(1 + \frac{\Lambda}{T_0 C_p}\right)$$

an. Der gesamte Entropieanstieg zwischen flüssigem Gleichgewichtszustand und gasförmigen Gleichgewichtszustand ist  $\Delta S = \Lambda/T_0$ . Folglich ist der irreversible Entropieanstieg bei spontaner Verdampfung nach Siedeverzug durch

$$\Delta S_i = \frac{\Lambda}{T_0} - C_p \ln\left(1 + \frac{\Lambda}{T_0 C_p}\right)$$

gegeben.

(b)  $l$  = flüssig,  $g$  = gasförmig



**Lösung 5-14:** Die Lösung der Differentialgleichung

$$\frac{\partial F(T, V)}{\partial T} = -S = -\frac{RV}{V_0} \left(\frac{T}{T_0}\right)^a \quad \text{ist}$$

$$F = -\frac{RT_0}{a+1} \frac{V}{V_0} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{a+1} + f(V) .$$

Die unbekannte Funktion  $f(V)$  ist durch die Bedingung

$$\bar{A} = F(T_0, V_0) - F(T_0, V) = RT_0 \ln \frac{V}{V_0}$$

für den Arbeitsaustausch eingeschränkt. Auswertung ergibt:

$$f(V) = F(T_0, V_0) + \frac{RT_0}{a+1} \frac{V}{V_0} - RT_0 \ln \frac{V}{V_0} , \quad \text{also}$$

$$F(T, V) = F(T_0, V_0) + \frac{RT_0}{a+1} \frac{V}{V_0} \left(1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{a+1}\right) - RT_0 \ln \frac{V}{V_0} .$$

Wegen  $p(T, V) = -\partial F/\partial V$  folgt daraus für die thermische Zustandsgleichung

$$p(T, V) = -\frac{RT_0}{a+1} \frac{1}{V_0} \left(1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{a+1}\right) + \frac{RT_0}{V} .$$

**Lösung 5-15:** Bei konstanter Entropie gilt

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

Für das van der Waals Gas ist  $T \partial p/\partial T = nRT/(V - nb)$  .

Für die Adiabaten ( $S = \text{const}$ ) ergibt sich daraus

$$\frac{dV}{dT} = -\frac{c_V(V - nb)}{RT} \quad \text{also} \quad \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V - nb} \frac{R}{c_V} = 0 .$$

Integration liefert  $T(V - nb)^{R/c_V} = \text{const}$  .

**Lösung 5-16:** Betrachte  $U(S, V)$  . Aus  $\partial U/\partial S = T = U/nc_V$  folgt bei konstanten  $V$ ,  $n$  durch Integration:  $S = nc_V \ln U + \Omega(V, n)$  . Differentiation nach  $V$  bei konstanten  $S$ ,  $n$  liefert  $-nc_V \frac{p}{U} + \frac{\partial \Omega}{\partial V} = 0$  .

Wegen  $nc_V \frac{p}{U} = \frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$  gilt  $\frac{\partial \Omega}{\partial V} = \frac{nR}{V}$

also  $\Omega(V, n) = nR \ln V + \Omega_0(n)$

und  $S(U, V, n) = nc_V \ln U + nR \ln V + \Omega_0(n)$

Aus  $S(U, V, n) = nS\left(\frac{U}{n}, \frac{V}{n}, 1\right)$  folgt dann

$$S(U, V, n) = nc_V \ln \frac{U}{n} + nR \ln \frac{V}{n} + n\Omega_0(1) .$$

**Lösung 5-17:** Für das ideale Photongas entsteht der Wanddruck  $p$  nur aus dem Impulsübertrag der Photonen. Berechnung von  $p$  :

$N$  = Photonzahl im Hohlraum,  $V = L \cdot F$  = Hohlraumvolumen(Würfel),  
 $L$  = Kantenlängen in den  $x, y, z$ -Richtungen,  $F$  = Fläche einer Würfelseite,  
 $N/3$  der Photonen bewegt sich in  $\pm z$ -Richtung,  
 $W$  sei eine der beiden Würfelwände senkrecht zur  $z$ -Richtung,

$2q$  = Impulsübertrag bei Reflektion eines Photons an  $W$  ,

$$\nu = \frac{N}{3} \frac{c}{2L} = \text{Photonstoßfrequenz bei } W \text{ ,}$$

$$2q\nu = \frac{N}{3} \frac{qc}{L} = \frac{N}{3} \frac{\epsilon}{L} = \text{Kraft auf } W \text{ ,}$$

$$\frac{2q\nu}{F} = \frac{N}{3} \frac{\epsilon}{V} = \frac{u}{3} = p = \text{Druck auf } W \text{ .}$$

**Lösung 6-1:**  $R = 8,314 \text{ J/K}$ , Molgewicht( $\text{NaCl}$ )= $58,5 \text{ g}$  .

Nach (6.25) ist der osmotische Druck an der Membran durch

$$\Pi = RT \frac{2x_S}{v_W} \text{ , } x_S = \text{Molanteil}(\text{NaCl}) \text{ , } v_W = \text{Molvolumen}(\text{H}_2\text{O})$$

gegeben. Der Faktor 2 berücksichtigt, daß sich die Molzahl des gelösten Salzes durch Zerfall in  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  Ionen verdoppelt. Im Endzustand gleicht das Gewicht der über dem Beckenspiegel befindlichen Lösungssäule im Rohr den osmotischen Druck aus und es gilt:

$$2RT \frac{x_S}{v_W} = g_0 \rho \Delta h \text{ , } \rho = \text{Massendichte} \text{ , } g_0 = \text{Erdbeschleunigung}$$

In der Näherung  $\Delta h \gg h_0$  ist

$$\rho_S \ll \rho_W \text{ , } \rho \simeq \rho_W \text{ , } x_S = v_W \frac{\rho_S}{58,5 \text{ g}} \text{ also } 2RT \frac{\rho_S}{58,5 \text{ g}} = g_0 \rho_W \Delta h \text{ .}$$

Aus  $\rho_S = 1 \text{ g/f} \Delta h$  folgt dann in Einheiten  $\text{kg}$  ,  $\text{m}$  ,  $\text{sek}$ :

$$\Delta h = \left( \frac{2RT}{58,5 \cdot f \cdot g_0 \rho_W} \right)^{1/2} = \left( \frac{2 \cdot 8,314 \cdot 300}{58,5 \cdot 10^{-4} \cdot 9,8067 \cdot 10^3} \right)^{1/2} = 9,325 \text{ m} \text{ .}$$

**Lösung 6-2:**  $R = 8,314 \text{ J/K}$  , Molgewicht( $\text{NaCl}$ )= $58,5 \text{ g}$ .

Osmotischer Druck wie in Aufgabe 6-1 (Faktor 2 wegen Dissoziation):

$$\Pi = RT \frac{2x_S}{v_W} \text{ , } x_S = \text{Molanteil}(\text{NaCl}) \text{ , } v_W = \text{Molvolumen}(\text{H}_2\text{O}) = 18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$\rho_W = 1000 \text{ kg/m}^3 \text{ , } \rho_S = 35 \text{ kg/m}^3 \text{ .}$$

Mit

$$x_S = \frac{\rho_S/58,5}{\rho_S/58,5 + \rho_W/18} = 1,065 \cdot 10^{-2}$$

und  $T = 278 \text{ K}$  folgt  $\Pi = 27,35 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 27,35 \text{ bar}$ .

Dieser Druck wird durch die unterschiedlichen Höhen  $h$  von Süßwasser und  $H$  von Salzwasser ausgeglichen. Im Gleichgewicht ist  $g_0(\rho_W + \rho_S)H - g_0\rho_W h = \Pi$ .

(a)  $h = H(\rho_W + \rho_S)/\rho_W - \Pi/g_0\rho_W$  ist für kleine  $H$  negativ. Süßwasser kann erst für  $h \geq 0$  in das Rohr eindringen. Die Eintauchtiefe  $H_a$  gehört zu  $h = 0$ . Daraus in Einheiten kg, m, sek

$$H_a = \frac{\Pi}{g_0(\rho_W + \rho_S)} = \frac{27,35 \cdot 10^5}{9,8067 \cdot 1035} = 269,5 \text{ m}$$

(b) Die Eintauchtiefe  $H_b$  gehört aus  $h = H$ . Daraus in Einheiten kg, m, sek

$$H_b = \frac{\Pi}{g_0\rho_S} = \frac{27,35 \cdot 10^5}{9,8067 \cdot 35} = 7968 \text{ m}.$$

**Lösung 6-3:**  $R = 8,314 \text{ J/K}$ , Molgewicht(NaCl) = 58,5 g.

Osmotischer Druck wie in Aufgabe 6-1:

$$\Pi = RT \frac{2x_S}{v_W},$$

$$x_S = \text{Molanteil(NaCl)},$$

$$v_W = \text{Molvolumen(H}_2\text{O)} = 18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3.$$

Es folgt

$$x_S = \frac{\Pi v_W}{2RT} = \frac{7,7 \cdot 10^5 18 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 8,314 \cdot 310} = 2,69 \cdot 10^{-3}.$$

Aus

$$x_S = \frac{\rho_S/58,5}{\rho_S/58,5 + \rho_W/18}$$

ergibt sich

$$\rho_S = \frac{x_S}{1 - x_S} \frac{58,5}{18} \rho_W = 8,77 \text{ kg/m}^3.$$



**Lösung 6-4:** Das Gesamtsystem besteht aus  $n_W$  mol Wasser,  $n_S$  mol NaCl gelöst in einem Teil des Wassers. Die Gesamtanzahl (nach Salzerfall in  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) ist  $n = n_W + 2n_S$ . Es werden  $\Delta = 1 \text{ m}^3/v_W$  mol Süßwasser gewonnen. Alle Systemteile haben  $T = 278 \text{ K}$ ,  $p = 1 \text{ atm}$ . Die freie Energien vor und nach Entmischung seien  $F_1$  und  $F_2$ . Dann gilt:

$$F_1 = n_W f_W + n_S f_S^W + RT \left( n_W \ln \frac{n_W}{n} + 2n_S \ln \frac{2n_S}{n} \right)$$

$$F_2 = n_W f_W + n_S f_S^W + RT \left( (n_W - \Delta) \ln \frac{n_W - \Delta}{n - \Delta} + 2n_S \ln \frac{2n_S}{n - \Delta} \right)$$

Änderung von  $F$  in der Näherung  $\Delta/n_W \ll 1$  :

$$F_2 - F_1 = -\Delta RT \frac{\partial}{\partial n_W} \left( n_W \ln \frac{n_W}{n} + 2n_S \ln \frac{2n_S}{n} \right)$$

$$= -\Delta RT \ln x_W$$

$$= -\Delta RT \ln(1 - 2x_S)$$

$$\simeq 1 \text{ m}^3 RT 2x_S/v_W$$

$$= 1 \text{ m}^3 \Pi \quad , \quad \Pi = \text{osmotischer Druck} \quad .$$

Bei  $\rho_S = 35 \text{ kg/m}^3$  und  $T = 278 \text{ K}$  ist  $RT 2x_S/v_W = 27,35 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  (vgl. Aufgabe 6-2). Es sind also mindestens  $27,35 \cdot 10^5 \text{ Joule}$  aufzuwenden .

**Lösung 6-5:** Die Zahl der Reaktionen pro Sekunde ist proportional zum Produkt der Konzentrationen der Ausgangsteilchen, wobei die Konstante nur von Druck und Temperatur abhängt:

$$\dot{\omega}(\text{H}+\text{H} \rightarrow \text{H}_2) = x_{\text{H}} x_{\text{H}} K_+(T, p) \quad ,$$

$$\dot{\omega}(\text{H}_2 \rightarrow \text{H}+\text{H}) = x_{\text{H}_2} K_-(T, p) \quad .$$

Im Gleichgewicht sind diese beiden Reaktionsraten gleich. Das bedeutet:

$$x_{\text{H}} = \sqrt{x_{\text{H}_2}} \sqrt{K_-(T, p)/K_+(T, p)} \quad .$$

**Lösung 6-6:** Nach (6.36) gilt  $\prod_{\alpha} x_{\alpha}^{\nu_{\alpha}} = (p^{\sum_{\alpha} \nu_{\alpha}})^{-1} K_0(T)$ , wobei  $\sum_{\alpha} \nu_{\alpha}$  die Molzahländerung bei der Reaktion ist. Bei negativem  $\sum_{\alpha} \nu_{\alpha}$  steigt  $\prod_{\alpha} x_{\alpha}^{\nu_{\alpha}}$  mit dem Druck  $p$  an. Da die Reaktionsprodukte zu positiven  $\nu_{\alpha}$  gehören, wachsen ihre Konzentrationen  $x_{\alpha}$  relativ zu den Konzentrationen der Reaktanden an, wenn der Druck steigt.

**Lösung 6-7:** Die Molzahlen von  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  seien  $\Delta$ ,  $\Delta/2$ ,  $2 - \Delta$ . Ihre Summe ist  $2 + \Delta/2$ . Deshalb:

$$x_{\text{H}_2} = \frac{\Delta}{2 + \Delta/2}, \quad x_{\text{O}_2} = \frac{\Delta/2}{2 + \Delta/2}, \quad x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2 - \Delta}{2 + \Delta/2}$$

$$\text{Massenwirkungsgesetz: } p^{1/2} \frac{\Delta(\Delta/2)^{1/2}}{(2 - \Delta)(2 + \Delta/2)^{1/2}} = 0,0877 \text{ Pa}^{1/2}$$

$$\text{Auflösung nach } p: \quad p(\Delta) = \frac{(2 - \Delta)^2(2 + \Delta/2)}{\Delta^3} \cdot 0,0154 \text{ Pa}$$

$$\text{Es folgt: } p(0,02) = 0,152 \text{ bar}, \quad p(0,002) = 154 \text{ bar}.$$

**Lösung 6-8:** Die Molzahlen von  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  seien  $\Delta$ ,  $1 - \Delta$ ,  $2 - \Delta/2$ . Ihre Summe ist  $3 - \Delta/2$ . Deshalb:

$$x_{\text{SO}_3} = \frac{\Delta}{3 - \Delta/2}, \quad x_{\text{SO}_2} = \frac{1 - \Delta}{3 - \Delta/2}, \quad x_{\text{O}_2} = \frac{2 - \Delta/2}{3 - \Delta/2}$$

$$\text{Massenwirkungsgesetz: } p^{1/2} \frac{(1 - \Delta)(2 - \Delta/2)^{1/2}}{\Delta(3 - \Delta/2)^{1/2}} = 171,9 \text{ Pa}^{1/2}$$

$$\text{Bei } p = 43 \cdot 10^4 \text{ Pa} \text{ gilt } \frac{1 - \Delta}{\Delta} \left( \frac{2 - \Delta/2}{3 - \Delta/2} \right)^{1/2} = 0,262$$

$$\text{Die positive Lösung dieser Gleichung ist } \Delta = 0,75 \text{ mol}.$$

**Lösung 6-9:** Molgewichte von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  sind 44,01g, 28,01g, 32g. Es liegen 0,714 mol  $\text{CO}$  und 0,625 mol  $\text{O}_2$  vor. Sind  $\Delta$  mol  $\text{CO}_2$  vorhanden, so ist die gesamte Molzahl  $1,339 + \Delta$ . Deshalb:

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{\Delta}{1,339 + \Delta}, \quad x_{\text{CO}} = \frac{0,714}{1,339 + \Delta}, \quad x_{\text{O}_2} = \frac{0,625}{1,339 + \Delta}$$

$$\text{Daraus } 2 \text{ bar} \frac{0,714^2 \cdot 0,625}{\Delta^2 \cdot (1,339 + \Delta)} = 0,424 \text{ bar}$$

$$\text{Es folgt } \Delta = 0,832 \text{ mol}, \quad M_{\text{CO}_2} = 37 \text{ g}.$$

**Lösung 6-10:** Die Entropie vor Entfernen der Wand ist

$$S = n_a R \ln \frac{V}{n_a} + n_b R \ln \frac{V}{n_b} + (n_a c_{V,a} + n_b c_{V,b}) \ln T + n_a \omega_a + n_b \omega_b$$

Diese Entropie liegt auch noch vor, wenn die Gase nach Entfernen der Wand bei konstanter Temperatur durchmischt und von  $2V$  auf das Volumen  $V$  komprimiert sind. Bei der nachfolgenden isothermen Expansion der Gasmischung auf das alte Volumen  $2V$  ergibt sich daraus der Entropieanstieg:

$$\Delta S = (n_a + n_b) R \ln 2.$$

**Lösung 6-11:** Man betrachte 1 liter  $\text{H}_2\text{O}$  unter den genannten Bedingungen. Die Massenwirkungskonstante für die Reaktion  $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3^+\text{O} + \text{OH}^-$  ist definiert durch

$$K = \frac{x_{\text{H}_3^+\text{O}} x_{\text{OH}^-}}{x_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n_{\text{H}_3^+\text{O}} n_{\text{OH}^-}}{n_{\text{H}_2\text{O}} n_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Die Molzahlen sind

$$n_{\text{H}_3^+\text{O}} = 10^{-7} = n_{\text{OH}^-}, \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = 10^3/18 - 2 \cdot 10^{-7} \approx 10^3/18.$$

Es folgt:  $K = 18^2 10^{-20} = 3,24 \cdot 10^{-18}$ .

**Lösung 6-12:** Nach Gleichungen (6.29) und (6.30) gilt

$$\Delta H = T \left( \frac{\partial S}{\partial \omega} \right)_{T,p} - A, \quad \Delta U = T \left( \frac{\partial S}{\partial \omega} \right)_{T,V} - A,$$

wobei  $A$  die Affinität der Reaktion ist. In den Variablen  $T, p, \omega$  ist

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial S}{\partial \omega} \right)_{T,V} &= \frac{\partial S[T, p, \omega]}{\partial \omega} + \frac{\partial S[T, p, \omega]}{\partial p} \left( \frac{\partial p}{\partial \omega} \right)_{T,V} \\ &= \frac{\partial S[T, p, \omega]}{\partial \omega} - \frac{\partial V[T, p, \omega]}{\partial T} \left( \frac{\partial p}{\partial \omega} \right)_{T,V}, \end{aligned}$$

wobei wir die Maxwell-Relation  $\partial S/\partial p = -\partial V/\partial T$  benutzen. Das bedeutet

$$\begin{aligned} \Delta H - \Delta U &= T \left( \frac{\partial S}{\partial \omega} \right)_{T,p} - T \left( \frac{\partial S}{\partial \omega} \right)_{T,V} \\ &= \frac{\partial V[T, p, \omega]}{\partial T} \left( \frac{\partial p}{\partial \omega} \right)_{T,V}. \end{aligned}$$

Bei positiven  $\partial V/\partial T$  und  $\partial p/\partial \omega$  schließt man  $\Delta H > \Delta U$ .

**Lösung 7-1:** Nach der Clausius-Clapeyron Gleichung sinkt der Schmelzpunkt um

$$\Delta T = T \frac{\Delta p (v_{\text{wasser}} - v_{\text{eis}})}{\Lambda}.$$

Bei

$$\begin{aligned} T &= 273 \text{ K}, & \Delta p &= 100 \text{ kp/cm}^2 = 100 \text{ at}, \\ v_{\text{wasser}} - v_{\text{eis}} &= -0,091 \text{ cm}^3, & \Lambda &= 80 \text{ cal} = 3416 \text{ at cm}^3 \end{aligned}$$

folgt  $\Delta T = -0,73 \text{ K}$ .

**Lösung 7-2:** Phase 1 = reines Eis ,  $x_{1\text{H}_2\text{O}} = 1$  ,  $x_{1\text{NaCl}} = 0$  .

Phase 2 = Salzlösung ,  $x_{2\text{H}_2\text{O}} = 1 - x(T)$  ,  $x_{2\text{NaCl}} = x(T)$  .

Massenwirkungsgesetz bezüglich Austausch von 1 mol  $\text{H}_2\text{O}$ :

$$-\nu_{1\text{H}_2\text{O}} = 1 = \nu_{2\text{H}_2\text{O}} \quad ,$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}}(T) = (x_{1\text{H}_2\text{O}})^{-1} x_{2\text{H}_2\text{O}} = 1 - x(T)$$

$$\text{mit } x(0^\circ\text{C}) = 0 \text{ also } K_{\text{H}_2\text{O}}(0^\circ\text{C}) = 1 \text{ .}$$

Die van't Hoff Gleichung liefert

$$\frac{d}{dT} \ln(1 - x(T)) = \frac{\Delta H}{RT^2} \text{ .}$$

In der Näherung

$$\ln(1 - x(T)) = -x(T) \text{ , } x(0^\circ\text{C} + t) = t \frac{dx(0^\circ\text{C})}{dT}$$

gilt

$$x(0^\circ\text{C} + t) = -t \frac{\Delta H}{RT^2} \text{ .}$$

$$t = -1^\circ\text{C} \text{ ergibt } x = 6000/8,314 \cdot 273^2 = 0.0097 = x_{\text{Na}^+} + x_{\text{Cl}^-} \text{ .}$$

Vor Dissoziation entfallen 0,00485 mol NaCl auf 1mol  $\text{H}_2\text{O}$  , also 0,00485 · 58,5g NaCl auf 18g  $\text{H}_2\text{O}$  entsprechend 1,58 Gewichtsprozenten.

**Lösung 7-3:** L=Flüssigphase , G=Gasphase . Die Mischungsverhältnisse sind  $x_{L1} = 0$  ,  $x_{L0} = 1$  ,  $x_{G1} = x$  ,  $x_{G0} = 1 - x$  . Der Koexistenzdruck  $p(x)$  geht aus der Gleichgewichtsbedingung (7.33) hervor:

$$g_{L0}(p) = g_{G0}(p) + RT \ln(1 - x) \text{ bei festem } T \text{ .}$$

Der Partialdruck des Dampfes 0 im Gas ist  $p_0(x) = p(x)(1 - x)$  . Seine Änderung durch den Stoff 1 ist bei kleinem  $x$  durch  $\Delta p_0 = x \partial p_0 / \partial x = x p'_0(x)$  gegeben. Es gilt  $p'_0(x) = p'(x)(1 - x) - p(x)$  . Differentiation der Gleichgewichtsbedingung nach  $p$  ergibt

$$(v_{G0}(p) - v_{L0}(p)) p'(x) = \frac{RT}{1 - x}$$

also

$$p'_0(x) = \frac{RT}{v_{G0} - v_{L0}} - p = \frac{p v_{L0}}{v_{G0} - v_{L0}} \text{ ,}$$

wobei  $p = RT/v_{G0}$  benutzt ist. In der Näherung  $v_{G0} \gg v_{L0}$  für die Molvolumina folgt daraus mit  $p_1 = xp$  :  $\Delta p_0 = x p'_0 = p_1 v_{L0} / v_{G0} = p_1 v_{L0} p / RT$  .

**Lösung 7-4:** Wie in Aufgabe 7-3 folgen aus der Bedingung  $g_{L0}(p) = g_{G0}(p) + RT \ln(1 - x)$  die beiden Gleichungen

$$p'(x) = \frac{p}{p_0} \frac{RT}{v_{G0} - v_{L0}} \quad , \quad p'_0(x) = \frac{pv_{L0}}{v_{G0} - v_{L0}} \quad ,$$

wobei  $1 - x = p_0/p$  benutzt ist. Division der beiden Gleichungen ergibt

$$\frac{dp_0}{dp} = p_0 \frac{v_{L0}}{RT} \quad \text{also} \quad d(\ln p_0) = dp \frac{v_{L0}}{RT} \quad .$$

$p^0(T)$  ist der Koexistenzdruck des reinen Stoffs 0 . Bei gegebener Temperatur erreicht  $p_0$  den Wert  $p^0$  wenn auch  $p$  ihn erreicht. Damit folgt

$$\ln p_0 - \ln p^0 = (p - p^0) \frac{v_{L0}}{RT} \quad \text{also} \quad p_0 = p^0 \exp \left[ \frac{(p - p^0)v_{L0}}{RT} \right] \quad .$$

Für Wasser bei  $0^{\circ}C$  und 10bar Luftdruck ist

$$(p - p^0) \frac{v_{L0}}{RT} \simeq \frac{10^6 \text{ Pa} \cdot 18 \text{ cm}^3}{8,314 \text{ J} \cdot 273} = \frac{18 \text{ J}}{2270 \text{ J}} = 0,008 \quad ,$$

also  $p^0 \exp \left[ (p - p^0)v_{L0}/RT \right] = 1,008$  . Deshalb erhöht sich der Gasdruck der Wassermoleküle durch Anwesenheit der Luft auf  $4,57 \text{ Torr} \cdot 1,008 = 4,61 \text{ Torr}$  .

**Lösung 7-5:** Molgewichte ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) : 342g , NaCl: 58,5g , KI: 166g . Nach dem Raoult Gesetz ist die relative Dampfdrucksenkung  $(p_0(T) - p)/p = x_{L1} = 0,06$  , da die gelösten Stoffe 1 schwerflüchtig sind ( $x_{G0} = 1 - x_{G1} \simeq 1$ ) . Bei Lösung von 100g Stoff 1 in 1l Wasser ist

$$x_L(C_{12}H_{22}O_{11}) = 0,0052 \quad , \quad x_L(Na^+, Cl^-) = 0,060 \quad , \quad x_L(K^+, I^-) = 0,021 \quad .$$

**Lösung 7-6:** Molgewicht ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ )=342g. Molanteil Zucker nach Lösung in 250g Wasser  $x = 0,0042$  . Nach (7.30) ist die Siedepunktserhöhung nach Lösung eines schwerflüchtigen Stoffs mit dem Molanteil  $x$  durch  $\Delta T = RT^2 x / \Lambda$  gegeben, wobei  $\Lambda$  die molare Verdampfungswärme ist. Sie beträgt für Wasser  $\Lambda = 40,7 \text{ kJ/mol}$  bei 1 atm. Mit  $R = 8,314 \text{ J/K}$  folgt  $\Delta T = (8,314 \cdot 373^2 / 40700) x = 0,12 \text{ K}$

**Lösung 7-7:** Alte und neue Koordinaten sind durch  $\mathbf{x} = (x_1 \dots x_{C-1})$  ,  $\mathbf{y} = (x_2 \dots x_C)$  definiert, wobei  $x_1 = 1 - x_2 - \dots - x_C$  gilt. Die alten Koordinaten gehen also aus den neuen durch eine lineare Transformation  $\mathbf{x} = \mathbf{A}\mathbf{y} + \mathbf{a}$  hervor. Als Funktion von  $\mathbf{y}$  hat  $g$  die Darstellung  $g[\mathbf{y}] = g(\mathbf{x}) = g(\mathbf{A}\mathbf{y} + \mathbf{a})$  , wobei [...] und

(...) verschiedene Abbildungen auf die gleiche Zahl  $g$  kennzeichnen. Konvexität in den Koordinaten  $\mathbf{x}$  bedeutet

$$\lambda g(\mathbf{x}_1) + (1 - \lambda)g(\mathbf{x}_2) \geq g(\lambda\mathbf{x}_1 + (1 - \lambda)\mathbf{x}_2) \quad \text{für alle } 0 \leq \lambda \leq 1 .$$

Für  $g[\mathbf{y}]$  folgt daraus

$$\begin{aligned} \lambda g[\mathbf{y}_1] + (1 - \lambda)g[\mathbf{y}_2] &= \lambda g(\mathbf{x}_1) + (1 - \lambda)g(\mathbf{x}_2) \\ &\geq g(\lambda\mathbf{x}_1 + (1 - \lambda)\mathbf{x}_2) = g((A(\lambda\mathbf{y}_1 + (1 - \lambda)\mathbf{y}_2)) + \mathbf{a}) = g[\lambda\mathbf{y}_1 + (1 - \lambda)\mathbf{y}_2] , \end{aligned}$$

also ebenfalls Konvexität.

**Lösung 7-8:** Nach der Stabilitätsbedingung (7.9) gilt bei  $C$  Komponenten mit den Molzahlen  $(n_1 \dots n_C) = \mathbf{n}$  :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 U}{\partial n_j^2}(S, V, \mathbf{n}) = \frac{\partial \mu_j}{\partial n_j}(S, V, \mathbf{n}) \geq 0 \quad , \quad \frac{\partial^2 H}{\partial n_j^2}(S, p, \mathbf{n}) = \frac{\partial \mu_j}{\partial n_j}(S, p, \mathbf{n}) \geq 0 \quad , \\ \frac{\partial^2 F}{\partial n_j^2}(T, V, \mathbf{n}) = \frac{\partial \mu_j}{\partial n_j}(T, V, \mathbf{n}) \geq 0 \quad , \quad \frac{\partial^2 G}{\partial n_j^2}(T, p, \mathbf{n}) = \frac{\partial \mu_j}{\partial n_j}(T, p, \mathbf{n}) \geq 0 \quad . \end{aligned}$$

Benutzt man in diesen vier Fällen die neuen Koordinatensätze

$$(s, v, \mathbf{x}, n) \quad , \quad (s, p, \mathbf{x}, n) \quad , \quad (T, v, \mathbf{x}, n) \quad , \quad (T, p, \mathbf{x}, n) \quad ,$$

mit  $(x_1 \dots x_j \dots x_{C-1}) = \mathbf{x}$  ,  $n_1 + \dots + n_C = n$  , so gilt in allen vier Fällen  $\partial/\partial x_j = n\partial/\partial n_j$  . Das bedeutet

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_j}{\partial x_j}(s, v, \mathbf{x}) \geq 0 \quad , \quad \frac{\partial \mu_j}{\partial x_j}(s, p, \mathbf{x}) \geq 0 \quad , \\ \frac{\partial \mu_j}{\partial x_j}(T, v, \mathbf{x}) \geq 0 \quad , \quad \frac{\partial \mu_j}{\partial x_j}(T, p, \mathbf{x}) \geq 0 \quad , \end{aligned}$$

wobei  $s, v$  die molaren Werte von Entropie und Volumen sind.  $\mu_j$  hängt als intensive Größe nicht von  $n$  ab, da neben  $n$  nur die intensiven Koordinaten  $s, v, T, p, \mathbf{x}$  benutzt werden.

**Lösung 7-9:** Bei Koexistenz haben beide Phasen die gleiche Temperatur und es gilt  $x_{G1}^2 = x_{L1}(2 - x_{L1})$  . Bei beginnendem Sieden ist  $x_{L1} = 1/2$  also  $x_{G1} = \sqrt{3/4} = 0,866$  (Stoff 1 überwiegt im Gas). Mit steigender Temperatur sinkt der Anteil  $x_{L1}$  von Stoff 1 in der Flüssigkeit ab, bis er bei  $x_{G1} = 1/2$  den Wert  $1 - \sqrt{3/4} = 0,134$  erreicht.

**Lösung 7-10:** Nach (7.24) ist der Molanteil  $l/n$  der Flüssigkeit am Gesamtsystem der Molzahl  $n$  durch

$$\frac{l}{n} = \frac{x_1 - x_{G1}}{x_{L1} - x_{G1}}, \quad x_1 = \text{gesamter Molanteil Stoff 1}$$

gegeben. Differentiation des Logarithmus dieser Gleichung ergibt

$$\frac{dl}{l} = -\frac{dx_{G1}}{x_1 - x_{G1}} - \frac{dx_{L1} - dx_{G1}}{x_{L1} - x_{G1}}.$$

Bei beginnendem Sieden ist  $x_1 = x_{L1}$ . Dort folgt  $dx_{L1} = (x_{G1} - x_{L1})dl/l$ , wobei nach Aufgabe 7-9 die Beziehung  $x_{G1} - x_{L1} = (2x_{L1} - x_{L1}^2)^{1/2} - x_{L1}$  gilt.

**Lösung 7-11:** Nach (7.24) ist

$$\frac{l}{n} = \frac{x_1 - x_{G1}}{x_{L1} - x_{G1}}, \quad x_1 = \text{gesamter Molanteil Stoff 1}$$

Es gilt  $x_1 = x_{L1}(n)$ , da zu Anfang nur Flüssigkeit vorliegt. Bei Gas-flüssig Koexistenz gilt  $Cx_{G1} = Dx_{L1}$  und deshalb

$$\frac{l}{n} = \frac{x_{L1}(n) - x_{L1}(l)D/C}{x_{L1}(l)(1 - D/C)} \quad \text{oder} \quad x_{L1}(l) = \frac{x_{L1}(n)}{(1 - D/C)\frac{l}{n} + D/C}.$$

Für  $D/C = 3$  ist

$$x_{L1}(l) = \frac{x_{L1}(n)}{3 - 2l/n}$$

also

$$x_{L1}(n/2) = x_{L1}(n)/2.$$

**Lösung 7-12:** (a) Die getrennten Stoffe mit den Molzahlen  $n_0, n_1$  haben die Enthalpie  $n_0h_0(T, p) + n_1h_1(T, p)$ . Abzug dieses Beitrags von  $H$  ergibt die Mischenthalpie

$$H^M(T, p) = H - n_0h_0(T, p) - n_1h_1(T, p) = \frac{2n_0n_1}{n_0 + n_1} \left( \phi - \frac{h_0 + h_1}{2} \right),$$

also

$$h^M(T, p) = \frac{H^M}{n_0 + n_1} = 2x_0x_1 \left( \phi(T, p) - \frac{h_0(T, p) + h_1(T, p)}{2} \right).$$

Bei verschwindender Mischenthalpie ist  $\phi(T, p)$  der Mittelwert der molaren Enthalpien  $h_0(T, p)$  und  $h_1(T, p)$  der reinen Stoffe.

(b) Mit  $n = n_0 + n_1$ ,  $x = x_1/n$ ,  $1 - x = n_0/n$  folgt

$$\begin{aligned} g^M(x) &= \frac{H^M}{n} - T s^M \\ &= 2x(1-x) \left( \phi(T, p) - \frac{h_0(T, p) + h_1(T, p)}{2} \right) \\ &\quad + RTx \ln x + RT(1-x) \ln(1-x) , \\ \frac{\partial^2 g^M(x)}{\partial x^2} &= -4 \left( \phi(T, p) - \frac{h_0 + h_1}{2} \right) + RT \left( \frac{1}{x} + \frac{1}{1-x} \right) . \end{aligned}$$

Für reguläre Mischungen hängt  $\phi - \frac{h_0+h_1}{2}$  nach (6.45) nicht von der Temperatur ab. In  $x$ -Intervallen mit  $\partial^2 g^M(x)/\partial x^2 < 0$  ist  $g(x)$  konkav. Dort kommt es zur Entmischung. Solche Intervalle treten auf, wenn die Funktion

$$l(x) = RT \left( \frac{1}{x} + \frac{1}{1-x} \right)$$

den Wert  $4(\phi - \frac{h_0+h_1}{2})$  unterschreitet. Dies trifft zu im Falle

$$l_{min} = l(1/2) = 4RT \leq 4\left(\phi - \frac{h_0 + h_1}{2}\right)$$

Die Entmischung beginnt also bei  $RT_{krit} = \phi - \frac{h_0+h_1}{2}$  mit dem Mischanteil  $x = 1/2$ . Bei  $T < T_{krit}$  findet Entmischung in einem Intervall um den Wert  $x = 1/2$  statt.

**Lösung 7-13:** Die koexistierenden Phasen seien  $a$  und  $b$  mit den Stoffen A und B als Lösungsmittel. Die molaren Anteile von A,B in den Phasen sind

$$x_{aB} = 0,007 \quad , \quad x_{bB} = 0,988 \quad , \quad x_{bA} = 0,012 \quad , \quad x_{aA} = 0,993 \quad .$$

Daraus folgt nach (7.40):  $\gamma_{aB} = x_{bB}/x_{aB} = 141.1$  ,  $\gamma_{bA} = x_{aA}/x_{bA} = 82,8$  .

**Lösung 7-14:** Die Mischphasen seien  $a$  und  $b$  mit A und B als Lösungsmittel. Die molaren Anteile von A,B in den Phasen sind

$$\begin{aligned} x_{aB} = 0,007 \quad , \quad x_{bB} = 0,988 \quad , \quad x_{bA} = 0,012 \quad , \quad x_{aA} = 0,993 \quad \text{bei } T = 500 \text{ K} \\ x'_{aB} = x_{aB} \quad , \quad x'_{bB} = 0,976 \quad , \quad x'_{bA} = 0,024 \quad , \quad x'_{aA} = x_{aA} \quad \text{bei } T = 700 \text{ K} . \end{aligned}$$

Man betrachte von jeder Phase 1 mol. Es gilt dann  $n_{q\alpha} = x_{q\alpha}$  sowie nach (6.41)  $G^M = RT(x_A \ln a_A + x_B \ln a_B)$ . Es ist ferner  $\ln x_{aA} \simeq -x_{aB}$ ,  $\ln x_{bB} \simeq -x_{bA}$  weil  $x_{aA} \simeq 1 \simeq x_{bB}$ . In dieser Näherung folgt nach (7.40):



Phase a:

$$G_a^M = RT(x_{aA} \ln x_{aA} + x_{aB} \ln x_{bB}) \\ = -RT(x_{aA}x_{aB} + x_{aB}x_{bA}) = -R \cdot 3,517 \text{ K} ,$$

$$G_a'^M = -RT(x_{aA}x_{aB} + x_{aB}x'_{bA}) = -R \cdot 4,983 \text{ K} ,$$

$$\text{Mischentropie : } S_a^M \simeq -\frac{G_a^M - G_a'^M}{T' - T} = R \cdot 0,00733 ,$$

$$\text{Mischenthalpie : } H_a^M \simeq -\frac{G_a'^M + G_a^M}{2} + R \cdot 0,00733 \cdot 600 \text{ K} = R \cdot 0,148 \text{ K} .$$

Phase b:

$$G_b^M = RT(x_{bA} \ln x_{aA} + x_{bB} \ln x_{bB}) \\ = -RT(x_{bA}x_{aB} + x_{bB}x_{bA}) = -R \cdot 5,970 \text{ K} ,$$

$$G_b'^M = -RT(x'_{bA}x_{aB} + x'_{bB}x'_{bA}) = -R \cdot 16,514 \text{ K} ,$$

$$\text{Mischentropie : } S_b^M \simeq -\frac{G_b^M - G_b'^M}{T' - T} = R \cdot 0,05272 ,$$

$$\text{Mischenthalpie : } H_b^M \simeq \frac{G_b'^M + G_b^M}{2} + R \cdot 0,05272 \cdot 600 \text{ K} = R \cdot 20,39 \text{ K} .$$

Exzessentropie in Phase a:

$$S_a^{Mid} = -R(x_{aA} \ln x_{aA} + x_{aB} \ln x_{aB}) \\ = R(x_{aA}x_{aB} - x_{aB} \ln x_{aB}) = R \cdot 0,04168 ,$$

$$S_a^{ex} = S_a^M - S_a^{Mid} = -R \cdot 0,0344 .$$

**Lösung 7-15:** Sowohl feste Phase als auch flüssige Phase sind verdünnte Mischungen mit Stoff 0 als Lösungsmittel, so daß nach (7.27) im Gleichgewicht

$$g_{S1}^0 - g_{L1}^0 = RT \ln \frac{x_L}{x_S} = (g_{S1}^0 - g_{S1}) - (g_{L1}^0 - g_{L1}) + (g_{S1} - g_{L1})$$

gilt. Für reguläre verdünnte Mischungen gilt nach (6.43) und (6.44)

$$g_{S1}^0 - g_{S1} = h_{S1}^0 - h_{S1} = h_{S1}^M , \quad g_{L1}^0 - g_{L1} = h_{L1}^0 - h_{L1} = h_{L1}^M ,$$

wobei  $h_{S1}^M = \partial H_S^M / \partial n_1$  ,  $h_{L1}^M = \partial H_L^M / \partial n_1$  die Mischwärmen von Stoff 1 in Stoff 0 sind, die nach Kap. 6.5 nicht von  $T$  abhängen.

In der linearen Näherung  $g_{L1} - g_{S1} = (1 - T/T^1)\Lambda_1$  folgt deshalb zusammen mit (7.26)

$$RT \ln \frac{x_L}{x_S} = h_{S1}^M - h_{L1}^M - \Lambda_1 + \frac{T}{T^1} \Lambda_1 = \Omega + \frac{T}{T^1} \Lambda_1 ,$$

$$x_L - x_S = \left(1 - \frac{T}{T^0}\right) \frac{\Lambda_0}{RT} ,$$

wobei  $\Omega = h_{S1}^M - h_{L1}^M - \Lambda_1$  nicht von der Temperatur abhängt. Für das System wird ein Maximum von  $x_S(T)$  bei  $T^* > T^E$ , also  $x'_S(T^*) = 0$  vorausgesetzt. Differentiation der beiden Gleichungen nach  $T$  führt bei  $T = T^*$  auf

$$R(\ln x_L - \ln x_S) + RT \frac{x'_L}{x_L} = \frac{\Lambda_1}{T^1}, \quad x'_L = -\frac{\Lambda_0}{RT^2}.$$

- (a) Multiplikation der ersten Gleichung mit  $T$  führt nach Einsetzen der zweiten Gleichung auf  $\Omega = \Lambda_0/x_L(T^*)$ . Wegen der Positivität von Schmelzwärme und Konzentration gilt dabei  $\Omega = h_{S1}^M - h_{L1}^M - \Lambda_1 \geq 0$ . Daraus ergibt sich für die Mischwärme  $h_{S1}^M$  des Stoffs 1 in der festen Phase  $S$  die untere Grenze:  $h_{S1}^M \geq h_{L1}^M + \Lambda_1 = 9250 \text{ J/mol}$ .
- (b) Nach (a) gilt am Maximum  $x_S(T^*)$  der Sättigungskonzentration in der festen Phase  $x_L(T^*) = \Lambda_0/\Omega$ . Für  $h_{S1}^M \rightarrow \infty$  folgt  $\Omega \rightarrow \infty$  also  $x_L(T^*) \rightarrow 0$ . Wegen  $x_L(T^0) = 0$  bedeutet dies  $T^* \rightarrow T^0$ . Bei sehr großen Mischwärmern  $h_{S1}^M$  wird also die Sättigungskonzentration  $x_S(T)$  dicht unterhalb des Schmelzpunktes des reinen Stoffs 0 maximal.

**Lösung 7-16:** Setze  $x_1 = x$ ,  $x_0 = 1 - x$ . Das molare Mischpotential ist bei  $T = 1000 \text{ K}$  mit  $RT = 8314 \text{ J/mol}$ :

$$g^M(x) = h^M(x) - T s^M(x) \\ = 20000 \cdot x(1-x) + 8314 \cdot (x \ln x + (1-x) \ln(1-x)).$$

Es ist symmetrisch um den Punkt  $x = 0,5$ . Die einhüllende Tangente an  $g^M(x)$  ist deshalb waagrecht, wobei die beiden Berührungspunkte  $x_a, x_b$  symmetrisch zu  $x = 0,5$  liegen.  $x_a, x_b$  erfüllen also die Bedingung

$$\frac{\partial g^M}{\partial x} = 20000(1-2x) + 8314(\ln x - \ln(1-x)) = 0.$$

Mit

$$x = \frac{1 + \Theta}{2}$$

folgt

$$\Theta = \frac{8314}{20000} \ln \frac{1 + \Theta}{1 - \Theta}.$$

Die Lösungen sind  $\Theta = \pm 0,662$ . Stoff 1 hat deshalb in den beiden koexistierenden Phasen die Konzentrationen  $x_a = 0,169$  und  $x_b = 0,831$ .

**Lösung 7-17:** Die Sättigungskonzentrationen  $x_a(T) = (1 - \Theta)/2$  und  $x_b(T) = (1 + \Theta)/2$  der beiden Phasen ergeben sich nach Aufgabe 16 aus

$$\Theta = \frac{RT}{20000} \ln \frac{1 + \Theta}{1 - \Theta}.$$

Phasentrennung setzt ein, wenn die Sättigungskonzentration  $x_a(T)$  die Gesamtkonzentration  $x = 0,3$  erreicht. Es gilt dann  $\Theta = 0,4$ , also

$$T = \frac{0,4 \cdot 20000}{8,314 \ln \frac{1,4}{0,6}} = 1135,6 \text{ K} .$$

**Lösung 7-18:**

(a) Die Mischenthalpie  $H^M = \eta x_0 x_1 (n_0 + n_1) = \eta n_0 n_1 / (n_0 + n_1)$  hat die Ableitungen

$$\frac{\partial H^M}{\partial n_0} = \eta \frac{n_1^2}{n^2} = \eta x^2 \quad , \quad \frac{\partial H^M}{\partial n_1} = \eta \frac{n_0^2}{n^2} = \eta (1-x)^2 \quad , \quad n = n_0 + n_1 .$$

Nach (6.45) gilt deshalb bei Koexistenz von flüssiger und fester Phase

$$\begin{aligned} \mu_0 &= g_{L0} + \eta_L x_L^2 + RT \ln(1 - x_L) = g_{S0} + \eta_S x_S^2 + RT \ln(1 - x_S) \quad , \\ \mu_1 &= g_{L1} + \eta_L (1 - x_L)^2 + RT \ln x_L = g_{S1} + \eta_S (1 - x_S)^2 + RT \ln x_S \quad . \end{aligned}$$

Diese beiden Gleichungen legen die Liquiduskurve  $x_L(T)$  und die Soliduskurve  $x_S(T)$  fest.

(b) Am Berührungspunkt der Funktionen  $G_L(x)$  und  $G_S(x)$  gilt  $x_L = x_S = x$ . Die Gleichgewichtsbedingungen (a) vereinfachen sich dort auf

$$g_{L0} + \eta_L x^2 = g_{S0} + \eta_S x^2 \quad , \quad g_{L1} + \eta_L (1-x)^2 = g_{S1} + \eta_S (1-x)^2 .$$

Mit

$$\eta = \eta_S - \eta_L \quad \text{und} \quad g_{L0} - g_{S0} = \Lambda_0 (1 - T/T^0) \quad , \quad g_{L1} - g_{S1} = \Lambda_1 (1 - T/T^1)$$

folgt daraus

$$\eta x^2 T^0 / \Lambda_0 = T^0 - T \quad , \quad \eta (1-x)^2 T^1 / \Lambda_1 = T^1 - T .$$

Aus der Differenz dieser beiden Gleichungen ergibt sich mit  $x = (1 + \theta)/2$ ,  $1 - x = (1 - \theta)/2$ :

$$\Theta^2 + 2\Theta \frac{\omega_0 + \omega_1}{\omega_0 - \omega_1} = 4 \frac{T^0 - T^1}{\eta(\omega_0 - \omega_1)} - 1 \quad ,$$

wobei  $\omega_0 = T^0 / \Lambda_0$ ,  $\omega_1 = T^1 / \Lambda_1$  gesetzt ist.

Die Lösungen sind:

$$\Theta = -\frac{\omega_0 + \omega_1}{\omega_0 - \omega_1} \pm \frac{2}{\omega_0 - \omega_1} \sqrt{\omega_0 \omega_1 + (T^0 - T^1)(\omega_0 - \omega_1) / \eta} .$$

Die physikalische Lösung erfüllt  $-1 \leq \Theta \leq 1$ .

Mit

$$\omega_0 = 1/6, \quad \omega_1 = 9/52, \quad \eta = 1800$$

folgt:

$$\Theta = 0,3376, \quad x = 0,6688, \quad T^E = 865,8 \text{ K}.$$

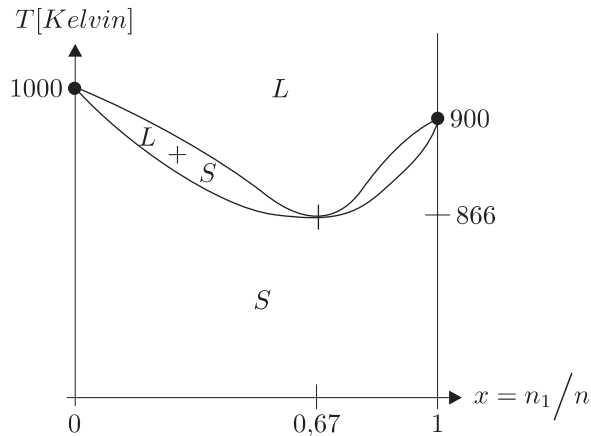
(c) Das molare Mischpotential der festen Phase bei  $T^E$  ist

$$g_S^M(x) = x(1-x)\eta_S + RT^E(x \ln x + (1-x) \ln(1-x)).$$

Seine 2. Ableitung (in Joule):

$$g_S^M(x)'' = -2\eta_S + RT^E\left(\frac{1}{x} + \frac{1}{1-x}\right) = -3600 + 7198\left(\frac{1}{x} + \frac{1}{1-x}\right)$$

ist für  $0 \leq x \leq 1$  positiv. Es tritt also keine Mischlücke auf.



**Lösung 7-19:** Nach dem Gesetz von van't Hoff (6.25) beträgt der osmotische Druck in der Lösung  $\Pi = x_L RT/v_L$ , wobei  $x_L \ll 1$  die Konzentration des gelösten Stoffs und  $v_L$  das Molvolumen des Lösungsmittels ist. Die Lösung auf der rechten Seite des U-Rohrs steigt, bis der hydrostatische Druck den osmotischen Druck kompensiert. Ist  $h$  die Steighöhe und  $\alpha$  das mittlere Molgewicht in der Lösung so gilt im Druckgleichgewicht

$$\Pi = \frac{x_L RT}{v_L} = \frac{\alpha gh}{v_L}, \quad \text{also} \quad gh = \frac{x_L RT}{\alpha}.$$

Wegen des Eigengewichts des Dampfes über dem U-Rohr liegt am linken Flüssigkeitsspiegel(reines Lösungsmittel) ein um  $\Delta p = gh\alpha/v_G$  höherer Dampfdruck vor als

am rechten Spiegel(Lösung). Die Dampfdrucksenkung durch die gelösten Stoffe ist deshalb

$$\Delta p = \frac{gh\alpha}{v_G} = \frac{x_L RT}{v_G} = x_L p \quad ,$$

wobei  $v_G$  und  $p$  mittleres Volumen und mittlerer Druck des Lösungsmitteldampfes zwischen den Rohren sind. Der Unterschied der Molgewichte in Lösung und Lösungsmitteldampf wird hier vernachlässigt. Das Ergebnis stimmt mit dem Raoult'schen Gesetz (7.32) für schwerflüssigen gelösten Stoff  $x_G = 0$  überein.

**Lösung 7-20:** Wähle  $T, p, n_0, n_1$  als unabhängige Variable. Die Konzentration von Stoff 1 ist  $x = n_1/(n_0 + n_1)$  . G=Gasphase, L=Flüssigphase .

Lösungswärme von Stoff 1 :  $\Lambda_1 = \frac{\partial H_L}{\partial n_1} - \frac{\partial H_G}{\partial n_1}$  .

Aus  $H = G - T \frac{\partial G}{\partial T}$  und  $\mu_1 = \frac{\partial G}{\partial n_1}$  folgt

$$\Lambda_1 = \mu_{L1} - \mu_{G1} - T \frac{\partial}{\partial T}(\mu_{L1} - \mu_{G1}) \quad .$$

Die Gleichgewichtskonzentrationen  $x_L(T)$  ,  $x_G(T)$  sind definiert durch

$$\mu_{L1}(T, x_L(T)) - \mu_{G1}(T, x_G(T)) = 0 \quad .$$

Totale Differentiation dieser Bedingung nach  $T$  ergibt:

$$\frac{\partial(\mu_{L1} - \mu_{G1})}{\partial T} + \frac{\partial \mu_{L1}}{\partial x_L} \frac{dx_L}{dT} - \frac{\partial \mu_{G1}}{\partial x_G} \frac{dx_G}{dT} = 0 \quad .$$

Das bedeutet

$$\Lambda_1 = -T \frac{\partial}{\partial T}(\mu_{L1} - \mu_{G1}) = T \left( \frac{\partial \mu_{L1}}{\partial x_L} \frac{dx_L}{dT} - \frac{\partial \mu_{G1}}{\partial x_G} \frac{dx_G}{dT} \right) \quad .$$

Aus den Näherungen der verdünnten Lösung

$$\mu_{L1} = g_{L1}^0(T, p) + RT \ln x_L \quad ,$$

und der idealen Gasmischung

$$\mu_{G1} = g_{L1}(T, p) + RT \ln x_G$$

folgt dann für die Lösungswärme von Stoff 1:

$$\Lambda_1 = RT^2 \frac{d}{dT} (\ln x_L(T) - \ln x_G(T)) \quad .$$

**Lösung 8-1:**

(a) Es ist  $\boldsymbol{\tau} = -\mathbf{1}p + \boldsymbol{\tau}^\oplus$ ,  $\delta\boldsymbol{\Theta} = \mathbf{1}\delta V/3V + \delta\boldsymbol{\Theta}^\oplus$ .

Aus  $\text{Spur}(\boldsymbol{\tau}^\oplus \cdot \mathbf{1}) = 0 = \text{Spur}(\mathbf{1} \cdot \delta\boldsymbol{\Theta}^\oplus)$ ,  $\text{Spur}(\mathbf{1} \cdot \mathbf{1}) = 3$  folgt deshalb  $\delta A = V \text{Spur}(\boldsymbol{\tau} \cdot \delta\boldsymbol{\Theta}) = -p\delta V + V \text{Spur}(\boldsymbol{\tau}^\oplus \cdot \delta\boldsymbol{\Theta}^\oplus)$ .

Bei Volumenerhaltung  $\delta V = 0$  ist  $\delta\boldsymbol{\Theta} = \delta\boldsymbol{\Theta}^\oplus$  und es gilt  $\delta A = V \text{Spur}(\boldsymbol{\tau} \cdot \delta\boldsymbol{\Theta}^\oplus)$ .

Für  $\boldsymbol{\tau} = \mathbf{1}\alpha$  verschwindet  $\delta A$  wegen  $\text{Spur}(\delta\boldsymbol{\Theta}^\oplus) = 0$  ( $\alpha =$ beliebige reelle Zahl).

(b) Man wähle 5 unabhängige Komponenten  $\theta_1 \dots \theta_5$  von  $\boldsymbol{\Theta}^\oplus$  und das Volumen  $V$  nach der Deformation als unabhängige Arbeitskoordinaten und betrachte die freie Energie  $F(T, \theta_1 \dots \theta_5, V)$ . Bei reversiblen isothermen Zustandsänderungen gilt  $\delta F = \delta A$  (siehe Aufgabe 4-6). Deshalb folgt nach (a)

$$\frac{\partial F}{\partial V} \delta V + \sum_n \frac{\partial F}{\partial \theta_n} \delta \theta_n = -p \delta V + V \sum_n \text{Spur}(\boldsymbol{\tau}^\oplus \cdot \frac{\partial \boldsymbol{\Theta}^\oplus}{\partial \theta_n}) \delta \theta_n .$$

$$\text{Koeffizientenvergleich liefert } \frac{\partial F}{\partial V} = -p, \quad \frac{\partial F}{\partial \theta_n} = V \text{Spur}(\boldsymbol{\tau}^\oplus \cdot \frac{\partial \boldsymbol{\Theta}^\oplus}{\partial \theta_n}) .$$

$$\text{Für das Gibbs-Potential } G = F - V \frac{\partial F}{\partial V} - \sum_n \theta_n \frac{\partial F}{\partial \theta_n}$$

$$\text{bedeutet dies } G = F + pV - V \sum_n \theta_n \text{Spur}(\boldsymbol{\tau}^\oplus \cdot \frac{\partial \boldsymbol{\Theta}^\oplus}{\partial \theta_n}) .$$

Da  $\boldsymbol{\Theta}^\oplus$  linear homogen in den  $\theta_n$  ist gilt:

$$\sum_n \theta_n \frac{\partial}{\partial \theta_n} \boldsymbol{\Theta}^\oplus = \boldsymbol{\Theta}^\oplus \quad \text{und} \quad G = F + pV - V \text{Spur}(\boldsymbol{\tau}^\oplus \cdot \boldsymbol{\Theta}^\oplus) .$$

**Lösung 8-2:** Wähle  $T, L$  als unabhängige Variable.

(a) Entropie: Wegen  $\partial S / \partial L = -K/T$  ist

$$dS = \frac{C}{T} dT - \frac{\partial K}{\partial T} dL \quad \text{also}$$

$$S(T, L) = S(T_0, L_0) + \int_{T_0}^T \frac{C(T', L_0)}{T'} dT' - \int_{L_0}^L \frac{\partial K(T, L')}{\partial T} dL' .$$

Energie: Wegen  $\partial S / \partial L = -K/T$  ist

$$dU = C dT + (T \frac{\partial S}{\partial L} + K) dL = C dT + (-T \frac{\partial K}{\partial T} + K) dL \quad \text{also}$$

$$U(T, L) = U(T_0, L_0) + \int_{T_0}^T C(T', L_0) dT' + \int_{L_0}^L (K(T, L') - T \frac{\partial K(T, L')}{\partial T}) dL' .$$

(b)  $K(T, L) = A(L - L_0)/T$  ,  $C(T, L_0) = BT$  ,  $A, B > 0$  .

Setze  $T_0 = 0$  ,  $S(0, L_0) = S_0$  . Es folgt nach (a)

$$S(T, L) = S_0 + BT + A(L - L_0)^2/2T^2 \quad \text{also}$$

$$(L(T) - L_0)^2 = 2((S - S_0)T^2 - BT^3)/A .$$

Wegen  $T > 0$  ist  $\Delta^2 = (L(T) - L_0)^2$  bei konstanter Entropie  $S$  nach oben beschränkt. Das Maximum von  $\Delta^2$  tritt bei  $T_M = 2(S - S_0)/3B$  auf und hat den Wert

$$\Delta_{max}^2 = \frac{2}{A}((S - S_0)T_M^2 - BT_M^3) = \frac{8}{27} \frac{(S - S_0)^3}{AB^2} .$$

Dieser Wert wird bei reversibler adiabatischer Längenänderung mit Startentropie  $S$  nicht überschritten. Deformiert man den wärmeisolierten Stab auf  $(L' - L_0)^2 > \Delta_{max}(S)^2$  und wartet das Gleichgewicht ab, so gilt

$$(L' - L_0)^2 = \frac{2}{A}((S' - S_0)T'^2 - BT'^3) > \frac{2}{A}((S - S_0)T_M^2 - BT_M^3)$$

mit  $S' > S$ . Während der Deformation des Stabes sind dann Vorgänge abgelaufen, die seine Entropie ohne Wärmeeintrag vergrößert haben. Diese Vorgänge sind irreversibel (z. B. Bruch).

**Lösung 8-3:**

(a) In den Variablen  $U, L$  gilt

$$dS = \frac{dU}{T} - dL \frac{K}{T} \quad , \quad \text{also} \quad \frac{\partial}{\partial L} \left( \frac{1}{T} \right) = - \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{K}{T} \right) .$$

Wegen  $1/T = C/U$  bedeutet dies  $\partial(K/T)/\partial U = 0$ . Es folgt  $K = a(L)T$ . Bei fixierter Länge  $L$  ist also  $K$  proportional zu  $T$ . Das bedeutet  $K = (L - L_0)T\gamma$  .

(b)  $\partial S/\partial U = 1/T = C/U$  hat die Lösung  $S = C \ln U/U_0 + \sigma(L)$  . Aus

$$\frac{\partial S}{\partial L} = \sigma'(L) = - \frac{K}{T} = -(L - L_0)\gamma$$

folgt

$$\sigma(L) = S_0 - \gamma(L - L_0)^2/2 \quad ,$$

also

$$S - S_0 = C \ln U/U_0 - \frac{(L - L_0)^2}{2} \gamma .$$

(c) Es gilt auch hier  $\partial(K/T(U))/\partial U = 0$  , also nach (a)  $\gamma(T) = T\gamma$  . Aus  $\partial S/\partial U = \sqrt{B/2U}$  folgt jedoch nun  $S - S_0 = \sqrt{2B}(\sqrt{U} - \sqrt{U_0}) - (L - L_0)^2\gamma/2$  .

**Lösung 8-4:**

- (a) Die innere Energie  $U$  ist während des Vorgangs konstant.  
Für die Gleichgewichtsentropien gilt

$$\text{Vorher: } S - S_0 = C \ln U/U_0 - \frac{(L - L_0)^2}{2} \gamma .$$

$$\text{Nachher: } S - S_0 = C \ln U/U_0 .$$

$$\text{Entropiezunahme: } \Delta S = \frac{(L - L_0)^2}{2} \gamma = \left(\frac{K}{T}\right)^2 \frac{1}{2\gamma} .$$

- (b) Man entspanne das Band reversibel, indem man die Kontraktionsarbeit abführt und dafür den gleichen Energiebetrag als Wärme zuführt. Aus  $KdL + \delta Q = 0$  folgt dann

$$\delta Q = -(L - L_0)T\gamma dL \quad \text{und}$$

$$\Delta S = \int_L^{L_0} \frac{\delta Q}{T} = \int_L^{L_0} (L - L_0)\gamma dL = \frac{(L - L_0)^2}{2} \gamma \quad \text{wie in (a)}$$

**Lösung 8-5:**  $\eta(1200 \text{ K}) = 1,46 \text{ J/m}^2$ , mittleres Kornvolumen  $0,5236 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3$ , mittleres Korngewicht  $10^{-5} \text{ g}$ , Kornanzahl  $10^6$ , Gesamtfläche  $\pi 10^{-2} \text{ m}^2$ , Oberflächenenergie  $4,587 \cdot 10^{-2} \text{ J}$ .

**Lösung 8-6:**

- (a)  $r = \text{Innenradius} \simeq \text{Außenradius}$ . Blasenumfang  $2\pi r$ , Tangentialkraft senkrecht zum Umfang  $K = 4\pi r\eta$  (Verdopplung wegen Grenzfläche innen und außen), Überdruck innen  $K/\pi r^2 = \Delta p(r) = 4\eta/r$ , Zuwachs inneres Luftvolumen  $dV = 4\pi r^2 dr$ ,

$$\text{Gesamtarbeit } A(R) = \int_0^R \Delta p(r) dV = 16\pi\eta \int_0^R r dr = 8\pi R^2 \eta .$$

- (b) Der reversible isotherme Arbeitseintrag ist gleich der Steigerung der freien Energie. Das Flüssigkeitsvolumen der Blase ist konstant. Der Oberflächenanteil der freien Energie steigt bei Aufblasen von 0 auf  $F_\sigma = \eta 4\pi R^2 \cdot 2$  wenn der Unterschied Innen-Außenradius vernachlässigt wird. Daraus  $A(R) = 8\pi R^2 \eta$ .

**Lösung 8-7:** L=Flüssigkeit, G=Gas,  $n = n_L + n_G = \text{Molzahlen}$ ,

$p_L p_G = \text{Druckwerte}$ ,  $v_L v_G = \text{Molvolumina}$ ,  $\mu_L \mu_G = \text{chemische Potentiale}$ .

- (a) Die freie Energie setzt sich additiv aus den Anteilen von Tropfen, Dampf und Grenzfläche zusammen. Nach (8.7) gilt bei der Temperatur  $T$

$$F = n_L(\mu_L(p_L) - p_L v_L) + n_G(\mu_G(p_G) - p_G v_G) + F_\sigma$$



Die Funktionen  $\mu_L(p_L)$ ,  $\mu_G(p_G)$  hängen nicht von der Oberflächenspannung ab. Das Gibbspotential  $G = F + pV$  wird bezüglich des Umgebungsdrucks  $p$  definiert. Siehe Kap. 4.6.1.

Für unser System gilt

$$\begin{aligned} p &= p_G, \\ V &= V_L + V_G = n_L v_L + n_G v_G, \\ G &= F + pV = n_L \mu_L + n_G \mu_G + (p - p_L) n_L v_L + F_\sigma. \end{aligned}$$

Nach (8.9) gilt

$$\begin{aligned} p_L - p &= \frac{2F\sigma}{3V_L} \quad \text{und} \\ G(p, r) &= n_L \mu_L(p_L) + n_G \mu_G(p) + \frac{F_\sigma}{3}, \quad F_\sigma = 4\pi r^2 \eta. \end{aligned}$$

Im Falle  $r = 0$  ist  $n_L = 0$ ,  $n_G = n$ ,  $F_\sigma = 0$  also  $G = n\mu_G(p)$  und

$$G(p, r) - G(p, 0) = n_L(\mu_L(p_L) - \mu_G(p)) + \frac{F_\sigma}{3}.$$

Der Koexistenzdruck  $p^0(T)$  ohne Oberflächenspannung ist durch  $\mu_L(p^0(T)) = \mu_G(p^0(T))$  definiert. Ferner gilt bei inkompressibler Flüssigkeit und idealem Gas (Tabelle I):

$$\begin{aligned} \mu_L(p_L) - \mu_G(p^0(T)) &= (p_L - p^0(T))v_L, \\ \mu_G(p) - \mu_G(p^0(T)) &= RT \ln \frac{p}{p^0(T)}. \end{aligned}$$

Zusammen bedeutet dies

$$\mu_L(p_L) - \mu_G(p) = (p_L - p^0(T))v_L - RT \ln \frac{p}{p^0(T)}.$$

Aus  $n_L v_L = V_L = 4\pi r^3/3$  folgt dann bei der Temperatur  $T$

$$\begin{aligned} G(p, r) - G(p, 0) &= \frac{4\pi r^3}{3} \left( p_L - p^0(T) - \frac{RT}{v_L} \ln \frac{p}{p^0(T)} \right) + \frac{4\pi r^2}{3} \eta \\ &= \frac{4\pi r^3}{3} \left( p - p^0(T) - \frac{RT}{v_L} \ln \frac{p}{p^0(T)} \right) + 4\pi r^2 \eta. \end{aligned}$$

- (b)  $v_G = RT/p$  ist das molare Gasvolumen. Wegen  $v_G \gg v_L$  ist  $p - p^0$  gegen  $RT/v_L = pv_G/v_L$  vernachlässigbar. Deshalb ist  $G(p, r) - G(p, 0)$  als Funktion von  $r$  die Summe einer nach oben geöffneten quadratischen Parabel und einer nach unten geöffneten kubischen Parabel mit Maximum bei

$$\frac{\partial G}{\partial r} = 0 = -4\pi r^2 \frac{RT}{v_L} \ln \frac{p}{p^0(T)} + 8\pi r \eta.$$

Der Gleichgewichtsradius ist deshalb

$$r(T, p) = \frac{2\eta v_L}{RT \ln p/p^0(T)} .$$

Für  $p - p^0(T) \ll p^0(T)$  resultiert (8.10). Da es sich um ein Maximum von  $G$  handelt liegt ein instabiles Gleichgewicht vor: Tropfen mit  $r < r(T, p)$  werden kleiner und verdampfen. Tropfen mit  $r > r(T, p)$  werden unendlich groß, wenn nicht der Gasdruck  $p$  vorher abfällt.

**Lösung 8-8:** Die Oberflächenenergie ist positiv. Bei gegebenen Volumina von fester und flüssiger Phase ändert sich deren Gestalt im Ungleichgewicht solange, bis die gemeinsame Fläche im Gleichgewicht minimal wird. Es findet also keine Benetzung statt.

**Lösung 9-1:** Setze  $\mathcal{C}m = D$ .

(a) Mit  $G(T, H) = U - TS - H\mu$  und  $G_T = \partial G/\partial T = -S$ ,  $G_H = \partial G/\partial H = -\mu$  gilt  $U = G - TG_T - HG_H$ . Es folgt

$$\frac{\partial U}{\partial H} = -TG_{TH} - HG_{HH} = \left( T \frac{\partial}{\partial T} + H \frac{\partial}{\partial H} \right) \frac{H}{T} D = 0 ,$$

wobei  $\mu = HD/T$  benutzt ist.  $U(T, H)$  hängt also nicht von  $H$  ab. Die Wärmekapazität bei festem  $H$  ist durch  $C_H = T\partial S(T, H)/\partial T$  definiert. Da auch  $\partial U/\partial T$  nicht von  $H$  abhängt folgt

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial T} &= -TG_{TT} - HG_{TH} = T \frac{\partial S}{\partial T} + H \frac{\partial \mu}{\partial T} \\ &= C_H(T, H) - \frac{H^2}{T^2} D = C_H(T, 0) = C_0(T) , \end{aligned}$$

$$U(T) = U(T_0) + \int_{T_0}^T C_0(T') dT' ,$$

$$S(T, 0) = S(T_0, 0) + \int_{T_0}^T \frac{C_0(T')}{T'} dT' ,$$

$$\begin{aligned} S(T, H) &= S(T, 0) + \int_0^H \frac{\partial S(T, H')}{\partial H} dH' \\ &= S(T_0, 0) + \int_{T_0}^T \frac{C_0(T')}{T'} dT' - \frac{H^2}{T^2} \frac{D}{2} , \end{aligned}$$

wobei

$$\frac{\partial S}{\partial H} = \frac{\partial \mu}{\partial T} = -\frac{H}{T^2} D$$

benutzt ist.

(b) Die bei Steigerung des Magnetfeldes auf  $H_0$  isotherm abgegebene Wärme ist nach (a):

$$-T(S(T, H_0) - S(T, 0)) = \frac{H_0^2 D}{T^2} \frac{D}{2} .$$

(c) Nach (a) gilt

$$S(T, H_0) = S(T_0, 0) + A(T - T_0) - \frac{H_0^2 D}{T^2} \frac{D}{2} .$$

Bei adiabatischer Entmagnetisierung ist  $S(T, H_0) = S(T_0, 0)$  .

Daraus folgt  $T - T_0 = H_0^2 D / 2T^2 A$  .

**Lösung 9-2:** Nach Voraussetzung ist  $H(T, \mu) = Ta(\mu)$ . Aus  $\partial F(T, \mu) / \partial \mu = H$  folgt mit  $dA(\mu) / d\mu = a(\mu)$  durch Integration:  $F(T, \mu) = TA(\mu) + F(T, 0)$  . Daraus ergibt sich für die innere Energie  $U(T, \mu) = F(T, 0) - T \partial F(T, 0) / \partial T$  . Sie hängt nicht von  $\mu$  ab.

**Lösung 9-3:** Setze  $Cm = D$ . Das Curie-Weiß Gesetz liefert für die freie Energie  $F(T, \mu)$  die Gleichung

$$\mu = \frac{D}{T - T_c} \frac{\partial F}{\partial \mu} \text{ mit der Lösung } F(T, \mu) = \frac{\mu^2}{2D} (T - T_c) + F_0(T) .$$

Die Wärmekapazität bei festem  $\mu$  :

$$C_\mu = T \frac{\partial S(T, \mu)}{\partial T} = -T \frac{\partial^2 F(T, \mu)}{\partial T^2} = -T \frac{d^2 F_0}{dT^2} = AT$$

hängt nicht von  $\mu$  ab. Integration der letzten Gleichung ergibt

$$F_0(T) = -A \frac{T^2}{2} - S_0 T + F_0(0) .$$

Entropie :  $S = -\frac{\partial F(T, \mu)}{\partial T} = -\frac{\mu^2}{2D} + AT + S_0$  .

Wärmekapazität bei festem H :  $C_H = T \frac{\partial S(T, H)}{\partial T}$  .

Aus  $S(T, H) = -\frac{H^2}{(T - T_c)^2} \frac{D}{2} + AT + S_0$

folgt  $C_H = T \frac{H^2}{(T - T_c)^3} D + AT = \frac{T}{T - T_c} \frac{\mu^2}{D} + C_\mu$  .

Innere Energie :  $U(T, \mu) = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{\mu^2}{2D} T_c + A \frac{T^2}{2} + F_0(0)$  .

**Lösung 9-4:** Es ist

$$\frac{C_s - C_n}{T} = (K_s - K_n)T^2 - \gamma_n = \frac{V}{8\pi} \frac{d^2}{dT^2} \left( H_c^2(T) \right) .$$

Integration ergibt

$$(K_s - K_n) \frac{T^3}{3} - \gamma_n T + \alpha_1 = \frac{V}{8\pi} 2H_c(T) \frac{dH_c(T)}{dT} .$$

Bei  $T = 0$  gilt nach dem 3. Hauptsatz  $S_s = S_n$ . Nach der Clausius-Clapeyron Gleichung (9.11) bedeutet dies  $dH_c(T)/dT = 0$ , also  $\alpha_1 = 0$ . Daraus folgt für die Phasengrenzkurve  $H_c(T)$ :

$$(K_s - K_n) \frac{T^4}{12} - \gamma_n \frac{T^2}{2} = \frac{V}{8\pi} \left( H_c(T)^2 - H_c(0)^2 \right) .$$

Die Sprungtemperatur  $T_c$  ist durch  $H_c(T_c) = 0$  definiert.

Für  $T = T_c$  gilt  $|dH_c/dT| < \infty$  also auch  $H_c(T)dH_c(T)/dT = 0$ . Das bedeutet

$$(K_s - K_n) \frac{T_c^3}{3} - \gamma_n T_c = 0 \quad \text{also} \quad T_c^2 = \frac{3\gamma_n}{K_s - K_n} .$$

**Lösung 9-5:** Die Maxwell-Relation für die freie Energie  $F(T, q) = U - TS$  lautet  $\partial S/\partial q = -\partial\varphi/\partial T = -\varphi'(T)$ . Die während der Aufladung isotherm zugeführte Wärme ist deshalb:

$$Q = T \int_{q_1}^{q_2} dq \frac{\partial S}{\partial q} = -T \varphi'(T) \int_{q_1}^{q_2} dq = -T \varphi'(T) (q_2 - q_1) .$$

**Lösung 9-6:** Es ist  $G(T, E) = U - TS - E\nu$ ,  $\partial G/\partial T = -S$ ,  $\partial G/\partial E = -\nu$ . Die Maxwell-Relation für  $G$  lautet  $\partial S/\partial E = \partial\nu/\partial T$ . Bei isothermer Aufladung des Kondensators bis zur Feldstärke  $E$  erfolgt der Wärmeeintrag

$$Q = T \int_0^E dE' \frac{\partial S}{\partial E'} = T \int_0^E \frac{\partial\nu}{\partial T} dE' .$$

Mit

$$\epsilon'(T) = \frac{d\epsilon}{dT}$$

folgt

$$\frac{\partial\nu}{\partial T} = E \frac{\epsilon'(T)V}{4\pi} \quad \text{und} \\ Q = \frac{T\epsilon'(T)V}{4\pi} \frac{E^2}{2} = \frac{T\epsilon'(T)V}{8\pi} \frac{\varphi^2}{d^2} .$$

**Lösung 9-7:** Mit  $\delta Q = TdS$  ergeben sich aus der Energiebilanz für die Funktion  $U(S, L, \nu)$  die partiellen Ableitungen

$$\partial U / \partial S = T \quad , \quad \partial U / \partial L = K \quad , \quad \partial U / \partial \nu = E \quad .$$

Das Gibbs-Potential ist die Legendre-Transformierte von  $U(S, L, \nu)$  bezüglich aller Variablen:

$$G(T, K, E) = U - TS - KL - E\nu \quad .$$

Es erfüllt

$$\frac{\partial G}{\partial K} = -L \quad , \quad \frac{\partial G}{\partial E} = -\nu \quad .$$

Daraus folgt die Maxwell-Relation

$$\frac{\partial L(T, K, E)}{\partial E} = \frac{\partial \nu(T, K, E)}{\partial K} \quad .$$

**Lösung 9-8:** Im Gleichgewicht liegt eine gemeinsame Temperatur  $T$  vor . Die freien Energien der Teilsysteme sind:

$$\text{Gas: } \frac{\partial f}{\partial V} = -\frac{nRT}{V} \quad , \quad f(T, V) = -nRT \ln \frac{V}{V_0} + f(T, V_0) \quad ,$$

$$\text{Paramagnet: } \frac{\partial f}{\partial \mu} = \frac{T}{D}\mu \quad , \quad f(T, \mu) = \frac{T}{D} \frac{\mu^2}{2} + f(T, 0) \quad ,$$

$$\text{Batterie: } \frac{\partial f}{\partial q} = (T - T_0)\phi \quad , \quad f(T, q) = (T - T_0)\phi q + f(T, 0) \quad .$$

Daraus folgt für die freie Energie  $F$  und die Wärmekapazität  $C = -T\partial^2 F / \partial T^2$  des Gesamtsystems:

$$F(T, V, \mu, q) = -nRT \ln \frac{V}{V_0} + \frac{T}{D} \frac{\mu^2}{2} + (T - T_0)\phi q + F_0(T) \quad ,$$

$$C(T, V, \mu, q) = -T \frac{\partial^2 F_0(T)}{\partial T^2} \quad .$$

Die Wärmekapazität  $C$  hängt nicht von  $V, \mu, q$  ab .

**Lösung 10-1:**

$$(a) \quad \frac{1}{\kappa} = -V \frac{\partial p(T, V)}{\partial V} = V \frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial V^2} \quad ,$$

$$\text{also } \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{\kappa} \right) = V \frac{\partial^3 F(T, V)}{\partial V^2 \partial T} = -V \frac{\partial^2 S(T, V)}{\partial V^2} \quad .$$

$$(b) \quad U(T, V) = pV\Gamma + \Omega(V) = -V \frac{\partial F(T, V)}{\partial V} \Gamma + \Omega(V) \quad ,$$

$$\text{also } C_V = \frac{\partial U(T, V)}{\partial T} = -V \frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial T \partial V} \Gamma = V \frac{\partial S(T, V)}{\partial V} \Gamma \quad .$$

**Lösung 10-2:** Reversible adiabatische Kompression ist isentrope Kompression. Nach dem 3. Hauptsatz sind Isentropen bei  $T = 0$  auch Isothermen. Die Temperatur ändert sich also bei reversibler adiabatischer Kompression nicht. Irreversible adiabatische Kompression erfolgt nicht isentrop. Die Entropie steigt ausgehend von  $S(0) = 0$  an. Der Gleichgewichtszustand nach der Kompression gehört wegen  $S > 0$  nach dem 3. Hauptsatz nicht zu  $T = 0$ . Es ist also eine Erwärmung eingetreten.

**Lösung 10-3:** Die Beziehung zwischen Wärmekapazität und Entropie ist  $C(T, \Theta) = T \partial S(T, \Theta) / \partial T$ . Potenzreihenentwicklung der Entropie nach  $T$ :

$$S(T, \Theta) = S_0(\Theta) + S_1(\Theta)T + S_2(\Theta)T^2 + S_3(\Theta)T^3 + \dots$$

Potenzreihenentwicklung der Wärmekapazität nach  $T$ :

$$C(T, \Theta) = S_1(\Theta)T + 2S_2(\Theta)T^2 + 3S_3(\Theta)T^3 + \dots,$$

also

$$C(T, \Theta) - S(T, \Theta) = -S_0(\Theta) + S_2(\Theta)T^2 + 2S_3(\Theta)T^3 + \dots$$

Nach dem 3. Hauptsatz hängt  $S_0(\Theta)$  nicht von  $\Theta$  ab.

Mit der Konvention  $S_0 = 0$  gilt  $C(T, \Theta) - S(T, \Theta) = S_2(\Theta)T^2 + \dots$

**Lösung 10-4:** Nach dem Curie-Weiß Gesetz ist

$$\frac{\partial F(T, \mu)}{\partial \mu} = H = \frac{\mu(T - T_c)}{D}, \text{ also}$$

$$\frac{\partial^2 F(T, \mu)}{\partial T \partial \mu} = -\frac{\partial S(T, \mu)}{\partial \mu} = \frac{\mu}{D} \neq 0 \text{ für alle } \mu \neq 0.$$

Dies widerspricht dem 3. Hauptsatz, der bei  $T = 0$ :  $\partial S(T, \mu) / \partial \mu = 0$  für alle  $\mu$  fordert.

**Lösung 10-5:** Die freie Energie von Behälter und Heliumfilm sei

$$F_0(T, x_1 \dots x_J) + \eta(T)\sigma,$$

wobei die Filmfläche  $\sigma$  unabhängig von den verbleibenden Arbeitskoordinaten  $x_j$  ist. Aus

$$\lim_{T \rightarrow 0} \partial S / \partial \sigma = 0 \text{ (3. Hauptsatz) und}$$

$$\frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial \sigma \partial T} = -\frac{\partial S}{\partial \sigma} = \frac{d\eta(T)}{dT}$$

folgt dann

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{d\eta(T)}{dT} = 0.$$

**Lösung 10-6:** Wähle  $T, p$  als unabhängige Variable. Die Wärmekapazität ist durch  $C(T, p) = \partial H / \partial T = T \partial S / \partial T$  definiert. Nach dem 3. Hauptsatz gilt  $S_1(0, p) = S_2(0, p)$ . Die Änderung der Gesamtentropie bei Übergang  $1 \rightarrow 2$  ist deshalb mit

$$H_2 - H_1 = \Delta H \quad , \quad C_2 - C_1 = \Delta C : \quad S_2 - S_1 = \int_0^T \frac{dT'}{T'} \Delta C(T', p) .$$

Die Entropieänderung durch Wärmeeintrag ist  $\Delta H/T$ .

Irreversibler Entropieanstieg bei  $T_0$ :  $\Delta S_i = \int_0^{T_0} \frac{dT'}{T'} \Delta C(T', p) - \frac{\Delta H(T_0, p)}{T_0}$ .

Volumenänderung: Es gilt

$$G_2 - G_1 = \Delta H(T, p) - T \int_0^T \frac{dT'}{T'} \Delta C(T', p) \quad ,$$

$$V_2 - V_1 = \frac{\partial(G_2 - G_1)}{\partial p} = \frac{\partial \Delta H(T_0, p)}{\partial p} - T_0 \int_0^{T_0} \frac{dT'}{T'} \frac{\partial \Delta C(T', p)}{\partial p} .$$

Phasengleichgewicht: Bei der Temperatur  $T_{12}$  des Phasengleichgewichts ist

$$-T_{12} \Delta S_i = G_2 - G_1 = 0 \quad , \quad \text{also} \quad \Delta H(T_{12}, p) = T_{12} \int_0^{T_{12}} \frac{dT'}{T'} \Delta C(T', p)$$

**Lösung 10-7:** Zwei Lösungen  $F_1(T, V)$  und  $F_2(T, V)$  der Gleichung

$$U(T, V) = F(T, V) - T \frac{\partial F(T, V)}{\partial T}$$

erfüllen die Differentialgleichung

$$(F_1 - F_2) - T \frac{\partial(F_1 - F_2)}{\partial T} = 0$$

mit der Lösung  $F_1 - F_2 = T f(V)$ .

Die zugehörige Entropiedifferenz ist  $\partial(F_1 - F_2) / \partial T = S_2(T, V) - S_1(T, V) = f(V)$ . Nach dem 3. Hauptsatz ist  $S_2(0, V) = 0 = S_1(0, V)$  , woraus  $F_1(T, V) = F_2(T, V)$  folgt. Die beiden Lösungen sind also gleich.

**Lösung 10-8:** Die Gesamtenergie bei fixierten Arbeitskoordinaten steigt ausgehend von  $T = 0$  bei Erwärmung um  $U(T) - U(0) = 2[W(T) - W(0)]$  an, da kinetische Energie  $W(T)$  und potentielle Energie der Schwingungsanregungen das gleiche Zeitmittel haben. Die Wärmekapazität hängt deshalb nach  $C(T, V) = \partial U(T) / \partial T = 2W'(T) = f(T) k$  mit der Anzahl  $f(T)$  der Freiheitsgrade zusammen.  $f(T) = C(T)/k$  verschwindet am absoluten Nullpunkt, weil nach dem 3. Hauptsatz für die Wärmekapazität  $\lim_{T \rightarrow 0} C(T) = 0$  gilt .

**Lösung 11-1:** Differentiation von  $V_1(T, p) - V_2(T, p) = \Delta V(T, p) = 0$  längs der Koexistenzkurve  $p(T)$  ergibt mit  $\Delta\kappa = \kappa_1 - \kappa_2 = -V^{-1}\Delta\partial V/\partial p$ ,  $\Delta\beta = \beta_1 - \beta_2 = V^{-1}\partial V/\partial T$ :

$$\Delta \frac{\partial V(T, p)}{\partial p} dp + \Delta \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} dT = 0 \quad , \quad \text{also}$$

$$-V\Delta\kappa dp + V\Delta\beta dT = 0 \quad , \quad \text{deshalb} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\beta}{\Delta\kappa} .$$

Differentiation von  $S_1(T, p) - S_2(T, p) = \Delta S(T, p) = 0$  längs  $p(T)$  ergibt

$$\Delta \frac{\partial S(T, p)}{\partial p} dp + \Delta \frac{\partial S(T, p)}{\partial T} dT = 0 = -\Delta \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} dp + \Delta \frac{\partial S(T, p)}{\partial T} dT$$

wobei die Maxwell-Relation  $\Delta\partial S/\partial p = -\Delta\partial V/\partial T$  benutzt ist.

Aus  $\Delta C = C_1 - C_2 = T\Delta\partial S/\partial T$  und  $\Delta\beta = \beta_1 - \beta_2 = V^{-1}\Delta V/\partial T$  folgt deshalb:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta C(T, p)}{TV\Delta\beta(T, p)} .$$

**Lösung 11-2:** Bei konstantem Volumen ist bereits eine Variable zur Beschreibung der Gleichgewichtszustände hinreichend. Mit  $p$  als unabhängiger Variablen gilt

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V dp , \quad dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp , \quad \text{also} \quad C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V}$$

Analog kann  $T$  bei konstanter Entropie als unabhängige Variable gewählt werden und es gilt:

$$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\frac{1}{V}\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S} = \frac{1}{V}\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S}{\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V} ,$$

wobei die Maxwell-Relation für  $(\partial T/\partial V)_S$  benutzt ist. Zusammen ergibt sich

$$\frac{C_V}{\kappa_S} = TV\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S .$$

Für 2-Phasen Zustände mit nur einer Stoffkomponente hängt der Druck nach der Gibbs-Phasenregel (7.17) eindeutig von der Temperatur ab:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{dp(T)}{dT}$$

(demgegenüber ist die adiabatische Phasenaufteilung  $l_1(T, S) - l_2(T, S)$  von der isochoren Aufteilung  $l_1(T, V) - l_2(T, V)$  verschieden). Es folgt

$$\frac{C_V}{\kappa_S} = TV\left(\frac{dp(T)}{dT}\right)^2 .$$



**Lösung 11-3:** Einsetzen von  $dH_c(T)/dT = -2H_c(0)T/T_c^2$  in die Rutgers-Formel (9.12) liefert

$$C_s - C_n = \frac{VH_c(0)^2}{\pi T_c} , H_c(0) = 305(\text{J}/10\text{m}^3)^{1/2} .$$

Es folgt

$$\frac{C_s - C_n}{V} = \frac{305^2 \text{ J}}{10\pi \text{ m}^3 3,72 \text{ Kelvin}} = \frac{796 \text{ J}}{\text{m}^3 \text{ Kelvin}} .$$

Division durch die Dichte  $7300 \text{ kg}/\text{m}^3$  ergibt für die spezifischen Wärmen

$$c_s - c_n = 0,109 \text{ J Kelvin}^{-1} \text{kg}^{-1} .$$

**Lösung 11-4:**

(a) Im  $\text{He}_{\text{II}}$  befinden sich  $\text{He}_{\text{I}}$  und  $\text{He}_0$  im Phasengleichgewicht. Dies trifft separat für beide Zellen zu. Für die chemischen Potentiale der Phasen  $\text{He}_{\text{I}}$  und  $\text{He}_0$  gilt deshalb

$$\mu_I(T_1, p_1) = \mu_0(T_1, p_1) = \mu(T_1, p_1) \quad \text{und} \quad \mu_I(T_2, p_2) = \mu_0(T_2, p_2) = \mu(T_2, p_2) ,$$

wobei  $\mu(T, p)$  als chemisches Potential des  $\text{He}_{\text{II}}$  definiert ist. Da die Trennwand für  $\text{He}_0$  durchlässig ist gilt im Zellengleichgewicht

$$\mu_0(T_1, p_1) = \mu_0(T_2, p_2) \quad \text{und} \quad \text{deshalb auch} \quad \mu(T_1, p_1) = \mu(T_2, p_2) .$$

Nach der Gibbs-Duhem Beziehung (4.6) bedeutet dies für die molaren Gibbs-Potentiale der beiden Zellen

$$g(T_1, p_1) = \frac{G(T_1, p_1)}{n_1} = \frac{G(T_2, p_2)}{n_2} = g(T_2, p_2) .$$

(b) Aus  $g(T_1, p_1) = g(T_2, p_2)$  folgt  $p_2 - p_1 \simeq (\partial p / \partial T)_g (T_2 - T_1)$ . Wegen

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_g = - \frac{\partial g(T, p) / \partial T}{\partial g(T, p) / \partial p} = \frac{s}{v} .$$

gilt  $p_2 - p_1 \simeq (T_2 - T_1)s/v$ , wobei  $s$ ,  $v$  die molaren Werte von Entropie und Volumen sind.

**Lösung 11-5:** Nach der Maxwell-Relation  $\partial S / \partial p = -\partial V / \partial T$  und wegen  $\partial V / \partial T = 0$  (Voraussetzung (c)) hängen Wärmekapazitäten und Entropien der flüssigen Phase (L) und festen Phase (s) nur von der Temperatur ab. Die Wärmekapazitäten (a,b) werden durch  $C_L(T) = \gamma_L T$  für  $T \leq 1\text{K}$  und  $C_s(T) = \gamma_s T$  für  $T \leq T'$  =

0,003K genähert. Nach der Clausius-Clapeyron Gleichung sowie (c) gilt für den Schmelzdruck  $p_s(T)$  :

$$\frac{dp_s(T)}{dT} = \frac{S_L(T) - S_s(T)}{V_L - V_s} \quad \text{mit konstanten Phasenvolumina } V_L \text{ und } V_s .$$

Nach (d) gilt bei  $T = T_M = 0,32\text{K}$  :  $dp_s(T_M)/dT = 0$  also  $S_L(T_M) = S_s(T_M)$  . Die Entropie der flüssigen Phase ist  $S_L(T) = \gamma_L T$  . Die Entropie der festem Phase ergibt sich daraus bei stückweise linearer Näherung zu

$$S_s(T) = \gamma_s T \quad \text{für } T \leq T' \text{ und}$$

$$S_s(T) = \frac{\gamma_s T'(T - T_M)}{T' - T_M} + \frac{\gamma_L T_M(T - T')}{T_M - T'} \quad \text{für } T' \leq T \leq 1\text{K} .$$

Mit  $(\gamma_s - \gamma_L)/(V_L - V_s) = \eta > 0$  folgt daraus

$$\frac{dp_s(T)}{dT} = -\eta T \quad \text{für } T \leq T' \text{ und}$$

$$\frac{dp_s(T)}{dT} = \eta \frac{T'(T - T_M)}{T_M - T'} \quad \text{für } T' \leq T \leq 1\text{K} .$$

Integration ergibt  $p_s(T) = p_s(0) - \eta T^2/2$  für  $T \leq T'$  und

$$p_s(T) = p_s(0) + \frac{\eta T'}{2(T_M - T')} (T^2 - 2T_M T + T_M T') \quad \text{für } T' \leq T \leq 1\text{K} .$$

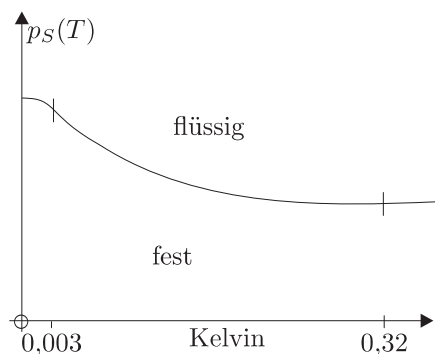
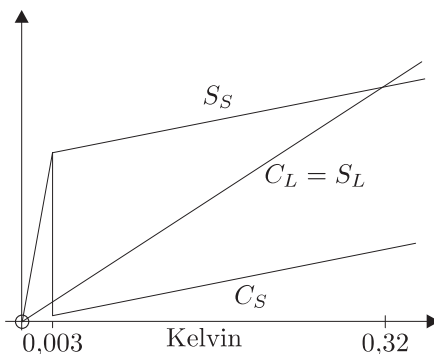
Nach (d) ist  $p(T_M) = p_s(0) - \eta T_M T'/2 = 29\text{atm}$  und

$$p_s(0,7\text{K}) = p_s(0) + \frac{\eta T'}{2(T_M - T')} (0,49 - 1,4T_M + T_M T') = 34\text{atm} .$$

Auflösung nach  $\eta$  und  $p_s(0)$  ergibt

$$\eta = \frac{10\text{atm}(T_M - T')}{T'(0,49 - 1,4T_M + T_M^2)} ,$$

$$p_s(0) = 29\text{atm} + \frac{5\text{atm}(T_M - T')T_M}{0,49 - 1,4T_M + T_M^2} = 32,5\text{atm} .$$



**Lösung 11-6** Aus der Grenzkurve  $p_{mix}(V) = p_c - (V - V_c)^2/a$  geht hervor: Bei gegebenem Druck  $p < p_c$  sind

$$V_d = V_c + \sqrt{(p - p_c)/a} \quad , \quad V_l = V_c - \sqrt{(p - p_c)/a}$$

die Grenzvolumina (nur Dampf, nur Flüssigkeit) des 2-Phasengemischs. Die Volumenänderung bei Verdampfung ist  $\Delta V = 2\sqrt{(p_c - p)/a}$ . Daraus ergibt sich nach der Clausius-Clapeyron Gleichung  $\Delta Q = \Delta V dp(T)/dT$  die Verdampfungswärme  $\Delta Q$ . Aus dem gegebenen Dampfdruckansatz folgt

$$\frac{dp(T)}{dT} = \frac{2bp}{3(T_c - T)^{1/3}} \quad \text{sowie} \quad (T_c - T)^{2/3} = b^{-1} \ln \frac{p_c}{p} \simeq b^{-1} \left( \frac{p_c}{p} - 1 \right) \quad .$$

Zusammen ergibt dies für die Verdampfungswärme

$$\Delta Q(p) = 2\sqrt{\frac{p_c - p}{a}} \frac{2bp}{3\sqrt{b^{-1}(\frac{p_c}{p} - 1)}} = \frac{4(bp)^{3/2}}{3a^{1/2}} \quad .$$

Am kritischen Punkt folgt  $\Delta Q(p_c) \neq 0$ . Da die Verdampfungswärme  $\Delta Q$  für  $p > p_c$  verschwindet, liefert also der theoretische  $p(T)$ -Ansatz eine Unstetigkeit von  $\Delta Q$  bei  $p = p_c$ . Solche Unstetigkeiten werden für reale Substanzen nicht beobachtet.

## Lösungen zu Teil II

### Lösung 12.4-1:

- (a) Dichte und Stromdichte des Volumens sind  $w = 1$  und  $\mathbf{w} = \mathbf{v}$ .  
Die raumfeste Volumenbilanz ist deshalb  $0 = -\operatorname{div} \mathbf{v} + q_V$ .
- (b) Es gilt für die körperfeste Stromdichte  $\underline{\mathbf{w}} = \mathbf{w} - 1 \mathbf{v} = 0$ .  
Deshalb lautet die körperfeste Volumenbilanz  $\rho d_t \rho^{-1} = q_V = \operatorname{div} \mathbf{v}$ .

### Lösung 12.4-2:

- (a) Wegen  $\rho d_t \rho^{-1} = \operatorname{div} \mathbf{v}$  ist  
 $0 = \rho d_t (\rho^{-1} \rho v_\beta) = \rho v_\beta \operatorname{div} \mathbf{v} + \mathbf{v} \cdot \operatorname{grad}(\rho v_\beta) + \partial_t(\rho v_\beta) = \operatorname{div}(\rho v_\beta \mathbf{v}) + \partial_t(\rho v_\beta)$ ,  
 also  $\partial_t(\rho v_\beta) = -\operatorname{div}(\rho v_\beta \mathbf{v})$ .
- (b) Die Stromdichte der Impulskomponente  $\beta$  lautet  $\mathbf{v} \rho v_\beta$ .  
Die Impulseinströmung ist deshalb  $-\int_{O_V} d\mathbf{f} \cdot \mathbf{v} \rho v_\beta = -\int_V dV \operatorname{div}(\mathbf{v} \rho v_\beta)$ .

### Lösung 12.6-1:

- (a) Wir betrachten die Energiedichte  $e = E/V$  eines starren im Laborsystem ruhenden Volumenelements  $V$ . An dieses Volumenelement erfolgen keine mechanischen Arbeitsüberträge und die gesamte Energieänderung geht mit dem Massestrom  $\mathbf{m}$  durch seine Wände einher. Pro Masseinheit wird die Energie  $\underline{\mu} + v^2/2$  übertragen. Deshalb ist für kleine Volumenelemente

$$\begin{aligned} \partial_t e &= \frac{\dot{E}}{V} = -\frac{1}{V} \int_{O_V} d\mathbf{f} \cdot \mathbf{m} (\underline{\mu} + v^2/2) \\ &= -\frac{1}{V} \int_V dV \operatorname{div}[\mathbf{m} (\underline{\mu} + v^2/2)] \simeq -\operatorname{div}[\mathbf{m} (\underline{\mu} + v^2/2)] = -\operatorname{div} \mathbf{e} \end{aligned}$$

Für die Energiestromdichte im Laborsystem folgt daraus  $\mathbf{e} = [\mathbf{m} (\underline{\mu} + v^2/2)]$ .

- (b) Wir betrachten die spezifische Energie  $\underline{e} = E/M$  eines Volumenelements mit körperfesten Wänden (mitschwimmendes Volumenelement konstanter Masse  $M$ ). Durch seine Wände findet kein Masseübertrag statt und die gesamte Energieänderung geht mit der Bewegung der Wände gegen den Druck einher (nur mechanischer Arbeitsübertrag). Das bedeutet

$$\begin{aligned} d_t \underline{e} &= \frac{\dot{E}}{M} = -\frac{1}{M} \int_{O_V} d\mathbf{f} \cdot \mathbf{v} p \\ &= -\frac{1}{M} \int_V dV \operatorname{div}(\mathbf{v} p) \simeq -\frac{1}{\rho} \operatorname{div}(\mathbf{v} p), \quad \rho = \text{Massendichte} \end{aligned}$$

Vergleicht man dies mit  $\rho d_t \underline{e} = -\operatorname{div} \mathbf{e}$  so ergibt sich  $\mathbf{e} = \mathbf{v} p$ .

**Lösung 12.6-2:** Die Massebilanz für die Teilchensorte  $l$  lautet ohne chemische Reaktionen  $\rho d_t(\rho_l/\rho) = -\operatorname{div} \mathbf{J}_l$ .

Daraus folgt wegen  $\partial_t \psi_l = 0$ :

$$\rho d_t \sum_l \frac{\psi_l \rho_l}{\rho} = - \sum_l \psi_l \operatorname{div} \mathbf{J}_l + \sum_l \rho_l \mathbf{v} \cdot \operatorname{grad} \psi_l .$$

Zusammen mit  $\rho_l \mathbf{v} = \rho_l \mathbf{v}_l - \mathbf{J}_l$  bedeutet das

$$\rho d_t \psi = - \sum_l \operatorname{div} (\psi_l \mathbf{J}_l) - \sum_l \rho_l \mathbf{v}_l \cdot \underline{\mathbf{k}}_l .$$

Addition dieser Gleichung zur Energiebilanz

$$\rho d_t \underline{e} = - \operatorname{div} \underline{\mathbf{e}} + \sum_l \rho_l \mathbf{v}_l \cdot \underline{\mathbf{k}}_l$$

liefert

$$\rho d_t (\underline{e} + \psi) = - \operatorname{div} (\underline{\mathbf{e}} + \sum_l \psi_l \mathbf{J}_l) .$$

**Lösung 12.6-3:**

(a) Die körperfeste Impulsbilanz lautet in unserem Falle  $\rho d_t \mathbf{v} = -\operatorname{grad} p$  und die Bilanz (12.18) der Konvektionsenergie

$$\rho d_t (v^2/2) = - \operatorname{div}(\mathbf{v} p) + p \operatorname{div} \mathbf{v} .$$

Ferner gilt wegen  $\rho d_t \rho^{-1} = \operatorname{div} \mathbf{v}$  die Identität

$$\rho d_t \left( \frac{p}{\rho} \right) = p \operatorname{div} \mathbf{v} + \mathbf{v} \cdot \operatorname{grad} p + \partial_t p = \operatorname{div}(\mathbf{v} p) + \partial_t p .$$

Addition dieser Beziehung zur Konvektionsbilanz führt auf

$$\rho d_t \left( \frac{v^2}{2} + \frac{p}{\rho} \right) = p \operatorname{div} \mathbf{v} + \partial_t p .$$

Für  $\partial_t p = 0$  folgt die Bernoulli-Gleichung.

(b) Die Bilanz (12.19) der inneren Energie lautet für  $\mathbf{J}_l = 0$ :

$$\rho d_t (u/\rho) = - \operatorname{div} \mathbf{Q} - p \operatorname{div} \mathbf{v} .$$

Addition dieser Bilanz zur Bernoulli-Gleichung (a) ergibt

$$\rho d_t \left( \frac{v^2}{2} + \frac{u+p}{\rho} \right) = - \operatorname{div} \mathbf{Q} .$$

(c) Die Impulsbilanz im äußeren Kraftfeld  $-\rho \operatorname{grad} \psi$  lautet

$$\rho d_t \mathbf{v} = -\operatorname{grad} p - \rho \operatorname{grad} \psi .$$

Nach Multiplikation mit  $\mathbf{v}$  ergibt sich daraus  $\rho d_t v^2/2 = -d_t p - \rho d_t \psi$ , weil  $\partial_t p = 0 = \partial_t \psi$ . Aus

$$d_t p = \rho d_t \left( \frac{p}{\rho} \right) - p \operatorname{div} \mathbf{v}$$

folgt dann

$$\rho d_t \left( \frac{v^2}{2} + \frac{p}{\rho} + \psi \right) = p \operatorname{div} \mathbf{v} .$$

**Lösung 12.6-4:** Skalare Multiplikation der Bewegungsgleichung  $\rho d_t \mathbf{v} = \mathbf{k} - \operatorname{div} \boldsymbol{\pi}$  mit  $\mathbf{v}$  führt auf  $\rho d_t v^2/2 = \mathbf{v} \cdot (\mathbf{k} - \operatorname{div} \boldsymbol{\pi})$ . Die Behauptung folgt aus:

$$\begin{aligned} \rho d_t \left( \frac{1}{\rho} \frac{\rho v^2}{2} \right) &= \frac{\rho v^2}{2} \operatorname{div} \mathbf{v} + \mathbf{v} \cdot \operatorname{grad} \left( \frac{\rho v^2}{2} \right) + \partial_t \left( \frac{\rho v^2}{2} \right) \\ &= \operatorname{div} \left( \mathbf{v} \frac{\rho v^2}{2} \right) + \partial_t \left( \frac{\rho v^2}{2} \right) \end{aligned}$$

**Lösung 12.8-1:** Mit den Annahmen für  $\mathbf{e}$  und  $\underline{\mathbf{e}}$  stellt sich die Gleichung  $\mathbf{e} = \underline{\mathbf{e}} + e\mathbf{v}$  dar als

$$\mathbf{e} = \frac{\rho v^2}{2} \mathbf{v} + T\mathbf{s} + \sum_l \underline{\mu}_l \mathbf{m}_l = p\mathbf{v} + T\underline{\mathbf{s}} + \sum_l \underline{\mu}_l \mathbf{J}_l + e\mathbf{v} .$$

Nach Einsetzen von  $\mathbf{s} = \underline{\mathbf{s}} + s\mathbf{v}$ ,  $\mathbf{m}_l = \mathbf{J}_l + \rho\mathbf{v}$  auf der linken Seite verbleiben nur noch zu  $\mathbf{v}$  proportionale Terme. Die Koeffizienten von  $\mathbf{v}$  auf den beiden Seiten stimmen deshalb überein:  $\rho v^2/2 + Ts + \sum_l \underline{\mu}_l \rho_l = p + e$ .

**Lösung 12.8-2:** Wegen  $\rho d_t \rho^{-1} = \operatorname{div} \mathbf{v}$  gilt für eine beliebige Funktion  $w(\mathbf{r}, t)$  die Identität  $\rho d_t (w/\rho) = \partial_t w + \mathbf{v} \cdot \operatorname{grad} w + w \operatorname{div} \mathbf{v} = \partial_t w + \operatorname{div}(w\mathbf{v})$ , siehe Kapitel 12.1. Mit

$$w = \rho \frac{v^2}{2} \text{ folgt daraus } \partial_t \left( \rho \frac{v^2}{2} \right) = -\operatorname{div} \left( \rho \frac{v^2}{2} \mathbf{v} \right) + \rho d_t \frac{v^2}{2} .$$

Abzug dieser Identität von der Bilanz der Gesamtenergie führt auf

$$\partial_t u = -\operatorname{div}(\mathbf{q} + \sum_l \underline{\mu}_l \mathbf{m}_l) - \rho d_t \frac{v^2}{2} + \sum_l \mathbf{m}_l \cdot \underline{\mathbf{k}}_l .$$

**Lösung 12.8-3:** Ist  $e$  die Energiedichte und  $\mathbf{w}$  die Geschwindigkeit der Wand, so tritt der Energiestrom  $(\mathbf{e} - \mathbf{w}e) \cdot d\mathbf{f}$  durch das Flächenelement  $d\mathbf{f}$ . Der Energieübertrag wird deshalb durch die Energiestromdichte  $\mathbf{e}_w = \mathbf{e} - \mathbf{w}e$  beschrieben. Einsetzen von  $e = -p + T s + \sum_l (\underline{\mu}_l + v^2/2)\rho_l$  liefert

$$\mathbf{e}_w = p \mathbf{w} + \mathbf{q} - T s \mathbf{w} + \sum_l \left(\underline{\mu}_l + \frac{v^2}{2}\right)(\mathbf{m}_l - \rho_l \mathbf{w}) .$$

**Lösung 12.8-4:**

(a) Der isentrope Energiestrom aus Teilchendiffusion ist gemäß (12.15) durch  $\sum_l \underline{\mu}_l \mathbf{J}_l$  definiert. Addition des Wärmediffusionsstroms ergibt den neuen Energiestrom  $\sum_l (T \underline{s}_l + \underline{\mu}_l) \mathbf{J}_l$ . Aus

$$\underline{s}_l = \frac{\partial S(T, p, \rho_1 \dots \rho_C)}{\partial \rho_l} , \quad \underline{\mu}_l = \frac{\partial G(T, p, \rho_1 \dots \rho_C)}{\partial \rho_l}$$

folgt

$$\begin{aligned} T \underline{s}_l + \underline{\mu}_l &= \frac{\partial}{\partial \rho_l} [TS(T, p, \rho_1 \dots \rho_C) + G(T, p, \rho_1 \dots \rho_C)] \\ &= \frac{\partial H(T, p, \rho_1 \dots \rho_C)}{\partial \rho_l} = \underline{h}_l . \end{aligned}$$

(b) Der Massestrom des Stoffes  $l$  im Laborsystem ist  $\mathbf{m}_l = \rho_l \mathbf{v} + \mathbf{J}_l$ .

Das bedeutet aber  $\sum_l \underline{s}_l \mathbf{m}_l = \mathbf{v} \sum_l \underline{s}_l \rho_l + \sum_l \underline{s}_l \mathbf{J}_l = \mathbf{v} s + \sum_l \underline{s}_l \mathbf{J}_l$ , wobei die Homogenitätsrelation für  $S(T, p, \rho_1 \dots \rho_C)$  benutzt ist. Daraus folgt

$$\mathbf{q} - \sum_l T \underline{s}_l \mathbf{m}_l = \mathbf{q} - T s \mathbf{v} - T \sum_l \underline{s}_l \mathbf{J}_l = \mathbf{Q} - T \sum_l \underline{s}_l \mathbf{J}_l = \mathbf{Q}' .$$

**Lösung 12.8-5:** In Abwesenheit chemischer Reaktionen ist  $\partial_t \rho_l = -\text{div } \mathbf{m}_l$ .

(a) Nach  $\partial_t s = 0 = \partial_t p$  gilt am Ort  $\mathbf{r}$  unter den genannten Voraussetzungen

$$\begin{aligned} \partial_t h(\mathbf{r}, \mathbf{t}) &= \sum_l \frac{\partial H[s, p, \dots \rho_l]}{\partial \rho_l} \partial_t \rho_l \\ &= - \sum_l \underline{\mu}_l \text{div } \mathbf{m}_l = - \text{div } \sum_l (\underline{\mu}_l \mathbf{m}_l) , \end{aligned}$$

weil wegen  $\text{grad } s = \text{grad } p = \text{grad } \rho_l = 0$  auch  $\text{grad } \underline{\mu}_l = 0$  gilt.

(b) Im Falle  $\partial_t T = 0$  benutzen wir die Darstellung  $h = H[S(T, p, \dots \rho_l), p, \dots \rho_l]$ .

Es folgt

$$\partial_t h(\mathbf{r}, \mathbf{t}) = \sum_l (T \underline{s}_l + \underline{\mu}_l) \partial_t \rho_l = - \sum_l (T \underline{s}_l + \underline{\mu}_l) \text{div } \mathbf{m}_l$$

mit

$$\underline{s}_l = \frac{\partial S(T, p, \dots, \rho_l)}{\partial \rho_l} .$$

Wegen

$$T = \frac{\partial H[s, p, \dots, \rho_l]}{\partial s}$$

führt  $\text{grad } s = \text{grad } p = \text{grad } \rho_l = 0$  auf  $\text{grad } T = 0$ . Das bedeutet aber

$$\partial_t h(\mathbf{r}, \mathbf{t}) = - \text{div} \sum_l (T \underline{s}_l + \underline{\mu}_l) \mathbf{m}_l .$$

**Lösung 12.8-6:**  $\rho =$  Massendichte ,  $s =$  Entropiedichte.

- (a) Entropiebilanz in der Umgebung eines Wandpunkts  $\mathbf{r}$  : Ist  $\mathbf{m}$  der gesamte Massestrom, so gilt für den gesamten Entropiestrom  $\mathbf{s} = \mathbf{Q}/T + \mathbf{m}s/\rho$  . Dabei ist  $\mathbf{Q}$  der körperfeste Wärmestrom und  $\mathbf{m}T s/\rho$  die Wärmekonvektion. Es ist ferner  $\mathbf{m} = \mathbf{m}_g$  da nur der ausgasende Stoff  $g$  zum Massestrom beiträgt. Wenn an allen Wandpunkten  $\mathbf{Q} = -\mathbf{m}_g T s/\rho \equiv \mathbf{Q}_0(\mathbf{r})$  gilt so strömt keine Entropie in den Hohlraum ein, da die Entropiekonvektion des ausgasenden Stoffs  $g$  durch den körperfesten Wärmestrom wieder herausgekühlt wird. Es wird dann weder Entropie an den Hohlraum übertragen noch im Hohlraum Entropie produziert.
- (b) Die Entropie des leeren Hohlraums ist  $S_0 = 0$  . Wird also der Wärmestrom  $\mathbf{Q}_0$  nach (a) beibehalten, so ist während des gesamten Vorgangs  $S_0 = 0$ . Nach dem 3. Hauptsatz bedeutet dies aber  $T_0 = 0$  während in der Wand stets  $T > 0$  gilt. Ein kühlender Wärmestrom  $\mathbf{Q}_0$  nach (a) vom Hohlraum mit  $T_0 = 0$  zur wärmeren Wand läßt sich aber nach dem 0. Hauptsatz nicht realisieren.

**Lösung 13-1:** Betrachte zuerst nur 1 Molekül der Geschwindigkeit  $v_x$  . Seine Stoßfrequenz an der Kolbenwand ist  $(v_x + w)/2X$  ,  $X =$  Ausdehnung Gasraum in  $x$ -Richtung. Bei jedem Stoß des Moleküls wird der Impuls  $2M(v_x + w)$  übertragen. Wegen  $w \ll v_x$  kann über viele Stöße gemittelt werden, ohne daß sich  $X$  merklich ändert. Die stoßgemittelte Kraft auf die Wand ist deshalb bei 1 Molekül  $\bar{K} = (v_x + w)^2 M/X$  . Bei  $N$  Molekülen im Gasvolumen  $V$  ergibt sich daraus:

$$\text{Mittlerer Druck: } p = \frac{N M}{V} \overline{(v_x + w)^2} \simeq \frac{N M}{V} (\overline{v_x^2} + 2\overline{v_x} w) ,$$

$$\text{Hysteresedruck: } p - p' = \frac{N M}{V} 2\overline{v_x} w = p' \frac{M}{kT} 2\overline{v_x} w , \text{ wegen } \frac{N}{V} = \frac{p'}{kT}$$

$$\text{Zusammen folgt daraus } \alpha = p' \frac{M}{kT} \sqrt{\frac{8kT}{\pi M}} = p' \sqrt{\frac{8M}{\pi kT}} .$$



**Lösung 14-1:** Wegen  $\partial_t \rho = 0$  lautet die Massebilanz  $(\mathbf{v} \cdot \text{grad})\rho = -\rho \operatorname{div} \mathbf{v}$  oder  $\operatorname{div} \mathbf{v} = -(\mathbf{v} \cdot \text{grad}) \ln \rho$ . Wegen  $\partial_t \mathbf{v} = 0$  gilt außerdem  $d_t \mathbf{v} = (\mathbf{v} \cdot \text{grad})\mathbf{v}$ . Zusammen bedeutet dies für die Navier-Stokes Gleichungen

$$\rho(\mathbf{v} \cdot \text{grad})\mathbf{v} = -\left(\eta_V + \frac{\eta}{3}\right) \text{grad}(\mathbf{v} \cdot \text{grad}) \ln \rho + \eta \Delta \mathbf{v} + \mathbf{k} - \text{grad} p'$$

**Lösung 14-2:**

(a) Die Divergenz der Navier-Stokes Gleichung und die partielle Zeitableitung der Massebilanz führen auf

$$\frac{\partial p'[\underline{s}, \rho_0]}{\partial \rho_0} \Delta \rho(\mathbf{r}, t) = -\rho_0 \operatorname{div}(\partial_t \mathbf{v}) = \partial_t^2 \rho(\mathbf{r}, t)$$

also

$$\tilde{c}^2 = \frac{\partial p'[\underline{s}, \rho_0]}{\partial \rho_0} .$$

Für die Kompressibilität eines Materialelements der Masse  $M = \text{const}$  und der Dichte

$$\rho = \frac{M}{V} \text{ gilt } \kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial p} , \text{ also } \frac{\partial p'[\underline{s}, \rho_0]}{\partial \rho_0} = \frac{1}{\rho_0 \kappa_{S0}} ,$$

wobei  $\kappa_{S0}[\underline{s}, \rho_0]$  die isentrope Kompressibilität ist. Aus  $\kappa_{S0} = \kappa_{T0} c_V/c_p$  folgt dann

$$\tilde{c} = \sqrt{\frac{c_p}{\rho_0 \kappa_{T0} c_V}} .$$

(b) Aus der thermischen Zustandsgleichung  $p = RT\rho/\alpha$ ,  $\alpha = \text{Molmasse des idealen Gases}$  folgt

$$\frac{\partial p(T, \rho)}{\partial \rho} = \frac{RT}{\alpha} .$$

Es gilt also

$$\frac{1}{\rho_0 \kappa_{T0}} = \frac{\partial p'(T, \rho_0)}{\partial \rho_0} = \frac{RT}{\alpha} .$$

Ferner erfüllen die molaren Wärmekapazitäten des idealen Gases  $c_p = c_V + R$ , siehe Tabelle I. Zusammen folgt daraus nach (a):

$$\tilde{c} = \sqrt{\frac{c_p}{\rho_0 \kappa_{T0} c_V}} = \sqrt{\frac{R T}{\alpha} \left(1 + \frac{R}{c_V}\right)} .$$

**Lösung 14-3:**

(a) Für  $\mathbf{v} \cdot \text{grad } \mathbf{v} \ll \partial_t \mathbf{v}$  lautet die Navier-Stokes Gleichung

$$\rho \partial_t \mathbf{v} = (\eta_V + \frac{\eta}{3}) \text{grad } \text{div } \mathbf{v} + \eta \Delta \mathbf{v} + \mathbf{k} - \text{grad } p' .$$

Ferner gilt  $\text{rot } \text{grad } f(\mathbf{r}) = 0$  für beliebige Funktionen  $f(\mathbf{r})$ .

Aus  $\text{grad } \rho = \text{grad } \eta = \text{grad } \eta_V = 0$  folgt dann  $\rho \text{ rot } \partial_t \mathbf{v} = \eta \Delta \text{ rot } \mathbf{v}$ .

(b) Wegen  $\rho \partial_t \omega_x = \eta \Delta \omega_x$  und  $\int_{O_V} \omega_x \text{ grad } \omega_x \cdot d\mathbf{f} = 0$  folgt aus dem Gaußschen Satz

$$\begin{aligned} \partial_t \int_V \omega_x^2 dV &= 2 \int_V \omega_x \partial_t \omega_x = \frac{2\eta}{\rho} \int_V \omega_x \Delta \omega_x dV \\ &= -\frac{2\eta}{\rho} \int_V (\text{grad } \omega_x)^2 dV < 0 . \end{aligned}$$

**Lösung 15-1:** Die Wärmestromdichte ist  $q = \lambda(T_H - T_K)/L$ . In 10 Minuten tritt die Wärmemenge  $600 \text{ s } 10 \text{ cm}^2 \lambda 500 \text{ }^\circ\text{C}/100 \text{ cm} = 4800 \text{ cal}$  durch den Stab.

Damit werden 60g Eis geschmolzen.

**Lösung 15-2:**  $T'_H, T'_K$  = Temperaturen von Innenwand und Außenwand. Für die Wärmestromdichte  $q$  durch die Wand gilt

$$q = (T_H - T'_H)\alpha = (T'_H - T'_K) \frac{\lambda}{D} = (T'_K - T_K)\alpha .$$

Es folgt

$$\begin{aligned} T'_H &= \frac{\lambda(T_H + T_K) + T_H \alpha D}{2\lambda + \alpha D} = 11^\circ\text{C} , \\ T'_K &= \frac{\lambda(T_H + T_K) + T_K \alpha D}{2\lambda + \alpha D} = -1^\circ\text{C} . \end{aligned}$$

Daraus

$$q = 9 \text{ }^\circ\text{C} \cdot 0,0002 \text{ cal }^\circ\text{C}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2} = 0,0018 \text{ cal s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \quad \text{und}$$

$$Q = q 10^4 \text{ cm}^2 86400 \text{ s} = 1555 \text{ kcal} .$$

**Lösung 15-3:** Durch das Gefrieren wird am unteren Eisrand Schmelzwärme frei und nach oben abgeführt. Ist  $x(t)$  die Eisdicke so ist die Wärmestromdichte aus Wärmeleitung  $q = \lambda(T_H - T_H)/x$ . Die auf der Flächeneinheit während der Zeit  $dt$  frei werdende Schmelzwärme ist  $\Lambda \rho dx$ . Daraus ergibt sich die zeitliche Differentialgleichung

$$\Lambda \rho \frac{dx(t)}{dt} = \lambda \frac{(T_H - T_K)}{x(t)}$$

mit der Lösung

$$x^2(t) = 2t\lambda \frac{(T_H - T_K)}{\Lambda\rho} .$$

Nach 24 Stunden liegt die Eisdicke  $\sqrt{2 \cdot 86400 \frac{10 \cdot 0,0053}{80 \cdot 0,9}}$  cm = 11,3 cm vor.

**Lösung 15-4:**  $S$  = von der Sonne auf den Gegenstand fallende Strahlungsleistung,  $T$  = Temperatur des Gegenstands,  $\sigma T^4$  = vom Gegenstand nach dem Stefan-Boltzmann Gesetz bei schwarzer Oberfläche abgestrahlte Leistung,  $L(T)$  = Kühlleistung am Gegenstand durch Wärmeleitung in die Umgebung.

Der Absorptionsgrad  $\alpha$  reduziert die Absorptionsleistung auf  $\alpha S$  und die Emissionsleistung auf  $\alpha\sigma T^4$ . Leistungsbilanz im stationären Zustand :  $\alpha S = \alpha\sigma T^4 + L(T)$ .

(a) Für  $L(T) = 0$  ist die Temperatur  $T = (S/\sigma)^{1/4}$  unabhängig von  $\alpha$ .

(b) Für  $L(T) > 0$  ist die Strahlungsabsorption *größer* als die Strahlungsemission. Eine Erhöhung von  $\alpha$  steigert deshalb die Absorption stärker als die Emission. Die dann fehlende Emissionskühlung muß durch erhöhte Wärmeleitung  $L(T)$  ausgeglichen werden. Wegen  $dL(T)/dT > 0$  entspricht dies einer Temperaturzunahme. Aus  $\alpha S = \alpha\sigma T^4 + L(T)$  folgt die Temperaturänderung

$$\frac{dT}{d\alpha} = \frac{L(T)}{4T^3\sigma\alpha^2 + \alpha dL(T)/dT} > 0 .$$

**Lösung 15-5:** Die Diffusionsgleichung trifft auch für  $\partial\rho/\partial z$  zu und liefert für  $a$  die Gleichung

$$\left(\frac{az^2}{t^2} - \frac{1}{2t}\right) \frac{e^{-a\frac{z^2}{t}}}{\sqrt{t}} = D \left(\frac{4a^2z^2}{t^2} - \frac{2a}{t}\right) \frac{e^{-a\frac{z^2}{t}}}{\sqrt{t}} , \quad a = \frac{1}{4D} .$$

Aus  $\rho(+\infty, t) = 0$ ,  $\rho(-\infty, t) = \rho_0$  folgt dann

$$\rho(z, t) = \rho_0 \left(1 - \int_{-\infty}^z \frac{dz'}{\sqrt{\pi 4Dt}} e^{-\frac{z'^2}{4Dt}}\right) .$$

**Lösung 15-6:**

(a) Alle Vektoren haben nur  $z$ -Komponenten. Wir verwenden hier  $\mathbf{m}$ ,  $\mathbf{J}$ ,  $\mathbf{Q}$  für die  $z$ -Komponenten von Masse- und Wärmestrom.

Konzentrationsprofil: Für den Massestrom des  $\text{H}_2\text{O}$ -Gases folgt

$$\mathbf{m}_w = -\frac{\rho D}{1 - c_w(z)} \frac{dc_w(z)}{dz} = \rho D \frac{d \ln(1 - c_w(z))}{dz} < 0 , \quad \frac{d\mathbf{m}_w(z)}{dz} = 0 .$$

Die zweite Beziehung (Kontinuitätsgleichung) führt auf  $\mathbf{m}_w(z) = \text{const} \equiv \mathbf{m}$ .

Integration ergibt:

$$\frac{z \mathbf{m}}{\rho D} = \ln \frac{1 - c_w(z)}{1 - c_w(0)}, \quad \frac{\delta \mathbf{m}}{\rho D} = \ln \frac{1 - c_w(\delta)}{1 - c_w(0)}.$$

Das bedeutet

$$\frac{1 - c_w(z)}{1 - c_w(0)} = \left( \frac{1 - c_w(\delta)}{1 - c_w(0)} \right)^{z/\delta}, \quad c_w(z) = 1 - (1 - c_w(0)) \left( \frac{1 - c_w(\delta)}{1 - c_w(0)} \right)^{z/\delta}.$$

Bei sehr großem Wandabstand  $z$  erreicht die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration  $c_w(z)$  den Wert 1.

Temperaturprofil: Für den Energiestrom  $\mathbf{e}_h = \mathbf{e} + \mathbf{m}\gamma T_h$  folgt

$$\mathbf{e}_h = -\lambda \frac{dT(z)}{dz} + \mathbf{m}\gamma T(z), \quad \frac{d\mathbf{e}_h(z)}{dz} = 0, \quad \mathbf{e}_h = \text{const}.$$

Integration der ersten Gleichung:

$$\mathbf{m}\gamma (T(z) - T(0)) = (\mathbf{m}\gamma T(0) - \mathbf{e}_h)(e^{z \mathbf{m}\gamma/\lambda} - 1).$$

Aus  $\mathbf{m}\gamma (T(\delta) - T(0)) = (\mathbf{m}\gamma T(0) - \mathbf{e}_h)(e^{\delta \mathbf{m}\gamma/\lambda} - 1)$  folgt dann

$$\frac{T(z) - T(0)}{T(\delta) - T(0)} = \frac{e^{z \mathbf{m}\gamma/\lambda} - 1}{e^{\delta \mathbf{m}\gamma/\lambda} - 1}, \quad T(z) = T(0) + (T(\delta) - T(0)) \frac{e^{z \mathbf{m}\gamma/\lambda} - 1}{e^{\delta \mathbf{m}\gamma/\lambda} - 1}.$$

Bei sehr großem Wandabstand  $z$  erreicht die Temperatur den Wert

$$T(\infty) = T(0) + \frac{T(\delta) - T(0)}{1 - e^{\delta \mathbf{m}\gamma/\lambda}} \simeq T(0) + (T(\delta) - T(0)) \frac{r_T}{\delta}, \quad \text{siehe (b)}.$$

- (b) Da  $c_w(z)$  zusammen mit  $z$  steigt trägt die Schwerpunktsbewegung der Gas-mischung bei großen  $z$  stärker zum  $\text{H}_2\text{O}$ -Strom bei als bei kleinen  $z$ . Der verbleibende  $\text{H}_2\text{O}$ -Diffusionsstrom  $D\rho dc_w/dz$  muß bei steigendem  $z$  absinken, da der totale  $\text{H}_2\text{O}$ -Strom  $\mathbf{m}$  konstant ist. Nach (a) gilt

$$r_c^{-1} = -\frac{c_w(z)''}{c_w(z)'} = -\frac{\mathbf{m}}{\rho D} = \delta^{-1} \ln \frac{1 - c_w(0)}{1 - c_w(\delta)}.$$

Da  $T(z)$  zusammen mit  $z$  steigt trägt die Schwerpunktsbewegung der Gas-mischung bei großen  $z$  stärker zum Wärmestrom bei als bei kleinen  $z$ . Der verbleibende Wärmeleitungsstrom  $\lambda dT/dz$  muß bei steigendem  $z$  absinken, da der totale Wärmestrom  $\mathbf{e}$  konstant ist. Nach (a) gilt

$$r_T^{-1} = -\frac{T(z)''}{T(z)'} = -\frac{\mathbf{m}\gamma}{\lambda} = r_c^{-1} \frac{\rho D \gamma}{\lambda}.$$

**Lösung 15-7:** Im stationären Zustand ist näherungsweise

$$\frac{dc(z)}{dz} = -\Theta \frac{d \ln T(z)}{dz} ,$$

$$c(z) - c(0) = -\Theta(\ln T(z) - \ln T(0)) \quad \text{und}$$

$$c_H - c_K = -\Theta \ln \frac{T_H}{T_K} .$$

Mit  $\Theta \simeq 0,0239$  folgt  $c_H - c_K = -0,0263$ .

**Lösung 15-8:**

(a) Dargestellt in den Strömen  $\mathbf{Q}$  und  $\mathbf{J}_1$  lautet die Entropieproduktion

$$\sigma = \mathbf{Q} \cdot \text{grad } \frac{1}{T} - \frac{1}{T} \mathbf{J}_1 \cdot \text{grad } (\underline{\mu}_1 - \underline{\mu}_2) .$$

Mit den Abkürzungen

$$\underline{\mu}_T = \frac{\partial}{\partial T}(\underline{\mu}_1 - \underline{\mu}_2) , \quad \underline{\mu}_c = \frac{\partial}{\partial c_1}(\underline{\mu}_1 - \underline{\mu}_2)$$

gilt

$$\text{grad } (\underline{\mu}_1 - \underline{\mu}_2) = \underline{\mu}_T \text{ grad } T + \underline{\mu}_c \text{ grad } c_1 ,$$

also auch

$$\sigma = \mathbf{Q} \cdot \text{grad } \frac{1}{T} - \underline{\mu}_T \frac{\mathbf{J}_1 \cdot \text{grad } T}{T} - \underline{\mu}_c \frac{\mathbf{J}_1 \cdot \text{grad } c_1}{T} .$$

Die normierten Affinitäten zu  $\mathbf{Q}' = \mathbf{Q} + T \underline{\mu}_T \mathbf{J}_1$  und  $\mathbf{J}_1$  sind deshalb

$$\text{grad } \frac{1}{T} = -\frac{1}{T^2} \text{ grad } T \quad \text{und} \quad -\frac{\underline{\mu}_c \text{ grad } c_1}{T} .$$

(b) Die kinetischen Gleichungen für  $\mathbf{Q}'$  und  $\mathbf{J}_1$  lauten mit den Affinitäten nach (a)

$$\mathbf{Q}' = -\frac{L'_{00}}{T^2} \text{ grad } T - L'_{01} \frac{\underline{\mu}_c \text{ grad } c_1}{T} ,$$

$$\mathbf{J}_1 = -\frac{L'_{10}}{T^2} \text{ grad } T - L'_{11} \frac{\underline{\mu}_c \text{ grad } c_1}{T} .$$

Koeffizientenvergleich mit den Gleichungen (15.12) liefert

$$\rho D_{10} = L'_{10}/T^2 , \quad T \rho D' = L'_{01}/T .$$

Aus  $L'_{10} = L'_{01}$  folgt dann  $D_{10} = D' .$

**Lösung 16-1:** Die Entropieproduktion im körperfesten System ist nach (12.22)

$$\sigma = T \underline{s} \operatorname{grad} \frac{1}{T} + \frac{1}{T} \sum_l \mathbf{J}_l (\underline{\mathbf{k}}_l - \operatorname{grad} \underline{\mu}_l) \quad \text{weil}$$

$$\boldsymbol{\tau} : \mathbf{W} + p' \operatorname{div} \mathbf{v} = (-p + p') \operatorname{div} \mathbf{v} = 0 \quad \text{und} \quad \dot{\omega} = 0 \quad .$$

Drückt man die körperfesten Stromdichten  $\underline{\mathbf{s}}$ ,  $\mathbf{J}_l$  von Entropie und Massensorte  $l$  durch die entsprechenden Stromdichten  $\mathbf{s}$ ,  $\mathbf{m}_l$  im Laborsystem aus, so folgt

$$\begin{aligned} \sigma &= T(\mathbf{s} - \mathbf{v}s) \operatorname{grad} \frac{1}{T} + \frac{1}{T} \sum_l (\mathbf{m}_l - \rho_l \mathbf{v})(\underline{\mathbf{k}}_l - \operatorname{grad} \underline{\mu}_l) \\ &= T \mathbf{s} \operatorname{grad} \frac{1}{T} + \frac{1}{T} \sum_l (\mathbf{m}_l (\underline{\mathbf{k}}_l - \operatorname{grad} \underline{\mu}_l) + \\ &\quad + \frac{\mathbf{v}}{T} [-T^2 s \operatorname{grad} \frac{1}{T} - \sum_l \rho_l (\underline{\mathbf{k}}_l - \operatorname{grad} \underline{\mu}_l)]) \quad . \end{aligned}$$

Es bleibt zu zeigen, daß der Koeffizient von  $\mathbf{v}/T$  verschwindet. In Abwesenheit von Beschleunigungskräften gilt  $\rho_l \mathbf{v} = -\operatorname{grad} p + \sum_l \rho_l \underline{\mathbf{k}}_l = 0$ .

Aus  $T \operatorname{grad} T^{-1} = -T^{-1} \operatorname{grad} T$  folgt dann

$$[-T^2 s \operatorname{grad} T^{-1} - \sum_l \rho_l (\underline{\mathbf{k}}_l - \operatorname{grad} \underline{\mu}_l)] = s \operatorname{grad} T - \operatorname{grad} p + \sum_l \rho_l \operatorname{grad} \underline{\mu}_l = 0 \quad .$$

Die letzte Gleichung ist die Gibbs-Duhem Beziehung.

**Lösung 16-2:** Aus  $X_l = \partial U(T, X_1 \dots X_L, \varphi_1 \dots \varphi_L) / \partial \varphi_l$  folgt  $\partial^2 U / \partial \varphi_k \partial \varphi_l = 0$  für alle  $1 \leq k, l \leq L$ . Das bedeutet aber, daß  $U$  linear und additiv in den  $\varphi_l$  ist, nämlich

$$U(T, X_1 \dots X_L, \varphi_1 \dots \varphi_L) = X_1 \varphi_1 + \dots + X_L \varphi_L + H(T, X_1 \dots X_L) \quad .$$

Aus der Additivität der Wärmekapazität  $C = \frac{\partial U}{\partial T}$  folgt dann

$$\frac{\partial U}{\partial T} = C_1(T, X_1) + C_2(T, X_2) + \dots + C_L(T, X_L) = \frac{\partial H(T, X_1 \dots X_L)}{\partial T} \quad .$$

Integration über  $T$  ergibt

$$H = h(X_1 \dots X_L) + U_1(T, X_1) + \dots + U_L(T, X_L) \quad ,$$

also

$$U = X_1 \varphi_1 + \dots + X_L \varphi_L + h(X_1 \dots X_L) + U_1(T, X_1) + \dots + U_L(T, X_L) \quad .$$

**Lösung 16-3:** Es ist

$$\begin{aligned} T^2 \lambda_{L11} &= L_{00} L_{11} - L_{01} L_{10} = L_{00} L_{11} - (L_{01} + L_{10})^2/4 + (L_{01} - L_{10})^2/4 \\ &= \det(L_{mn}^+) + (L_{01} - L_{10})^2/4 . \end{aligned}$$

Nach dem 2. Hauptsatz gilt  $\det(L_{mn}^+) \geq 0$ .

Aus  $\lambda_{L11} = 0$  folgt dann  $\det(L_{mn}^+) = 0 = (L_{01} - L_{10})^2/4$ , weil die Summe aus den beiden nichtnegativen Zahlen  $\det(L_{mn}^+)$  und  $(L_{01} - L_{10})^2/4$  genau dann verschwindet, wenn beide Zahlen verschwinden.

Das bedeutet  $L_{01} = L_{10}$ .

**Lösung 17-1:**

(a) Es gilt  $\bar{\eta}_{\text{HJ}} = 2\bar{\omega}$ ,  $\bar{\omega} = \omega(\infty) =$  Endwert der integrierten Reaktionsrate.

Aus  $\bar{\omega} = 1 \text{ mol liter}^{-1} / (1 + 2\sqrt{k_+/k_-})$  folgen die Werte

$$\bar{\eta}_{\text{HJ}} = 1,641, 1,601, 1,578, 1,488 \text{ mol liter}^{-1} \text{ für } T = 356, 393, 443, 508 \text{ }^\circ\text{C}.$$

(b) Bei  $\eta_{\text{HJ}} = 0$  ist  $\dot{\omega}(0) = k_- \eta_{\text{H2}} \eta_{\text{J2}}$ . Bei  $t = 0$  gilt  $\dot{\eta}_{\text{H2}} = -\dot{\omega}(0) = \dot{\eta}_{\text{H2}}$ , also  $|d\dot{\omega}(0)/dt| = k_- (\eta_{\text{H2}} + \eta_{\text{J2}}) \dot{\omega}(0)$ . Bei vorgegebenem Produkt  $\eta_{\text{H2}} \eta_{\text{J2}} = \dot{\omega}(0)/k_-$  wird die Summe  $\eta_{\text{H2}} + \eta_{\text{J2}}$  für  $\eta_{\text{H2}} = \eta_{\text{J2}}$  minimal.

**Lösung 17-2:**  $V =$  Zellvolumen,  $n_i =$  Molzahlen,  $df(t)/dt = \dot{f}(t)$ ,

$$\eta_i = \frac{n_i}{V} = \text{Molzahldichten}, \quad \dot{n}_i = \nu_i \dot{\omega} V, \quad \dot{n} = \nu \dot{\omega} V, \quad \dot{\eta}_i = \frac{\dot{n}_i}{V} - n_i \frac{\dot{V}}{V^2} .$$

Da es sich um ein ideales Gasgemisch handelt, gilt  $\eta = n/V = p/RT = \text{const}$ . Das bedeutet  $\dot{n}/n = \dot{V}/V$ , also

$$\frac{d\eta_i(t)}{dt} = \frac{\dot{n}_i}{V} - \eta_i \frac{\dot{n}}{n} = \nu_i \dot{\omega} - \eta_i \frac{\nu \dot{\omega} V}{n} = \left( \nu_i - \nu \frac{\eta_i(t)}{\eta} \right) \dot{\omega} .$$

Diese Differentialgleichung kann als

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\nu_i}{\nu} \eta - \eta_i(t) \right) = - \left( \frac{\nu_i}{\nu} \eta - \eta_i(t) \right) \frac{\nu}{\eta} \dot{\omega}$$

geschrieben werden. Ihre allgemeine Lösung ist

$$\frac{\nu_i}{\nu} \eta - \eta_i(t) = \left( \frac{\nu_i}{\nu} \eta - \eta_i(\infty) \right) e^{-\nu(\omega(t) - \omega(\infty))/\eta} .$$

**Lösung 17-3:**

(a) Wegen  $\dot{\omega}(\infty) = 0$  ist  $k_- \prod_{l^-} \eta_{l^-}(\infty)^{\nu_{l^-}} = k_+ \prod_{l^+} \eta_{l^+}(\infty)^{\nu_{l^+}} = k'$ .

Das bedeutet

$$\dot{\omega}(t) = \left[ \prod_{l^-} \left( \frac{\eta_{l^-}(t)}{\eta_{l^-}(\infty)} \right)^{\nu_{l^-}} - \prod_{l^+} \left( \frac{\eta_{l^+}(t)}{\eta_{l^+}(\infty)} \right)^{\nu_{l^+}} \right] k'$$

Im Falle  $\sum_l \nu_l = 0$  gilt nach Aufgabe 17-2  $\eta_l(t) = \eta_l(\infty) + (\omega(t) - \omega(\infty)) \nu_l$ ,  $l = 1 \dots C$  und dementsprechend

$$\dot{\omega}(t) = \left[ \prod_{l^-} \left( 1 - \frac{\omega(t) - \omega(\infty)}{\eta_{l^-}(\infty)} \nu_{l^-} \right)^{\nu_{l^-}} - \prod_{l^+} \left( 1 + \frac{\omega(t) - \omega(\infty)}{\eta_{l^+}(\infty)} \nu_{l^+} \right)^{\nu_{l^+}} \right] k'$$

Für  $|\omega(t) - \omega(\infty)|/\eta_l(\infty) \ll 1$ ,  $l = 1 \dots C$  folgt daraus in linearer  $\omega(t) - \omega(\infty)$  Ordnung

$$\begin{aligned} \dot{\omega}(t) &= (\omega(t) - \omega(\infty)) \left[ \left( 1 - \sum_{l^-} \frac{\nu_{l^-}^2}{\eta_{l^-}(\infty)} \right) - \left( 1 + \sum_{l^+} \frac{\nu_{l^+}^2}{\eta_{l^+}(\infty)} \right) \right] k' \\ &= -(\omega(t) - \omega(\infty)) k' \sum_{l=1}^C \frac{\nu_l^2}{\eta_l(\infty)} = -(\omega(t) - \omega(\infty)) \frac{1}{\tau} \end{aligned}$$

(b) Aus dem Massenwirkungsgesetz folgt wegen  $d\eta_{l\pm}(t)/dt = \pm \nu_{l\pm} \dot{\omega}(t)$

$$\ddot{\omega}(t) = -\dot{\omega}(t) \left[ k_- \prod_{l^-} \eta_{l^-}(t)^{\nu_{l^-}} \left( \sum_{l^-} \frac{\nu_{l^-}^2}{\eta_{l^-}(t)} \right) + k_+ \prod_{l^+} \eta_{l^+}(t)^{\nu_{l^+}} \left( \sum_{l^+} \frac{\nu_{l^+}^2}{\eta_{l^+}(t)} \right) \right]$$

Wegen  $k_{\pm} > 0$ ,  $\eta_{l\pm}(t) > 0$  gilt  $-\ddot{\omega}(t)/\dot{\omega}(t) > 0$  für beliebige Zeiten  $t$ .

**Lösung 17-4:** Nach Aufgabe 17-3b gilt

$$\begin{aligned} \ddot{\omega}(0) &= -\dot{\omega}(0) k_- \prod_{l^-} \eta_{l^-}(0)^{\nu_{l^-}} \left( \sum_{l^-} \frac{\nu_{l^-}^2}{\eta_{l^-}(0)} \right) \\ &\quad - \dot{\omega}(0) k_+ \prod_{l^+} \eta_{l^+}(0)^{\nu_{l^+}} \left( \sum_{l^+} \frac{\nu_{l^+}^2}{\eta_{l^+}(0)} \right). \end{aligned}$$

Der Beitrag der Rückreaktion

$$k_+ \prod_{l^+} \eta_{l^+}(0)^{\nu_{l^+}} \left( \sum_{l^+} \frac{\nu_{l^+}^2}{\eta_{l^+}(0)} \right)$$

verschwindet, weil nach Voraussetzung  $\eta_{1^+}(0) = 0$ ,  $\eta_{2^+}(0) = 0$ , ...



Es folgt

$$\frac{1}{\tau_P} = -\frac{d\dot{\omega}(0)/dt}{\dot{\omega}(0)} = k_- \prod_{l_-} \eta_{l_-}(0)^{\nu_{l_-}} \left( \sum_{l_-} \frac{\nu_{l_-}^2}{\eta_{l_-}(0)} \right) = \dot{\omega}(0) \sum_{l_-} \frac{\nu_{l_-}^2}{\eta_{l_-}(0)}$$

Im Falle  $\epsilon_{1_-} \ll \eta_{l_-}(0)$ ,  $l_- = 2, 3, \dots$  verbleibt  $1/\tau_P \simeq \dot{\omega}(0)\nu_{1_-}^2/\epsilon_{1_-}$ .

## Lösungen zu Teil III

**Lösung 18-1:**  $M =$  Masse des Steins.

- (a) Zeigen die Geschwindigkeitsvektoren aller Nukleonen bei ungeänderten Beträgen nach oben, so ist  $\bar{v}$  die Schwerpunktsgeschwindigkeit des Steins und  $M\bar{v}^2/2$  die kinetische Energie seiner Schwerpunktsbewegung. Die Steighöhe des Steins folgt dann aus

$$Mgh = \frac{M}{2}\bar{v}^2 \quad \text{oder} \quad h = \frac{\bar{v}^2}{2g} = \frac{2480^2}{2 \cdot 9,81} \text{m} = 313 \text{km} .$$

Im Moment der Riesenfluktuation nach (a) hat ein Nukleon der Geschwindigkeit  $v$  relativ zum Schwerpunkt des Steins die Geschwindigkeit  $v - \bar{v}$ . In der gesamten Relativbewegung der Nukleonen steckt deshalb die kinetische Energie

$$\overline{(v - \bar{v})^2} M/2 = (\bar{v}^2 - \bar{v}^2) M/2 .$$

Daraus

$$\frac{\text{Energie der Relativbewegung}}{\text{Energie der Schwerpunktsbewegung}} = \frac{\bar{v}^2 - \bar{v}^2}{\bar{v}^2} = \left( \frac{1068}{2480} \right)^2 = 0,185 .$$

- (b) Es findet kein Energieaustausch mit der Straße statt. Nach der Planckschen Formulierung des 2. Hauptsatzes sind Vorgänge, die in der Abkühlung nur eines Wärmebades (Stein) und der Erzeugung mechanischer Energie (Steigbewegung des Steins) bestehen nicht möglich: Die Riesenfluktuation (a) ist so unwahrscheinlich, daß sie im Rahmen der makroskopischen Thermodynamik ausgeschlossen werden kann.

**Lösung 18-2:** Die richtig normierte Boltzmann Verknüpfung lautet

$$w(a, b) = \frac{e^{\frac{1}{k}S(a,b)}}{\int da db e^{\frac{1}{k}S(a,b)}} = \frac{e^{\frac{1}{k}S(a,b)}}{\alpha_0 \beta_0 e^{\frac{1}{k}S_G}} .$$

- (a) Es gilt

$$\begin{aligned} & -k \int da db w(a, b) \ln[w(a, b)\alpha_0\beta_0] \\ &= - \int da db w(a, b)(S(a, b) - S_G) \\ &= S_G - \overline{S(a, b)} . \end{aligned}$$

(b) Einsetzen des quadratischen Ausdrucks für  $S(a, b)$  in die Definition von  $S_G$  liefert:

$$e^{\frac{1}{k}S_G} = e^{\frac{1}{k}S_0} \sqrt{\frac{2\pi k}{\alpha_0^2 S_{aa}}} \sqrt{\frac{2\pi k}{\beta_0^2 S_{bb}}}, \quad S_G = S_0 + k \left( \ln \sqrt{\frac{2\pi k}{\alpha_0^2 S_{aa}}} + \ln \sqrt{\frac{2\pi k}{\beta_0^2 S_{bb}}} \right).$$

Aus  $S_a \equiv \frac{\partial S}{\partial a} = a S_{aa}$  ,  $S_b \equiv \frac{\partial S}{\partial b} = b S_{bb}$

folgt  $S(a, b) = S_0 + \frac{S_a^2}{2S_{aa}} + \frac{S_b^2}{2S_{bb}}$  .

Integration von  $\frac{\partial^2 w(a)}{\partial a^2} = \left( \frac{S_a^2}{k^2} + \frac{S_{aa}}{k} \right) w(a)$  ergibt  $\overline{S_a^2} = -k S_{aa}$  .

Analog:  $\overline{S_b^2} = -k S_{bb}$  . Daraus  $\overline{S(a, b)} = S_0 - k/2 - k/2$  und

$$S_F = S_G - \overline{S(a, b)} = k \left( \frac{1}{2} + \ln \sqrt{\frac{2\pi k}{-\alpha_0^2 S_{aa}}} + \frac{1}{2} + \ln \sqrt{\frac{2\pi k}{-\beta_0^2 S_{bb}}} \right) .$$

**Lösung 18-3:** Wir benutzen die Abkürzung  $\partial S / \partial \theta = S'$  . Nach Voraussetzung gilt dann  $S''(a, \theta) = 0$  . Differentiation von  $\alpha_0 e^{S_G(\theta)/k} = \int da e^{S(a, \theta)/k}$  nach  $\theta$  ergibt  $S'_G(\theta) = \overline{S'(a, \theta)}$  und wegen  $S''(a, \theta) = 0 : k S''_G(\theta) + (S'_G(\theta))^2 = \overline{S'(a, \theta)^2}$  , also

$$k S''_G(\theta) = \overline{S'(a, \theta)^2} - \left( \overline{S'(a, \theta)} \right)^2 = \overline{\left( S'(a, \theta) - \overline{S'(a, \theta)} \right)^2} .$$

**Lösung 18-4:**

(a) Die Entropiefunktion  $\hat{S}(a, y_*) = S(a) - a y_*$  hängt nur linear vom Parameter  $y_*$  ab und es gilt  $\alpha_0 e^{\frac{1}{k}S_G(y_*)} = \int e^{\frac{1}{k}\hat{S}(a, y_*)} da$  .

Nach Aufgabe 18-3 folgt deshalb

$$\frac{\partial S_G(y_*)}{\partial y_*} = \frac{\partial \hat{S}(a, y_*)}{\partial y_*} = -\bar{a} , \quad \text{sowie}$$

$$k \frac{\partial^2 S_G(y_*)}{\partial y_*^2} = \overline{\left( \frac{\partial \hat{S}(a, y_*)}{\partial y_*} - \frac{\partial \hat{S}(a, y_*)}{\partial y_*} \right)^2} = \overline{(-a + \bar{a})^2} = \Delta_a^2 .$$

Aus

$$\int da \frac{\partial}{\partial a} e^{\frac{1}{k}\hat{S}(a, y_*)} = 0 = \int da \frac{\partial^2}{\partial a^2} e^{\frac{1}{k}\hat{S}(a, y_*)}$$

folgt ferner wegen

$$\frac{\partial \hat{S}(a, y_*)}{\partial a} = y(a) - y_* :$$

$$\overline{y(a)} - y_* = 0 = \frac{1}{k} \frac{\overline{\partial^2 S(a)}}{\partial a^2} + \frac{1}{k^2} \overline{(y(a) - y_*)^2} .$$

Das bedeutet

$$\Delta_y^2 = -k \frac{\overline{\partial^2 S(a)}}{\partial a^2} .$$

- (b) Im Falle  $\partial^2 S(a)/\partial a^2 = c = \text{const}$  hängt  $y(a) = \partial S(a)/\partial a$  nur linear von  $a$  ab. Deshalb gilt  $y(a) - \bar{y} = c(a - \bar{a})$  und  $\Delta_y^2 = c^2 \Delta_a^2$ . Nach (a) folgt aber  $-kc = \Delta_y^2$  also  $k^2 \Delta_y^2 = k^2 c^2 \Delta_a^2 = \Delta_y^4 \Delta_a^2$  und  $k^2 = \Delta_y^2 \Delta_a^2$ .

### Lösung 18-5:

- (a) Bei Schwankungen von  $x$  ändern sich  $\Phi(x)$  und  $S$  bei  $U = \Phi(x) + Q(S) = \text{const}$ . Differentiation nach  $x$  führt auf

$$\frac{-d\Phi(x)}{dx} = T \frac{dS(x)}{dx} , \quad T = \frac{dQ(S)}{dS} .$$

Aus  $\dot{x}_D = -bd\Phi(x)/dx = LdS(x)/dx$  folgt dann  $b = L/T$ .

- (b) Nach Modell verschwindet der Erwartungswert für  $\dot{x}$  in Zeitabständen  $\tau_D$  wegen der Isotropie der Stöße ( $\dot{x}$  und  $-\dot{x}$  gleich häufig). Dazwischen steigt dieser Erwartungswert auf  $K(x)\tau_D/M$  an, und hat den zeitlichen Durchschnittswert  $K(x)\tau_D/2M$ . Dies entspricht der Beweglichkeit  $b = \tau_D/2M$ . Andererseits gilt nach (a):  $L = bT$ . Daraus folgt  $L = T\tau_D/2M$ .

### Lösung 19-1:

- (a) Gegeben sei eine Größe  $a(t)$  mit  $a(t) = a(t^* - t)\epsilon_a$  für alle  $t$ .

Mit  $t' = t^* - t$  ergibt sich daraus die Identität

$$a(t) = a(t')\epsilon_a = a(t^* - t')\epsilon_a^2 = a(t)\epsilon_a^2 ,$$

also  $\epsilon_a^2 = 1$ ,  $\epsilon_a = \pm 1$ .

Aus  $\dot{a}(t) = -\dot{a}(t^* - t)\epsilon_a$  folgt dann  $\epsilon_a = -\epsilon_b$  wenn  $b(t) = \dot{a}(t)$ .

- (b) Das Langzeitmittel (18.1) hat für beliebige Funktionen  $f(t)$  die Eigenschaft  $\overline{f(t)}^t = \overline{f(t^* - t)}^t$ ,  $\overline{f(t)}^t = \overline{f(t + \tau)}^t$ . Deshalb ist

$$\begin{aligned} \overline{a_m(t)a_n(t + \tau)}^t &= \overline{a_m(t^* - t)a_n(t^* - t + \tau)}^t \\ &= \overline{a_m(t)a_n(t - \tau)}^t \epsilon_m \epsilon_n = \overline{a_n(t)a_m(t + \tau)}^t \epsilon_m \epsilon_n . \end{aligned}$$

Aus  $-kL_{mn} = \frac{\partial}{\partial \tau_D} \left( \overline{a_m(t)a_n(t + \tau_D)}^t \right)$  ergibt sich dann  $L_{mn} = L_{nm}\epsilon_m\epsilon_n$ .

**Lösung 20-1:**

(a) Wir bilanzieren über eine große Beobachtungszeit  $B$ .

Nach Mittelung (häufige Wiederholung der Bilanzierung über  $B$ ) gilt folgendes:  
 In (1) finden  $n_1 = B/\tau_1^*$  Einzelbesuche mit der mittleren Einzelzeit  $\tau_1$  statt.  
 Die kumulierte Verweilzeit in Zustand (1) ist also  $n_1\tau_1$ .

Das bedeutet für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $w_1 = n_1\tau_1/B = \tau_1/\tau_1^*$ .

(b) Nach Definition ist  $\alpha + \alpha^* = w_1\omega^{12} - w_2\omega^{21}$ .

Bei Zeitspiegelungssymmetrie sind Übergänge (1)  $\rightarrow$  (2) ebenso häufig wie Übergänge (2)  $\rightarrow$  (1), also  $w_1\omega^{12} = w_2\omega^{21}$  und somit  $\alpha + \alpha^* = 0$ .

**Lösung 20-2:** Bei energetischem Abschluß ist  $S(a) = S(0) - fa^2/2T_0$ .

Die Zufallsbewegungen des Massepunkts sind deshalb nach

$$w(a) = \text{const} \cdot e^{S(a)/k} = w(0)e^{-\lambda a^2/2}, \quad \lambda = f/kT_0$$

verteilt (Boltzmann Verknüpfung). Es ist

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda a^2/2} da = \sqrt{\frac{2\pi}{\lambda}}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} a^2 e^{-\lambda a^2/2} da = -2 \frac{\partial}{\partial \lambda} \sqrt{\frac{2\pi}{\lambda}} = \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{2\pi}{\lambda}},$$

daraus

$$\Delta^2 = \overline{a^2} = \frac{1}{\lambda} = \frac{kT_0}{f} = \frac{847,8 \cdot 293 \text{ m}^2}{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 0,412} = 10^{-18} \text{ m}^2,$$

$$\Delta = 10^{-9} \text{ m} \quad \text{und} \quad w(a) = \frac{1}{\Delta \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{a^2}{2\Delta^2} \right].$$

Berechnung der Wiederkehrzeiten: Es ist  $\dot{a}_D = -b f a$  und nach (20.15)

$$\tau^*(a) = \frac{1}{|\dot{a}_D|w(a)} = \frac{\sqrt{2\pi} \Delta}{b f a} \exp \left[ \frac{a^2}{2\Delta^2} \right].$$

Aus

$$\frac{\sqrt{2\pi}}{b f} = 608 \text{ sek}$$

ergibt sich

$$\tau^*(2\Delta) = 608 \text{ sek} \frac{e^2}{2} = 37,4 \text{ Min},$$

$$\tau^*(5\Delta) = 608 \text{ sek} \frac{e^{25/2}}{5} = 1,035 \text{ Jahre}.$$

**Lösung 20-3:**

(a) Bei energetischem Abschluß der Luftsäule ist  $S(h) = S(0) - M g h / T_0$ .

Die Zufallspositionen des  $\text{CO}_2$  Moleküls sind deshalb nach

$$w(h) = \text{const} \cdot e^{S(h)/k} = w(0)e^{-\lambda h}, \quad \lambda = M g / kT_0$$

verteilt. Es ist

$$\int_0^\infty e^{-\lambda h} dh = 1/\lambda, \quad \int_0^\infty h e^{-\lambda h} dh = 1/\lambda^2, \quad \int_0^\infty h^2 e^{-\lambda h} dh = 2/\lambda^3.$$

Daraus

$$w(0) = \lambda, \quad \bar{h} = \frac{1}{\lambda} = \frac{kT_0}{M g} = \frac{8,314 \cdot 293}{44 \cdot 9,81} 10^3 \text{m} = 5644 \text{m},$$

$$\text{und } \overline{h^2} = 2\bar{h}^2, \quad \Delta_h = \sqrt{\overline{h^2} - \bar{h}^2} = \bar{h}.$$

(b) Aus  $dS/dh = -Mg/T_0 = -k/\bar{h}$  und  $w(h) = e^{-h/\bar{h}}/\bar{h}$  folgt

$$\dot{h}_D = -\frac{D_0}{\bar{h}} \exp\left[\frac{m_0 h}{M \bar{h}}\right], \quad w(h)|\dot{h}_D| = \frac{D_0}{\bar{h}^2} \exp\left[\frac{(m_0 - M)h}{M \bar{h}}\right],$$

$$\tau^*(h) = \frac{\bar{h}^2}{D_0} \exp\left[\frac{(M - m_0)h}{M \bar{h}}\right] = \frac{\bar{h}^2}{D_0} \exp\left[\frac{15 h}{44 \bar{h}}\right],$$

$$\tau^*(15\text{Km}) = \frac{5,644^2}{0,16} 10^{10} \exp\left[\frac{15 \cdot 15}{44 \cdot 5,644}\right] \text{sek} = 156218 \text{ Jahre}.$$

**Lösung 21-1:** Wähle  $l = 1$  also

$$[y_1 \dots y_N] = [W_1, x_2 \dots x_N], \quad W_1 = \int_0^{x_1} w(x'_1 \dots x_N) dx'_1 \quad \text{und}$$

$$\frac{\partial W_1}{\partial x_1} = w, \quad \left| \frac{\partial y_\alpha}{\partial x_\beta} \right| = \begin{vmatrix} w & \frac{\partial W_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial W_1}{\partial x_N} \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{vmatrix} = w.$$

Daraus folgt  $\hat{w}w = w$  also  $\hat{w} = 1$ . Für alle anderen  $l$  läuft der Beweis analog.

**Lösung 21-2:** Da  $q_l(t)$  und  $p_l(t)$  beschränkt sind, gilt

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{d}{dt}(q_l p_l) \right\rangle &= \lim_{B \rightarrow \infty} \frac{1}{B} \left| \int_{-B/2}^{B/2} \frac{d}{dt}(q_l p_l) dt \right| = \\ &= \lim_{B \rightarrow \infty} \frac{1}{B} |q_l(B/2)p_l(B/2) - q_l(-B/2)p_l(-B/2)| \\ &\leq \lim_{B \rightarrow \infty} \frac{2p_l^* q_l^*}{B} = 0. \end{aligned}$$

Das bedeutet

$$\left\langle \frac{d}{dt}(q_l p_l) \right\rangle = \langle \dot{q}_l p_l + q_l \dot{p}_l \rangle = 0 = \left\langle p_l \frac{\partial H}{\partial p_l} \right\rangle - \left\langle q_l \frac{\partial H}{\partial q_l} \right\rangle .$$

**Lösung 21-3:**

- (a) Die Carnotmaschine erzeugt Wärmeüberträge sowohl in das System als auch in die Umgebung (Wärmeaustrag=negativer Wärmeeintrag). Ferner: die Entropie des Doppelsystems bleibt während des reversiblen Temperatenausgleichs ungeändert, da nur die Carnotmaschine Wärmeüberträge an das Doppelsystem vornimmt. Der Entropieeintrag  $s_* - s_0$  an das System geht deshalb mit dem Entropieeintrag  $-(s_* - s_0)$  an die Umgebung einher. Daraus ergibt sich folgende Energiebilanz: Übertrag an das System= $\epsilon(s_*) - \epsilon(s_0)$  , Übertrag an die Umgebung  $-T_*(s_* - s_0)$  . Daraus Energieübertrag an das Doppelsystem  $\tilde{F} = \epsilon(s_*) - \epsilon(s_0) - T_*(s_* - s_0)$  .
- (b) Es gilt  $\epsilon(s_*) - \epsilon(s_0) = \int_{s_0}^{s_*} \epsilon'(s) ds = \int_{s_0}^{s_*} T(s) ds$  und  $T_*(s_* - s_0) = T_* \int_{s_0}^{s_*} ds'$ , also zusammen  $\tilde{F} = \int_{s_0}^{s_*} (T(s) - T(s_*)) ds$  .  $T(s)$  ist monoton steigend. Deshalb: aus  $s_0 \leq s_*$  folgt  $\tilde{F} = \int_{s_0}^{s_*} (T(s) - T(s_*)) ds \leq 0$  weil  $s \leq s_*$  , also  $T(s) - T(s_*) \leq 0$  . Aus  $s_0 \geq s_*$  folgt  $\tilde{F} = - \int_{s_*}^{s_0} (T(s) - T(s_*)) ds \leq 0$  weil  $s \geq s_*$  also  $T(s) - T(s_*) \geq 0$  .

**Lösung 21-4:** Aus der Homogenitätsrelation folgt durch Differentiation

$$\left( \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=1} V = \sum_{l=1}^f q_l \frac{\partial V}{\partial q_l} = \sum_{l=1}^f q_l \frac{\partial H}{\partial q_l} = \eta V \quad (*)$$

Betrachte eine Systembahn  $p_l(t), q_l(t), l = 1 \dots f$  zur Gesamtenergie  $E > V_0$ .

Aus  $\sum_l p_l(t)^2/2m_l \geq 0$  folgt

$$V[q_1(t) \dots q_f(t)] = E - \sum_l p_l(t)^2/2m_l \leq E \text{ für alle } t$$

und deshalb nach Voraussetzung  $q_l(t) \leq q_l^*(E)$  . Andererseits gilt

$$\sum_l p_l(t)^2/2m_l \leq E - V_0$$

also

$$p_l(t) \leq \sqrt{2m_l(E - V_0)} .$$

Folglich sind  $q_l(t)$  und  $p_l(t)$  beschränkt. Nach Aufgabe 21-2 bedeutet das für die Zeitmittel

$$\left\langle q_l \frac{\partial H}{\partial q_l} \right\rangle = \left\langle p_l \frac{\partial H}{\partial p_l} \right\rangle = kT \quad , \quad l = 1 \dots f \quad ,$$

wobei der Gleichverteilungssatz benutzt ist. Das Zeitmittel der Beziehung (\*) liefert deshalb

$$\sum_{l=1}^f \left\langle q_l \frac{\partial H}{\partial q_l} \right\rangle = fkT = \eta \langle V \rangle \quad \text{also} \quad \langle V \rangle = fkT \frac{1}{\eta}.$$

Ferner gilt

$$fkT = \sum_{l=1}^f \left\langle p_l \frac{\partial H}{\partial p_l} \right\rangle = 2 \sum_l \left\langle \frac{p_l(t)^2}{2m_l} \right\rangle, \quad \sum_l \left\langle \frac{p_l(t)^2}{2m_l} \right\rangle = fkT \frac{1}{2}.$$

Es folgt

$$E = fkT \frac{1}{2} + fkT \frac{1}{\eta} \quad \text{sowie} \quad C = \frac{\partial E}{\partial T} = fk \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\eta} \right).$$

### Lösung 21-5:

(a) Eine Abbildung  $(x, p) \rightarrow (\hat{x}, \hat{p})$  ist volumentreu, wenn die Jakobi-Determinante

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial \hat{x}}{\partial x} & \frac{\partial \hat{x}}{\partial p} \\ \frac{\partial \hat{p}}{\partial x} & \frac{\partial \hat{p}}{\partial p} \end{vmatrix} = 1 \quad \text{für alle } x, p \text{ erfüllt.}$$

Für (21.73) ist

$$J = \begin{vmatrix} f'(x) & 0 \\ \frac{\partial \hat{p}}{\partial x} & \frac{1}{f'(x)} \end{vmatrix} = 1$$

(b) Es gilt  $\Omega(E, x, p) = \Omega[E, \hat{x}, \hat{p}]$ . Nach (21.73) ist  $p = 0$  gleichbedeutend mit  $\hat{p} = 0$  also  $\Omega(E, x, 0) = \Omega[E, \hat{x}, 0]$ . Für Wege  $x = \text{const}$  liefert (21.73) die Beziehung  $d\hat{p} = dp/f'(x)$ . Längs  $x = \text{const}$  gilt deshalb

$$\int \Omega[E, \hat{x}, \hat{p}] d\hat{p} = \int \Omega(E, x, p) dp / f'(x).$$

Zusammen folgt daraus

$$\hat{\pi}_E[\hat{x}] = \frac{\int \Omega[E, \hat{x}, \hat{p}] d\hat{p}}{\Omega[E, 0]} = \frac{\int \Omega(E, x, p) dp / f'(x)}{\Omega(E, 0)} = \frac{\pi_E(x)}{f'(x)}.$$

(c) Die Beziehung  $\Omega[E, \hat{x}, 0] = \Omega(E, x, 0)$  impliziert  $S_\omega[E, \hat{x}, 0] = S_\omega(E, x, 0)$ , also ungeänderten Entropiewert bei Transformationen (21.73) der Stellgröße. Nach (b) gilt ferner

$$\frac{\pi_E(\hat{x})}{\hat{\pi}_E[\hat{x}]} = f'(x) = \frac{d\hat{x}}{dx} \quad \text{also} \quad \pi_E(\hat{x}) dx = \hat{\pi}_E[\hat{x}] d\hat{x}.$$



Daraus folgt unmittelbar (21.74). Division von (21.74) durch

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{1}{k}S\omega(E,x)}\pi_E(x)dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{1}{k}S\omega[E,\hat{x}]} \hat{\pi}_E[\hat{x}]d\hat{x}$$

ergibt dann die Gleichheit der Intervallwahrscheinlichkeiten:

$$\int_a^b w(x)dx = \int_{\hat{a}}^{\hat{b}} \hat{w}[\hat{x}]d\hat{x}.$$

**Lösung 21-6:** Wir definieren

$$\Theta(\epsilon) = \begin{cases} 1 & \text{für } \epsilon > 0, \\ 0 & \text{für } \epsilon < 0 \end{cases}$$

Es gilt dann  $\partial\Theta/\partial\epsilon = \delta(\epsilon)$  und

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} T_1(S_1)\delta(E - \epsilon_1(S_1) - \epsilon_2(S_2))f(S_1)f(S_2)dS_1dS_2 = \\ & = - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial S_1}\Theta(E - \epsilon_1(S_1) - \epsilon_2(S_2))f(S_1)f(S_2)dS_1dS_2 = \\ & = \int_{-\infty}^{\infty} \Theta(E - \epsilon_1(S_1) - \epsilon_2(S_2))f'(S_1)f(S_2)dS_1dS_2 \quad \text{mit } f'(S) = \frac{\partial f(S)}{\partial S}. \end{aligned}$$

Dabei haben wir  $\Theta(E - \epsilon_1(S_1) - \epsilon_2(S_2))f(S_1) = 0$  für  $S_1 = \pm\infty$  benutzt . Analog folgt

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} T_2(S_2)\delta(E - \epsilon_1(S_1) - \epsilon_2(S_2))f(S_1)f(S_2)dS_1dS_2 = \\ & = \int_{-\infty}^{\infty} \Theta(E - \epsilon_1(S_1) - \epsilon_2(S_2))f(S_1)f'(S_2)dS_1dS_2. \end{aligned}$$

Gleichheit der Temperaturerwartungen bedeutet deshalb

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Theta(E - \epsilon_1(S_1) - \epsilon_2(S_2))(f'(S_1)f(S_2) - f(S_1)f'(S_2))dS_1dS_2 = 0 \quad (**)$$

für beliebige Funktionen  $\epsilon_1(S), \epsilon_2(S)$  mit  $\epsilon_1(\infty) = \infty = \epsilon_2(\infty)$  . Wir wenden diese Aussage für die bei  $\hat{S}_1$  gestörte Zustandsfunktion  $\epsilon_1(S_1, \eta) = \epsilon_1(S_1) + \eta\delta(S_1 - \hat{S}_1)$  an . Da  $(**)$  für alle  $\eta$  zutrifft folgt durch Differentiation nach  $\eta$  bei  $\eta = 0$ :

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - \epsilon_1(S_1) - \epsilon_2(S_2))\delta(S_1 - \hat{S}_1)(f'(S_1)f(S_2) - f(S_1)f'(S_2))dS_1dS_2 = \\ & = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - \epsilon_1(\hat{S}_1) - \epsilon_2(S_2))(f'(\hat{S}_1)f(S_2) - f(\hat{S}_1)f'(S_2))dS_2 = 0 \quad \text{für alle } E \end{aligned}$$

Beiträge zu diesem Integral ergeben sich nur am Wert  $\hat{S}_2$  aus  $\epsilon_2(\hat{S}_2) = E - \epsilon_1(\hat{S}_1)$ , wobei  $\hat{S}_2$  zusammen mit  $E$  frei wählbar ist. Das bedeutet aber

$$\frac{f'(\hat{S}_1)}{f(\hat{S}_1)} = \frac{f'(\hat{S}_2)}{f(\hat{S}_2)} \quad \text{für alle } \hat{S}_1, \hat{S}_2.$$

Deshalb hängt  $f'(S)/f(S) = 1/k$  nicht von  $S$  ab und es folgt nach Integration  $\ln f(S) = S/k + \ln f(0)$  also  $f(S) = e^{\frac{1}{k}S} f(0)$ ,  $k = \text{const}$ .

**Lösung 21-7:** Es gilt

$$k \ln p(\epsilon_1, E) = S_1(\epsilon_0) + S_2(E - \epsilon_0) - \frac{1}{2T^2} \left( \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right) (\epsilon_1 - \epsilon_0)^2,$$

$$\frac{p(\epsilon_1, E)}{\int_{-\infty}^{\infty} p(\epsilon_1, E) d\epsilon_1} = \frac{e^{-\alpha(\epsilon_1 - \epsilon_0)^2}}{\int e^{-\alpha(\epsilon_1 - \epsilon_0)^2} d\epsilon_1} \equiv w(\epsilon_1) \quad \text{mit } \alpha = \frac{1}{2kT^2} \frac{C_1 + C_2}{C_1 C_2}.$$

Daraus folgt  $\int (\epsilon_1 - \epsilon_0) w(\epsilon_1) d\epsilon_1 = 0$  also  $\langle \epsilon_1 \rangle = \epsilon_0$ . Deshalb ist

$$\begin{aligned} \langle (\epsilon_1 - \epsilon_0)^2 \rangle &= \int (\epsilon_1 - \epsilon_0)^2 w(\epsilon_1) d\epsilon_1 = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha(\epsilon_1 - \epsilon_0)^2} d\epsilon_1 \\ &= -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \alpha = \frac{1}{2\alpha} = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} k T^2 = \langle (\epsilon_1 - \langle \epsilon_1 \rangle)^2 \rangle. \end{aligned}$$

**Lösung 21-8:** Nach Voraussetzung gilt  $\langle \Delta T_j \Delta T_l \rangle = \delta_{jl} \Gamma_j + \Gamma$  wobei  $\Gamma_j$  und  $\Gamma$  zu bestimmen sind. Für das isolierte System ist  $\sum_{l=1}^L \epsilon_l - \langle \epsilon_l \rangle = 0$ , deshalb  $\sum_{l=1}^L C_l \Delta T_l = 0$ . Das bedeutet aber  $\sum_{l=1}^L C_l \langle \Delta T_j \Delta T_l \rangle = C_j \Gamma_j + C \Gamma = 0$  also  $\langle \Delta T_j \Delta T_l \rangle = (-\delta_{jl} C/C_j + 1) \Gamma$ . Daraus folgt  $\langle \Delta \epsilon_j \Delta \epsilon_j \rangle = -C_j (C - C_j) \Gamma$ . Nach Aufgabe 21-7 gilt aber  $\langle \Delta \epsilon_j \Delta \epsilon_j \rangle = k T^2 C_j (C - C_j) / C$ , also

$$\Gamma = -\frac{k T^2}{C} \quad \text{und deshalb} \quad \langle \Delta T_j \Delta T_l \rangle = \left( \frac{\delta_{jl}}{C_l} - \frac{1}{C} \right) k T^2.$$

**Lösung 21-9:** Das Kugelvolumen hat die Darstellung  $\hat{g}(P) = P^f A_f$ , wobei die Konstante  $A_f$  zu bestimmen ist. Zuerst stellen wir das Integral

$$\pi^{\frac{f}{2}} = \int_{-\infty}^{\infty} dp_1 \dots dp_f e^{-p_1^2 - \dots - p_f^2}$$

in Polarkoordinaten dar, nämlich

$$\pi^{\frac{f}{2}} = \int_0^{\infty} d\hat{g} e^{-P^2} = \int_0^{\infty} dP \frac{d\hat{g}}{dP} e^{-P^2}.$$

Mit  $P^2 = t$  folgt daraus

$$\begin{aligned} \pi^{\frac{f}{2}} &= A_f f \int_0^\infty dP P^{f-1} e^{-P^2} = A_f \frac{f}{2} \int_0^\infty d(P^2) P^{f-2} e^{-P^2} \\ &= A_f \frac{f}{2} \int_0^\infty dt t^{\frac{f}{2}-1} e^{-t} = A_f \frac{f}{2} \left(\frac{f}{2} - 1\right)!. \end{aligned}$$

Deshalb gilt

$$A_f = \frac{\pi^{\frac{f}{2}}}{\left(\frac{f}{2}\right)!} = \frac{\hat{g}(P)}{P^f}.$$

**Lösung 21-10:** Aus

$$S^\varphi(E, V, N) - S^0(E, V, N) = k \ln \frac{g^\varphi(E, V, N)}{g^0(E, V, N)}$$

folgt in der Näherung

$$\frac{g^\varphi}{g^0} = 1 - \frac{\varphi[V]}{kT^0}$$

die Beziehung

$$S^\varphi - S^0 = k \ln\left(1 - \frac{\varphi[V]}{kT^0}\right) \simeq -\frac{\varphi[V]}{T^0}.$$

Andererseits besteht zwischen Entropie und Druck die thermodynamische Relation

$$\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial V} = \frac{p(E, V, N)}{T(E, V, N)}.$$

Es folgt

$$\frac{\partial(S^\varphi - S^0)}{\partial V} = \frac{p^\varphi}{T^\varphi} - \frac{p^0}{T^0} = -\frac{1}{T^0} \frac{\partial \varphi[V]}{\partial V}$$

also

$$p^\varphi \frac{T^0}{T^\varphi} - p^0 = -\frac{\partial \varphi[V]}{\partial V}.$$

Dabei wurde  $\frac{\partial T^0}{\partial V} = 0$  benutzt.



**Teil V**

**Anhang**



# A Vertiefungen

## Temperatur und Entropie nach Caratheodory

In Kap. 4.3 und 4.4 haben wir Temperatur  $T(Z)$  und Entropie  $S(Z)$  über den 2. Hauptsatz eingeführt, wobei wir infinitesimale Carnotmaschinen zwischen Wärmebädern betrachtet haben. Caratheodory (1909, 1925) hat gezeigt, daß man  $T(Z)$  und  $S(Z)$  für Gleichgewichtszustände auch ohne Benutzung von Wärmebädern und Carnot-Prozessen widerspruchsfrei definieren kann. Die isothermen Zustandswege sind hier durch Wege bei konstanten Arbeitskoordinaten ersetzt. Die Herleitung konstruiert für reversible Vorgänge aus dem 2. Hauptsatz einen integrierenden Faktor für die Wärmeüberträge. Dieser läßt sich so wählen, daß er ebenso wie die empirische Temperatur  $\tau$  im Gleichgewicht für alle Teilsysteme den gleichen Wert  $T(\tau)$  hat. Er definiert die absolute Temperatur.

Ausgangspunkt ist der 2. *Hauptsatz nach Caratheodory*: Es gibt keine in den Arbeitskoordinaten periodische Maschine, die weiter nichts bewirkt als Abkühlung eines adiabatisch abgeschlossenen Systems und Abgabe mechanischer Arbeit.

Erläuterung: Es werden *adiabatische* Zustandswege  $(Z_1 \Rightarrow Z_2) \subset \mathbb{R}^J$  betrachtet. Für diese ist nach dem 1. Hauptsatz die Änderung der Gesamtenergie gleich dem Arbeitsübertrag

$$U_2 - U_1 = \int_{\mathbf{x}_1}^{\mathbf{x}_2} \mathbf{a}(Z) \cdot d\mathbf{x}$$

wobei

$$\{\dots x_l \dots\} = \mathbf{x} \quad , \quad \{\dots a^l \dots\} = \mathbf{a}$$

die Arbeitskoordinaten und die Arbeitskoeffizienten des Systems sind.

Der 2. Hauptsatz in der Darstellung von Caratheodory betrachtet adiabatische Zustandswege  $(Z_1 \Rightarrow Z_2)_{\mathbf{x}} \subset \mathbb{R}^J$ , die in den Arbeitskoordinaten, aber nicht notwendig in  $Z$  geschlossen sind, so daß  $\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_2$  aber im allg.  $U_1 \neq U_2$  gilt. Er sagt aus, daß während eines  $\mathbf{x}$ -Umlaufs stets Arbeit in das System *eingetragen* wird:

$$\sum_l \oint a^l(Z) dx_l \equiv \oint \mathbf{a}(Z) \cdot d\mathbf{x} = U_2 - U_1 \geq 0 . \quad (\text{A.1})$$

Reversible Wege  $(Z_1 \Rightarrow Z_2)_{\mathbf{x}}$  im Raum  $\overline{\mathbb{R}}$  der Gleichgewichtszustände können auch in der Richtung  $(Z_2 \Rightarrow Z_1)_{\mathbf{x}}$  durchlaufen werden, wobei der 2. Hauptsatz nun die

Aussage

$$\oint \mathbf{a}(Z) \cdot (-d\mathbf{x}) = U_1 - U_2 \geq 0$$

macht. Zusammen bedeutet dies: Bei *reversiblen* adiabatischen Vorgängen verbleibt nach einem Umlauf der Arbeitskoordinaten keine Änderung der inneren Energie:

$$\oint \mathbf{a}(Z) \cdot d\mathbf{x} = 0 \quad . \quad (\text{A.2})$$

Dies ist gleichbedeutend mit der Abwesenheit von Hystereseeffekten bei einem  $\mathbf{x}$ -Umlauf (z. B. keine Druckhysterese auf dem Wege  $V \rightarrow V' \rightarrow V$ ).

Wir betrachten zuerst *reversible* Wege im Raum  $\overline{R}$  der Gleichgewichtszustände: Nach dem 1. Hauptsatz hängt die auf adiabatischen Zustandswegen eingetragene Arbeit nur von Anfangs- und Endpunkt des Weges ab

$$A(Z \Rightarrow Z_0) = A(Z, Z_0) = U(Z_0) - U(Z) \quad .$$

Der 2. Hauptsatz macht darüberhinaus die Aussage, daß auf adiabatischen Zustandswegen, welche in den Arbeitskoordinaten  $\mathbf{x}$  geschlossen sind *keine* Arbeitsüberträge erfolgen (Hysteresefreiheit). Es gilt also

$$A(Z_0, Z'_0) = U(Z'_0) - U(Z_0) = 0 \quad (\text{A.3})$$

falls  $\mathbf{x}(Z_0) = \mathbf{x}(Z'_0)$  .

Eine Folge ist, daß der adiabatische Arbeitseintrag  $A(Z, Z_0)$  neben  $Z$  nur von den Arbeitskoordinaten  $\mathbf{x}_0$  des Zustands  $Z_0$  abhängt:

$$A(Z, Z_0) = A(Z, \mathbf{x}_0) \quad . \quad (\text{A.4})$$

Zum Beweis betrachten wir zwei Zustände  $Z_0, Z'_0$  mit gleichem  $\mathbf{x}_0$ , die mit  $Z$  adiabatisch verbunden sind. Der Weg

$$(Z_0 \Rightarrow Z \Rightarrow Z'_0)$$

ist dann in den  $\mathbf{x}$  geschlossen und es gilt nach (A.3)

$$A(Z_0, Z) + A(Z, Z'_0) = A(Z_0, Z'_0) = 0 \quad , \quad \text{also } A(Z, Z_0) = A(Z, Z'_0) \equiv A(Z, \mathbf{x}_0)$$

Wir definieren dann die Zustandsfunktion

$$\sigma(Z) = U(Z) + A(Z, \mathbf{x}_0) \quad .$$

$\sigma(Z)$  ist die innere Energie nach Rückführung der Arbeitskoordinaten  $\mathbf{x}$  auf einen fixierten Referenzpunkt  $\mathbf{x}_0$  bei wärmeisoliertem System.  $\sigma(Z)$  hat für alle  $Z_1, Z_2$ ,



die sich adiabatisch verbinden lassen, den gleichen Wert. Zum Beweis betrachten wir den adiabatischen Weg

$$(Z_{01} \Rightarrow Z_1 \Rightarrow Z_2 \Rightarrow Z_{02})$$

zwischen den Referenzpunkten  $Z_{01}$  von  $Z_1$  und  $Z_{02}$  von  $Z_2$ . Er ist in den Arbeitskoordinaten geschlossen, so daß

$$A(Z_{01}, Z_1) + A(Z_1, Z_2) + A(Z_2, Z_{02}) = A(Z_{01}, Z_{02}) = 0$$

gilt. Aus  $A(Z_1, Z_2) = U_2 - U_1$  und (A.4) folgt deshalb

$$(U_2 + A(Z_2, \mathbf{x}_0)) - (U_1 + A(Z_1, \mathbf{x}_0)) = 0, \tag{A.5}$$

also  $\sigma(Z_1) = \sigma(Z_2)$ . Zustandsfunktionen  $\sigma(Z)$ , die für alle adiabatisch verbindbaren Zustände den gleichen Wert haben und sich bei allen Wärmeüberträgen ändern, wollen wir Wärmekoordinaten nennen. Nach dem 2. Hauptsatz gibt es wegen (A.5) mindestens eine Wärmekoordinate.

Wir betrachten dann das Verhalten einer beliebigen Wärmekoordinate  $\sigma(Z)$  bei allgemeinen (nicht notwendig adiabatischen) Zustandsänderungen

$$dZ = (dU, d\mathbf{x}, d\mathbf{w})$$

(der Vektor  $\mathbf{w} = (w_1, w_2, \dots)$  faßt die außer  $U$  und  $\mathbf{x}$  zur Beschreibung von  $Z$  erforderlichen Koordinaten zusammen). Der zugehörige Wärmeübertrag ist durch

$$\delta Q = dU - \mathbf{a} \cdot d\mathbf{x}$$

gegeben. Die Untermenge der adiabatischen Zustandsänderungen ist durch  $\delta Q = 0$  definiert und hat bei frei wählbaren  $d\mathbf{x}, d\mathbf{w}$  die Darstellung

$$dZ_{ad} = (\mathbf{a} \cdot d\mathbf{x}, d\mathbf{x}, d\mathbf{w}) .$$

Da  $\sigma(Z)$  bei allen adiabatischen Vorgängen konstant ist, gilt

$$d\sigma = \frac{\partial\sigma}{\partial U} \mathbf{a} \cdot d\mathbf{x} + \frac{\partial\sigma}{\partial \mathbf{x}} d\mathbf{x} + \frac{\partial\sigma}{\partial \mathbf{w}} d\mathbf{w} = 0 \text{ für beliebige } d\mathbf{x}, d\mathbf{w} .$$

Es folgt

$$\frac{\partial\sigma}{\partial \mathbf{x}} = -\frac{\partial\sigma}{\partial U} \mathbf{a} \text{ und } \frac{\partial\sigma}{\partial \mathbf{w}} = 0 .$$

Für allgemeine Zustandsänderungen  $dU, d\mathbf{x}, d\mathbf{w}$  hat dies die Konsequenz

$$d\sigma = \frac{\partial\sigma}{\partial U} dU - \frac{\partial\sigma}{\partial U} \mathbf{a} \cdot d\mathbf{x} = \frac{\partial\sigma}{\partial U} \delta Q .$$

Das bedeutet aber, daß der Wärmeübertrag für alle Zustandsänderungen bis auf den Faktor  $\lambda(Z) = (\partial\sigma/\partial U)^{-1}$  mit der Änderung der Wärmeordinate  $\sigma(Z)$  übereinstimmt

$$\delta Q = \lambda(Z) d\sigma .$$

$\lambda(Z)$  ist der Wärmekoeffizient zu  $\sigma(Z)$ . Im folgenden wird  $0 < |\lambda(Z)| < \infty$  unterstellt. Wir merken an, daß auch jede Funktion  $S = h(\sigma)$  mit  $h' = dS/d\sigma > 0$ ,  $0 < |h'(Z)| < \infty$  eine Wärmeordinate ist. Bezüglich  $S$  hat der Wärmeübertrag die Darstellung

$$\delta Q = \frac{\lambda(Z)}{h'(\sigma)} dS .$$

Wir zeigen im folgenden, daß der Wärmekoeffizient  $T(Z) = \lambda(Z)/h'(\sigma)$  bei geeigneter Wahl von  $h(\sigma) = S$  nur von der empirischen Temperatur  $\tau$  des Gleichgewichtszustands abhängt, wobei  $T(\tau)$  für verschiedene physikalische Teilsysteme den gleichen Verlauf hat. Wir betrachten dazu zwei Teilsysteme  $\Delta_1$  und  $\Delta_2$  des Systems  $\Delta$ , die sich im thermischen Gleichgewicht befinden. Die Zustände von Teil- und Gesamtsystem seien  $Z_1, Z_2$  und  $Z$ . Die Zustandsgrößen  $\mathbf{w}$  seien konstant und werden weggelassen. Ferner verwenden wir jetzt die empirische Temperatur  $\tau$  statt der inneren Energie  $U$  als Koordinate. Die Zustände haben dann die Darstellung

$$Z_1 = (\tau, \mathbf{x}_1) , \quad Z_2 = (\tau, \mathbf{x}_2) , \quad Z = (\tau, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) .$$

$\sigma_1(\tau, \mathbf{x}_1)$  und  $\sigma_2(\tau, \mathbf{x}_2)$  seien Wärmeordinaten der Teilsysteme. Wir können  $\sigma_1, \sigma_2$  als unabhängige Variable verwenden und dafür jeweils eine Komponente von  $\mathbf{x}_1$  und  $\mathbf{x}_2$  in der Koordinatenliste weglassen. Die Zustände werden dann durch

$$Z_1 = (\tau, \sigma_1, \mathbf{y}_1) , \quad Z_2 = (\tau, \sigma_2, \mathbf{y}_2) , \quad Z = (\tau, \sigma_1, \sigma_2, \mathbf{y}_1, \mathbf{y}_2)$$

beschrieben, wobei  $\mathbf{y}_1, \mathbf{y}_2$  die verbleibenden Arbeitskoordinaten sind. Der reversible Wärmeübertrag an das Gesamtsystem  $\Delta$  ist in  $\Delta_1, \Delta_2$  additiv und hat deshalb die Darstellung

$$\delta Q = \lambda(Z) d\sigma = \lambda_1(Z_1) d\sigma_1 + \lambda_2(Z_2) d\sigma_2 .$$

Für beliebige Zustandsänderungen hängt also  $d\sigma$  nur von  $d\sigma_1$ ,  $d\sigma_2$  ab:

$$d\sigma = \frac{\lambda_1(Z_1)}{\lambda(Z)} d\sigma_1 + \frac{\lambda_2(Z_2)}{\lambda(Z)} d\sigma_2 .$$

Daraus folgt für beliebige  $Z_1, Z_2, Z$ :

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\tau} = \frac{\partial\sigma}{\partial\mathbf{y}_1} = \frac{\partial\sigma}{\partial\mathbf{y}_2} = 0 , \quad \frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda} , \quad \frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_2} = \frac{\lambda_2}{\lambda} .$$

Die allgemeine Lösung ist mit frei wählbarer Funktion  $H(\sigma_1, \sigma_2)$ :

$$\begin{aligned}\sigma &= H(\sigma_1, \sigma_2) \\ \frac{\partial H}{\partial \sigma_1} &= H_1(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{\lambda_1(Z_1)}{\lambda(Z)} \\ \frac{\partial H}{\partial \sigma_2} &= H_2(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{\lambda_2(Z_2)}{\lambda(Z)} .\end{aligned}$$

Dementsprechend gilt

$$\lambda(Z) = \lambda_1(\tau, \sigma_1, \mathbf{y}_1) / H_1(\sigma_1, \sigma_2) = \lambda_2(\tau, \sigma_2, \mathbf{y}_2) / H_2(\sigma_1, \sigma_2) .$$

Das bedeutet:  $\lambda(Z)$  hängt weder von  $\mathbf{y}_1$  noch von  $\mathbf{y}_2$  ab. Deshalb sind auch  $\lambda_1(Z_1), \lambda_2(Z_2)$  unabhängig von  $\mathbf{y}_1, \mathbf{y}_2$  und es gilt:

$$\lambda = \frac{\lambda_1(\tau, \sigma_1)}{H_1(\sigma_1, \sigma_2)} = \frac{\lambda_2(\tau, \sigma_2)}{H_2(\sigma_1, \sigma_2)} .$$

Aus  $\ln \lambda_1 - \ln H_1 - \ln \lambda_2 + \ln H_2 = 0$  folgt dann

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 \ln \lambda_1(\tau, \sigma_1)}{\partial \sigma_1 \partial \tau} &= 0 \text{ mit der Lösung } \lambda_1 = T_1(\tau) \varphi_1(\sigma_1) , \\ \frac{\partial^2 \ln \lambda_2(\tau, \sigma_2)}{\partial \sigma_2 \partial \tau} &= 0 \text{ mit der Lösung } \lambda_2 = T_2(\tau) \varphi_2(\sigma_2) .\end{aligned}$$

Das bedeutet wiederum

$$\lambda = T_1(\tau) \frac{\varphi_1(\sigma_1)}{H_1(\sigma_1, \sigma_2)} = T_2(\tau) \frac{\varphi_2(\sigma_2)}{H_2(\sigma_1, \sigma_2)}$$

also

$$\frac{T_1(\tau)}{T_2(\tau)} = \frac{H_1 \varphi_2}{\varphi_1 H_2} = \text{const} .$$

Deshalb unterscheiden sich  $T_1(\tau)$  und  $T_2(\tau)$  nur um eine Konstante und wir schreiben:

$$T_1(\tau) = \alpha_1 T(\tau) , \quad T_2(\tau) = \alpha_2 T(\tau) .$$

Definieren wir dann für die Teilsysteme  $\Delta_1$  und  $\Delta_2$  die speziellen Wärmekoordinaten  $S_1(\sigma_1), S_2(\sigma_2)$  durch

$$\alpha_1 \varphi_1(\sigma_1) d\sigma_1 = dS_1 , \quad \alpha_2 \varphi_2(\sigma_2) d\sigma_2 = dS_2 ,$$

so folgt für die Wärmeüberträge

$$\lambda_1 d\sigma_1 = T(\tau) \alpha_1 \varphi_1(\sigma_1) d\sigma_1 = T(\tau) dS_1 , \quad \lambda_2 d\sigma_2 = T(\tau) \alpha_2 \varphi_2(\sigma_2) d\sigma_2 = T(\tau) dS_2 .$$

Demgemäß haben  $\Delta_1, \Delta_2$  bezüglich  $S_1, S_2$  den gleichen Wärmekoeffizienten  $T(\tau)$ . Der Wärmeübertrag an das Gesamtsystem  $\Delta$  ist

$$\delta Q = T(\tau)(dS_1 + dS_2) = T(\tau)dS \quad , \quad (\text{A.6})$$

wobei  $S = S_1 + S_2$  gesetzt ist. Mit  $S$  als Wärmekoordinate hat das Gesamtsystem ebenfalls den Wärmekoeffizienten  $T(\tau)$ . Die Betrachtung läßt sich so zusammenfassen:

## 2. Hauptsatz und reversible Prozesse zwischen Gleichgewichtszuständen

Nach (A.2) existieren Wärmekoordinaten  $\sigma(Z)$ , die bei reversiblen adiabatischen Zustandsänderungen konstant bleiben. Aus der Forderung, daß die Wärmekoeffizienten der Teilsysteme nur von den Teilzuständen abhängen, lassen sich spezielle Wärmekoordinaten  $S(Z)$  herleiten, deren Wärmekoeffizienten  $T(\tau)$  ebenso wie die empirische Temperatur  $\tau$  für alle Teilsysteme den gleichen Wert haben.

$T(\tau)$  wird als absolute Temperatur und  $S(Z)$  als Entropie definiert.

Nach (A.6) läßt diese Definition von  $T$  und  $S$  einen konstanten Skalenfaktor offen:

$$T(\tau) \rightarrow \alpha T(\tau) \quad , \quad S \rightarrow \frac{1}{\alpha} S \quad . \quad (\text{A.7})$$

$\alpha$  kann so gewählt werden, daß die absolute Temperatur positiv ist. Wärmeeinträge  $\delta Q > 0$  entsprechen dann einer Entropiezunahme  $dS > 0$ .

## 2. Hauptsatz und irreversible Prozesse zwischen Gleichgewichtszuständen:

Nach (A.1) führen irreversible adiabatische Prozesse, die zwei Gleichgewichtszustände  $(U, \mathbf{x})$  und  $(U + dU, \mathbf{x})$  mit gleichen Arbeitskoordinaten  $\mathbf{x}$  verbinden, stets zu einem Anstieg  $dU > 0$  der inneren Energie.  $(U, \mathbf{x})$  und  $(U + dU, \mathbf{x})$  lassen sich auch durch einen *reversiblen nichtadiabatischen* Ersatzprozess bei konstanten  $\mathbf{x}$  verbinden, wobei nun der Energieanstieg durch Wärmeübertrag aus der Umgebung erfolgt. Nach (A.6) gilt bei diesem Ersatzprozess

$$TdS = \delta Q = dU > 0 \quad . \quad (\text{A.8})$$

Da die Entropie eine Zustandsfunktion ist hängt  $dS$  nicht davon ab, wie der Prozess zwischen den Zuständen  $(U, \mathbf{x})$  und  $(U + dU, \mathbf{x})$  geführt wurde. Deshalb gilt bei *irreversiblen adiabatischen* Prozessen zwischen Gleichgewichtszuständen zu gleichem  $\mathbf{x}$  nach (A.1) stets  $dS > 0$  wenn die absolute Temperatur in (A.7) positiv gewählt ist. Die Ungleichung (A.8) trifft allgemeiner auch für alle irreversiblen adiabatischen Prozesse  $(U, \mathbf{x}) \rightarrow (U', \mathbf{x}')$  mit  $\mathbf{x} \neq \mathbf{x}'$  zu. Dies liegt daran, daß sich der Prozess  $(U, \mathbf{x}) \rightarrow (U', \mathbf{x}')$  durch einen nachgeschalteten *reversiblen* adiabatischen Prozess  $(U', \mathbf{x}') \rightarrow (U'', \mathbf{x})$  auf den irreversiblen adiabatischen Prozess  $(U, \mathbf{x}) \rightarrow (U'', \mathbf{x})$  bei konstantem  $\mathbf{x}$  zurückführen läßt, wobei sich die Entropie während des nachgeschalteten Prozesses nicht ändert.

## Zustandsgrößen an kritischen Punkten

Grobe Beobachtung offener Systeme zeigt im allgemeinen nur die thermischen Mittelwerte der extensiven Größen. Nur in der Nähe von kritischen Punkten werden die Fluktuationen so groß, daß sie zu deutlichen makroskopischen Effekten führen (Kap. 11.4). Das Verständnis der Phänomene an kritischen Punkten gehört zum Gegenstand der Renormalisierungstheorie, die außerhalb des Rahmens der Thermodynamik liegt. Wir fassen hier die Konsequenzen der Skalenhypothese der Renormalisierungstheorie für die thermodynamischen Größen zusammen. Phasenübergänge 2. Art mit kritischem Punkt sind dadurch gekennzeichnet, daß die Zahl der koexistierenden Phasen zwischen 1 und 2 wechselt und daß die molaren Basisvektoren  $(s_1, v_1, \mathbf{x}_1)$ ,  $(s_2, v_2, \mathbf{x}_2)$  des Zweiphasensystems am Übergangspunkt  $T_c, p_c$  übereinstimmen (Abb. 11.3). Wir betrachten hier den vereinfachten Fall gleicher und konstanter Mischungsverhältnisse  $\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_2$  in den beiden Phasen. Die Gleichgewichtszustände lassen sich dann durch das Gibbs-Potential  $G(T, p)$  beschreiben, wobei an der Koexistenzlinie  $p(T)$  Unstetigkeiten in den Ableitungen  $S = -G_T$  und  $V = G_p$  auftreten. In der Umgebung des kritischen Punkts  $T_c, p_c$  läßt sich  $G$  nach  $G(T, p) = \bar{G}(T, p) + G^{ab}(T, p)$  aufspalten, wobei  $\bar{G}$  eine analytische Funktion ist während  $G^{ab}$  die Unstetigkeiten und Singularitäten der Ableitungen  $G_T, G_p$  zusammenfaßt. Dieser Anteil besitzt nach der *Skalenhypothese* die folgende Darstellung:

$$G^{ab}(T, p) = |T - T_c|^a g^\pm \left( \frac{p - p_c}{|T - T_c|^b} \right) . \tag{A.9}$$

Dabei ist wesentlich, daß sich der singuläre Teil  $G^{ab}$  von  $G$  schon durch Funktionen von *nur einer* Variablen ausdrücken läßt. In der  $T, p$ -Ebene beschreibt ein vorgegebenes Verhältnis  $\omega = (p - p_c)/|T - T_c|^b$  zwei Wege, die den kritischen Punkt aus entgegengesetzten Richtungen  $T > T_c$  und  $T < T_c$  erreichen. Das Gibbs-Potential verläuft längs dieser beiden Wege im allgemeinen verschieden, so daß seine vollständige Darstellung in der  $\omega$ -Variablen zwei Funktionen  $g^+(\omega)$  und  $g^-(\omega)$  für positive und negative  $T - T_c$  erfordert. Aus (A.9) ergeben sich einfache Beziehungen für das kritische Verhalten der Ableitungen von  $G$ , die wir jetzt im einzelnen besprechen:

- (a) *Der Ordnungsparameter* eines Phasenübergangs ist als Änderung der Arbeitskoordinate ausgehend von einer der Phasen definiert. In (A.9) betrachten wir den Fall, daß als Arbeitskoordinate nur das Volumen auftritt. Der Ordnungsparameter ist hier die Volumenänderung  $\Delta V$  während des Phasenübergangs:  $\Delta V(T)$  ist die Unstetigkeit von

$$V^{ab}(T, p) = \partial G^{ab} / \partial p = (T - T_c)^{a-b} g^\pm(\omega)'$$

über die Koexistenzlinie  $p(T)$ . Die Ableitungen  $g^\pm(\omega)'$  von  $g^\pm(\omega)$  werden als beschränkt und ohne Nullstellen angenommen. Die Funktion  $V^{ab}(T, p)$  hat dann für beliebige  $T, p$ -Wege zum Punkt  $T_c, p_c$  das kritische Verhalten

$|T - T_c|^{a-b} \cdot \text{const}$ , sodaß es auch für ihre Unstetigkeit  $\Delta V(T)$  über die Koexistenzlinie zutrifft. Der Ordnungsparameter  $\Delta V(T)$  hat deshalb das kritische Verhalten:

$$\begin{aligned} \Delta V(T) &= |T - T_c|^\beta \cdot \text{const} + O^\beta(T) , \\ \beta &= a - b , \quad \lim_{T \rightarrow T_c} O^\beta(T) / |T - T_c|^\beta = 0 . \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

- (b) Die Wärmekapazität bei festem Druck  $p_c$  ist proportional zu den 2. Ableitungen von  $G$  nach der Temperatur  $C(T, p_c) = -TG_{TT}(T, p_c)$  .

Für ihren singulären Anteil ergibt sich

$$C^{ab}(T, p_c) = -TG_{TT}^{ab}(T, p_c) = -Ta(a-1)|T - T_c|^{a-2}g^\pm(0) ,$$

da die Ableitungen von  $g^\pm(\omega)$  nach der Temperatur bei  $p = p_c$  verschwinden. Die Wärmekapazität hat deshalb das kritische Verhalten

$$\begin{aligned} C(T, p_c) &= -|T - T_c|^{-\alpha} \cdot Tca(a-1)g^\pm(0) + O^\alpha(T) , \\ \alpha &= 2 - a , \quad \lim_{T \rightarrow T_c} O^\alpha(T) \cdot |T - T_c|^\alpha = 0 . \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

- (c) Die isotherme Kompressibilität ist proportional zu den 2. Ableitungen von  $G$  nach dem Druck

$$\kappa(T, p) = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} = -\frac{1}{V} G_{pp}(T, p) .$$

Für ihren singulären Anteil ergibt sich

$$\kappa^{ab}(T, p) = -\frac{1}{V} G_{pp}^{ab}(T, p) = -\frac{1}{V} |T - T_c|^{a-2b} g^\pm(\omega)'' ,$$

wobei  $g^\pm(\omega)''$  die 2. Ableitungen von  $g^\pm$  sind. Die Kompressibilität hat deshalb das kritische Verhalten

$$\begin{aligned} \kappa(T, p) &= -|T - T_c|^{-\gamma} \cdot \frac{1}{V} g^\pm(\omega)'' + O^\gamma(T, p) \\ \gamma &= 2b - a , \quad \lim_{T \rightarrow T_c} O^\gamma(T, p_c) \cdot |T - T_c|^\gamma = 0 . \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Die kritischen Exponenten  $\alpha, \beta, \gamma$  sind drei Linearkombinationen der beiden Exponenten  $a, b$  aus (A.9). Nach Elimination von  $a, b$  ergibt sich das Skalengesetz von Rushbrooke:

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 . \quad (\text{A.13})$$

Bei Betrachtung weiterer thermodynamischer Größen am kritischen Punkt treten weitere kritische Exponenten hinzu, die sich nach der Skalenhypothese ebenfalls

durch  $a, b$  ausdrücken lassen. Zwischen je  $L$  kritischen Exponenten bestehen dann  $L - 2$  Skalengesetze analog zu (A.13).

Falls die Wärmekapazität am kritischen Punkt beschränkt bleibt und auch nicht verschwindet, so gilt nach (A.11) für ihren kritischen Exponenten  $\alpha = 0$ . Wird ferner zur Beschreibung des Potentials  $G(T, p, \Delta V)$  außerhalb des Gleichgewichts ein Polynomansatz in den beiden Variablen  $\Delta V$  und  $T - T_c$  benutzt und im Gleichgewicht ein Minimum von  $G$  bezüglich des Ordnungsparameters  $\Delta V$  unterstellt, so folgt  $\beta = 1/2$  (Landau und Lifschitz, Lehrbuch der theoretischen Physik, Bd.5). Nach (A.10, A.12, A.13) bedeutet dies:

$$\Delta V = \text{const} \sqrt{T_c - T} \quad , \quad \gamma = 1 \quad , \quad \kappa = \frac{\text{const}}{V|T - T_c|} \quad .$$

Real werden häufig Abweichungen von diesem Verhalten beobachtet, wobei die Wärmekapazität bei  $T = T_c$  unendlich wird (Kap. 11.3 und Abb. 11.1). Sie weisen auf die Grenzen der makroskopischen Thermodynamik hin. Typisch für diese Phänomene sind ausgeprägte Fluktuationen des Ordnungsparameters am kritischen Punkt. Der Gleichgewichtszustand ist dann im allgemeinen *nicht* durch ein Minimum des Gibbs-Potentials definiert, da sich der Gleichgewichtswert (Mittelwert) des Ordnungsparameters von seinem wahrscheinlichsten Wert merklich unterscheidet (Siehe auch Callen, Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics). Nach der Renormalisierungstheorie hängen die kritischen Exponenten  $a, b$  bei Teilchenwechselwirkungen endlicher Reichweite nur von zwei Parametern ab:

- (1) *Effektive geometrische Dimension  $d$*  des Systems. Physikalische Systeme sind 3-dimensional. Es gilt jedoch  $d = 2$  oder  $d = 1$  wenn die Systemgrößen aus Symmetriegründen nur von 2 oder 1 Koordinate abhängen. Beispiele sind monomolekulare Schichten auf Kristalloberflächen ( $d=2$ ) oder lineare Polymerketten ( $d=1$ ).
- (2) *Anzahl  $n$  der Ordnungsparameter* des Phasenübergangs, also Zahl der Arbeitskoordinaten die sich während des Übergangs unabhängig ändern ( $n=1$  bei Verdampfen mit  $\Delta V$  als Ordnungsparameter,  $n=3$  bei ferromagnetischen Übergängen mit den Komponenten des magnetischen Moments als Ordnungsparametern,  $n=2$  bei supraleitenden Übergängen mit Real- und Imaginärteil der Wellenfunktion als Ordnungsparametern).

Systeme mit gleicher Dimension  $d$  und gleicher Zahl  $n$  von Ordnungsparametern haben deshalb die gleichen kritischen Exponenten (Eigenschaft der „Universalität“, R.B. Griffith, Phys. Rev. Lett. **24**,1479(1970)).





## B Tabellen

### Tabelle I: Zustandsgleichungen und thermodynamische Potentiale für das ideale Gas

Molare Wärmekapazitäten:  $c_p = c_v + R$

Thermische Zustandsgleichung:  $pV = nRT$  ,  $n$  = Molzahl

Kalorische Zustandsgleichung:  $U = nc_vT$  ,  $c_v = \text{const}$

Entropie: 
$$S = nR \ln\left(\frac{V}{nR}\right) + nc_v \ln T$$
$$= -nR \ln p + nc_p \ln T$$
(Entropiekonvention  $S = 0$  für  $p^R = T^{c_p}$  )

Innere Energie:  $U(S, V, n) = nc_v \left(\frac{V}{nR}\right)^{-R/c_v} e^{S/(nc_v)}$

Freie Energie:  $F(T, V, n) = nc_v T - nRT \ln\left(\frac{V}{nR}\right) - nc_v T \ln T$

Enthalpie:  $H(S, p, n) = nc_p p^{R/c_p} e^{S/(nc_p)}$

Gibbsfunktion:  $G(T, p, n) = nc_p T + nRT \ln p - nc_p T \ln T$

Temperatur:  $T(S, V, n) = \left(\frac{V}{nR}\right)^{-R/c_v} e^{S/(nc_v)}$

$$T(S, p, n) = p^{R/c_p} e^{S/(nc_p)}$$

chemisches Potential:  $\mu(S, V, n) = (c_p - S/n) \left(\frac{V}{nR}\right)^{-R/c_v} e^{S/(nc_v)}$

$$\mu(T, V, n) = c_p T - RT \ln\left(\frac{V}{nR}\right) - c_v T \ln T$$

$$\mu(S, p, n) = (c_p - S/n) p^{R/c_p} e^{S/(nc_p)}$$

$$\mu(T, p, n) = c_p T + RT \ln p - c_p T \ln T$$

Ferner ist  $H = nc_p T$

$$\mu = (c_p - S/n) T .$$

## Tabelle II: Physikalische Konstanten

Nach <http://physics.nist.gov/constants>, Stand 2009

Zahlen in Klammern = Fehler der beiden letzten Stellen

Lichtgeschwindigkeit im Vakuum $c$		$= 2,99792458 \cdot 10^8$ m/sek
Plancksches Wirkungsquantum $h$		$= 6,62606896(33) \cdot 10^{-34}$ J · sek
Elementarladung $e$		$= 1,602176487(40) \cdot 10^{-19}$ Amp · sek
Elektron-Masse $m_e$		$= 9,10938215(45) \cdot 10^{-28}$ g
Proton-Masse $m_p$		$= 1,672621637(83) \cdot 10^{-24}$ g
Neutron-Masse $m_n$		$= 1,674927211(84) \cdot 10^{-24}$ g
Avogadro-Konstante $N_{\text{mol}}$		
(Moleküle in 1 mol, früher Loschmidt-Zahl)		$= 6,02214179(30) \cdot 10^{23}$
Boltzmann-Konstante $k$		$= 1,3806504(24) \cdot 10^{-23}$ J/K
Gaskonstante $R = k \cdot N_{\text{mol}}$		$= 8,314472(15)$ J/K
		$= 0,082057$ atm · liter/K
Stefan-Boltzmann Gesetz:		
Energiedichte/ $T^4$	$A$	$= 7,565768(53) \cdot 10^{-16}$ J · m <sup>-3</sup> · K <sup>-4</sup>
		$= 8\pi^5 k^4 / (15h^3 c^3)$
Leistung/(Fläche · $T^4$ )	$\sigma$	$= 5,670400(40) \cdot 10^{-8}$ J · sek <sup>-1</sup> · m <sup>-2</sup> · K <sup>-4</sup>
		$= 2\pi^5 k^4 / (15h^3 c^2)$

### Tabelle III: Physikalische Einheiten

Masse:	1 Gramm(g)	1 cm <sup>3</sup> Wasser (4°C, 1atm) enthält 0,999972 g
	1 Kilogramm(kg)	= 10 <sup>3</sup> g
	1 Atomare Masseneinheit(u)	= $\frac{1}{12}$ m( <sup>12</sup> C) = 1,660538782(83) · 10 <sup>-24</sup> g
Beschleunigung:	Norm-Erdbeschleunigung(g <sub>n</sub> )	= 9,80665 m sek <sup>-2</sup>
Kraft:	1 pond(p)	= 1g · g <sub>n</sub> = Gewicht eines Gramms = 9,80665 g m sek <sup>-2</sup>
	1 Newton(N)	= 1 kg m sek <sup>-2</sup> = Gewicht von 101,972 g=101,972 p
Druck:	1 Pascal(Pa)	= 1 N m <sup>-2</sup>
	1 Bar(bar)	= 10 <sup>5</sup> Pa
	1 Torr	= 1 mm Hg-Säule = 133,3224 Pa
	1 Technische Atmosphäre(at)	= 10 <sup>3</sup> p cm <sup>-2</sup> = 10 Meter-Wassersäule (10mWs)
	1 physikalische Atmosphäre(atm)	= 760 Torr

Umrechnungstabelle für Druckeinheiten:

Betrag	Druckeinheit zur Darstellung des Druckbetrags in Spalte 1				
	Pa	bar	Torr	at	atm
1 Pa	1	10 <sup>-5</sup>	7,5006 · 10 <sup>-3</sup>	1,01972 · 10 <sup>-5</sup>	9,86923 · 10 <sup>-6</sup>
1 bar	10 <sup>5</sup>	1	750,06	1,01972	0,986923
1 Torr	133,3224	0,001333224	1	1,3595 · 10 <sup>-3</sup>	1,3158 · 10 <sup>-3</sup>
1 at	98066,5	0,980665	735,60	1	0,96784
1 atm	101325	1,01325	760	1,03323	1

Energie:	1 Joule(J)	= 1 Watt sek = 1 kg m <sup>2</sup> sek <sup>-2</sup> = 1 Nm = 1 Pa m <sup>3</sup>
	1 Meterpond(mp)	= 9,80665 g m <sup>2</sup> sek <sup>-2</sup>
	1 Kalorie(cal)	=4,1868 J
	(Definition nach International Steam Table)	
	1 Kelvin · <i>k</i>	= kinetische Energie von 2 Freiheitsgraden bei 1 Kelvin = 1,3807 · 10 <sup>-23</sup> J
	1 Elektronenvolt(eV)	= 1,602 · 10 <sup>-19</sup> J

Umrechnungstabelle für Energieeinheiten (*k* = Boltzmann-Konstante, K = Kelvin)  
 Betrag Energieeinheit zur Darstellung des Energiebetrags in Spalte 1

Betrag	J	mp	cal	K · <i>k</i>	eV
1 J	1	101,972	0,2388	7,243 · 10 <sup>22</sup>	6,242 · 10 <sup>18</sup>
1 mp	0,98067 · 10 <sup>-2</sup>	1	2,342 · 10 <sup>-3</sup>	7,103 · 10 <sup>20</sup>	6,121 · 10 <sup>16</sup>
1 cal	4,1868	426,93	1	3,032 · 10 <sup>23</sup>	2,613 · 10 <sup>19</sup>
1 K · <i>k</i>	1,3807 · 10 <sup>-23</sup>	1,408 · 10 <sup>-21</sup>	3,298 · 10 <sup>-24</sup>	1	8,617 · 10 <sup>-5</sup>
1 eV	1,602 · 10 <sup>-19</sup>	1,634 · 10 <sup>-17</sup>	3,826 · 10 <sup>-20</sup>	11605	1

**Tabelle IV: Wasser im 2-Phasen Gleichgewicht**

$p$  = Druck  
 $\rho_f, \rho_g$  = Dichte (flüssig,gasförmig)  
 $c_f, c_g$  = spezifische Wärmen bei konstantem Druck (flüssig,gasförmig)  
 $\Delta h$  = spezifische Verdampfungsenthalpie

$T$ °C	$p$ bar	$\rho_f$ kg/m <sup>3</sup>	$\rho_g$ kg/m <sup>3</sup>	$c_f$ kJ/(kg K)	$c_g$ kJ/(kg K)	$\Delta h$ kJ/kg
0,01	0,006112	999,8	0,004850	4,217	1,864	2501,0
10,0	0,012271	999,7	0,009397	4,193	1,868	2477,4
20,0	0,023368	998,3	0,01720	4,182	1,874	2453,8
30,0	0,042417	995,7	0,03037	4,179	1,883	2430,3
40,0	0,073749	992,2	0,05116	4,179	1,894	2406,5
50,0	0,12335	988,0	0,08300	4,181	1,907	2382,6
60,0	0,19919	983,1	0,1302	4,185	1,924	2358,4
70,0	0,31151	977,7	0,1981	4,100	1,944	2333,8
80,0	0,47359	971,6	0,2932	4,197	1,969	2308,8
90,0	0,70108	965,1	0,4233	4,205	1,999	2283,3
100,0	1,01325	958,1	0,5974	4,216	2,034	2257,3
110,0	1,4326	950,7	0,8260	4,229	2,075	2230,5
120,0	1,9854	942,8	1,121	4,245	2,124	2202,9
130,0	2,7012	934,6	1,496	4,263	2,180	2174,4
140,0	3,6136	925,9	1,966	4,285	2,245	2144,9
150,0	4,7597	916,8	2,547	4,310	2,320	2114,2
160,0	6,1804	907,3	3,259	4,339	2,406	2082,2
170,0	7,9202	897,3	4,122	4,371	2,504	2048,8
180,0	10,027	886,9	5,160	4,408	2,615	2014,0
190,0	12,552	876,0	6,395	4,449	2,741	1977,4
200,0	15,551	864,7	7,865	4,497	2,883	1939,0
210,0	19,080	852,8	9,595	4,551	3,043	1898,7
220,0	23,201	840,4	11,625	4,614	3,223	1856,2
230,0	27,979	827,3	13,999	4,686	3,426	1811,4
240,0	33,480	813,6	16,767	4,770	3,656	1764,0
250,0	39,776	799,2	19,990	4,869	3,918	1713,7
260,0	46,940	783,9	23,724	4,986	4,221	1660,2
270,0	55,051	767,8	28,112	5,126	4,572	1603,1
280,0	64,191	750,5	33,215	5,296	4,996	1541,7
290,0	74,448	732,1	39,198	5,507	5,507	1475,5
300,0	85,917	712,2	46,225	5,773	6,144	1403,5
310,0	98,697	690,6	54,648	6,120	6,962	1324,5
320,0	112,900	666,9	64,754	6,586	8,053	1239,1
330,0	128,646	640,4	77,144	7,248	9,589	1139,0
340,0	146,079	610,2	92,755	8,270	11,920	1026,8
350,0	165,367	574,5	113,352	10,078	15,951	893,1
360,0	186,737	528,3	143,467	14,987	26,792	722,6
370,0	210,528	448,3	201,685	53,920	112,928	439,4
374,0	220,640	322	322	unendl.	unendl.	0

**Tabelle V: Zusammensetzung und Heizwert fester und flüssiger Brennstoffe**

Brennstoff (Dichte bei 15 °C)	Zusammensetzung in Masseanteilen			spez. Heizwert	
	$\gamma_C$	$\gamma_{H_2}$	$\gamma_{O_2} + \gamma_{N_2}$	$\gamma_S$	$H_u$ (MJ/kg)
Holz (lufttrocken)	0,50	0,060	0,44	0	18,8
Braunkohle (Rheinland)	0,688	0,050	0,257	0,005	25,6
Steinkohlekoks	0,975	0,003	0,013	0,009	33,2
Fettkohle (Ruhr)	0,887	0,049	0,057	0,007	35,1
Fettkohle (Saar)	0,863	0,055	0,072	0,010	34,4
Benzin (0,726 kg/l)	0,855	0,1445	0	0,0005	43,5
Dieselmotortreibstoff(0,84 kg/l)	0,860	0,132	0,002	0,006	42,7
Heizöl M (0,92 kg/l)	0,853	0,116	0,006	0,025	40,8
Steinkohlenteer-Heizöl (1,1 kg/l)	0,898	0,065	0,029	0,008	37,7

Der Heizwert eines Brennstoffs ist der Enthalpieunterschied zwischen dem Brennstoff-Luft-Gemisch und dem Verbrennungsgas der gleichen Temperatur und des gleichen Drucks (Angaben in MJ=10<sup>6</sup> J). Der spezifische Heizwert  $H_u$  des Brennstoffes ist auf die Masse des Brennstoffs bezogen. Die angegebenen Werte können im Temperaturbereich zwischen 0 °C und 100 °C benutzt werden (nach Baehr, Thermodynamik).

## Tabelle VI: Eigenschaften der Elemente

Die Klammer nach der Elementabkürzung bezeichnet die Kristallmodifikation, z. B. ( $\alpha$ ).

*Atommassen* in Klammern [ ] gehören zum Hauptisotop (Isotop größter Lebensdauer).

*Schmelz- und Siedepunkt* in Celsius bei Normaldruck 1atm. Abweichende Druckwerte sind in Klammern angegeben. Abkürzung 'subl' bedeutet: keine Flüssigphase bei 1atm.

Ungenau bekannte Werte sind durch  $\sim$  gekennzeichnet.

*Dichte* in  $\text{g}/\text{cm}^3$  bei Normaldruck 1atm und Raumtemperatur (abweichende Temperaturen in Klammern).  $\text{g}/\text{l} = \text{g}/\text{liter}$ .

Werte nach CRC Handbook of Chemistry and Physics.

Name	Ordnungszahl	Atomgewicht	Schmelzpunkt ( $^{\circ}\text{C}$ )	Siedepunkt ( $^{\circ}\text{C}$ )	Dichte
Actinium(Ac)	89	[227]	1051	$3200 \pm 300$	10,07
Aluminium(Al)	13	26,98	660,3	2519	2,702
Americium(Am)	95	[243]	1176	2011	13,67(20)
Antimon(Sb)	51	121,8	630,6	1587	6,691(20)
Argon(Ar)	18	39,95	-189,3	-185,9	1,784g/l
Arsen(As)	33	74,92	817(28atm)	614 subl	5,73
Astat(At)	85	[210]	302	337	-
Barium(Ba)	56	137,3	727	1897	3,5(20)
Berkelium(Bk)	97	[247]	$\sim 1050$	-	14
Beryllium(Be)	4	9,012	1287	2471	1,85(20)
Blei(Pb)	82	207,2	327,5	1749	11,35(20)
Bor(B)	5	10,81	2075	4000	2,34
Brom(Br)	35	79,90	-7,2	58,78	3,12(20)
Cadmium(Cd)	48	112,4	321	767	8,65(20)
Calcium(Ca)	20	40,08	$842 \pm 2$	1484	1,55(20)
Californium(Cf)	98	[251]	900	-	-
Cäsium(Cs)	55	132,9	28,4	671	1,873(20)
Cerium(Ce)	58	140,1	798	3424	6,770(25)
Chlor(Cl)	17	35,45	-101,5	-34	3,214g/l(0)
Chrom(Cr)	24	52,0	1907	2671	7,20(20)
Curium(Cm)	96	[247]	$1345 \pm 40$	-	13,51
Dysprosium(Dy)	66	162,5	1412	2561	8,550(25)

Name	Ordnungszahl	Atomgewicht	Schmelzpunkt(°C)	Siedepunkt(°C)	Dichte
Einsteinium(Es)	99	[252]	860	-	-
Eisen(Fe)	26	55,85	1538	2861	7,874
Erbium(Er)	68	167,3	1529	2868	9,066
Europium(Eu)	63	152,0	822	1529	5,244(25)
Fermium(Fm)	100	[257]	1527	-	-
Fluor(F)	9	19	-219,62	-188,1	1,70g/l(0)
Francium(Fr)	87	[223]	~27	~677	-
Gadolinium(Gd)	64	157,3	1313±1	3273	7,901(25)
Gallium(Ga)	31	69,72	29,76	2204	5,904(fest)
Germanium(Ge)	32	72,61	938,3	2833	5,32(25)
Gold(Au)	79	196,97	1064,2	2856	19,31(20)
Hafnium(Hf)	72	178,5	2233±20	4603	13,31(20)
Hahnium(Ha)	105	[262]	-	-	-
Helium(He)	2	4,0026	-272,2(26atm)	-268,9	0,1785g/l(0)
Holmium(Ho)	67	164,9	1474	2700	8,795(25)
Indium(In)	49	114,8	156,6	2072	7,31(20)
Iridium(Ir)	77	192,2	2446	4428	22,42(17)
Jod(I)	53	126,9	113,7	184,4	4,93(20)
Kalium(K)	19	39,10	63,28	759	0,862(20)
Kobalt(Co)	27	58,93	1495	2927	8,9(20)
Kohlenstoff (C, graphit)	6	12,01	3550	3825(subl)	1,9-2,3
Krypton(Kr)	36	83,80	-157,4	-153,2	3,733g/l
Kupfer(Cu)	29	63,55	1085	2562	8,96(20)
Lanthan(La)	57	138,9	918	3464	6,145(25)
Lawrencium(Lr)	103	[262]	-	-	-
Lithium(Li)	3	6,941	180,5	1342	0,534(20)
Lutetium(Lu)	71	175,0	1663	3402	9,841(25)
Magnesium(Mg)	12	24,31	650	1090	1,738(20)
Mangan(Mn)	25	54,94	1246±3	2061	7,3±0,1
Mendelevium(Md)	101	[258]	827	-	-
Molybdän(Mo)	42	95,94	2623	4639	10,22(20)
Natrium(Na)	11	22,99	97,72±0,03	883	0,971(20)
Neodym(Nd)	60	144,2	1021	3074	7,008(25)
Neon(Ne)	10	20,18	-248,6	-246,1	0,8999g/l(0)
Neptunium(Np,α)	93	[237]	644	~3902	20,25(20)
Nickel(Ni)	28	58,69	1455	2913	8,90(25)



Name	Ordnungszahl	Atomgewicht	Schmelzpunkt(°C)	Siedepunkt(°C)	Dichte
Niob(Nb)	41	92,91	2477±10	4744	8,57(20)
Nobelium(No)	102	[259]	-	-	-
Osmium(Os)	76	190,2	3033±30	5012±100	22,57(20)
Palladium(Pd)	46	106,4	1555	2963	12,02(20)
Phosphor(P,weiß)	15	30,97	44,15	280,5	1,82
Platin(Pt)	78	195,1	1768	3825±100	21,45(20)
Plutonium(Pu,α)	94	244	640	3228	19,84(25)
Polonium(Po,α)	84	[209]	254	962	9,32
Praseodym(Pr,β)	59	140,9	931	3520	6,773
Promethium(Pm)	61	[145]	1042	~3000	7,264(25)
Protactinium(Pa)	91	231,0	1572	-	15,37
Quecksilber(Hg)	80	200,6	-38,83	356,73	13,546(20)
Radium(Ra)	88	[226]	700	1140	5
Radon(Rn)	86	[222]	-71	-61,7	9,73g/l
Rhenium(Re)	75	186,2	3186	~5596	21,02(20)
Rhodium(Rh)	45	102,9	1964±3	3695±100	12,41(20)
Rubidium(Rb)	37	85,47	39,31	688	1,532(20)
Ruthenium(Ru)	44	101,07	2334	4150	12,41(20)
Rutherfordium(Rf)	104	[261]			
Samarium(Sm)	62	150,4	1074	1794	7,520(25)
Sauerstoff(O)	8	16,00	-218,8	-182,95	1,4290g/l(0)
Scandium(Sc)	21	44,96	1541	2836	2,989(25)
Schwefel(S,rhombisch)	16	32,07	115,2	444,6	2,07(20)
Selen(Se,grau)	34	78,96	221	685±1,0	4,79
Silber(Ag)	47	107,9	961,78	2162	10,5(20)
Silicium(Si)	14	28,09	1414	3265	2,33(25)
Stickstoff(N)	7	14,01	-210	-195,8	1,2506g/l
Strontium(Sr)	38	87,62	777	1382	2,54
Tantal(Ta)	73	180,9	3017	5458±100	16,65
Technetium(Tc)	43	[98]	2157	4265	11,50
Tellur(Te,amorph)	52	127,6	449,5±0,3	988	6,24(20)
Terbium(Tb)	65	158,9	1356	3230	8,230
Thallium(Tl)	81	204,4	304	1473±10	11,85(20)
Thorium(Th)	90	232,0	1750	~4788	11,72
Thulium(Tm)	69	168,9	1545	1950	9,321(25)
Titan(Ti)	22	47,87	1668±10	3287	4,54
Uran(U)	92	238,0	1135	4131	~18,95

Name	Ordnungszahl	Atomgewicht	Schmelzpunkt(°C)	Siedepunkt(°C)	Dichte
Vanadium(V)	23	50,94	1910±10	3407	6,11(19)
Wasserstoff(H)	1	1,008	-259,34	-252,87	0,0899g/l(0)
Wismut(Bi)	83	209,0	271,4	1564± 5	9,75(20)
Wolfram(W)	74	183,8	3422±20	5555	19,3(20)
Xenon(Xe)	54	131,3	-111,8	-108	5,887g/l
Ytterbium(Yb,α)	70	173,0	819	1196	6,903
Yttrium(Y)	39	88,91	1522	3345	4,469(25)
Zink(Zn)	30	65,39	419,53	907	7,13(25)
Zinn(Sn,weiß)	50	118,7	231,93	2602	7,31
Zirkonium(Zr)	40	91,22	1855±2	4409	6,506(20)

## C Literatur

### Thermodynamik

- Adkins C.J.: Equilibrium Thermodynamics, 3. Auflage,  
Cambridge University Press 1983
- Becker R.: Theorie der Wärme, 3. Auflage,  
Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1985
- Callen H.B.: Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics,  
John Wiley and Sons, New York 1987
- Caratheodory C.: Math. Ann. **67**, 355-386 (1909),  
Sitz. Preuß. Akad. Wiss. (1925), p. 39
- Hund F.: Theoretische Physik Band 3, Wärmelehre und Quantentheorie,  
Teubner Verlag, Stuttgart 1966
- Schroeder D.V.: Introduction to thermal physics,  
Addison Wesley Longman Verlag, San Francisco 1999
- Smorodinsky J. A., Ziesche P.: Was ist Temperatur?  
Verlag Harri Deutsch, Thun Frankfurt/M 2000
- Straumann N.: Thermodynamik, Lecture Notes in Physics 265,  
Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1986
- Swalin R.A.: Thermodynamics of solids, 2nd edition,  
John Wiley and Sons, New York 1972
- Trostel R.: Aufgabensammlung Theoretische Physik, Teil 3: Thermodynamik  
Verlag Zimmermann-Neufang, Ulmen 1991
- Zemansky M.W., Dittman R.H.: Heat and Thermodynamics,  
Mc Graw-Hill, London 1981

### Kontinuumsthermodynamik irreversibler Prozesse

- Becker E., Bürger W.: Kontinuumsmechanik, Teubner Verlag, Stuttgart 1975
- Bird R.B., Stewart W.E. and Lightfoot E.N.: Transport Phenomena,  
John Wiley and Sons, New York 1960
- de Groot S.R., Mazur P.: Grundlagen der Thermodynamik irreversibler Prozesse,  
Bibliographisches Institut, Mannheim/Zürich 1969  
Engl. Ausgabe: Non-equilibrium Thermodynamics, Dover, New York 1984
- de Groot S.R., Mazur P.: Anwendung der Thermodynamik irreversibler Prozesse,  
B.I. Wissenschaftsverlag, Zürich 1974
- Kluge G., Neugebauer G.: Grundlagen der Thermodynamik,  
Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976

**Statistische Mechanik**

- Becker R.: Theorie der Wärme, 3. Auflage,  
Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1985
- Brenig W.: Statistische Theorie der Wärme, 4. Auflage,  
Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1996
- Chowdhury D., Stauffer D.: Principles of equilibrium statistical mechanics,  
Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2000
- Diu B, Guthmann C., Lederer D., B.: Grundlagen der statistischen Physik,  
de Gruyter Verlag, Berlin New York 1994
- Greiner W., Neise L., Stöcker H.: Thermodynamik und statistische Mechanik,  
2. Auflage Verlag Harri Deutsch, Thun Frankfurt/M 1993
- Haug H.: Statistische Physik, Gleichgewichtstheorie und Kinetik, 2. Auflage,  
Springer Verlag, Berlin Heidelberg 2006
- Honerkamp J.: Statistical physics,  
Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1998
- Landau L.D., Lifschitz E.M.: Lehrbuch der theoretischen Physik, Band 5,  
8. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Thun Frankfurt/M 1991
- Pathria R. K.: Statistical mechanics 2nd edition,  
Elsevier Verlag, Oxford 2004
- Schwabl F.: Statistische Mechanik, 2. Auflage,  
Springer Verlag, Berlin Heidelberg 2004

**Ergänzende physikalische und mathematische Literatur**

- Ashcroft N.W., Mermin N.D.: Solid State Physics,  
Saunders College, Philadelphia 2005
- Auletta G.: Foundations and Interpretation of Quantum Mechanics,  
World Scientific Publishing, Singapore 2000
- Emendörfer D., Höcker K.H.: Theorie der Kernreaktoren Band 1, 2. Auflage,  
B.I. Wissenschaftsverlag, Zürich 1982
- Finkelburg W.: Atomphysik, 12. Auflage,  
Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1976
- Meschede D.: Gerthsen Physik, 23. Auflage,  
Springer Verlag, Berlin Heidelberg 2006
- Hamermesh M.: Group Theory, Addison-Wesley Publishing Company,  
2. Auflage, Reading, Massachusetts 1964
- Kresin V.Z., Wolf S.A.: Fundamentals of Superconductivity,  
Plenum Press, New York 1990
- Kim Y.S., Noz M.E.: Phase Space Picture of Quantum Mechanics,  
World Scientific Publishing, Singapore 1991

- Mackey M.C.: Time's Arrow: The Origins of Thermodynamic Behaviour,  
Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1992
- Scheck, F.: Mechanik, 8. Auflage (Theoretische Physik Bd. 1)  
Springer Verlag, Berlin Heidelberg 2007
- Spohn H.: Large Scale Dynamics of Interacting Particles,  
Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1991
- Stratonovich R., L.: Nonlinear Nonequilibrium Thermodynamics,  
Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1992
- Streater R., F.: Statistical Dynamics,  
Imperial College Press, Singapore 1995

### **Technische Thermodynamik und Physikalische Chemie**

- Auer Technikum Ausgabe 12, Berlin 1988
- Baehr H.D.: Thermodynamik, 8. Auflage,  
Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1992
- Barrow G.M.: Physikallische Chemie, 6. Auflage, Bohmann Verlag, Wien 1984
- Bosnakovic F., Knoche K.F.: Technische Thermodynamik / Teil II,  
Steinkopff Verlag, Darmstadt 1997
- Becker E.: Technische Thermodynamik,  
Teubner Verlag, Stuttgart 1985
- CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc., 77th Edition,  
Boca Raton, Florida 1997
- Grigull U.: Technische Thermodynamik, 3. Auflage,  
de Gruyter Verlag, Berlin 1977
- Holleman A.F., Wiberg E.: Lehrbuch der anorganischen Chemie, 102. Auflage,  
de Gruyter Verlag, Berlin New York 2007
- Knoche K.F.: Technische Thermodynamik, 4. Auflage,  
Vieweg Verlag, Braunschweig 1992
- Labhart H.: Einführung in die Physikalische Chemie: Chemische Thermodynamik,  
2. Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1984
- Mayinger F., Stephan K.: Technische Thermodynamik,  
Band 1: Einstoffsysteme, 11. Auflage 1975 (1. Auflage E. Schmidt),  
Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen, 13. Auflage 1992,  
Springer Verlag, Berlin Heidelberg
- Riedel L.: Physikalische Chemie,  
B.I. Wissenschaftsverlag, Mannheim 1974
- Schwabe K.: Physikalische Chemie, 3. Auflage,  
Akademie Verlag, Berlin 1986



# Index

## A

Abgeschlossenheit, 5  
absoluter Nullpunkt, 27, 45, 162  
Adiabat, 20, 72, 74  
adiabatische Entmagnetisierung, 164  
adiabatische Kompression, 167  
adiabatischer Parameter, 283, 285  
Affinität, 83 f., 164, 205, 250, 260  
Agregatzustand, 117  
Aktivität, 89  
Aktivitätskoeffizient, 89, 114, 165  
Anomalie Wasser, 42, 67  
Arbeit, 15, 283  
Arbeitskoeffizienten, 17, 129 f., 389  
Arbeitskoordinaten, 17 f.  
Atomgewicht, 405  
Atomgitter, 164, 173  
Avogadro-Konstante, 82, 400

## B

Batterie, 15, 156  
Benetzung, 136  
Beweglichkeit, 258, 273  
Bilanzgleichung  
-Energie, 194  
-Entropie, 198  
-Impuls, 191  
-Masse, 190  
-extensive Größe, 189  
binäres Sieden, 124  
Binnendruck, 59  
Blasen, 133  
Boltzmann  
-Beziehung, 160  
-Faktor, 300

-Konstante, 275, 286, 400  
-Verknüpfung, 249, 254, 256, 298  
Bose-Kondensat, 174  
Brennstoff, 404  
Brownsche Bewegung, 245, 249, 256,  
259

## C

Carnot-Maschine, 23  
Celsius-Skala, 13  
chemische Reaktion, 82, 211, 235,  
240  
chemisches Potential, 34, 78, 124,  
132, 304, 399  
Clausius Ungleichung, 29 f., 36, 69  
Clausius-Clapeyron Gleichung, 69,  
110, 145  
Curie Prinzip, 207, 209  
Curie-Gesetz, 141  
Curie-Temperatur, 142  
Curie-Weiss Gesetz, 142, 156

## D

Daltonsches Gesetz, 76  
Dampfdruckänderung, 123, 133  
Dampfdruckkurve, 70, 115, 403  
Deformation, 130  
-Geschwindigkeiten, 194  
-Leistung, 194  
-Tensor, 130  
Diamagnetismus, 141, 144  
Dichte, 405  
Dichtefluktuation, 134, 176  
Dielektrizitätskonstante, 157  
Dieterici Gas, 61

Differentialform, 17  
 Diffusion, 218, 273  
   -Gleichung, 219  
   -Koeffizient, 219 f., 224 f.  
   -Strom, 190, 193, 201, 217–220  
 Diffusionsthermoeffekt, 222  
 Dissoziation, 94, 108  
 Driftbewegung, 247 ff., 273  
 Druckausgleich, 19  
 Druckeinheiten, 401  
 Drucktensor, 191, 194  
 Dufour-Effekt, 222

## E

Ehrenfestsche Gleichungen, 177  
 Einstein-Beziehung, 258  
 elastischer Stab, 135  
 elektrische Arbeit, 139, 154  
 elektrische Leitfähigkeit, 228, 234  
 elektrisches Moment, 139  
 elektrochemisches Potential, 150  
 elektrokalorischer Effekt, 149  
 Elektrostriktion, 149  
 Elemente, 405  
 endotherm, 84  
 Energiebilanz, 18, 192, 194 f.  
   -Konvektionsenergie, 194  
   -Stromdichte, 193  
   -innere Energie, 194  
 Energieeinheiten, 401  
 Enthalpie, 35, 399  
 Enthalpiestrom, 202  
 Entmagnetisierungsfaktor, 143  
 Entmischungsarbeit, 92  
 Entropie, 27, 74, 167, 286, 298, 399  
   -Bilanz, 196, 198  
   -Caratheodory, 389  
   -Clausius, 29  
   -Erzeugung, 184, 197, 207  
   -Konstanten, 160, 255 f.  
   -Produktion, 154, 198, 203, 206,  
     233  
   -Stromdichte, 198

-Ungleichung, 29  
 -Zeitabhängigkeit, 266 f.  
 -bedingte, 267  
 -der Mischung, 77  
 -der Umgebung, 44  
 Ergodenhypothese, 264, 275, 280  
 eutektischer Punkt, 120  
 exotherm, 84  
 extensive Größe, 39, 184, 187, 304,  
   307  
 Exzesspotentiale, 90

## F

Fahrenheit-Skala, 13  
 Feldstärkeeinheiten, 139  
 ferroelektrische Stoffe, 148  
 Ferromagnetismus, 142  
 Fluktuationen, 245, 249–260, 266–271,  
   273  
 Fluktuationsentropie, 255 f., 267  
 freie Energie, 35, 42, 290 f., 309, 399  
 freie Enthalpie (Gibbs-Potential), 35  
 Freiheitsgrad Bewegung, 58  
 Freiheitsgrad Mehrphasenzustand,  
   106, 110  
 Fugazität, 89

## G

Gasentspannung, 71  
 Gasexpansion  
   -Gay-Lussac ( $U=\text{const}$ ), 50  
   -Joule-Thomson ( $H=\text{const}$ ), 51  
   -reversibel-adiabatisch ( $S=\text{const}$ ),  
     56  
 Gaskonstante, 400  
 Gasthermometer, 13  
 Gasverflüssigung, 51  
 Gay-Lussac Expansion, 50  
 Gefäßvolumen, 278, 304  
 Gefrierpunktserniedrigung, 122  
 Gesamtentropie, 254, 256 f., 267  
 Gewässererwärmung, 41



Gibbs-Dampfdruckgleichung, 123  
 Gibbs-Duhem Beziehung, 40, 105, 227  
 Gibbs-Ensemble, 245  
 Gibbs-Fundamentalgleichung, 184, 197  
 Gibbs-Phasenregel, 106  
 Gibbs-Potential, 35, 99, 399  
 Gleichgewicht  
 -Bedingung, 10  
 -Zustand, 7  
 -gehemmtes, 206  
 -partielles, 31, 33, 183  
 Gleichverteilungssatz, 279  
 Goldstaub, 136  
 Grüneisen Beziehung, 20  
 Grenzschrift, 131  
 Gummiband, 135

**H**

Hamilton-Funktion, 275–279, 281, 292, 294, 298 f., 304, 308 f.  
 Hauptsatz  
 -dritter, 156, 159, 286  
 -erster, 15, 62, 65, 138, 155  
 -nullter, 11  
 -zweiter, 21 f., 42, 155, 300, 389  
 Heizwert, 404  
 Helium flüssig  
 -He<sub>II</sub>, 178  
 -<sup>3</sup>He, 178  
 Henry Absorptionsgesetz, 114  
 Heterogenes Gleichgewicht, 157  
 Hohlraumstrahlung, 48, 70  
 Homogenitätsrelation, 39, 184, 200, 202, 279, 293 f., 309, 381  
 Hysterese, 129, 184, 197, 209, 390

**I**

ideales Gas, 56, 77, 209, 304, 399  
 Impulsbilanz, 190  
 integrierender Faktor, 389

intensive Größe, 39  
 Inversionstemperatur, 55, 73  
 irreversibel, 22, 68 f., 196, 200, 227, 231, 235  
 Isothermen, 13, 101

**J**

Jakobi Determinante, 45  
 Jod-Wasserstoff Reaktion, 238, 240  
 Joule-Thomson Expansion, 51  
 Joulische Wärme, 154, 231

**K**

körperfeste Zeitableitung, 189  
 Kalorie, 18  
 kalorische Zustandsgleichung, 56, 58, 60  
 kanonische Koordinaten, 275, 277, 298  
 Keimbildungsbarriere, 136  
 Kelvin-Skala, 13  
 kinetische  
 -Gleichungen, 206, 208, 212, 217, 220, 222, 228, 236, 250, 260  
 -Koeffizienten, 206 f., 219, 225, 228, 250, 259–262  
 kinetische Gastheorie, 58  
 kinetischer Druck, 58, 72  
 Kohäsionsdruck, 59, 62  
 Kompressibilität, 19, 45  
 -adiabatische, 99  
 -isotherme, 99  
 Kondenswasser, 224  
 Konkavität, 99, 118  
 Kontinuitätsgleichung, 188  
 Konvektion, 195  
 -Energie, 194, 196  
 -Geschwindigkeit, 188  
 -Wärme, 202  
 Konvexität, 99, 124  
 Konzentration bei Sieden, 124 f.  
 Konzentrationsausgleich, 224

Koordinatenentropie, 252, 255 f.  
 -maximale, 254  
 -mittlere, 254, 266 f.  
 Korrelationsfunktion, 248, 250 ff.,  
 254, 260  
 Kraft, 6, 190  
 -äußere, 43, 191, 195  
 -spezifische, 194  
 Kreuzeffekte, 208, 211 f., 217, 219  
 Kristallmodifikationen, 118, 168  
 kritische Exponenten, 396  
 -Skalengesetz von Rushbrooke, 396  
 -nach Landau, 397  
 kritischer Punkt, 60, 68, 133, 175,  
 179, 395 ff.  
 kritisches Magnetfeld, 144

**L**

Lösungsmittel, 78, 108, 113  
 Lösungswärme, 127  
 Laplace-Transformation, 292  
 Legendre-Transformation, 37 f., 76  
 Legierung, 116  
 Liquidus, 117, 126  
 Loschmidt-Zahl, 400

**M**

magnetisches Moment, 137  
 magnetokalorischer Effekt, 142, 164  
 Magnetostriktion, 143  
 Markov Prozess, 269  
 Massebilanz, 188  
 Massenwirkungsgesetz, 82, 91, 93,  
 240  
 materielle Zeitableitung, 189  
 Maximale Arbeit, 42  
 Maxwell-Regel, 102  
 Maxwell-Relationen, 38, 161  
 Meerwasserentsalzung, 92  
 Meissner-Ochsenfeld Effekt, 144  
 metastabiler Zustand, 68  
 Mikrozustand, 276

Mischenthalpie, 118, 125  
 Mischentropie, 77, 93, 125  
 Mischlücke, 117, 125 f.  
 -feste Phase, 120  
 -flüssige Phase, 119  
 Mischpotential, 76, 90  
 Mischung  
 -binäre, 108  
 -ideale, 75, 81, 87  
 -inkompressible, 87  
 -nichtideale, 89  
 -reguläre, 91  
 -verdünnte, 78  
 mittlerer Teilchenabstand, 183  
 Molekularfeldtheorie, 186  
 Molenbruch, 94

**N**

Navier-Stokes Gleichungen, 212 f.  
 Nernstsche Formulierung 3. Hauptsatz, 160  
 nichtlineare Relaxation, 186, 206,  
 237

**O**

Oberflächenspannung, 131 f., 168  
 Onsager-Relationen, 155, 207, 222,  
 225, 229, 234, 261 f.  
 Ordnungsparameter, 395  
 osmotischer Druck, 81, 127  
 Oszillator, 251, 254, 268, 271, 273  
 Otto-Motor, 41

**P**

paraelektrische Stoffe, 147  
 Paramagnet, 141, 155 f., 163, 168  
 Partialdruck, 76, 88  
 partielles Gleichgewicht, 31, 33, 183  
 Peltier  
 -Koeffizient, 153, 228, 232 ff.  
 -Wärme, 153, 232

periodische Maschine, 22  
 Pfeffersche Säule, 92  
 pH-Wert, 94  
 Phasenübergang, 62, 102  
   -1. Art, 169  
   -2. Art, 107, 169, 177  
   -Freiheitsgrad, 106  
   -Grenzflächen, 132  
   -Mischphasen, 108, 117  
   -einhüllende Tangente, 97, 101, 103, 112, 118  
   -reiner Stoff, 63  
   -thermodynamische Stabilität, 98  
 Phasendiagramm, 66, 173  
 Phasenraum, 275 f.  
 Phasenregel, 106  
 Phasenvolumen, 281, 288, 294  
 physikalische Einheiten, 401  
 physikalische Konstanten, 400  
 Physiologische Kochsalzlösung, 92  
 Piezoelektrizität, 149, 157  
 Planck, 22, 160  
 Potential  
   -Exzess-, 90  
   -chemisches, 34, 399  
   -elektrisches, 150  
   -elektrochemisches, 150  
   -thermodynamisches, 35, 399  
 Prinzip vom kleinsten Zwang, 87  
 Prinzip von Berthelot, 165  
 Pyroelektrizität, 149

## R

Raoult'sches Gesetz, 113 ff., 127  
 raumfeste Wände, 44  
 Reaktionsenergie, 84, 94  
 Reaktionsenthalpie, 83, 94, 164  
 Reaktionslaufzahl, 83, 164, 236, 239  
 Reaktionsperiode, 238–241  
 Reaktionsrate, 92, 238–241  
 Reaktionswärme, 84, 94  
 Reibung, 18, 209  
 Reibungsmodell, 212 f.

Relativbewegung, 183, 185  
 Relaxation, 10, 31, 206, 248, 269, 271  
 Relaxationsströme, 186, 205, 250, 259 ff.  
 Renormalisierungstheorie, 176, 395  
 reversibel, 22, 69, 285  
 reversibler Ersatzprozess, 135  
 Reziprozitätsbeziehung, 10  
 Rutgers Formel, 146

## S

Sackur-Tetrode-Normierung, 305  
 Schallgeschwindigkeit, 213  
 Scherarbeit, 130, 199  
 Scherkräfte, 130, 134, 200, 213  
 Scherviskosität, 213  
 Schlittschuhe, 122  
 Schmelztemperatur, 405  
 Schmelzwärme, 111  
 Schwankungs-Dissipations Theorem, 245, 253  
 Schwankungsfaktor, 299, 301, 303  
 Schwankungsquadrat, 249, 253, 257  
 Schwebeteilchen, 273  
 Schwerfeld, 43  
 Schwerpunktsbewegung, 183, 185, 192  
 Seebeck-Effekt, 151, 229  
 Seifenblase, 136  
 semipermeable Wand, 75, 81, 127  
 Siedelinie, 116  
 Siedetemperatur, 124, 405  
 Siedeverzug, 68, 73  
 Simplex, 105, 176  
 Skalenhypothese, 395  
 Solidus, 117, 126  
 Sonnenkollektor, 70  
 Soret-Effekt, 220  
 Spannungstensor, 130, 191  
 spezifische Wärme, 19  
 spezifische Zustandsfelder, 184  
 Spinentropie, 164

stöchiometrische Koeffizienten, 83,  
     235  
 Stabilitätsbedingungen, 98, 100  
 Standardabweichung, 187, 249, 270 f.,  
     273  
 statistisches Gewicht, 303  
 Stefan-Boltzmann Gesetz, 48, 70,  
     400  
 Stellgrößen, 17 f., 270  
 Stirling-Näherung, 305  
 Sublimation, 68  
 Superfluidität, 174  
 Supraleitung, 143, 156, 172, 178  
 Suszeptibilität, 141, 143, 251  
 System  
   -ergodisch, 278  
   -erweitert, 284  
   -isoliert, 284  
   -offen, 284  
   -thermodynamisch, 5

## T

Taulinie, 116  
 Teilchenübertrag, 43  
 Teilchenzahlen, 33, 303  
 Temperatur  
   -Caratheodory, 389  
   -Celsius, 13  
   -Curie, 142  
   -Entmischung, 126  
   -Fahrenheit, 13  
   -Kelvin, 13  
   -Korrelationen, 295, 297  
   -Skala, 12  
   -absolute, 25, 27, 40, 286  
   -empirische, 11, 13, 40  
   -kritische, 68  
   -mikro, 279  
   -statistische, 279, 286  
 thermische Schwankungen, 245, 258,  
     275, 284, 292  
 thermische Strahlung, 47  
 thermische Unschärferelation, 257

thermische Zustandsgleichung  
   -Dieterici Gas, 61  
   -ideales Gas, 56  
   -van der Waals Gas, 59  
 thermischer Expansionskoeffizient,  
     53, 94  
 Thermodiffusion, 220, 225  
 thermodynamische Näherung, 297  
 thermodynamische Potentiale, 35,  
     399  
 thermoelektrische Spannungsreihe,  
     152  
 Thermoelement, 152  
 Thermokraft, 152, 228 f., 234  
 Thermospannung, 151  
 Thomson, 155, 229  
   -Koeffizient, 153, 233  
   -Wärme, 153, 232 f.  
 Trennrohr, 221  
 Tripelpunkt, 12, 68  
 Tropfen, 133

## U

Uebergangshäufigkeit, 264 f.  
 Uebergangswärme, 69 f.  
 Ungleichgewichtszustand, 8, 16

## V

van der Waals Gas, 59  
 van't Hoff Gesetz (Osmose), 82  
 van't Hoff Reaktionsisobare, 87  
 van't Hoff Reaktionsisotherme, 86  
 Verbrennung, 18  
 verdünnte Lösungen, 78  
 Verdampfungsenthalpie, 403  
 Verdampfungswärme, 111  
 Verlustfaktor, 23  
 Verteilung  
   -kanonische, 288  
   -mikrokanonische, 287  
 Virialentwicklung, 58 f., 62, 73  
 Virialsatz, 279

Viskosität, 213  
 Volumenviskosität, 211, 213

## W

Wärme, 15, 283  
 -Diffusion, 193, 201  
 -Konvektion, 201  
 -Lösungs-, 127  
 -Leitfähigkeit, 218, 223, 228, 234  
 -Reaktions-, 84  
 -Schmelz-, 111  
 -Strom, 193, 201  
 -Verdampfungs-, 111  
 -spezifische, 19  
 -strahlung, 48  
 Wärmeübertrag, 11, 15  
 Wärmebad, 22  
 Wärmekapazität, 19 f., 44 f., 73, 167,  
 185, 234, 292, 297, 300  
 -isobare, 99  
 -isochore, 99  
 Wärmeleitung, 193, 201, 218, 223  
 Wärmemotor, 22  
 Wärmepumpe, 22, 41, 44  
 Wahrscheinlichkeit, 245, 249, 257,  
 259, 263, 267, 269–272,  
 299–303, 308, 310 f.  
 -bedingte, 265, 267, 271  
 Wasserdampftabelle, 403  
 Wirkungsgrad, 23

## Z

Zeitparameter  
 -Beobachtungszeit, 245, 252, 263,  
 270  
 -Einstellzeit, 248, 250 ff., 254, 259,  
 261, 268  
 -Einzelzeit, 271 f.  
 -Relaxationszeit, 254, 268  
 -Wiederkehrzeit, 271 ff.  
 -kumulierte Verweilzeit, 245, 270 f.  
 Zeitsymmetrie, 261, 263–271, 273

Zeitumkehr, 261 ff., 270 f., 273  
 Zimmerheizung, 71  
 Zinn, 20, 163  
 Zustands  
 -dichte, 281, 288  
 -funktion, 18, 27  
 -gleichung, 40, 72, 74  
 -größe, 7, 270  
 -potential, 278, 283 f., 303  
 -summe, 278, 284  
 Zwei-Flüssigkeiten Modell, 174





