

5. Allgemeine Thermodynamik

5.1 Thermodynamische Potenziale

Gleichgewichtszustand eines Systems charakterisiert durch einen vollständigen Satz v. makroskop. Parametern, z. B. S, V, N (V sei stellvertretend f. allgemeine externe Parameter X_i und p für die zugehörigen verallgemeinerten Kräfte $K_i = - \frac{\partial U}{\partial X_i}$)

Thermodynam. Potenziale = Funktionen eines vollständigen Satzes v. makroskop. Parametern, die die vollständige makroskop. Information über das System im Gleichgewichtszustand enthalten, d. h. aus denen alle weiteren makroskop. Parameter berechnet werden können.

Die Statistik liefert 3 solche Potenziale:

mikrokanonisch $\rightarrow S(U, V, N)$, gleichwertig $U(S, V, N)$

kanonisch $\rightarrow F(T, V, N)$ (bevorzugt wg. Dimension Energie)

großkanonisch $\rightarrow J(T, V, \mu)$

Die Äquivalenz d. 3 Ensembles im thermodynam. Limes zeigt sich makroskopisch in der Tatsache, dass F u. J aus U durch Legendre-Transformationen hervorgehen und daher mathematisch gleichwertig sind. Da $U(S, V, N)$ 3 u.a. Variable hat, F insgesamt

$$\left(\begin{array}{c} 3 \\ 0 \end{array}\right) + \left(\begin{array}{c} 3 \\ 1 \end{array}\right) + \left(\begin{array}{c} 3 \\ 2 \end{array}\right) + \left(\begin{array}{c} 3 \\ 3 \end{array}\right) = 2^3 = 8 \text{ thermodynamische Potenziale}$$

Die wichtigsten sind:

Innere Energie $U(S, V, N)$ mit $dU = TdS - pdV + \mu dN$

freie Energie $F(T, V, N) = U - TS \Rightarrow dF = -SdT - pdV + \mu dN$

Enthalpie $H(S, p, N) = U + pV \Rightarrow dH = TdS + Vdp + \mu dN$

freie Enthalpie $G(T, p, N) = U - TS + pV \Rightarrow dG = -SdT + Vdp + \mu dN$
(Gibbs-Pot.)

großkanon. Pot. $\mathcal{J}(T, V, \mu) = U - TS - \mu N \Rightarrow d\mathcal{J} = -SdT - pdV - Nd\mu$

Sind U, S, V, N thermodynamisch extensiv, dann sind T, p, μ intensiv und daher alle thermodynamischen Potenziale extensiv.

Insbesondere ist $\partial G(T, p, N) = G(T, p, \partial N), \frac{\partial}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1} \Rightarrow$

$$G(T, p, N) = N \frac{\partial G}{\partial N} \Big|_{T, p} = N\mu(T, p)$$

(μ hängt nicht v. N ab, weil sonst $\mu = \frac{\partial G}{\partial N}$ verletzt wäre)

$$\Rightarrow U = TS - pV + \mu N$$

$$\Rightarrow SdT - Vdp + Nd\mu = 0 \quad (\text{Gibbs-Duhem-Relation})$$

\Rightarrow nur 2 der intensiven Größen sind unabhängig

Weiters folgt, dass die Legendre-Transformierte von U bezüglich aller 3 Variablen verschwindet - alles unter der Voraussetzung d. Extensivität!

Maxwell-Relationen

Nehmen alle Potentiale als 2 mal stetig diffbar. an \Rightarrow

Anwendung v. $\frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$ liefert

$$2. \text{ B. } \frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial U}{\partial S} = \frac{\partial}{\partial S} \frac{\partial U}{\partial V} \Rightarrow \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_{S,N} = - \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_{V,N}$$

Analog folgt bei festem N aus

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

$$H(S, p) : \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_p \quad \begin{array}{l} (\text{Merk-Diagramm:}) \\ (\text{Callen}) \end{array}$$

$V \xrightarrow{FT}$
 $U \cancel{\times} G$
 $S \xrightarrow{H} P$

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



Unvollständige thermodynamische Information

N sei fest.

Thermische Zustandsgl. $p = p(T, V)$

Kalorische - " - $U = U(T, V)$

Differential d. kalorischen Zustandsgl.

$$dU(T, V) = T \underbrace{\left(\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \right)}_{C_V(T, V)} dT + p dV$$

$$C_V(T, V) = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = - \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V$$

$$\Rightarrow dU(T, V) = C_V(T, V) dT + \left(T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p \right) dV \quad (*)$$

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial C_V}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right|_V \quad (***) \Rightarrow C_V \text{ u.z. v. } V, \text{ wenn } p \text{ linear in } T$$

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

$$\frac{C_V}{T} \quad \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V$$

$$\Rightarrow dS(T, V) = \frac{C_V}{T} dT + \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V dV \quad (****)$$

Vervollständigung d. Information:

- (i) Aus $p(T, V)$ u. $C_V(T, V_0)$ ist (wg. (**)) $C_V(T, V)$ u. wg. (*) $U(T, V)$ (bis auf eine Konstante) berechenbar.
- (ii) $p(T, V)$ u. $C_V(T, V)$ enthalten die vollständige Information; berechne mit (****) $S(T, V)$, daraus $T(S, V)$, daraus mit (i) $U(S, V) = U(T(S, V), V)$

Wie weit ist $F(T, V)$ durch $U(T, V)$ bestimmt?

$$U(T, V) = F + TS = F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V \quad (\text{Gibbs-Helmholtz-Gl.})$$

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial}{\partial T} \frac{F}{T} \right|_V = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V - \frac{F}{T^2} = - \frac{U}{T^2}$$

$$\Rightarrow F = -T \int^T dT' \frac{U(T', V)}{T'^2} + \phi(V) T$$

$\phi(V)$ unbestimmt

Bem. Offenbar bestimmt $U(T, V)$ auch nicht $p(T, V)$, sondern wg. (*) nur $T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$ ($= 0$ f. idealer Gas $\Rightarrow p = g(V) T$)

5.2 Materialgrößen

Lemma: Sei $f(x, y, z)$ stetig diffb., $f(x_0, y_0, z_0) = 0$, $\partial_z f(x_0, y_0, z_0) \neq 0$. Dann definiert $f(x, y, z) = 0$ in einer Umgebung von (x_0, y_0, z_0) die Funktionen $x(y, z)$, $y(x, z)$, $z(x, y)$ und es gilt

$$\frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z \cdot \frac{\partial y}{\partial z} \Big|_x \cdot \frac{\partial z}{\partial x} \Big|_y = -1 \quad (\text{bew. } \rightarrow \ddot{U})$$

Betr. thermische Zustandsgl.

$$p = p(T, V) \text{ (bei fixem } N) \Rightarrow f(p, T, V) = p - p(T, V) = 0$$

$$\begin{aligned} \text{Lemma} \Rightarrow \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V \cdot \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_p \cdot \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T &= -1 \quad \Big| \cdot \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p = \frac{1}{\frac{\partial T}{\partial V}} \Big|_p \\ \Rightarrow \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p &= -\frac{1}{V} \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V \cdot \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T \end{aligned}$$

$$\text{Def. isobarer Ausdehnungskoeff. } \alpha := \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p$$

$$\text{isocharer Spannungskoeff. } \beta := \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V$$

$$\text{isotherme Kompressibilität } \kappa_T := -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T$$

$$\Rightarrow \underline{\alpha = p \kappa_T / \beta}$$

$$\begin{aligned} \text{Betr. } C_p &= \frac{\delta Q}{dT} \Big|_p = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_p = T \frac{1}{dT} S(T, V(T, p)) = \\ &= C_V + T \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \\ &\quad - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V'' \end{aligned}$$

$$\Rightarrow C_p - C_v = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = T \rho \beta \cdot V \alpha = \frac{V T \alpha^2}{k_T}$$

adiabatische Kompressibilität:

$$\text{Haller } dS(T, V) = \frac{C_V}{T} dT + \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V dV$$

$$\Rightarrow T dS = C_V \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_V dp + \left(C_V \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_p + T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \right) dV \quad | \cdot \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V$$

=> f. adiabatischen Prozess ist

$$0 = C_V dp + \left(C_V \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_p + T \left(\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \right)^2 \right) dV \\ = C_V dp - \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T \left(C_V - T \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \left(\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \right)^2 \right) dV$$

$$\Rightarrow 0 = C_V dp - \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T C_p dV$$

$$\Rightarrow \underline{\text{adiabatische Kompressibilität}} \ k_s := - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_s = \frac{C_V}{C_p} k_T$$

$$\Rightarrow C_V = \frac{V T \alpha^2}{k_T - k_s} \frac{k_s}{k_T}, \quad C_p = \frac{V T \alpha^2}{k_T - k_s}$$

=> Nur 3 d. 6 Materialgrößen $\alpha, \beta, k_T, k_s, C_V, C_p$ sind u.a.

Materialgrößen und der 3. Hauptatz

$$dV = 0 \Rightarrow dS = \frac{C_V}{T} dT \Rightarrow S(T, V) = S_0 + \int_0^T \frac{C_V(T', V)}{T'} dT'$$

3. HS: S_0 = der v. allen Parametern u.a. Wert $S(T=0)$

$$\text{andererseits } dS(T, p) = \frac{C_p}{T} dT + \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T dp \Rightarrow S(T, p) = S_0 + \int_0^T \frac{C_p(T', p)}{T'} dT' \\ - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$$

Existenz v. $S_0 \Rightarrow$ Existenz d. Integrals $\Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} C_V(T, V) = \lim_{T \rightarrow 0} C_P(T, P) = 0$

$$\text{MR } \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V = \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T = \frac{\partial}{\partial V} \int_0^T dT' \frac{C_V(T', V)}{T'} \quad T \rightarrow 0$$

$$\text{Hatten } \frac{\partial C_V}{\partial V} \Big|_T = T \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \Big|_V \Rightarrow \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V = \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V \right)_{T=0}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V \right)_{T=0} = 0, \text{ analog } \left(\frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P \right)_{T=0} = 0$$

$$\Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \beta = \lim_{T \rightarrow 0} \alpha = 0 \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \frac{C_P - C_V}{T} = 0$$

3. HS macht keine Aussagen über Verhalten v. u_T, u_S f. $T \rightarrow 0$

Messung d. Restentropie S_0 :

Mene C_p von $T=0$ bis T so hoch, dass die Substanz sich wie ideales Gas verhält

$$\rightarrow S_0 = S(T, P) \Big|_{\text{theor}} - \int_0^T dT' \frac{C_p^{\text{exp}}(T', P)}{T'}$$

Bei jedem Phasenübergang ist Beitrag $\frac{Q'}{T'} \quad (Q' \text{ latente Wärme}, T' \text{ Temperatur d. Übergangs})$ zu berücksichtigen

Allerdings ist C_p^{exp} theoretisch in $T=0$ zu extrapolieren

Wandkreis: $S_0 \approx N k \ln \frac{3}{2}$ wie von L. Pauling theoretisch abgeschätzt

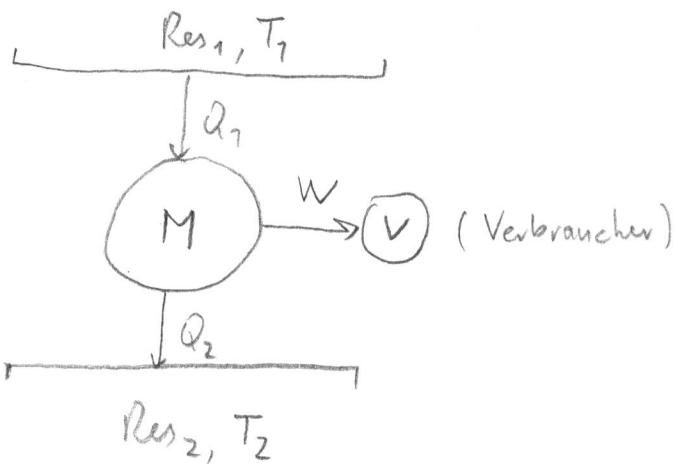
Allgemeine Adiabatengleichung

$$dS(T, V) = 0 \Rightarrow C_V(T, V) dT + T \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V dV = 0$$

$$\text{andere Version aus Herleitung v. } u_S: dp = \frac{C_p}{C_V} \frac{\partial P}{\partial V} \Big|_T dV$$

5.3 Wärmemaschinen

Allgemeines Schema:
(hypothetische reine zyklische Ablauf)



Bilanz d. Gesamtsystems: $\Delta U_{\text{tot}} = -Q_1 + W + Q_2 = 0$ ($= -\Delta U_M$)
(über 1 Zyklus) $\Delta S_{\text{tot}} = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \geq 0$ ($= -\Delta S_M$)

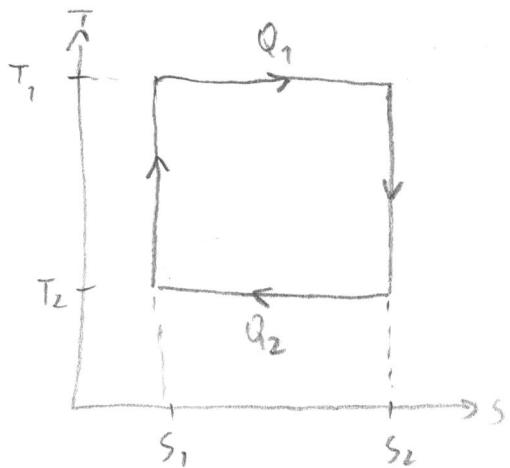
Wirkungsgrad $\gamma := \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$, falls reversibel

$\Delta S_{\text{tot}} \geq 0$ erfordert $Q_2 > 0 \Rightarrow$

Unmöglichkeit eines Perpetuum Mobile 2. Art: Es ist nicht möglich, Energie einem Wärmereservoir mit $T > 0$ zu entnehmen und in Arbeit umzuwandeln, ohne sonstige Veränderungen zu bewirken

Carnot-Maschine

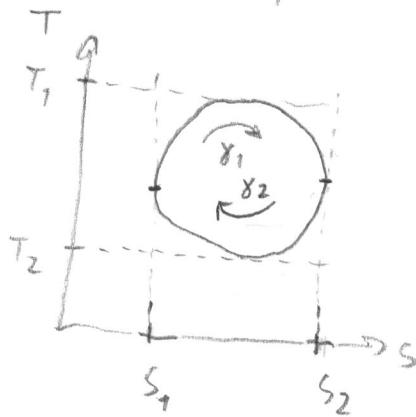
verwendet Arbeitssubstanz f. quasistatischen Kreisprozess mit 4 Abschnitten:



1. isotherm (T_1): $S_1 \rightarrow S_2$, Arbeitssubstanz nimmt $Q_1 = T_1(S_2 - S_1)$ von Res₁ auf
2. adiabatisch (S_2): $T_1 \rightarrow T_2$
3. isotherm (T_2): $S_2 \rightarrow S_1$, gibt $Q_2 = T_2(S_2 - S_1)$ an Res₂ ab
4. adiabatisch (S_1): $T_2 \rightarrow T_1$

$$\Rightarrow W = Q_1 - Q_2, \eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \text{ maximal!}$$

Allgemeiner quasistatischer Kreisprozess:



$$Q_1 = \int_{S_1}^{S_2} T dS = \bar{T}_1 (S_2 - S_1)$$

$$Q_2 = - \int_{S_2}^{S_1} T dS = \bar{T}_2 (S_2 - S_1)$$

$$T_2 < \bar{T}_2 < \bar{T}_1 < T_1 \Rightarrow \eta = 1 - \frac{\bar{T}_2}{\bar{T}_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

\Rightarrow Wirkungsgrad beliebiger quasistatischer zyklischer Wärmemaschine ist schlechter als der der Carnot-Maschine, weitere Verschlechterung bei irreversibler Arbeitsweise.

Umkehrung des Prozesses \rightarrow Kühlmaschine, Wärmepumpe

5.4 Gleichgewichts- u. Stabilitätsbedingungen

Gleichgewicht bei Austauschprozessen

2 Systeme Σ_1, Σ_2 durch Wand getrennt, $\Sigma = \Sigma_1 \times \Sigma_2$ abgeschlossen

Wand wärmedurchlässig: $dS = 0 \Rightarrow T_1 = T_2$ wie gehabt. Analog reicht man:

" beweglich: $p_1 = p_2$

" leidendenfähig: $\mu_1 = \mu_2$

Extremalprinzipien

Betr. zusammengetragenes System, deren interne Parameter verändert werden können (Aufheben von Randbedingungen). Charakterisieren Gleichgewicht durch Extremum eines thermodynam. Potenzials bezüglich extensiver Variablen eines Subsystems. Gesamtküchenzahl N sei fest.

Prinzip: Die Entropie eines abgeschlossenen zusammengetragenen Systems ist im Gleichgewicht maximal
(wurde vorhin auf Austauschprozesse angewendet)

Quasistatische Zustandsänderung eines wärmeisolierten Systems

$\Rightarrow S = \text{const}$, aber U nicht: Behr z.B. bewegl. Trennwand, $p_1 \neq p_2$:
quasistatische Verschiebung erfordert Kraft von außen \Rightarrow System nicht mechanisch isoliert.

Sei X der ff. d. Zustandsänderung relevante extensive interne Parameter (z. B. V_1 ; die Verallgemeinerung auf mehrere relevante Parameter ist trivial). Betrachte Variation d. Entropie $S(X, U)$ um das Gleichgewicht:

$$\delta S \approx \frac{\partial S}{\partial X} \Big|_U \left(\delta X + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial X^2} \Big|_U (\delta X)^2 + \delta U \left(\frac{1}{T} + \underbrace{\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial X} \delta X}_{\text{vernachlässigbar, weil } \delta X \sim \varepsilon} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \delta U \right) \right)$$

"
0

vernachlässigbar, weil $\delta X \sim \varepsilon$

$$\Rightarrow \delta U = O(\varepsilon^2)$$

$$\Rightarrow \delta U \approx -\frac{T}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial X^2} \Big|_U (\delta X)^2 + T \delta S \quad \Rightarrow 0 \text{ im betrachteten Fall}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial U}{\partial X} \Big|_S = 0, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial X^2} \Big|_S = -T \frac{\partial^2 S}{\partial X^2} \Big|_U > 0 \text{ im Gleichgewicht}$$

Die innere Energie eines wärmeisolierten Systems nimmt im Gleichgewicht bez. quasistatischer Änderungen ein Minimum an.

Wärmeisoliertes System bei konstantem Druck

Druck werde durch Kontakt mit einem „Volumoreservoir“ konstant gehalten (Reservoir so groß, dass sich sein Druck bei Volumenänderung nicht ändert). Bei konstanter Entropie gilt im Gleichgewicht

$$\text{Gefl. } \frac{\partial H}{\partial X} = \frac{\partial}{\partial X} (U + PV) = \frac{\partial U}{\partial X} + P \frac{\partial V}{\partial X} \stackrel{S \text{ const}}{=} \frac{\partial U}{\partial X} - p \frac{\partial V_R}{\partial X} = \frac{\partial}{\partial X} (U + U_R) = 0$$

$$\text{analog } \frac{\partial^2 H}{\partial X^2} = \frac{\partial^2}{\partial X^2} (U + U_R) > 0 \leftarrow \text{Minimumsprinzip f. } U + U_R$$

Die Enthalpie eines wärmeisolierten Systems mit konstantem Druck kann bei quasistatischen unternahmen Veränderungen nur kleiner werden.

Bem.: Da bei konstantem p und N $dH = dQ$, wird in der Chemie H auch als „Wärmeinhalt“ bezeichnet, aber Wärme ist eine Prozess- u. keine Zustandsgröße. H ist in der Chemie deswegen das wichtigste thermodynamische Potenzial, weil die Atmosphäre ein natürliches „Volumoreservoir“ darstellt.

Zustandsänderung bei konstanter Temperatur

Zusammengesetztes System Σ sei in Kontakt mit Wärmebad $\tilde{\Sigma}$ bei Temp. T

Betr. Zustandsänderung von Σ :

$$0 \leq \Delta S_{\text{tot}} = \Delta \tilde{S} + \Delta S = -\frac{\Delta Q}{T} + \Delta S = \frac{-\Delta U - W + T\Delta S}{T} = \frac{-\Delta F - W}{T}$$

ΔU und W können beliebig groß sein, die Zustandsänderung kann auf $\tilde{\Sigma}$ auch irreversibel sein, nur Anfangs- u. Endzustand müssen im Gleichgewicht (mit Nebenbed.) sein.

Ist Σ mechanisch isoliert (V bzw. externe Parameter konstant), ist $W=0 \Rightarrow \Delta F \leq 0$. $\Rightarrow F$ kann nur kleiner werden \Rightarrow

Die freie Energie eines mechanisch isolierten Systems hat bei konstanter Temperatur im relaxierten Gleichgewicht ein Minimum.

Zusammengesetztes System bei konstanter Temperatur u. konstantem Druck

Analog wie vorhin:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{tot}} &= \Delta \tilde{S} + \Delta S = -\frac{\Delta Q}{T} + \Delta S = \frac{-\Delta U - p\Delta V - W + T\Delta S}{T} \\ &= \frac{-\Delta G - W}{T} \geq 0 \end{aligned}$$

Arbeit, um p konstant zu halten

$$\Rightarrow \Delta G \leq -W \Rightarrow$$

\Rightarrow In einem System, dessen Temperatur und Druck konstant gehalten werden und dessen externe Parameter mit Ausnahme von V fest sind, hat die freie Enthalpie im relaxierten Gleichgewicht ein Minimum.

Stabilitätsbedingungen

Vgl. 2.3: Hätten aus Maximalitätsgr. v. S bez. extensiver inneren Parameter geschlossen, dass S konkav in seinen natürlichen Variablen ist. (dazu hatten wir 2 Kopien derselben Systems im Kontakt miteinander betrachtet). Ziehen ganz analoge Schlussfolgerungen aus den anderen Extrempfincipien:

Konsequenzen d. Minimierung d. inneren Energie:

$$\underbrace{\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \Big|_{S,N}}_{>0} \Rightarrow -\underbrace{\frac{\partial P}{\partial V} \Big|_{S,N}}_{>0} \Rightarrow \underline{k_s > 0}$$

$$\underbrace{\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \Big|_{V,N}}_{>0} \Rightarrow \underbrace{\frac{\partial T}{\partial S} \Big|_{V,N}}_{>0} \Rightarrow \underline{C_V = T \cdot \frac{1}{\frac{\partial T}{\partial S} \Big|_{V,N}} > 0}$$

Konsequenz d. Minimierung d. freien Energie:

$$\underbrace{\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \Big|_{T,N}}_{>0} \Rightarrow -\underbrace{\frac{\partial P}{\partial V} \Big|_{T,N}}_{>0} \Rightarrow \underline{k_T = -\frac{1}{V} \cdot \frac{1}{\frac{\partial P}{\partial V} \Big|_{T,N}} > 0}$$

Konsequenz d. Minimierung d. Enthalpie

$$\underbrace{\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \Big|_{P,N}}_{>0} \Rightarrow \underbrace{\frac{\partial T}{\partial S} \Big|_{P,N}}_{>0} \Rightarrow \underline{C_p = T \cdot \frac{1}{\frac{\partial T}{\partial S} \Big|_{P,N}} > 0}$$

$$\text{Hätten } \underline{C_p = C_v + \underbrace{\frac{\alpha^2 TV}{k_T}}_{\geq 0}} \Rightarrow \underline{C_p \geq C_v} \Rightarrow \underline{k_T \geq k_s} \text{ (weil } \underline{\frac{k_s}{k_T} = \frac{C_V}{C_p}})$$

=, falls $\alpha = 0$ (erfüllt f. H_2O bei $3,98^\circ C$)

$$k_s \geq k_T \quad \text{p.a.} \Rightarrow k_T \leq k_s$$

Haben damit alle 2. Ableitungen thermodynamischer Potentiale nach extensiven Variablen (ausgenommen N) ausgeschöpft. Da die 2. Ableitungen nach intensiven Variablen wegen d. Legendre-Transformation einfache Kehrwerte der besprochenen Ableitungen sind, erfüllen sie analoge Ungleichungen und liefern nichts Neues.

5.5 Chemische Reaktionen

Für viele chemische Prozesse ist Atmosphäre Wärmebad und Volum reservoir (T, p haben f. Σ_i u. Σ_f denselben Wert)

$\Rightarrow \Delta G$ bestimmt Richtung d. chem. Reaktion $A \rightleftharpoons B$, nämlich $A \rightarrow B$ wenn $\Delta G < 0$.

$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ heißt Reaktionswärme od. Wärmetönung

$\Delta H < 0$: Reaktion exotherm, Wärmemenge $-\Delta H$ wird an Umgebung abgegeben

$\Delta H > 0$: endotherm, ΔH muss zugeführt werden;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \Rightarrow T\Delta S > \Delta H \Rightarrow$$

Entropieproduktion muss groß genug sein, um Reaktion zu ermöglichen

Chemisches Gleichgewicht

Endkte u. Produkte einer Reaktion koexistieren im Gleichgewicht.

Ann.: alle mit einander reagierenden Stoffe bestehend aus Molekülen

A_j ($j=1, \dots, r$) sind homogen gemischt $\Rightarrow G$ hängt nur v. T, p, N_1, \dots, N_r ab ($N_j = \# \text{Moleküle d. Stoffs } j$)

Schreiben chemische Reaktion als $\sum_{j=1}^r v_j A_j = 0$

v_j ... Stöchiometrische Koeffizienten, ganzzahlig, negativ f.

Edukte (linke Seite d. Reaktionsgl.), positiv f. Produkte (rechte Seite)



Nur $dN_j = v_j dn$ mit gemeinsamem dn möglich, \Rightarrow

$$dG = \sum_j \mu_j dN_j = \sum_j v_j \mu_j dn = 0 \text{ im Gleichgewicht}$$

$$\Rightarrow \underline{\sum v_j \mu_j = 0}$$

Anwendung auf verdünnte ideale Gase

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z = -NkT \left(\ln \frac{V}{N\lambda^3} + \ln Z_{\text{int}} + \ln Z_{\text{vib}} + 1 \right)$$

$$= N(\tilde{\chi}(T) - kT \ln \frac{V}{N\lambda^3}) \quad \frac{V}{N} = \frac{kT}{P} = k \frac{T}{T_0} \cdot \frac{P}{P_0}$$

$$\Rightarrow \underline{\mu(T, V, N)} = \tilde{\chi}(T) + kT - kT \ln \frac{V}{N\lambda^3} = \underline{\tilde{\chi}(T) + kT \ln \frac{P}{P_0}}$$

$$\chi(T) = \tilde{\chi}(T) + kT \left(1 - \ln \frac{T}{T_0} \right), \quad P_0 = \frac{kT_0}{\lambda_0^3} \quad \text{Referenzdruck}$$

T_0 Referenztemperatur

$$(P_0 \text{ beliebig} \Rightarrow T_0 \text{ bestimmt durch} \frac{T_0}{\lambda_0^3} = \frac{P_0}{k})$$

Verallgemeinerung:

Chemische Potentiale f. ein Gemisch von idealen Gasen

Keine Ww. auch zwischen verschiedenen Molekülsorten \Rightarrow

$$F(T, V, N_1, \dots, N_r) = \sum_{j=1}^r F_j(T, V, N_j) \quad (\text{weil } Z = \prod_j Z_j)$$

$$\Rightarrow P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \sum_{j=1}^r \frac{N_j k T}{V} = \underline{\sum p_j}$$

mit $p_j = c_j P$, $c_j = \frac{N_j}{N}$ Konzentration d. Gases d. Sorte j

\rightarrow Daltonsches Gesetz: Gesamtdruck = Summe d. Partialdrücke

$$\mu_j(T, P, c_j) = \left. \frac{\partial F}{\partial N_j} \right|_{V=\frac{N_j k T}{c_j P}} = x_j(T) + k T \ln \frac{c_j P}{P_0} \quad \text{wie vorhin}$$

Reaktionsgleichgewicht:

$$\sum_j v_j [x_j(T) + k T \ln \frac{c_j P}{P_0}] = 0 \quad | \exp$$

$$\Rightarrow \prod_j c_j^{v_j} = \left(\frac{P}{P_0} \right)^{-\sum_j v_j} K(T) \equiv K(T, P) \quad \text{Massenwirkungsges.}$$

$$\text{mit } K(T) = e^{-\Delta \sum_j v_j x_j(T)}$$

$K(T, P)$ heißt Reaktionskonstante

\Rightarrow Für die Reaktion $|v_1|A_1 + \dots + |v_k|A_k \rightleftharpoons |v_{k+1}|A_{k+1} + \dots + |v_r|A_r$, gilt im Gleichgewicht bei fester Temperatur

$$\frac{c_{k+1}^{v_{k+1}} \cdots c_r^{v_r}}{c_1^{|v_1|} \cdots c_k^{|v_k|}} \propto P^{-\nu} \quad \text{mit } \nu = \sum_{j=1}^r v_j$$

Beispiel: Ammoniumbarytathose $\rightarrow \text{O}$

5.6 Phasengleichgewicht

Σ bestehe aus Teilchen einer Sorte, aber aus 2 Phasen = nämlich homogene Bestandteile (Aggregatzustände: gasförmig, flüssig, feste (verschiedene Kristallstrukturen)), getrennt durch Phasengrenze, an der Wärme u. Teilchen ausgetauscht werden können

Gleichgew. bed.: Energieaustausch $\Rightarrow T_1 = T_2$

Teilchenaustausch $\Rightarrow \mu_1 = \mu_2$

Koexistenzkurve im p-T-Diagramm: $\bar{p} = \bar{p}(T)$

z. B. Dampfdruckkurve $\bar{p}_d(T)$ f. flüssige u. gasförmige Phase

Phasenübergang 1. Ordnung: 1. Abl. v. $\mu(T, p)$ transversal zur Koexistenzkurve unstetig

$$G(T, p, N) = N\mu(T, p) \Rightarrow \frac{\partial \mu}{\partial p} = \frac{V}{N} = v$$

\Rightarrow Wird bei einer quasistat. Zustandsänderung die Koexistenzkurve überschritten, macht das Volumen pro Teilchen einen Sprung

Entlang d. Koexistenzkurve ist $\mu_1(T, \bar{p}(T)) = \mu_2(T, \bar{p}(T))$

$$\Rightarrow \frac{1}{dT} \Delta \mu(T, \bar{p}(T)) = \frac{\partial}{\partial T} \Delta \mu + \frac{\partial}{\partial p} \Delta \mu \frac{d\bar{p}}{dT} = 0 \quad (\star) \quad \Delta \mu = \mu_2 - \mu_1$$

$$\text{Maxwell-Relation f. } G: \frac{\partial \mu(T, p)}{\partial T} = - \frac{\partial S(T, p, N)}{\partial N}$$

$$G = N\mu(T, p) \Rightarrow S(T, p, N) = Ns(T, p) \text{ mit } s(T, p) = -\frac{\partial \mu(T, p)}{\partial T}$$

$$\stackrel{(*)}{\Rightarrow} \frac{d\bar{p}}{dT} = -\frac{\frac{\partial}{\partial T} \Delta\mu}{\frac{\partial \mu}{\partial p}} = \frac{s_2(T, \bar{p}) - s_1(T, \bar{p})}{v_2(T, \bar{p}) - v_1(T, \bar{p})}$$

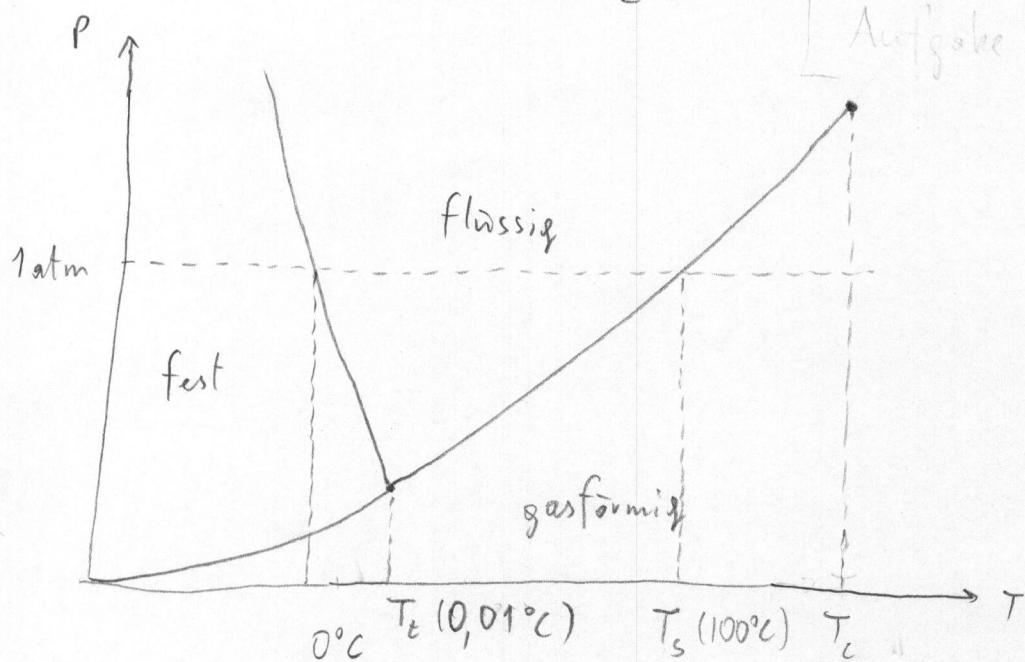
Def. latente Wärme pro Teilchen $q(T) : T \cdot (s_2(T, \bar{p}(T)) - s_1(T, \bar{p}(T))$

(Wärmemenge, um ein Teilchen aus Phase 1 in Phase 2 überzuführen)

\Rightarrow Clausius-Clapeyron-Gl.

$$\frac{d\bar{p}}{dT} = \frac{1}{T} \frac{q(T)}{v_2(T, \bar{p}) - v_1(T, \bar{p})}$$

z. B. Phasendiagramm u. H_2O :



Tripelpunkt: $T_t = 273,16 \text{ K}$, $p_t \approx 6,117 \text{ mbar}$

kritischer Pt.: $T_c \approx 647,4 \text{ K}$, $p_c \approx 221,2 \text{ bar}$:

Unterschied zw. Flüssigkeit u. Dampf verschwindet,
weil die molekularen Volumina $v = \frac{V}{N}$ f. beide Phasen
gleich werden

Anomalie d. Wanners: f. $p = 1 \text{ atm}$ ist Dichte bei $3,98^\circ\text{C}$ maximal

\Rightarrow beim Schmelzen o. Eis verkleinert sich das Volumen \Rightarrow Clausius-Clapeyron

$\frac{d\bar{P}}{dT} < 0$ f. Schmelzdruckkurve im Gegensatz zu "normalen" Substanzen

Allerdings \exists bei höheren Drücken viele verschiedene Einstufen,

und $\frac{d\bar{P}}{dT}$ wird wieder positiv. Verflüssigung = Verdampfung entsprechend dem Partialdruck

Näherungslösung f. $\bar{p}_d(T)$:

$$\text{Ann. Dampf ideales Gas} \Rightarrow v_d \approx \frac{kT}{\bar{p}_d}$$

$$T \ll T_c \rightarrow v_f \ll v_d$$

$$\Rightarrow \frac{d\bar{p}_d}{dT} \approx \frac{q_s(T)}{kT^2} \bar{p}_d, q_s \dots \text{Verdampfungswärme} = \begin{cases} \text{Energiedifferenz} \\ \text{zw. kein Molekül} \\ \text{u. Molekül im} \\ \text{Flüssigkeitsverband} \end{cases}$$

$$\text{Ann. } q_s(T) \approx \text{const} \Rightarrow \bar{p}_d(T) \approx \bar{p}_\infty e^{-\frac{q_s}{kT}}$$

Für Wanner über weite Bereiche gut bestätigt,

kann aber f. $T \rightarrow T_c$ nicht gelten, weil am kritischen Punkt $v_f = v_d$ und $q_s = 0$

Quantitative Beschreibung d. Phasenübergangs gasförmig - flüssig von der van der Waals-Gas definiert durch die thermische Zustandsgl.

$$(p + \frac{aN^2}{V^2})(V - bN) = NkT \quad (\text{empirisch; bestätigt durch})$$

$$\text{bzw. } p(T, V) = \frac{NkT}{V-bN} - \frac{aN^2}{V^2} \quad \text{Virial- u. Cluster-Entwicklung}$$

$$\text{oder } p(T, v) = \frac{hT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad \text{Von Kestens,} \\ \text{oder } p(T, v) = \frac{hT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad \text{die Flüssigkeitsphase approximiert werden kann} \rightarrow v$$

a > 0 berücksichtigt anziehende Nah-Wirkung, Moleküle repeller
($\Rightarrow p$ kleiner als im idealen Gas)

b > 0 berücksichtigt endliche Größe d. Moleküle (\Rightarrow Teilchen
haben keinen freien Raum, Volumen $V - bN$)

Die Zustandsgl. definiert einen kritischen Bereich im
p-V-Diagramm, der als Koexistenz von gasförmiger und
flüssiger Phase interpretiert werden kann. $\rightarrow \tilde{V}$

Verdunstung = Übergang flüssig \rightarrow gasförmig bei Anwesenheit
anderer Gasarten.

Sättigungsdruck $\bar{p}_s(T)$ = Dampfdruck bei Koexistenz von
Dampf u. Flüssigkeit (verdampft die Flüssigkeit vollständig),
nennt man das Dampf-Gas-Gemisch ungesättigt)

Im Fall d. Sättigung gilt $\nu_f(T, p) = \nu_d(T, \bar{p}_s(T))$.

Tatsächlich hängt ν_f nur schwach von p ab (nämlich
über $v_f(p-p_0)$ und es ist $v_f \ll v_d$), wenn p nicht zu groß ist.

$\Rightarrow \bar{p}_s \approx \bar{p}_d$, wenn p nicht zu groß ist.

Dasselbe gilt für den Sättigungsdampfdruck über Eis,