

2.11.

$$\delta = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H = \frac{\partial(T, H)}{\partial(p, H)} = \frac{\frac{\partial(T, H)}{\partial(T, p)}}{\frac{\partial(p, H)}{\partial(T, p)}} = - \frac{\partial(p, H)}{\partial(p, T)}$$

$$= - \frac{\partial H / \partial p|_T}{\partial H / \partial T|_p}, \quad \text{Enthalpie } H = U + pV$$

• mit $\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p \equiv C_p$ (Definition)

Bem: $C_v = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_v$

• Was ist mit $\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T$?

$$\underline{dH} = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp$$

$$= T \left(\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T dp \right) + Vdp$$

$$\Rightarrow \boxed{\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T = T \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T + V}$$

Weitere Technik einführen: MAXWELL-RELATIONEN

Wir brauchen $\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T$. Die Variablen sind T, p .

State von 1. HS: $dU = TdS - pdV$ ($N = \text{const}$)

Wir wollen aber T, p als Variablen

\Rightarrow Legendre-Transform: Neue Größe

$$G \equiv U - TS + pV$$

Gibbs-Potential

$$\cdot \quad \underline{dG} = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \\ = -S \underline{dT} + \underline{Vdp}$$

$$\cdot \quad S \text{ ausdrücken als } -S = \frac{\partial G}{\partial T} \Big|_p \\ \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T = - \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \stackrel{2 \times \text{diff}}{=} - \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = - \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial G}{\partial p} \\ = - \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p = - \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_p$$

$$\boxed{\frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T = - \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_p}$$

Eine der sog.
Maxwell-Relationen

$$\text{TRICK: } \frac{\partial^2 \text{Potential}}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 \text{Potential}}{\partial y \partial x}$$

$$\text{Deshalb } \frac{\partial H}{\partial p} \Big|_T = V + T \frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T = V - T \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_p$$

$$\text{Beispiel: ideales Gas: } pV = NkT, \quad v = \frac{NkT}{p}, \quad \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_p = \frac{Nk}{p} =$$

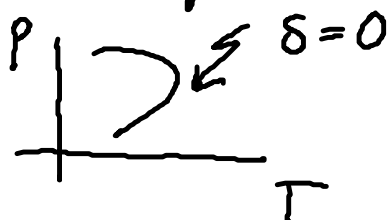
$$\Rightarrow \boxed{\text{Joule-Thomson Koeff.} \\ \delta = \frac{\partial T}{\partial p} \Big|_H = \frac{T \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_p - V}{C_D}} = \frac{NkV}{NkT} = \frac{V}{T}$$

Kann aus C_p und therm. Zustandsgl. $p = p(V, T)$ ausgerechnet werden!

Diskussion: • Für das ideale Gas ist $\delta = 0$

- Für reale Gase (z.B. modelliert durch vdW-Gas) $\delta \neq 0$.

• Die Kurve $\delta(T, p) = 0$ separiert im p, T -Diagramm die Bereiche $\delta > 0$, $\delta < 0$.



- Benutzte Virialentwicklung: $pV = Nk_B T \left(1 + \frac{N}{V} c_2(T) + \frac{N^2}{V^2} c_3(T) + \dots \right)$

↑
2. Virialkoeff.

$$\delta \approx \frac{N}{C_p} \left(T \frac{\partial c_2(T)}{\partial T} - c_2(T) \right), \text{ s. z.B. REIF.}$$

Gibbs-Potential: $G(T, p, N) \equiv U - TS + pV$

Homogenitätsbeziehung: $U = TS - pV + \mu N$

\Rightarrow $G = \mu N$

Nützlich für Systeme mit versch. Teilchenarten

großkanonisches Potential

$$\underline{\Omega(T, V, \mu)} \equiv U - TS - \mu N$$
$$= -pV$$

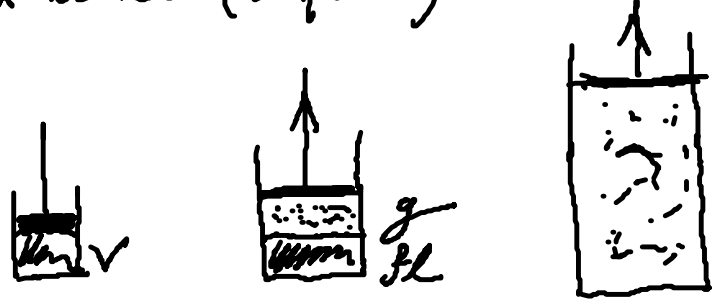
wichtig für die statistische Mechanik

Phasenübergänge und kritische Phänomene

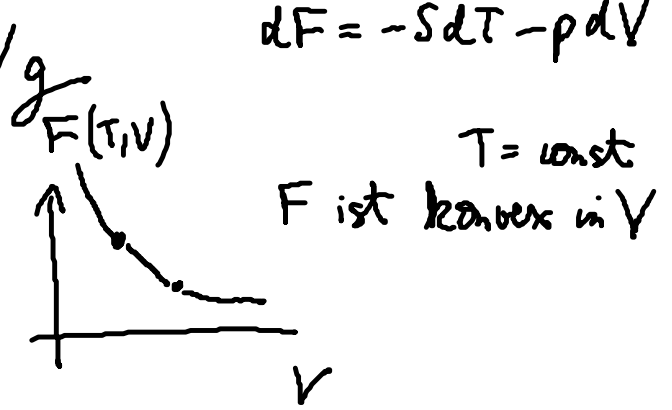
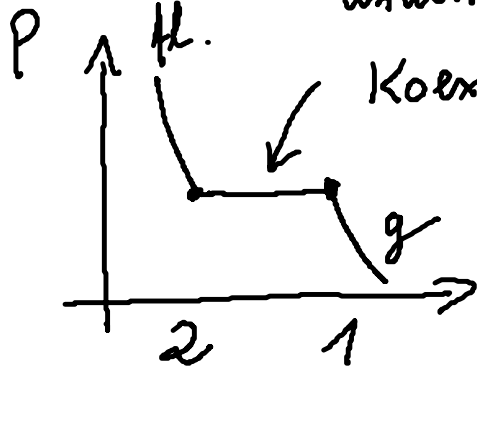
- Koexistenz mehrerer Phasen eines (einfachen) Stoffes.

Experimenteller Befund:

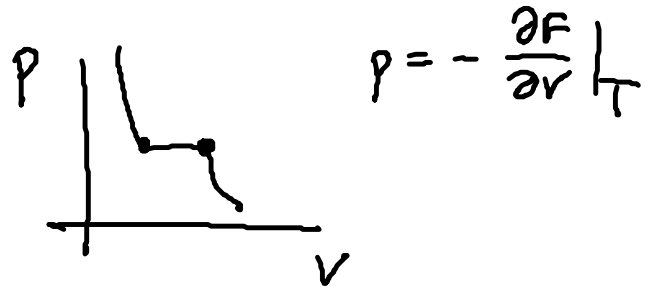
Druck messen



⇒ Druck p bleibt konstant unabhängig vom Volumen V ($T = \text{const}$)
 (kanonisch, $T = \text{const}$)
 $dF = -SdT - pdV$

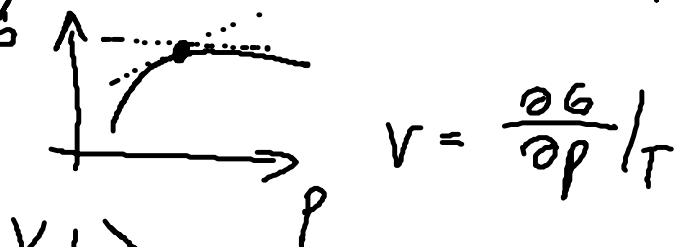


Potentiale: Freie Energie



gerade Stücke /
 Flächenabschnitte
 im Potential F

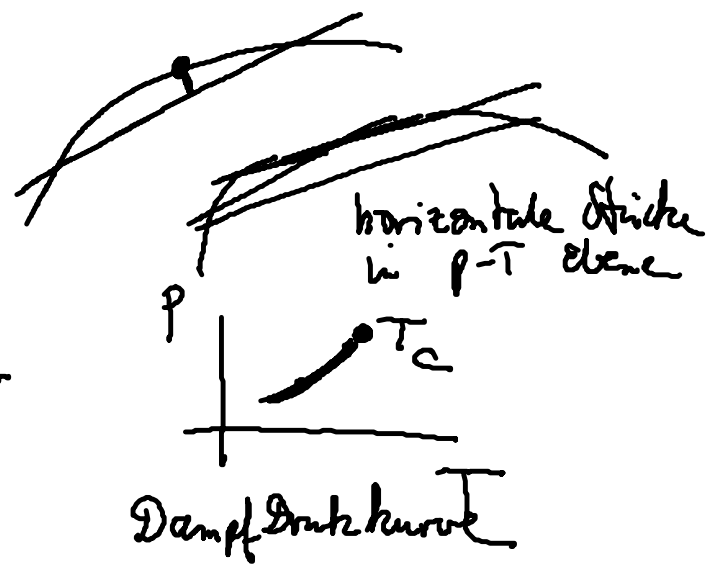
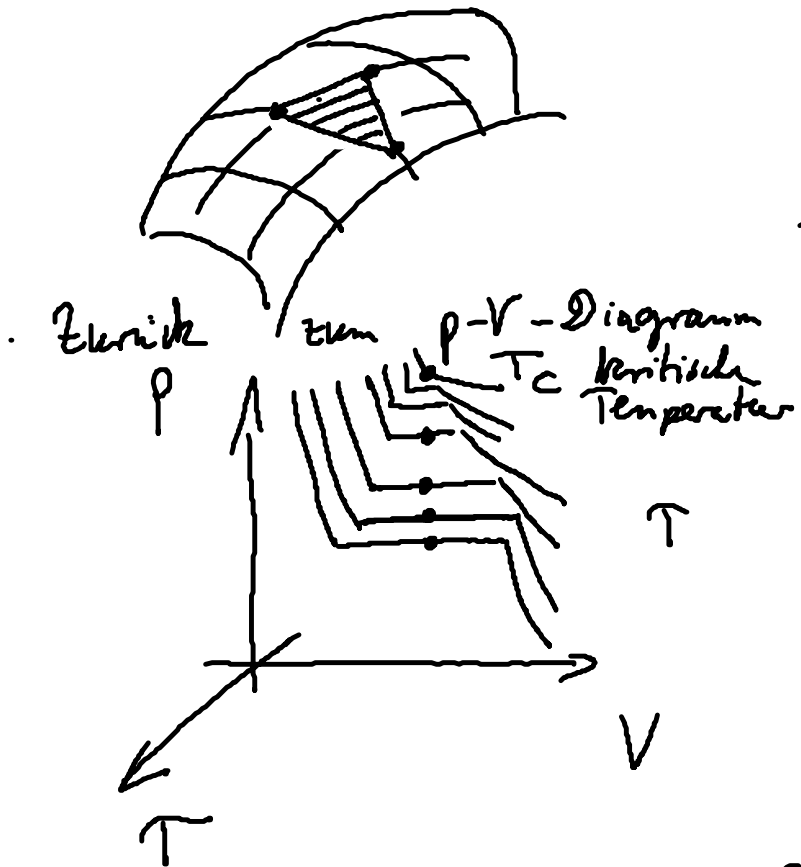
Wie sieht es aus im $V(p)$ -Diagramm: $dG = -SdT + Vdp$




$T = \text{const}$

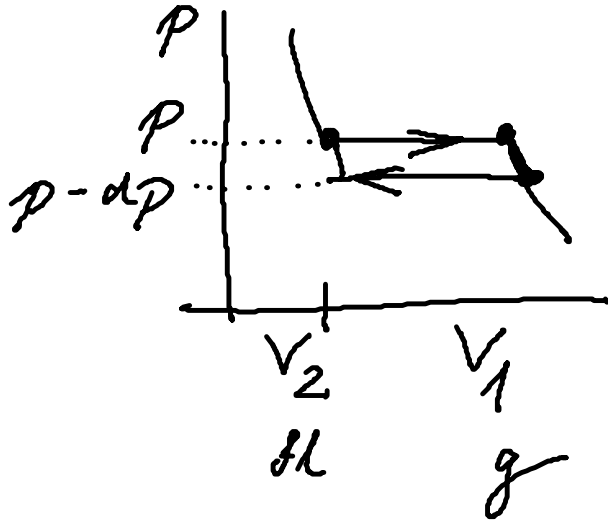
$\rightarrow P$

In der Entropiefläche, $S = S(U, V, N)$
befinden sich Flächenstücke (linear).
Immer noch konsistent mit Kontinuität von S



Die Clausius-Clapeyron-Gleichung

Verwende "Sommerfeld-Kolben"
als Dampfmaschine (reversibel: Carnot)! 



T

1) bei $T = \text{const}$,
isotherme Expansion,
Verdampfungswärme Q
zuführen.

2) Adiabatische Expansion

$T \rightarrow T - dT$

3) isotherme Kompression bei $T - dT$

4) Adiab. Kompression

Carnot Prozess

Wirkungsgrad $\eta = 1 - \frac{T-dT}{T} = \frac{A}{Q} = \frac{(V_1 - V_2) dp}{Q}$

$$\Rightarrow \frac{dT}{T} = \frac{(V_1 - V_2) dp}{Q} \Rightarrow \boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{T(V_1 - V_2)}}$$

Näherungslösung:

$$Q = \text{const}$$

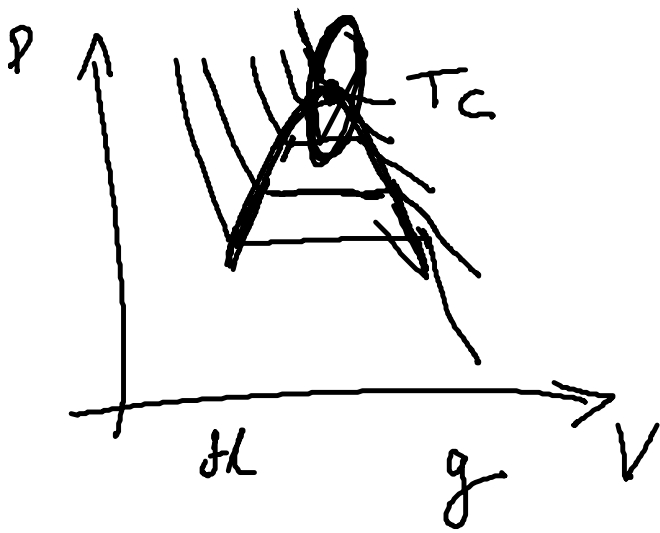
$$V_1 - V_2 \approx V_1 \quad (\text{Volumen der gasf. Phase})$$

gasförm. Phase als ideal

ansetzen: $V_1 = Nk_B T / p$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{Q \cdot p}{T Nk_B T} \Rightarrow \ln p = -\frac{Q}{Nk_B} \frac{1}{T} + \text{const}$$

$$\boxed{p(T) = p_0 e^{-\frac{Q}{Nk_B T}}}$$



Def: Der Übergang zwischen flüssiger und gasförmiger Phase heißt Phasenübergang 1. Ordnung

Def: Das Verschwinden der horizontalen Abschnitte im p-V Diagramm oberhalb einer kritischen Temperatur T_c heißt Phasenübergang 2. Ordnung