

2.11.

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

$$= - \frac{\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_{\tau}}{\left. \frac{\partial H}{\partial \tau} \right|_p}, \quad \text{Enthalpie } H = U + pV$$

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

• Was ist mit  $\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_{\tau}$ ? Ben:  $C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial \tau} \right|_V$

$$\underline{dH} = dU + p dV + V dp = T dS + V dp$$

$$= T \left( \left. \frac{\partial S}{\partial \tau} \right|_p d\tau + \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_{\tau} dp \right) + V dp$$

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

Weitere Technik einführen: MAXWELL-RELATIONEN

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

State von 1. HS:  $dU = T dS - p dV$  ( $N = \text{const}$ )

Wir wollen aber  $T, p$  als Variablen

$\Rightarrow$  Legendre-Transform: Neue Größe

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

Gibbs-Potential

$$\begin{aligned} \underline{dG} &= dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \\ &= -S \underline{dT} + \underline{Vdp} \end{aligned}$$

S ausdrücken als  $-S = \frac{\partial G}{\partial T} \Big|_p$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T &= - \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \stackrel{2 \times \text{diff}}{=} - \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = - \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial G}{\partial p} \\ &= - \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p = - \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_p \end{aligned}$$

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

Eine der sog.  
Maxwell-Relationen

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

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

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

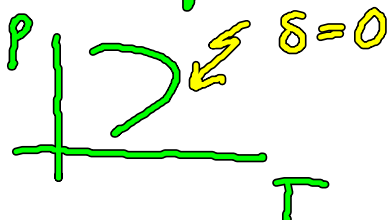
$\Rightarrow$  Joule-Thomson Koeff.  $\delta = \frac{\partial T}{\partial p} \Big|_H = \frac{T \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_p - V}{C_D} = \frac{NkV}{NkT} = \frac{V}{T}$

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  $\delta > 0$ ,  $\delta < 0$ .



• Bessere 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:  $U = TS - pV + \mu N$

$\Rightarrow$

$$\boxed{G = \mu N}$$

Nützlich für  
Systeme mit  
versch. Teilchenarten

großkanonisches Potential

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

wichtig für die statistische Mechanik

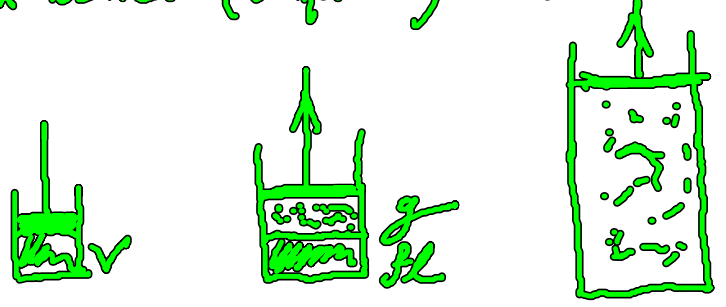
---

# Phasenübergänge und kritische Phänomene

- Koexistenz mehrerer Phasen eines (einfachen) Stoffes.

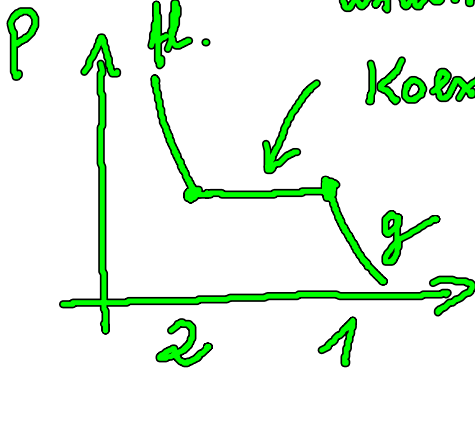
## Experimenteller Befund:

Druck messen

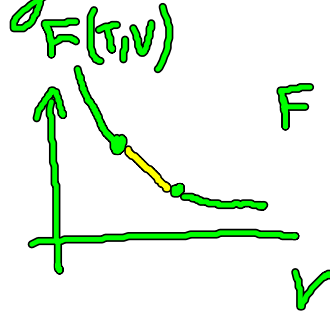


⇒ Druck  $p$  bleibt konstant unabhängig vom Volumen  $V$  ( $T = \text{const}$ )

$$dF = -SdT - pdV$$



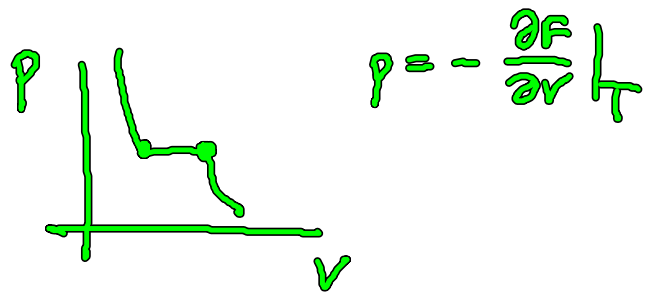
Koexistenz von  $l/g$   
 $T = \text{const}$



$T = \text{const}$   
 $F$  ist konstant in  $V$

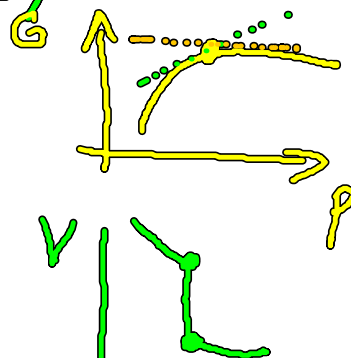
## Potentiale: Freie Energie

gerade Stücke /  
Flächenabschnitte  
in Potential  $F$



$$p = - \frac{\partial F}{\partial V} \Big|_T$$

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

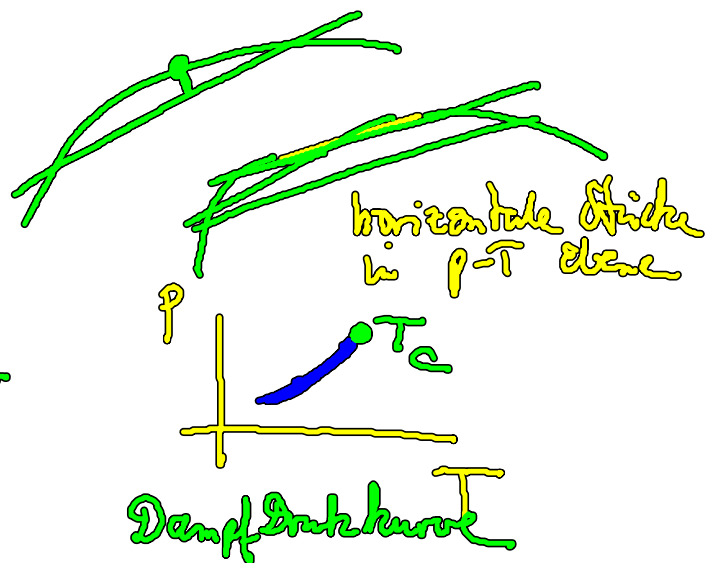
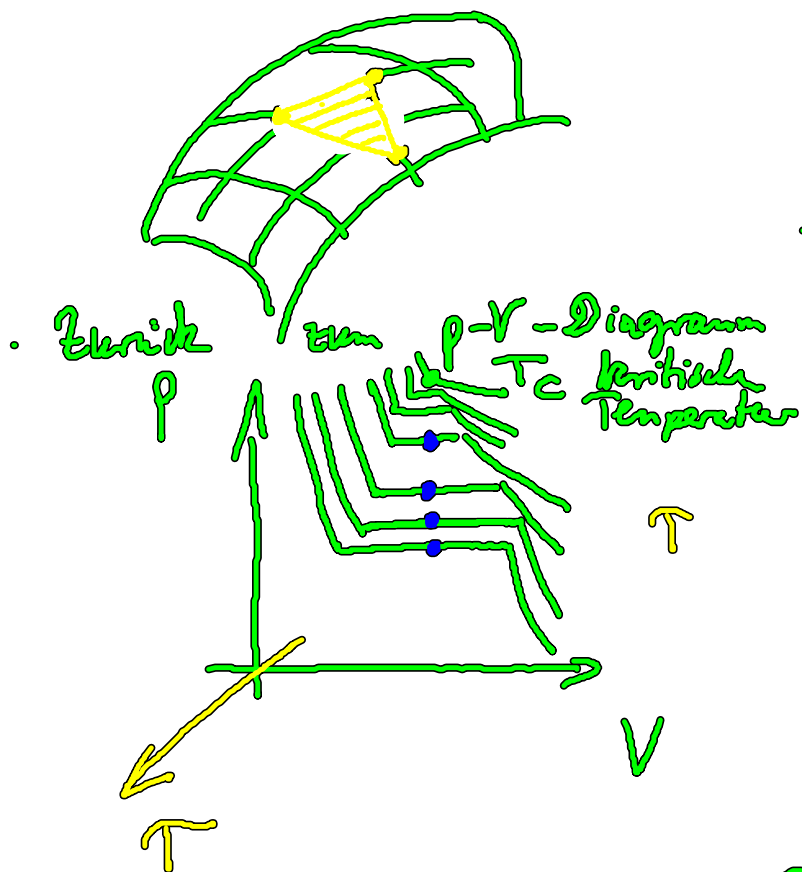


$$V = \frac{\partial G}{\partial p} \Big|_T$$


$T = \text{const}$

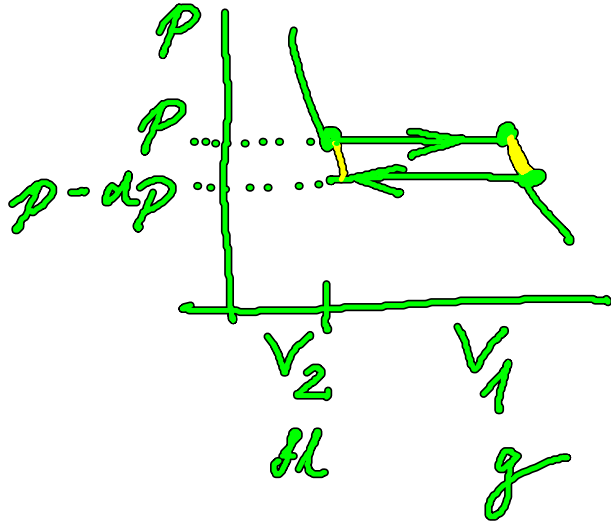
$T \rightarrow P$

In der Entropiefläche,  $S = S(U, V, N)$   
 befinden sich Flächenstücke (Linsen).  
 Diese sind 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  $\eta = 1 - \frac{T - dT}{T} = \frac{A}{Q} = \frac{(V_1 - V_2) dp}{Q}$

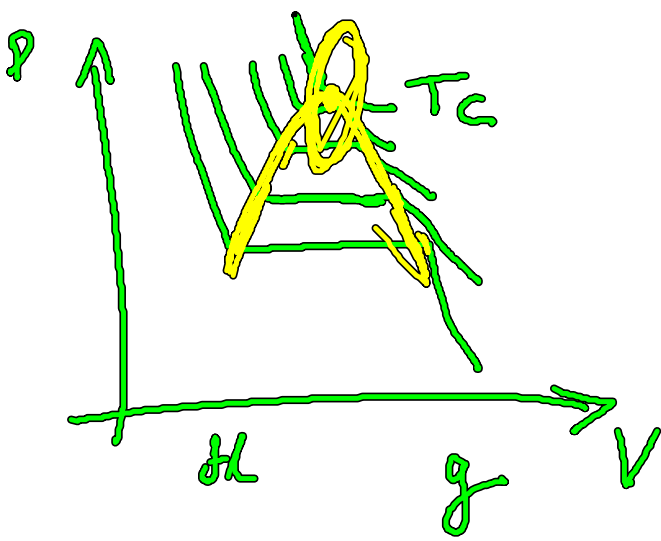
$$\Rightarrow \frac{dT}{T} = \frac{(V_1 - V_2) dp}{Q} \Rightarrow \boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{T(V_1 - V_2)}}$$

Näherungslösung:  $Q = \text{const}$   
 $V_1 - V_2 \approx V_1$  (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 derhalb einer kritischen Temperatur  $T_c$  heißt Phasenübergang 2. Ordnung