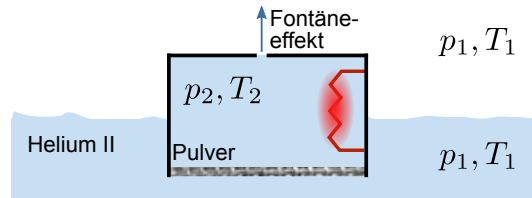


Übung 1. Fontänen-Effekt bei Helium II

Kann eine Substanz durch eine Öffnung von einem Behälter in einen zweiten wandern, so gilt in der Regel nicht nur $\mu_1 = \mu_2$, sondern auch $T_1 = T_2$ und $p_1 = p_2$ wie in der Vorlesung durch Betrachtung von gehemmten Gleichgewichten mit Wärme- und Volumenaustausch gezeigt wurde.

Helium II ist eine Phase von ^4He , die unterhalb 2.2 K auftritt und ungewohnte Eigenschaften aufweist. Der Stoff kann aufgefasst werden als eine Mischung aus einer normalen Flüssigkeit und einer Superflüssigkeit. Letztere besitzt weder (i) Entropie noch beansprucht sie (ii) ihr eigenes Volumen. In der Versuchsanordnung kann nur die Superflüssigkeit das Pulver durchdringen, da sie keine Viskosität besitzt. Deshalb ist $T_1 \neq T_2$, $p_1 \neq p_2$ möglich. Experimentelle Bestätigung: Sei p_1 gleich dem Aussendruck und $T_2 > T_1$. Öffnet man am Behälter ein Loch nach aussen, so strömt Helium in einer Fontäne heraus (siehe Abbildung).



- (a) Die chemischen Potentiale des Heliums sind in beiden Teilsystemen gleich. Leite einen Zusammenhang zwischen Druck- und Temperaturdifferenz her.
- (b) In grober Näherung kann für die Entropie pro Masseneinheit der normalen Flüssigkeit $s_n = 1600 \text{ J/kg/K}$ gesetzt werden. Die Dichte der normalen Flüssigkeit sei durch $\rho_n = \rho (T/T_\lambda)^4$ gegeben, wobei $\rho = 144 \text{ kg/m}^3$ ist und $T_\lambda = 2.2 \text{ K}$ die Temperatur am Übergangspunkt darstellt. Welche Druckdifferenz stellt sich ein, wenn $T_1 = 1.1 \text{ K}$ und $T_2 = 1.2 \text{ K}$?

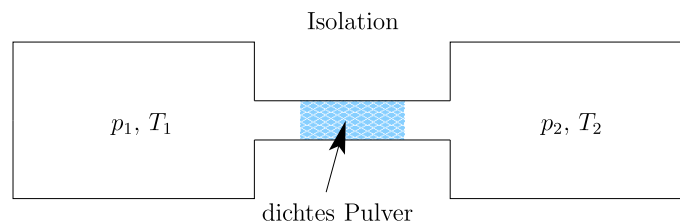
Lösung. Helium II ist eine Mischung von Superflüssigkeit und Flüssigkeit. Helium II kann beschrieben werden durch zwei Teile, wobei Austausch von Teilchen und Wärme möglich ist. Im Gleichgewicht müssen für feste T und V die chemische Potentiale μ_{sf} der Superflüssigkeit und μ_n der normalen Flüssigkeit gleich sein: die freie Energie $F(T, V, N_{sf}, N_n)$ muss minimal sein unter der Bedingung $N_{sf} + N_n = N$, was zu

$$\frac{\partial}{\partial N_{sf}} [F(T, V, N_{sf}, N_n) - \lambda (N_{sf} + N_n - N)] = 0 ; \tag{L.1}$$

$$\frac{\partial}{\partial N_n} [F(T, V, N_{sf}, N_n) - \lambda (N_{sf} + N_n - N)] = 0 , \tag{L.2}$$

führt (wir haben den Lagrange-Multiplier λ für die Bedingung $N_{sf} + N_n = N$ eingeführt). Damit muss $\mu_{sf} = (\partial F)/(\partial N_{sf})_{T,V} = \lambda = (\partial F)/(\partial N_n)_{T,V} = \mu_n$.

Wir betrachten jetzt unser System. Es ist äquivalent zu folgendem Aufbau:



Wir betrachten die Gleichgewichtssituation in welcher das Fontänenloch geschlossen ist, und wir zeigen dass $p_2 > p_1$ unter den richtigen Bedingungen. Die Austauschmöglichkeit von Superflüssigkeit zwischen den Teilen 1 und 2 garantiert die Gleichheit von den chemischen Potentialen der Superflüssigkeiten, $\mu_{\text{sf}}^1 = \mu_{\text{sf}}^2$, aus dem gleichen Grund wie oben. Dadurch folgt die Gleichheit von den chemischen Potentialen der gesamten zwei Teile, $\mu_1 = \mu_2$ (da $\mu_{\text{sf}}^1 = \mu_n^1 = \mu_1$ und $\mu_{\text{sf}}^2 = \mu_n^2 = \mu_2$). Aus der Gibbs-Duhem Relation haben wir $d\mu = -s dT + v dp$ (wobei s und v die Entropie und Volum pro Masseinheit sind). Für verschiedene p, T in Teil 2 bleibt μ konstant, also $0 = d\mu = -s dT + v dp$ und schliesslich $dp/dT = s/v$. Unter der Annahme, dass die Temperatur- und Druckdifferenz ΔT und Δp klein sind, finden wir als Approximation

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} \simeq \frac{s}{v} = \rho_n s_n + \rho_{\text{sf}} s_{\text{sf}} = \rho_n s_n, \quad (\text{L.3})$$

da die Superflüssigkeit keine Entropie besitzt. Dies liefert die Antwort zum Teil (a). Noch besser, können wir den expliziten Ausdruck $\rho_n = \rho_0 (T/T_\lambda)^4$ benutzen (dieser ist in Teil (b) gegeben), um die Approximation zu vermeiden. Man bekommt

$$\Delta p = \int_{T_1}^{T_2} s_n \rho_n dT = s_n \rho_0 \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{T}{T_\lambda}\right)^4 dT = s_n \rho_0 \frac{T_2^5 - T_1^5}{5 T_\lambda^4}. \quad (\text{L.4})$$

Original formuliert, Prof. G. M. Graf, 2006:

Zustände (T, p) , die zueinander im Gleichgewicht sind bzgl. Austausch der Superflüssigkeit, haben dasselbe chemische Potential (= Gibbs'sche freie Energie pro Masseneinheit). Wegen dieser einen Bedingung liegen sie auf einer Kurve im $p - T$ Diagramm: $\mu(T, p) = \text{const}$. Ihre Steigung ergibt sich aus $0 = d\mu = -s dT + v dp$ zu $dp/dT = s/v$, wo Entropie s und das Volumen v sich ebenfalls auf die Masseneinheit beziehen. Falls der Druck- und Temperaturunterschied zwischen (T_1, p_1) und (T_2, p_2) klein ist, so gilt approximativ

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} \simeq \frac{s}{v}.$$

Somit haben wir

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{1}{v} s = \rho s = \rho_n s_n + \rho_s s_s = \rho_n s_n. \quad (\text{L.5})$$

Bemerkung. Die Gleichheit der chemischen Potentiale folgt aus dem Extremalprinzip für die Energie, das in der Vorlesung nicht behandelt wurde, aber analog zu anderen ist: Die Energie U ist im Gleichgewicht am kleinsten, im Vergleich zu gehemmten Gleichgewichten mit den selben S, V und N . Wegen den im Aufgabenblatt erwähnten Eigenschaften (i, ii) der Superflüssigkeit ist bei Austausch δN weg von einem Gleichgewicht die Energie $U(S_1, V_1, N_1 + \delta N) + U(S_2, V_2, N_2 - \delta N)$ minimal bei $\delta N = 0$. Mit $(\partial U / \partial N)_{S, V} = \mu$ folgt $\mu_1 = \mu_2$.

Für (b) setzen wir die Zahlenwerte ein. Aus (L.3) folgt

$$\Delta p = \Delta T s_n \rho_n = 0.1 \cdot 1600 \cdot 144 \left(\frac{1.1}{2.2}\right)^4 \cdot \text{K} \frac{\text{J kg}}{\text{kg K m}^3} = 1440 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} (= 0.014 \text{ atm}).$$

Wenn man (L.4) verwendet,

$$\Delta p = 1600 \cdot 144 \cdot \frac{1.2^5 - 1.1^5}{5 \cdot 2.2^4} \text{ Pa} = 1730 \text{ Pa} = 0.017 \text{ atm}.$$

Siehe auch <http://www.nature.com/physics/looking-back/superfluid2/index.html>.

Übung 2. Phasenübergänge 2. Ordnung

Bei Phasenübergängen 2. Ordnung gilt

$$\Delta S = 0, \quad \Delta V = 0 \quad (1)$$

für die Differenz in Entropie und Volumen der beteiligten Phasen. Zwei Phasen seien durch eine Koexistenzkurve $p = p(T)$ im Phasendiagramm getrennt. Die Clausius-Clapeyron Gl. $dp/dT = \Delta S / \Delta V$, die für Phasenübergänge 1. Ordnung gilt (siehe Vorlesung), liefert hier einen unbestimmten Ausdruck und ist nicht anwendbar.

Zeige, dass an ihrer Stelle die Gleichungen (Ehrenfest)

$$\Delta c_p = \frac{dp}{dT} \cdot VT \Delta \alpha, \quad \Delta \alpha = \frac{dp}{dT} \cdot \Delta \kappa_T$$

auftreten, vorausgesetzt die folgenden Grössen haben endliche Sprünge am Phasenübergang:

$$c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

(c_p : spezifische Wärme bei konstantem Druck, κ_T : isotherme Kompressibilität, α : Ausdehnungskoeffizient).

Hinweis: Leite (1) längs der Koexistenzkurve ab.

Lösung. Sei $p(T)$ die Koexistenzkurve zwischen den beiden Phasen 1 und 2. Mit $\Delta S = S(T, p(T))|_1^2$ lautet die Ableitung von $\Delta S = 0$ (Phasenübergang 2. Ordnung)

$$0 = \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} \right]_1^2 = \left[\frac{c_p}{T} - V \alpha \frac{dp}{dT} \right]_1^2 = \frac{\Delta c_p}{T} - V \Delta \alpha \frac{dp}{dT},$$

wobei $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$ (Maxwell Relation zu G) und, zuletzt, $\Delta V = 0$ benutzt wurde. Ableitung dieser Beziehung liefert

$$0 = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} \right]_1^2 = \left[V \alpha - V \kappa_T \frac{dp}{dT} \right]_1^2 = V \left(\Delta \alpha - \Delta \kappa_T \frac{dp}{dT} \right).$$

Übung 3. *Thermodynamik der Supraleiter*

Viele Metalle und Legierungen gehen beim Unterschreiten einer kritischen Temperatur T_c von einer normalleitenden (NL) in eine supraleitende (SL) Phase über. In dieser Phase ist nicht nur die Leitfähigkeit unendlich, sondern das Material wird auch zu einem idealen Diamagneten, d.h. $\mathbf{B} = \mathbf{H} + \mathbf{M} = 0$ (Meissner-Ochsenfeld-Effekt).

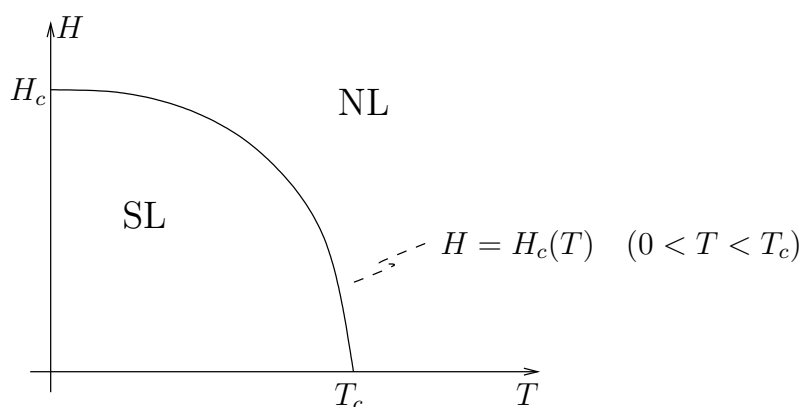


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Phasendiagramms eines Typ I Supraleiters.

Nebst der Temperatur vermag auch ein genügend starkes Magnetfeld $H > H_c(T)$ bei $T < T_c$ die Supraleitung zu zerstören, wie aus dem Phasendiagramm eines Typ I Supraleiters ersichtlich ist (siehe Abbildung 1). Wir nehmen im Folgenden an, dass alle Felder homogen und parallel

sind, so dass sich das System mit skalaren (statt vektoriellen) Größen beschreiben lässt. Die Zustandsgleichung lautet dann

$$M(T, H) = \begin{cases} 0 & \text{in NL, d.h. } H > H_c(T) \\ -H & \text{in SL, d.h. } H < H_c(T) \end{cases} \quad (2)$$

denn im supraleitenden Zustand gilt $M(T, H) = -H$, während der Normalleiter, wegen $|\chi_{NL}| \ll |\chi_{SL}| = 1$, als nicht-magnetisch ($M(T, H) = 0$) betrachtet werden kann.

- a) Zeige, unter Verwendung einer Analogie zur Clausius-Clapeyron Gleichung, dass die spezifische Wärme $c_H = \delta Q / \partial T|_H$ an der Übergangskurve einen Sprung aufweist, und berechne diesen. Leite daraus die *Rutgers Formel*

$$\Delta c_H(T_c) = T_c \left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2,$$

bei $T = T_c$ (mit $H_c(T_c) = 0$) her.

Hinweis: Zeige mithilfe von (2), dass im gegebenen System $S(T, H) = S(T)$ erfüllt ist, und nutze diese Eigenschaft für diese Teilaufgabe.

- b) Der Verlauf der Übergangskurve entspricht näherungsweise der Parabel

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

Berechne die Unstetigkeit von c_H in diesem Fall.

Lösung.

- a) Für ein Fluidum gilt: $dU = TdS - pdV$. Sei eine Koexistenzkurve zwischen zwei Phasen gegeben durch $p = p(T)$. Dann lautet die Clausius-Clapeyron Gleichung $dp/dT = \Delta S / \Delta V$. Δf ist die Differenz der Funktion f ausgewertet an einem Punkt der Koexistenzkurve in den beiden Phasen. Für ein magnetisches System haben wir nun $dU = TdS + HdM$. Dementsprechend lautet die magnetische Clausius-Clapeyron Gleichung:

$$-\frac{dH_c}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta M}. \quad (\text{L.6})$$

Zusammen mit $\Delta M(T) = M(T, H_c(T))|_{\text{NL}}^{\text{SL}} = -H_c(T)$ folgt aus der magnetischen Clausius-Clapeyron Gleichung (L.6), die Beziehung

$$\begin{aligned} \Delta S(T) &= S(T, H_c(T))|_{\text{NL}}^{\text{SL}} \\ &= H_c(T) \frac{dH_c}{dT}(T) \\ &= \frac{1}{2} \frac{d}{dT} H_c(T)^2. \end{aligned} \quad (\text{L.7})$$

Die Maxwell-Relation aus $dG = -SdT - MdH$ lautet

$$\left. \frac{\partial S}{\partial H} \right|_T = \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_H. \quad (\text{L.8})$$

In den reinen Phasen gilt (siehe (2))

$$M(T, H) = M(H). \quad (\text{L.9})$$

Zusammen mit (L.8) folgt

$$S(T, H) = S(T). \quad (\text{L.10})$$

Aus diesem Sachverhalt und der Definition der spezifische Wärme $c_H := T\partial S/\partial T|_H$ finden wir

$$\begin{aligned}\Delta c_H(T) &= c_H(T, H_c(T))|_{\text{NL}}^{\text{SL}} = T \frac{d}{dT} \Delta S(T) \\ &= T \left(\frac{d}{dT} H_c(T) \right)^2 + T H_c(T) \frac{d^2}{dT^2} H_c(T) \\ &= \frac{1}{2} T \frac{d^2}{dT^2} H_c(T)^2,\end{aligned}\tag{L.11}$$

wobei wir für die mittlere Zeile die mittlere Zeile von (L.7) verwendet haben und für die letzte Zeile die letzte Zeile von (L.7). Folglich springt c_H an der Übergangskurve. Insbesondere ist der Sprung bei $T = T_c$, wo $H_c(T_c) = 0$, gegeben durch

$$\Delta c_H(T_c) = T_c \left(\frac{dH_c}{dT} \right)_{T=T_c}^2.\tag{L.12}$$

Bemerkung: Der Phasenübergang bei endlichem $H_c(T)$ ($T < T_c$) ist wegen $\Delta S \neq 0$ ein Übergang erster Ordnung, während für $H_c = 0$ (bei $T = T_c$) ein Phasenübergang zweiter Ordnung auftaucht ($\Delta S = 0$ und $\Delta c_H \neq 0$).

b) Setzt man die Übergangskurve $H_c(T) = H_c(0)(1 - (T/T_c)^2)$ in Gl. (L.11) ein, so folgt

$$\Delta c_H(T) = 2 \left(\frac{H_c(0)}{T_c} \right)^2 \left[3 \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 - 1 \right] T,\tag{L.13}$$

und für $T = T_c$ gilt insbesondere

$$\Delta c_H(T_c) = 4 \frac{H_c(0)^2}{T_c}.\tag{L.14}$$

Aus dem Sprung $\Delta c_H(T_c)$, und der kritischen Temperatur T_c lässt sich somit in diesem Modell das maximale kritische Feld $H_c(0) = \sqrt{T_c \Delta c_H(T_c)}/2$ bestimmen.