Thermodynamik
Serie 10

Aufgabe 10.1 Wieso wird Wäsche an der Wäscheleine trocken?

Unter Normalbedingungen ($T \approx 300$K, $p \approx 1$bar) ist Wasser flüssig. Trotzdem verdunstet Wasser aus den Weltmeeren etc. (und insbesondere auch aus unserer zum Trocknen aufgehängten Wäsche). Auf den ersten Blick widerspricht dies der Idee, dass flüssiges Wasser die tiefere (Gibbs'sche) Energie besitzt und deshalb im Gleichgewicht jeder Wasserdampf kondensieren sollte. In dieser Aufgabe wollen wir der Thermodynamik hinter diesem Phänomen auf den Grund gehen.

a) Betrachte ein System bestehend aus zwei Komponenten, Wasser und Luft. Beschreibe den Gleichgewichtszustand des Systems für gegebene Werte p und T. Wie gross ist der Partialdruck $p_{\mathrm{H_2O}}^{\mathrm{gas}} = p_{\mathrm{H_2O}}^{\mathrm{gas}}(p, T)$ des Wasserdampfes in der Luft?

   Drücke die Mischentropie als Funktion des Druckes p und der Partialdrücke der Komponenten in den jeweiligen Phasen aus. Vernachlässige Terme höherer Ordnung in $p_{\mathrm{H_2O}}^{\mathrm{gas}}/p$.

b) Zeichne einen Schnitt bei konstantem Druck durch die Gibbs'schen Flächen für Wasser im flüssigen und gasförmigen Zustand. Erkläre mithilfe der Überlegungen von Teilaufgabe a), wie man aus dieser Skizze die Mischentropie herauslesen kann. Zeichne ausserdem das p-T-Diagramm des Wasser/Dampf-Systems und gebe an, in welchem Bereich Verdunstung auftreten kann.

c) Was passiert, wenn für fixe p und T der Partialdruck des Wasserdampfes p_{D} den Gleichgewichtswert $p_{\mathrm{H_2O}}^{\mathrm{gas}}$ über-/unterschreitet? Wann lohnt es sich, Wäsche zum Trocknen an die Wäscheleine zu hängen?

Aufgabe 10.2 Landau-Theorie für Phasenübergänge 2. Ordnung

Die phänomenologische Landau-Theorie beschreibt das Verhalten eines Systems in der Nähe eines Phasenübergangs. Oft geht ein Phasenübergang mit einer Symmetriebrechung einher. Die Hochtemperaturphase (ungeordnete Phase) bei $T > T_c$ hat eine höhere Symmetrie als die (geordnete) Phase bei tiefer Temperatur $T < T_c$. Die Landau-Theorie berücksichtigt dies, indem sie einen Ordnungsparameter Ψ einführt, welcher für $T > T_c$ verschwindet ($\Psi = 0$) und bei $T < T_c$ einen endlichen Wert annimmt ($\Psi \neq 0$). Für kleine

Werte des Ordnungsparameters kann man die freie Energie als Taylorreihe in Ψ schreiben,

$$\mathcal{F}(A_1, \dots A_k; \Psi) = a_0(A_1, \dots A_k) + a_1(A_1, \dots A_k)\Psi + \frac{a_2(A_1, \dots A_k)}{2}\Psi^2 + \dots, \tag{1}$$

wobei $A_1, \dots A_k$ weitere Systemparameter bezeichnen. Auf der rechten Seite sind nur diejenigen Terme von Null verschieden, welche mit den Symmetrieeigenschaften des Systems verträglich sind. Den Wert des Ordnungsparameters in Abhängigkeit der restlichen Parametern, $\Psi_0 \equiv \Psi(A_1, \dots A_k)$, erhält man dann durch die Minimierung des Landau-Funktionals (1) bezüglich Ψ, i.e.,

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \Psi}(A_1, \dots A_k; \Psi_0) = 0. \tag{2}$$

In dieser Aufgabe wollen wir die Landau-Theorie für einen Ferromagneten studieren. Dieses System erfährt einen spontanen (nicht getriebenen, i.e., $h = 0$) Phasenübergang von einer nicht-magnetisierten Phase (Magnetisierung $m = 0$) bei hohen Temperaturen zu einer ferromagnetischen Phase ($m \neq 0$) bei tiefen Temperaturen. Wir interpretieren die Magnetisierung als Ordnungsparameter und schreiben für die Entwicklung (des magnetischen Anteils) der freien Energie

$$\mathcal{F}(T, h = 0; m) = a(T)m^2 + \frac{b(T)}{2}m^4, \tag{3}$$

da aufgrund der Symmetrie $\mathcal{F}(T, h = 0; m) = \mathcal{F}(T, h = 0; -m)$ ungerade Potenzen in m verschwinden müssen.

a) Beim spontanen Phasenübergang (Treiber $h = 0$) gilt $m = 0$ für $T > T_c$ und $m \neq 0$ für $T < T_c$. Wie müssen sich die Koeffizienten $a(T)$ und $b(T)$ in der Nähe von T_c verhalten?
Leite eine Gleichung für $m(T) = m[a(T), b(T)]$ her und betrachte die Bereiche $T > T_c$ und $T < T_c$ einzeln.

b) Koppelt man die Magnetisierung an ein konjugiertes (Magnet-)Feld h, so kann man diese von aussen beeinflussen und auch für $T > T_c$ endliche Werte $m \neq 0$ erhalten. Für $h \neq 0$ wird das Landau-Funktional (3) erweitert zu

$$\mathcal{F}(T, h; m) = a(T)m^2 + \frac{b(T)}{2}m^4 - hm. \tag{4}$$

Welcher thermodynamischen Grösse entspricht dieser Ausdruck? Wie kann man die magnetische Zustandsgleichung des Systems erhalten?

c) Wir setzen nun $a(T) = a'(T - T_c)$, $a' > 0$, und $b(T) \equiv b > 0$. In der Nähe von Phasenübergangen wird das Verhalten vieler thermodynamischer Grössen durch sogenannte kritische Exponenten α, β, γ and δ beschrieben:

$$\begin{array}{lcll} m(T) & \propto & (T_c - T)^{\beta}, & (h = 0,\, T < T_c), \\ c(T) & \propto & |T - T_c|^{-\alpha}, & (h = 0), \\ \chi(T) & \propto & |T - T_c|^{-\gamma}, & (h = 0), \\ m(h) & \propto & h^{1/\delta}, & (T = T_c). \end{array} \tag{5}$$

Die kritischen Exponenten sind *universell* in dem Sinne, dass sie nur von sehr allgemeinen Eigenschaften wie der Dimension des Systems, der Dimension des Ordnungsparameters (Anzahl Komponenten) u.ä. abhängen. Modelle mit gleichen kritischen Exponenten gehören der gleichen *Universalitätsklasse* an. Ausserdem sind die kritischen Exponenten durch sogenannte *scaling relations* verknüpft, e.g.,

$$\begin{aligned} \alpha &= 2 - \gamma - 2\beta, \\ \beta &= \gamma/(\delta - 1). \end{aligned} \tag{6}$$

Berechne für unser einfaches Modell die kritischen Exponenten α, β, γ, δ aus (5) und verifiziere, dass sie die scaling relations (6) erfüllen.