

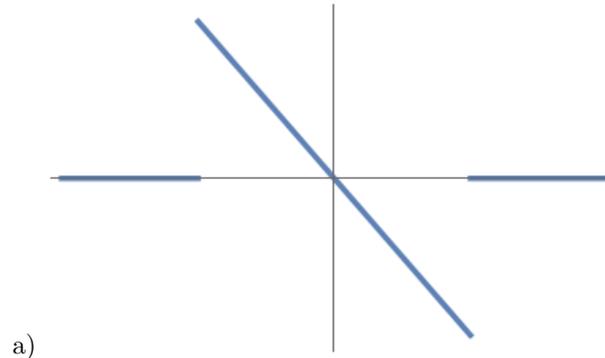
Zentralübung

Thermodynamik und Statistische Physik (T4)

Lösungsskizze Blatt 4

WiSe 2019/20

Aufgabe 1: Phasenübergang beim Supraleiter



- b) (Selber Beweis wie in VL, mit $p \rightarrow -H, V \rightarrow M$) Aus der Gibbs'schen Energie $G = U - TS - HM \implies dG = -SdT - MdH + \mu dN$ folgen die Maxwell Relationen $\frac{\partial \mu(T, H)}{\partial T} = -\frac{\partial S(T, H, N)}{\partial N} = -s(T, H)$ und $\left(\frac{\partial \mu(T, H)}{\partial H}\right) = -\left(\frac{\partial M(T, H, N)}{\partial N}\right) = -m(T, H)$ (spezifische Entropie und Magnetisierung). Für die Koexistenz der Phasen: $\mu^1(T, H) = \mu^2(T, H) \implies \mu^1(T, H_c(T)) = \mu^2(T, H_c(T))$ wo zB 1=SL und 2=NL und $H_c(T)$ die Koexistenzkurve im H, T diagram. Für einen Phasenübergang berechnen wir die Ableitung der letzten Gl. mit $\Delta\mu := \mu_1 - \mu_2$, $\left(\frac{\partial \Delta\mu}{\partial T}\right)_H + \left(\frac{\partial \Delta\mu}{\partial H}\right)_T \frac{dH_c}{dT} = 0$. Einsetzen von den Maxwell Relationen liefert $\frac{dH_c}{dT} = -\frac{s_2 - s_1}{m_2 - m_1} = -\frac{\Delta S}{\Delta M}$.
- c) 1HS $dU = TdS + HdM$ und das richtige Potential ist $G = U - ST - HM \implies dG = -SdT - MdH + \mu dN$ und die Relation folgt von Symmetrie der 2en Ableitungen in T, H .
- d) Es gilt, dass $\Delta M(T)|_1^2 = -H_c(T)$ und somit folgt aus Clausius-Clapeyron $S_{SL}(T) - S_{NL}(T) = -(-H_c(T))\frac{dH_c}{dT} = \frac{1}{2}\frac{d}{dT} H_c(T)^2$.
- e) Einfach in der Relation $c_H = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H$ das Resultat aus d) einsetzen. Im Grenzfall mit $H_c(T_c) = 0$ ist die rechte Seite: $\frac{1}{2}T\frac{d^2}{dT^2} H_c(T)^2|_{T=T_c} = T\left[\left(\frac{dH_c}{dT}\right)^2 + H_c(T)\frac{d^2 H_c}{dT^2}\right]_{T=T_c} = T\left(\frac{dH_c}{dT}\right)^2|_{T=T_c}$.
- f) Der Verlauf der Übergangskurve entspricht in etwa der Parabel

$$H_c(T) = H_c(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right)$$

Berechnen Sie die Unstetigkeit von c_H in diesem Fall.

Wir berechnen mit dem Resultat aus e): $\Delta c_H = \frac{1}{2}T\frac{d^2}{dT^2} H_c(T)^2 = \frac{1}{2}H_c(0)^2 T\frac{d^2}{dT^2} \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right)^2 = 2\left(\frac{H_c(0)}{T_c}\right)^2 T\left(3\left(\frac{T}{T_c}\right)^2 - 1\right)$ für $T \neq T_c$ und für $T = T_c$: $\Delta c_H = 4\frac{H_c(0)^2}{T_c}$.

Ideale Mischung und chemisches Gleichgewicht

- a) i) Im Gleichgewicht gilt, dass die gesamte Entropie maximal ist, also gilt oBdA, dass $\frac{\partial}{\partial U_1} (S_1(U_1, V, N_1) + S_2(U - U_1, V, N_2)) = 0$. 1HS für beide Komponenten: $dS_i = T_i^{-1}(dU_i + p_i dV - \mu_i^0 dN_i)$ also $\left(\frac{\partial S_i}{\partial U_i}\right)_{V, N_i} = T_i^{-1}$ und Maximalität der Entropie liefert $T_1 = T_2$.
Um weiter $T = T_1 = T_2$ zu zeigen, betrachten wir (oBdA) U und U_2 als unabhängig und somit ist $T^{-1} = \frac{\partial}{\partial U} S(U, V, N_1, N_2) = \frac{\partial}{\partial U} S_2(U - U_1, V, N_1) = T_2^{-1}$.
- ii) Nach dem Ersten Hauptsatz und Teil i), ist $\frac{p}{T} = \frac{\partial}{\partial V} S(U, V, N_1, N_2) = \frac{\partial}{\partial V} S_1(U_1, V, N_1) + \frac{\partial}{\partial V} S_2(U, V, N_2) = \frac{p_1}{T_1} + \frac{p_2}{T_2} = \frac{1}{T}(p_1 + p_2)$. Also $p = p_1 + p_2$.
- iii) Gibbs'sche Energie, mit Einsatz von i) und ii): $G(T, p, N_1, N_2) = U - TS(U, V, N_1, N_2) + pV = \sum_{i=1}^2 (U_i - TS_i(U_i, V, N_i) + p_i V) = \sum_{i=1}^2 G_i(T, p_i, N_i)$. Dann ist $\mu_i(T, p, c_1, c_2) = \frac{\partial}{\partial N_i} G(T, p, N_1, N_2) = \frac{\partial}{\partial N_i} \sum_{i=1}^2 G_i(T, p_i, N_i) = \mu_i^0(T, p_i)$. Die linke Seite ist der Koeffizient von dN_i in dG , und die rechte Seite ist der Koeffizient von dN_i in dG_i , also ist genau das chemische Potential μ_i^0 einer reinen Substanz. Im letzten Schritt benutzen wir, dass μ_i intensiv ist und daher nicht von N_i abhängt.
Wir berechnen μ_i^0 bei p : $\mu_i(T, p, c_1, c_2) = \mu_i^0(T, p) - (\mu_i^0(T, p) - \mu_i^0(T, p_i)) = \mu_i^0(T, p) - \int_{p_i}^p \frac{\partial \mu_i^0(T, p')}{\partial p'} dp' = \mu_i^0(T, p) - \int_{p_i}^p \left(\frac{\partial V}{\partial N_i}\right)_{T, p'} dp'$ wo im letzten Schritt die Maxwell Relation $\frac{\partial^2 G_i}{\partial p' \partial N_i} = \frac{\partial^2 G_i}{\partial N_i \partial p'}$ benutzt wurde. Z.Gl $p'V = N_i kT$ liefert $\mu_i(T, p, c_1, c_2) = \mu_i^0(T, p) - kT \log\left(\frac{p}{p_i}\right) = \mu_i^0(T, p) + kT \log c_i$.
- b) Bei chemische Reaktionen gilt $p = \text{konst.}$, $T = \text{konst.}$, aber die N_i 's dürfen sich durch die Reaktion ändern. Die Änderungen sind aneinander gekoppelt: $dN_{H_2} = 2d\lambda$, $dN_{O_2} = d\lambda$ und $dN_{H_2O} = -2d\lambda$, wo λ die Reaktionslaufzahl ist. Die allgemeine Gleichgewichtsbedingung $\sum \mu_i dN_i = 0$ lautet dann genau $2\mu_{H_2} + \mu_{O_2} - 2\mu_{H_2O} = 0$.
- c) Wir setzen das Ergebnis aus a iii) im Ergebnis aus Teil b) ein: $0 = \sum_{i=1}^3 \nu_i (\mu_i^0(T, p) + kT \log c_i)$ und somit $\prod_{i=1}^3 c_i^{\nu_i} = e^{-\frac{1}{kT} \sum_{i=1}^3 \nu_i \mu_i^0(T, p)} =: K(T, p)$.

Bei Fragen E-Mail an tabler.alexander@physik.uni-muenchen.de