Thermodynamik & statistische Mechanik

FSU Jena - WS 2008/2009
Serie 09 - Lösungen

Stilianos Louca

24. Januar 2009

Aufgabe 23

Betrachten die chemische Reaktion

$$\nu_1 X_1 + \dots + \nu_k X_k \longleftrightarrow \nu_{k+1} X_{i+1} + \nu_{k+m} X_{k+m}$$

mit den *stöchiometrischen Koeffizienten* $\{\nu_i\}$ und den Anfangs- bzw. Endstoffen X_i. Beginnend mit dem im chemischen Gleichgewicht geltenden Massenwirkungsgesetz

$$\frac{\prod\limits_{i=k+1}^{m} n_i^{\nu_i}}{\prod\limits_{i=1}^{k} n_i^{\nu_i}} = K(T,p) \tag{1}$$

(n_i: Teilchenanteil für Stoff i) mit der *Gleichgewichtskonstante*

$$K(T,p) := \exp\left[-\frac{1}{kT}\sum_i \nu_i \bar{g}_i(T,p)\right] \tag{2}$$

und der Beziehung

$$\frac{\partial}{\partial T}\ln K(T,p) = \frac{q}{kT^2} \tag{3}$$

mit der bei 1 Reaktionsumsatz dem System zugeführten Wärme q, schreiben wir:

$$\frac{q}{kT^2} = \frac{\partial}{\partial T}\left[\sum_{i=k+1}^{m}\ln n_i^{\nu_i} + \sum_{i=1}^{k}\ln n_i^{-\nu_i}\right] = \sum_{i=k+1}^{m}\frac{\nu_i}{n_i}\frac{\partial n_i}{\partial T} - \sum_{i=1}^{k}\frac{\nu_i}{n_i}\frac{\partial n_i}{\partial T} = -\frac{\partial n_1}{\partial T}\cdot\underbrace{\left[\sum_{i=k+1}^{m}\frac{\nu_i}{n_i}\frac{\nu_i}{\nu_1} + \sum_{i=1}^{k}\frac{\nu_i}{n_i}\frac{\nu_i}{\nu_1}\right]}_{>0}$$

Zu erkennen ist: Wegen

$$\operatorname{sgn}\frac{\partial n_1}{\partial T} = -\operatorname{sgn} q$$

verschiebt sich durch Temperaturerhöhung das GG bei endothermen Reaktionen ($q > 0$) nach rechts (n_1 wird kleiner). Analoges gilt bei Temperaturerniedrigung bei exothermen Reaktionen ($q < 0$).
Ähnliche Zusammenhänge ergeben sich bzgl. der Umgebungsdruckerhöhung. Beginnend mit der Beziehung

$$\frac{\partial}{\partial T}\ln K(T,p) = -\frac{\Delta v}{kT} \tag{4}$$

mit der Volumenänderung Δv des gesamt-Systems bei einem Reaktionsumsatz, ergibt sich analog zu vorhin

$$\operatorname{sgn}\frac{\partial n_1}{\partial p} = \operatorname{sgn}\Delta v$$

Zu erkennen ist: Bei Reaktionen, wo die Endstoffe ein größeres Volumen als die Ausgangsstoffe einnehmen, verschiebt sich das GG durch Druckerhöhung nach links. Analoges gilt bei Druckerniedrigung, bei Reaktionen bei denen die Ausgangsstoffe ein größeres Volumen einnehmen als die Endstoffe.
□

Aufgabe 24

Betrachten dass abgeschlossene Gesamtsystem von Wärmereservoir und Untersystem, beschrieben durch die Entropie S_G und innere Energie U_G. Dabei seien $S_R, T_R, U_R, C_{V_R}, S, T, U, C_V$ die Entropie, Temperatur, innere Energie und volumenspezifische Wärmekapazität jeweils des Reservoirs und des Untersystems.

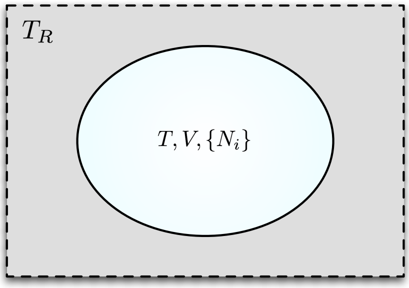

Abbildung 1: Thermodynamisches Untersystem umschlossen von festem Wärmereservoir.

Bekanntlich gilt dann für jeden im Gesamtsystem ablaufenden Prozess

$$dS_G \geq 0$$

was impliziert dass

$$S_G(U_R, U, \{N_i\}) = S_R(U_R) + S(U, \{N_i\})$$

unter der Nebenbedingung $U_R + U$: const im Gleichgewicht ein lokales Maximum annimmt[1]. Da die $\{N_i\}_i$ über chemische Reaktionen mit den stöchiometrischen Koeffizienten $\{\nu_{ia}\}_{i,a}$ verknüpft sind, gilt als Nebenbedingung

$$dN_i = \sum_a \nu_{ia} d\xi_a \tag{5}$$

mit den Reaktionslaufzahlen $\{\xi_a\}_a$. Schreiben daher die Entropie S_G als Funktion der freien Variablen $U, \{\xi_a\}_a$:

$$S_G = S_G(U, \{\xi_a\}_a) = S_R(U(U_R)) + S\left(U, \{N_i(\{\xi_a\}_a)\}_i\right)$$

Im Gleichgewicht muss daher $\operatorname{grad} S_G(U, \{\xi_a\}_a) = 0$ sein, das heißt

$$0 = \underbrace{\frac{\partial S_R}{\partial U_R}}_{\frac{1}{T_R}} \underbrace{\frac{\partial U_R}{\partial U}}_{-1} + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{\{\xi_a\}}}_{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{\{N_i\}} = \frac{1}{T_R}} = \frac{1}{T} - \frac{1}{T_R}$$

$$\forall\ a\ :\ 0 = \left(\frac{\partial S_G}{\partial \xi_a}\right)_{U, \xi_{b \neq a}} = \sum_i \underbrace{\left(\frac{\partial S_G}{\partial N_i}\right)_{U, N_{j\neq i}}}_{\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{U, N_{j\neq i}} = -\frac{\mu_i}{T}} \underbrace{\left(\frac{\partial N_i}{\partial \xi_a}\right)_{\xi_{b\neq a}}}_{\nu_{ia}} = -\frac{1}{T} \sum_i \mu_i \nu_{ia}$$

das heißt

$$\boxed{T = T_R} \tag{6}$$

und

$$\boxed{\sum_i \mu_i \nu_{ia} = 0\ \ \forall\ a} \tag{7}$$

[1]Da die Volumina V_R, V des Reservoirs bzw. Untersystems konstant sein sollen, werden sie hier als Variablen weggelassen

Die Stabilität des Gleichgewichtes wäre durch die negativ-Definitheit der Hesse-Matrix

$$\left(\frac{\partial S_G^2}{\partial(U,\{\xi_a\})^2}\right)$$

am Gleichgewichtspunkt gesichert. Mit

$$\left(\frac{\partial^2 S_G}{\partial U^2}\right)_\xi = \left(\frac{\partial}{\partial U}\left[\frac{1}{T}-\frac{1}{T_R^2}\right]\right)_\xi = \frac{1}{T_R^2}\frac{\partial T_R}{\partial U_R}\underbrace{\frac{\partial U_R}{\partial U}}_{-1} - \frac{1}{T^2}\underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_\xi}_{\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_N} = -\frac{1}{T_R^2}\left(\frac{\partial U_R}{\partial T_R}\right)^{-1} - \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_N^{-1} = -\frac{1}{T_R^2 C_{V_R}} - \frac{1}{T^2 C_V}$$

$$\left(\frac{\partial^2 S_G}{\partial U \partial \xi_a}\right)_\xi = \left(\frac{\partial}{\partial U}\left[-\frac{1}{T}\sum_i \mu_i \nu_{ia}\right]\right)_\xi = \frac{1}{T^2 C_V}\sum_i \mu_i\nu_{ia} - \frac{1}{T}\sum_i \nu_{ia}\underbrace{\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial U}\right)_\xi}_{\left(\frac{\mu_i}{\partial U}\right)_N} = \frac{1}{T^2 C_V}\sum_i \mu_i\nu_{ia} - \frac{1}{T}\sum_i \nu_{ia}\left(\frac{\partial U}{\partial \mu_i}\right)_N^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial^2 S_G}{\partial \xi_b \partial \xi_a}\right)_{U,\xi_{c\neq b}} = \left(\frac{\partial}{\partial \xi_b}\left[-\frac{1}{T}\sum_i \mu_i\nu_{ia}\right]\right)_{U,\xi_{c\neq b}} = \sum_k \underbrace{\left(\frac{\partial \xi_b}{\partial N_k}\right)_{N_{l\neq k}}}_{\nu_{kb}} \left(\frac{\partial}{\partial N_k}\left[-\frac{1}{T}\sum_i \mu_i\nu_{ia}\right]\right)_{U,N_{l\neq k}}$$

$$= \sum_k \nu_{kb}\left[\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial N_k}\right)_{U,N_{l\neq k}} \underbrace{\sum_i \nu_{ia}\mu_i}_{\substack{0\\ \text{im GG}}} - \frac{1}{T}\sum_i \nu_{ia}\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_k}\right)_{U,N_{l\neq k}}\right]$$

$$\overset{\text{GG}}{=} -\frac{1}{T}\sum_{i,k}\nu_{ia}\nu_{kb}\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_k}\right)_{U,N_{l\neq k}}$$

folgt dann insbesondere die *Bedingung*

$$\boxed{\sum_{i,k}\nu_{ia}\nu_{ka}\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_k}\right)_{U,N_{l\neq k}} > 0 \quad \forall\ a} \tag{8}$$

Unter Annahme eines *vernünftigen* Wärmereservoirs, das heißt $C_R \to \infty$ ferner:

$$\boxed{C_V > 0} \tag{9}$$

Aufgabe 25

Betrachten das aus dem Reservoir und dem Untersystem bestehende Gesamtsystem, beschrieben durch die Entropie S_G und die innere Energie U_G. Dabei seien $V_R, S_R, T_R, U_R, p_R, C_{V_R}, V, S, T, U, p, C_V$ Volumen, Entropie, Temperatur, innere Energie, Druck und volumenspezifische Wärmekapazität jeweils des Reservoirs und des Untersystems.

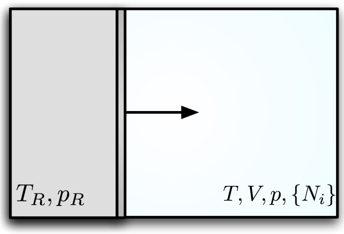

Abbildung 2: Thermodynamisches System unter Einfluss eines Wärme- & Arbeitsreservoirs mit konstantem Druck.

Da das Gesamtsystem abgeschlossen ist, gilt bei jedem Prozess

$$dS_G \geq 0$$

das heißt S_G nimmt unter der Nebenbedingungen

$$U_R(V_R, T_R) + U(V, T, \{N_i\}) : \text{const} \quad \rightsquigarrow \quad T_R = T_R(V_R, U)$$

$$V_R + V : \text{const} \quad \rightsquigarrow \quad V_R = V_R(V)$$

im Gleichgewicht ein Maximum an. Da die $\{N_i\}_i$ über chemische Reaktionen mit den stöchiometrischen Koeffizienten $\{\nu_{ia}\}_{i,a}$ verknüpft sind, gilt als Nebenbedingung

$$dN_i = \sum_a \nu_{ia} d\xi_a \tag{10}$$

mit den Reaktionslaufzahlen $\{\xi_a\}_a$. Schreiben daher die Entropie S_G als Funktion der freien Variablen $T, V, \{\xi_a\}_a$:

$$S_G = S_G(T, V, \{\xi_a\}_a) = S_R\Big[T_R\left[V_R(V), U(T, V, N(\xi))\right], V_R(V)\Big] + S\left(T, V, N(\xi)\right)$$

Im Gleichgewicht muss daher grad $S_G(T,V,\xi) = 0$ sein, das heißt

$$0 = \underbrace{\left(\frac{\partial S_R}{\partial V}\right)_{T,\xi}}_{\left(\frac{\partial S_R}{\partial V}\right)_{T,N}} + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\xi}}_{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}} = \underbrace{\left(\frac{\partial S_R}{\partial T_R}\right)_{V_R}}_{\frac{C_{V_R}}{T_R}} \overbrace{\left[\underbrace{\left(\frac{\partial T_R}{\partial V_R}\right)_U}_{\left(\frac{\partial T_R}{\partial V_R}\right)_{U_R}} \underbrace{\frac{\partial V_R}{\partial V}}_{-1} + \underbrace{\left(\frac{\partial T_R}{\partial U}\right)_{V_R}}_{-\left(\frac{\partial T_R}{\partial U_R}\right)_{V_R} = -\frac{1}{C_{V_R}}} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N}\right]}^{\left(\frac{\partial T_R}{\partial V}\right)_{T,N}} + \left(\frac{\partial S_R}{\partial V_R}\right)_{T_R} \underbrace{\frac{\partial V_R}{\partial V}}_{-1} + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}$$

$$= \frac{C_{V_R}}{T_R}\left[\underbrace{\left(\frac{\partial T_R}{\partial U_R}\right)_{V_R}}_{\frac{1}{C_{V_R}}} \left(\frac{\partial U_R}{\partial V_R}\right)_{T_R} - \frac{1}{C_{V_R}}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N}\right] - \underbrace{\left(\frac{\partial S_R}{\partial V_R}\right)_{T_R}}_{\frac{1}{T_R}\left[\left(\frac{\partial U_R}{\partial V_R}\right)_{T_R} + p_R\right]} + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}}_{\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} + p\right]}$$

$$= \frac{p}{T} - \frac{p_R}{T_R} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} - \frac{1}{T_R}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N}$$

$$0 = \underbrace{\left(\frac{\partial S_R}{\partial T}\right)_{V,\xi}}_{\left(\frac{\partial S_R}{\partial T}\right)_{V,N}} + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\xi}}_{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}} = \underbrace{\left(\frac{\partial S_R}{\partial T_R}\right)_{V_R}}_{\frac{C_{V_R}}{T_R}} \underbrace{\left(\frac{\partial T_R}{\partial T}\right)_{V_R,V,N}}_{\left(\frac{T_R}{\partial U_R}\right)_{V_R} \frac{\partial U_R}{\partial U}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}} + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}}_{\frac{C_V}{T}}$$

$$= -\frac{C_{V_R}}{T_R}\frac{1}{C_{V_R}} \cdot C_V + \frac{C_V}{T} = C_V\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R}\right]$$

$$0 = \left(\frac{\partial S_R}{\partial \xi_a}\right)_{T,V,\xi_{b\neq a}} + \left(\frac{\partial S}{\partial \xi_a}\right)_{T,V,\xi_{b\neq a}}$$

$$= \underbrace{\left(\frac{\partial S_R}{\partial T_R}\right)_{V_R}}_{\frac{C_{V_R}}{T_R}} \underbrace{\left(\frac{\partial T_R}{\partial U}\right)_{V_R}}_{-\left(\frac{\partial T_R}{\partial U_R}\right)_{V_R} = -\frac{1}{C_{V_R}}} \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j\neq i}} \underbrace{\left(\frac{\partial N_i}{\partial \xi_a}\right)_{\xi_{b\neq a}}}_{\nu_{ia}} + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j\neq i}} \underbrace{\left(\frac{\partial N_i}{\partial \xi_a}\right)_{\xi_{b\neq a}}}_{\nu_{ia}}$$

$$= -\frac{1}{T_R}\sum_i \nu_{ia} \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j\neq i}}}_{T\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j\neq i}} + \mu_i} + \sum_i \nu_{ia}\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j\neq i}} = \left(\frac{T}{T_R} - 1\right)\sum_i \nu_{ia}\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j\neq i}} - \sum_i \mu_i \nu_{ia}$$

das heißt

$$\boxed{T = T_R \quad , \quad p = p_R} \tag{11}$$

und

$$\boxed{\sum_i \mu_i \nu_{ia} = 0 \ \ \forall \ a} \tag{12}$$

Ist ferner

$$\left(\frac{\partial^2 S_G}{\partial (T,V,N)^2}\right)$$

negativ definit, so ist das GG stabil. Mit

$$\left(\frac{\partial^2 S_G}{\partial\xi_b \partial\xi_a}\right)_{T,V,\xi_{c\neq b}} = \left[\frac{\partial}{\partial\xi_b}\left(\frac{\partial S_G}{\partial\xi_a}\right)_{T,V,\xi_{c\neq a}}\right]_{T,V,\xi_{c\neq a}} = \left\{\frac{\partial}{\partial\xi_b}\left[\left(\frac{T}{T_R}-1\right)\sum_i \nu_{ia}\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j\neq i}} - \sum_i \mu_i \nu_{ia}\right]\right\}_{T,V,\xi_{c\neq b}}$$

$$= -\frac{T}{T_R^2} \underbrace{\left(\frac{\partial T_R}{\partial \xi_b}\right)_{T,V,\xi_{c\neq b}}}_{\sum_k \left(\frac{\partial T_R}{\partial N_k}\right)_{T,V,N_{l\neq k}} \nu_{kb}} \sum_i \nu_{ia}\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j\neq i}}$$

$$+ \underbrace{\left(\frac{T}{T_R}-1\right)}_{\substack{0 \\ \text{im GG}}} \sum_i \nu_{ia}\left[\frac{\partial}{\partial\xi_b}\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j\neq i}}\right]_{T,V,\xi_{c\neq b}} - \sum_i \nu_{ia} \underbrace{\left(\frac{\mu_i}{\partial\xi_b}\right)_{T,V,\xi_{c\neq b}}}_{\sum_k \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_k}\right)_{T,V,N_{l\neq k}} \nu_{kb}}$$

$$= -\frac{T}{T_R^2}\sum_{i,k}\nu_{ia}\nu_{kb} \underbrace{\left(\frac{\partial T_R}{\partial N_k}\right)_{T,V,N_{l\neq k}}}_{\substack{\left(\frac{\partial T_R}{\partial U}\right)_{V_R}\left(\frac{\partial U}{\partial N_k}\right)_{T,V,N_{l\neq k}} \\ =-\underbrace{\left(\frac{\partial T_R}{\partial U_R}\right)_{V_R}}_{1/C_{V_R}}\left(\frac{\partial U}{\partial N_k}\right)_{T,V,N_{l\neq k}}}} \left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j\neq i}} - \sum_{i,k}\nu_{ia}\nu_{kb}\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_k}\right)_{T,V,N_{l\neq k}}$$

$$= \frac{T}{T_R^2 C_{V_R}}\sum_i \nu_{ia}\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j\neq i}}\left[\sum_k \nu_{kb} T\left(\frac{\partial S}{\partial N_k}\right)_{T,V,N_{l\neq k}} + \underbrace{\sum_k \nu_{kb}\mu_k}_{\substack{0 \\ \text{im GG}}}\right] - \sum_{i,k}\nu_{ia}\nu_{kb}\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_k}\right)_{T,V,N_{l\neq k}}$$

$$\overset{(GG)}{=} \frac{1}{C_{V_R}}\sum_{i,k}\nu_{ia}\nu_{kb}\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j\neq i}}\left(\frac{\partial S}{\partial N_k}\right)_{T,V,N_{l\neq k}} - \sum_{i,k}\nu_{ia}\nu_{kb}\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_k}\right)_{T,V,N_{l\neq k}}$$

$$= \frac{1}{C_{V_R}}\left[\sum_i \nu_{ia}\underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j\neq i}}}_{-\frac{\mu_i}{T}}\right]^2 - \sum_{i,k}\nu_{ia}\nu_{kb}\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_k}\right)_{T,V,N_{l\neq k}}$$

$$\overset{\text{GG}}{=} -\sum_{i,k}\nu_{ia}\nu_{kb}\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_k}\right)_{T,V,N_{l\neq k}}$$

folgt die Bedingung

$$\boxed{\left(\sum_{i,k}\nu_{ia}\nu_{kb}\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_k}\right)_{T,V,N_{l\neq k}}\right)_{a,b} > 0} \tag{13}$$

(positiv-Definitheit der unter-Matrix). Mit

$$0 \overset{!}{>} \left(\frac{\partial^2 S_G}{\partial T^2}\right)_{V,\xi} = \left(\frac{\partial C_V}{\partial T}\right)_{V,\xi}\left[\frac{1}{T}-\frac{1}{T_R}\right] - \frac{C_V}{T^2} \overset{\text{GG}}{=} -\frac{C_V}{T^2}$$

folgt die Bedingung[2]

$$\boxed{C_V > 0} \tag{14}$$

Mit

$$0 \overset{!}{>} \left(\frac{\partial^2 S_G}{\partial V^2}\right)_{T,\xi} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{T,N} - \frac{1}{T_R}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{T,N} \overset{\text{GG}}{=} \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N}$$

folgt die Bedingung

$$\boxed{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} < 0} \tag{15}$$

[2]Sämtliche Diagonalelemente einer negativ definiten Matrix sind negativ.