

Thermodynamik

Professor Dr. Thomas Gehrman,
in L^AT_EX gesetzt von Alexander A. Malär, FS 2015

25. Januar 2019

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	3
1.1	Begriffsbildung der Thermodynamik	3
1.2	Ideales Gas	7
1.3	Differentialformen	8
2	Erster Hauptsatz der Thermodynamik	10
2.1	Wärme als Energieform	11
2.2	Wärmekapazität	14
2.3	Zustandsänderungen: Adiabaten und Isothermen	17
3	Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik	19
3.1	Carnot-Prozess	20
3.2	Perpetuum mobile erster und zweier Art	23
3.3	Die Entropie	23
3.3.1	Definition anhand reversibler Kreisprozesse	23
3.3.2	Entropie eines idealen Gases	25
3.3.3	Der Wirkungsgrad für irreversible Prozesse	26
3.3.4	Der allgemeine Kreisprozess	29
3.3.5	Formulierung des 2. Hauptsatzes für abgeschlossene Systeme, Formulierung nach Clausius und Gedanken zur Entropie	30
3.3.6	Reversibel Ausgetauschte Wärme	31
3.4	Mischungsentropie	33
3.5	TdS-Gleichungen	34
4	Thermodynamische Potentiale	38
4.1	Freie Energie und Enthalpien	40
4.2	Joule-Thomson Prozess	43
4.3	Gleichgewichtsbedingungen	45
4.4	Stabilität des Gleichgewichts	47
4.5	Dritter Hauptsatz der Thermodynamik: Nernst'scher Wärmesatz	48
5	Phasenübergänge	50
5.1	Die Dampfdruckkurve	52
5.2	Van der Waals Gas	54
5.3	Thermodynamische Potentiale am Phasenübergang	57

5.4	Ehrenfest-Klassifikation von Phasenübergängen	59
5.5	Massenwirkungsgesetz	60
6	Statistische Mechanik	65
6.1	Phasenraum	66
6.2	Mikrokanonisches Ensemble	69
6.3	Kanonisches Ensemble	75
6.4	Grosskanonisches Ensemble	81
6.5	Paramagnetismus	83
6.6	Gitterschwingungen	87
7	Kinetische Gastheorie	91
7.1	Boltzmann-Gleichung	91
7.2	H -Theorem und Irreversibilität	96
7.3	Berechnung der Streuwahrscheinlichkeiten	99

1 Einführung

Thermodynamik: Entstanden im XIX. Jahrhundert und motiviert durch technische Anwendungen. Es war Anfangs die Lehre der Wärmekraftmaschinen und erforderte einen pragmatischen Zugang; eine makroskopische Beschreibung von Systemen mit vielen Freiheitsgraden.

Es ist eine rein phänomenologische Beschreibung klassischer, makroskopischer Systeme mit vielen Freiheitsgraden (typische Zahl, die Avogadro Zahl $6.02 \cdot 10^{23}$) und makroskopischer Eigenschaften.

Statistische Mechanik: Sie geht einen Schritt weiter. Die Thermodynamik basiert nicht auf fundamentalen Prinzipien, sondern auf beobachtbaren Grössen. Die Statistische Mechanik versucht die Thermodynamik zu erklären. Da wir aber die Bewegungsgleichungen nicht mehr exakt lösen können (zu viele Teilchen!¹), müssen wir auf die Methoden der mathematischen Statistik, u.a. Zeitmittel, Ensemblemittel und Mittelung über viele Beobachtungen zurückgreifen. Die statistische Mechanik ist also die Anwendung der mathematischen Statistik auf die Mechanik einzelner Teilchen. Anhand mikrodynamischer Erkenntnisse, trifft sie Vorhersagen für die makroskopische Dynamik. Konsequenz: *Mikro- \leftrightarrow Makrodynamik.*

Erklärung thermodynamischer Beziehungen anhand statistischer Betrachtungen der Mechanik von Vielteilchensystemen, Relation zwischen mikroskopischen und makroskopischen Freiheitsgraden.

Wie man sieht, haben wir in der Erklärung zur Thermodynamik und zur statistischen Mechanik verschiedenste Begriffe benutzt, welche wir nun versuchen werden, sauber zu definieren; gleichzeitig werden wir einen Schritt weitergehen. Bereits beim Begriff des thermodynamischen Systems wird es sich um eine Abstraktion handeln, sie beinhaltet verschiedenste Objekte und wir werden uns ansehen, wie diese Art von Systemen in ihre Umgebung eingebettet sind.

1.1 Begriffsbildung der Thermodynamik

Thermodynamisches System: Es handelt sich um ein System, welches folgende allgemeine Eigenschaften erfüllt:

- Es handelt sich um ein *makroskopisches Vielteilchensystem*. Die mikroskopischen Eigenschaften sind darin a priori irrelevant.

Wir stellen uns also keine Frage, woraus es aufgebaut ist (Atome, Moleküle, etc.) und was deren Natur ist. Hauptsache es handelt sich um ein System von vielen Objekten, wobei die Dynamik der Einzelteilchen nicht mehr relevant ist.

- Es wird beschrieben durch makroskopische **Zustandsgrössen**. Diese teilen wir prinzipiell in zwei Kategorien, die extensiven Grössen und die intensiven Grössen.

¹Vergleich: Vorlesung der Mechanik. Dreikörperproblem bereits nicht mehr analytisch lösbar und numerische Simulationen haben ebenfalls ihre Grenzen, Grund die Rechenleistung.

Extensive Grösse

(Mengenproportional);

d.h. Verdoppelung der Menge

→ Verdopplung der Zustandsgrösse

Bsp: Volumen V , Masse m ,
Stoffmenge n , innere Energie U ,
Entropie S , ...Intensive Grösse

(Mengenunabhängig);

Bsp: Temperatur T , Druck p ,
Magnetisierung M , ...

Beide Listen können nahezu beliebig weit fortgeführt werden und im Rahmen dieser Veranstaltung werden wir uns immer fragen müssen, ob die Grössen, die wir betrachten intensiv oder extensiv sind.

Frage Was ist Teil des Systems und was ist Teil der Umgebung? Eine sehr wichtige Eigenschaft jedes thermodynamischen Systems ist die folgende:

- **Abgrenzung** gegen die Umgebung wird vorgenommen durch *Wände*. Diese erlauben einerseits, die Aussage zu treffen, wo ist innen und wo ist aussen, andererseits erlauben sie eine kontrollierte Wechselwirkung mit der Umgebung. Es gibt 3 verschiedene Systeme, welche für uns relevant werden:
 - (a) **Isoliertes System:** kein Materie- oder Energieaustausch mit der Umgebung, keine Wechselwirkung. Dies ist das langweiligste System, es verbleibt in dem Zustand in den wir es ursprünglich abgelegt haben.
 - (b) **Geschlossenes System:** kein Materieaustausch mit Umgebung, aber es bleibt im Kontakt mit der Umgebung mittels 1) **Thermischen Kontakt:** Austausch von Wärme², bewirkt einen Temperaturengleich. 2) **Arbeitsaustauschkontakt:** System verrichtet Arbeit an der Umgebung oder umgekehrt.
 - (c) **Offenes System:** Materie und Energieaustausch.

Die Frage, die sich nun stellt ist, ob es einen Zusammenhang *zwischen* den Zustandsgrössen gibt. Die Antwort ist: ja. Viele dieser Zusammenhänge kommen aus kontrollierten Experimenten ⇒ nicht alle Zustandsgrössen sind voneinander unabhängig. Es bietet sich folgende Definition an:

Zustandsraum: Wird aufgespannt durch einen Satz unabhängiger Zustandsgrössen. Voneinander abhängige Zustandsgrössen sind bestimmt durch **Zustandsfunktionen**.

Bsp: Ideales Gas. Dort gilt bekanntermassen (im geschlossenen System, $n = \text{const.}$):

$$pV = nRT \quad (1)$$

Wir zählen p, V, T : 3 Zustandsgrössen. (1) ist die Zustandsfunktion, mit derer wir eine als Funktion der anderen beiden ausdrücken können. In diesem Fall wird der Zustandsraum aufgespannt durch 2 unabhängige Zustandsgrössen, die wir uns aussuchen können. In diesem Sinne hängt die Beschreibung eines Systems immer von einer Wahl ab, die wir treffen.

Die Dimensionalität des Zustandsraumes ist gegeben durch: Anzahl Zustandsgrössen - Anzahl Zustandsfunktionen. Am konkreten Beispiel ($3-1=2$).

²Beachte, dass wir bis dato, den Begriff der Wärme noch nicht definiert haben, mit diesem wird sich insbesondere das Kapitel 2 dieser Vorlesungsreihe näher beschäftigen.

Ein **Zustand** im System ist ein Punkt im Zustandsraum. Wir haben also eine eindeutige Beschreibung, sobald wir z.B. den Druck und das Volumen angeben.

Das System ist **im Gleichgewicht** (ggw.), wenn wir einen zeitlich konstanten Zustand haben.

Eine **Zustandsänderung (Prozess)**: zeitliche Abfolge von Zuständen, *beschreibt eine Kurve im Zustandsraum*. Wir unterscheiden insbesondere 2 Typen von Prozessen:

- Der **reversible Prozess**: dieser erhält alle Zustandsfunktionen;
- Der **irreversible Prozess**: dieser ändert mindestens eine der Zustandsfunktionen.

Wir sind nun an dem Punkt angelangt, an dem wir die ersten thermodynamischen Zustandsgrößen definieren können.

Definition

Temperatur T (nullter Hauptsatz).

- Sie ist eine skalare Messgröße (beschrieben durch eine Zahl);
- Intensive Zustandsgröße;
- Sie ist konstant in einem isolierten System im Gleichgewicht. Insbesondere gilt: Seien A, B getrennte Systeme mit $T_A^{(0)} < T_B^{(0)}$, nach Herstellung eines thermischen Kontakts erreicht das zusammengesetzte System eine Gleichgewichtstemperatur T_{AB} , s.d.:

$$T_A = T_B = T_{AB}, \quad \text{mit} \quad T_A^{(0)} < T_{AB} < T_B^{(0)} \quad (2)$$

- Die Messung erfolgt meist über die Messung einer anderen Zustandsgröße mit monotoner Zustandsfunktion. Beispiele von möglichen Thermometern sind:
 - Flüssigkeitsthermometer (misst das Volumen V);
 - Gasthermometer (misst Druck p);
 - Widerstandsthermometer, meist verwendet in den heutigen elektronischen Thermometern (misst entweder die Leitfähigkeit σ oder den elektrischen Widerstand R).
 - Einheiten: im wissenschaftlichen Bereich benutzt am häufigsten zwei verschiedene Temperaturskalen, die Celsius-Skala und die Kelvin Skala. Die Werte für das Grad sind verschieden, jedoch ist das Temperaturintervall für zwei aufeinanderfolgenden Grad gleich in beiden Skalen.

$$\begin{array}{l} ^\circ\text{C} \quad 0^\circ\text{C} = 273.15\text{ K} \\ \text{K} \quad \Delta T[^\circ\text{C}] = \Delta T[\text{K}] \end{array}$$

Beide Temperaturskalen sind definiert über das ΔT Intervall für den Schmelzpunkt und den Siedepunkt von Wasser $\rightarrow \Delta T = 100^\circ\text{C} = 100\text{K}$ bei Atmosphärendruck.

Definition

Druck = Kraft pro Fläche. SI Einheit: $1 \text{ Pa} = \frac{1 \text{ N}}{1 \text{ m}^2}$.

Da viele Messungen oft relativ zum Atmosphärendruck durchgeführt werden, hat dieser Bezugspunkt seine eigene Einheit. $1 \text{ bar} = 10 \times 10^5 \text{ Pa}$. Schlussendlich haben wir noch eine historische Einheit $1 \text{ atm} = 0.981 \text{ bar}$ dies entspricht einer 10 m hohen Wassersäule (oder einer 10 km hohen Luftsäule). Der Druck wird mittels eines Manometers gemessen.

Als nächstes führen wir etwas was den Begriff der Wärmemenge ein, dieser wird im Laufe des nächsten Kapitels formalisiert.

Definition

Wärmemenge δQ :

- Ist eine Form von Energie, die einem System zu- oder abgeführt werden kann, und in diesem thermisch gespeichert wird.
- Die Einheit entspricht also der SI Einheit für die Energie $1 \text{ J} = 1 \frac{1 \text{ m}^2 \text{ kg}}{\text{s}^2}$. Eine weitere Einheit (historisch), welche heutzutage häufig in der Chemie benutzt wird, da sie aus einer einfach reproduzierbaren Laborsituation abgeleitet werden kann, ist die Kilokalorie.

$$1 \text{ kcal} = \delta Q \left(1 \text{ kg Wasser}, \Delta T_{14.5^\circ\text{C}}^{15.5^\circ\text{C}} \right) = 4187 \text{ J}$$

Bei der Definition der Stoffmenge beobachten wir erneut das Zwischenspiel zwischen mikro- und makroskopischer Physik.

Definition

Die **Stoffmenge** n ist gegeben durch die Anzahl gleichartiger Teilchen N in einem System (Atome, Moleküle, Spins^a,...). Die Einheit wird erneut aus der Empirie abgeleitet:

$$1 \text{ mol} = 6.022 \times 10^{23} \text{ Teilchen} (\cong 12 \text{ g } ^{12}\text{C}) = \frac{N}{N_A}$$

Hier ist $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ die Avogadro-Zahl für Teilchen pro mol.

^ainsbesondere relevant in Festkörpern.

Auch Festkörper und Flüssigkeiten spüren Zustandsänderungen und besitzen thermische Eigenschaften. Letztere lassen sich charakterisieren durch **Materialkoeffizienten**, welche allesamt gegeben sind durch eine relative Änderung einer Zustandsvariable unter Änderung anderer Zustandsvariablen \rightarrow *partielle Ableitungen*.

Materialkoeffizienten:

- **Ausdehnungskoeffizient:** besagt wie sich das Volumen unter einer Temperaturänderung bei konstantem Druck verhält.

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p=\text{const.}} \quad (3)$$

- **Spannungskoeffizient:** Wie verändert sich der Systemdruck unter Änderung der Temperatur bei konstantem Volumen.

$$\beta = \frac{1}{p} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V=\text{const.}} \quad (4)$$

- **Isotherme Kompressibilität:**

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{T=\text{const.}} \quad (5)$$

1.2 Ideales Gas

Es handelt sich hierbei um ein sehr erfolgreiches Modellsystem. Es ist ein Vielteilchensystem s.d. es die folgenden beiden Eigenschaften erfüllt:

- Kein Eigenvolumen der Teilchen
- Keine (langreichweitige) Wechselwirkung der Teilchen. Elastische Stöße unter den Teilchen und mit den Wänden des Systems sind erlaubt, da es sich hierbei um instantane Wechselwirkungen³ handelt.

Viele reale (Van der Waals) Gase verhalten sich in bestimmten Bereichen wie ein ideales Gas und können dementsprechend damit angenähert werden. Das ideale Gas ist charakterisiert durch N Teilchen, im Volumen V , bei Druck p und Temperatur T . An diesem System wurden sehr viele empirische Beobachtungen durchgeführt. Es ist der Grundstein für die klassische Thermodynamik, da diese anfangs versucht hatte diese empirischen Beobachtungen mit einer konsistenten Theorie zusammenzuführen. Diese empirischen Experimente waren:

- **Boyle Mariott'sches Gesetz:**

$$p \cdot V|_{T=\text{const.}} = \text{const.} \quad (6)$$

In anderen Worten, es wurde die *Kompressibilität* gemessen und gesehen, dass der Zusammenhang zwischen dem Druck und dem Volumen, bei isothermen Bedingungen einer inversen Proportionalität entspricht.

- **Gay-Lussac:** Er hat herausgefunden, dass:

$$p \cdot V = \text{const} \cdot (T - T_0) \quad (7)$$

Das Produkt steigt also linear mit T an. Dies bedeutet, dass falls wir eine geeignete graphische Auftragung machen, erhalten wir eine Gerade, welche die Achse gerade bei einem bestimmten T_0 schneidet. Wir wollen also die Temperaturskala so definieren,

³Vor dem Zusammenstoß spüren die Stoßpartner nichts (keine langreichweitige WW) voneinander.

dass T_0 verschwindet. Die geeignete Wahl, des Nullpunkts erlaubt uns die Definition einer **absoluten Temperaturskala** s.d. $T_0 = 0$ (Kelvin Skala). Es gilt:

$$\alpha = \beta = \frac{1}{T}, \quad \kappa_T = 1/p \quad (8)$$

Wir erhalten die Materialkoeffizienten eines idealen Gases direkt aus diesen empirischen Tatsachen, ohne überhaupt die **Zustandsgleichung** zu kennen. Um letztere herzuleiten benötigen wir noch eine letzte experimentelle Tatsache, diese bekommen wir von Avogadro. Er hat die **Molvolumina** gemessen.

Stoffe werden in einer bestimmten Art und Weise in chemischen Reaktionen produziert. **Bsp:** 1 mol C und 1 mol $O_2 = 1$ mol CO_2 . Man rechnet solche Verhältnisse aus und bemerkt, es existiert das Molvolumen $V_{1 \text{ mol}}|_{p,T=const.}$ identisch für alle Gase. Es ist gegeben durch diese berühmte Zahl $V_{1 \text{ mol}} = 22.4 \text{ dm}^3$ bei Atmosphärendruck und 0° C . Es gilt die **Zustandsgleichung des idealen Gases**:

$$pV = nRT, \quad \text{mit } R = 8.314 \text{ J/Kmol} \quad (9)$$

Die Konstante R kann mit einer weiteren wichtigen Naturkonstante, der **Boltzmann Konstante** k_B verbunden werden.

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad (10)$$

$$\Rightarrow pV = Nk_B T \quad (11)$$

Bevor wir uns der eigentlichen Thermodynamik und den Hauptsätzen widmen, wenden wir uns noch einem wichtigen Mathematischen Hilfsmittel, den Differentialformen zu. Diese sollten bereits aus der Analysis II bekannt sein, deshalb geben wir hier lediglich eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Punkte wieder.

1.3 Differentialformen

Definition

Allgemeine Differentialform. Die Differentialform ∂A ist gegeben durch:

$$\partial A = \sum_{j=1}^m a_j(x_1, \dots, x_m) dx_j \quad (12)$$

Wir sehen also, dass eine infinitesimale Änderung einer Größe gegeben ist durch die Summe von den infinitesimalen Änderungen von verschiedenen Größen von denen diese Messgröße abhängt.

Eine solche allgemeine Differentialform ist nicht unbedingt ein totales Differential.

Definition

Ein Differential ist ein **totales Differential** dA , wenn folgende Integrabilitätsbedingung gilt:

$$\left(\frac{\partial a_j}{\partial x_i}\right)_{x_m, m \neq i} = \left(\frac{\partial a_i}{\partial x_j}\right)_{x_m, m \neq j} \quad \forall i, j \quad (13)$$

Im Falle, in dem die a_j selbst erste Ableitungen sind, bekommen wir dadurch Bedingungen für die zweite Ableitung. Für ein totales Differential gilt:

$$\oint_C dA = 0 \quad (14)$$

für einen beliebigen geschlossenen Weg C im Raum der x_i . Eine direkte Folgerung daraus ist, dass das Integral zwischen zwei Punkten P_1, P_2 **wegunabhängig** ist:

$$\int_{P_1}^{P_2} dA \quad \text{wegunabhängig} \quad (15)$$

Dies kann man sich vergegenwärtigen, wenn man die beiden Punkte P_1 und P_2 betrachtet und zwei Wege C_1, C_2 zwischen den Punkten $P_1 \rightarrow P_2$ nimmt. Durchläuft man die Schleife, die erzeugt wird (z.B.) im Uhrzeigersinn, folgt:

$$\int_{P_1}^{P_2} dA = \int_{C_1} dA - \underbrace{\int_{C_2} dA}_{(*)} = 0 \Rightarrow \int_{C_1} dA = \int_{C_2} dA \quad (16)$$

Das negative Vorzeichen für (*) kommt daraus, dass wir C_2 mit umgekehrter Orientierung durchläuft.

In der Thermodynamik haben wir häufig $m = 2$ unabhängige Variablen:

$$\partial A = a_1(x_1, x_2)dx_1 + a_2(x_1, x_2)dx_2 \quad (17)$$

Im Fall $m = 2$ existiert immer ein **integrierender Faktor** $\mu(x_1, x_2)$ (Funktion der beiden Variablen) so dass:

$$df = \mu(x_1, x_2)\partial A = (\mu a_1)dx_1 + (\mu a_2)dx_2 \quad (18)$$

ein totales Differential ist. μ ist bestimmt durch eine *partielle Differentialgleichung*:

$$\left(\frac{\partial(\mu a_1)}{\partial x_2}\right)_{x_1} = \left(\frac{\partial(\mu a_2)}{\partial x_1}\right)_{x_2} \quad (19)$$

Die Lösung ist häufig nicht eindeutig bestimmt, es genügt in der Regel, eine spezifische Lösung für μ zu finden.

Wir suchen Beziehungen zwischen Differentialquotienten: betrachte x, y, z mit $f(x, y, z) = 0$ (in der Mechanik ist das eine Zwangsbedingung). Im 3D Raum x, y, z definiert diese

Bedingung eine Oberfläche, auf der diese Variablen eingeschränkt sind so dass man lokal (manchmal auch global) nach x auflösen kann: $x = x(y, z)$

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \quad (20)$$

Lassen wir eine der Variablen konstant, so bekommen wir Zusammenhänge zwischen den Differentialen gegeben über Differentialquotienten \Rightarrow Kettenregel. Analog betrachten wir für $x(y, z) = \text{const.} \Rightarrow dx = 0$ und lösen auf:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -\frac{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z} \quad (21)$$

Genau gleiche Notation für $z(x, y) = \text{const.}$:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx, \quad \text{so dass} \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \left(\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right)^{-1} \quad (22)$$

\Rightarrow **Kettenregel für Differentialquotienten:**

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (23)$$

Falls wir an Variabeltransformationen und Differentialform-Transformationen, wie zum Beispiel der Legendre Transformation interessiert sind, betrachten wir Funktion $w(x, y)$, sie erlaubt die Konstruktion von $x(y, w)$, $y(z, w)$ aus:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w dy + \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_y dw \quad (24)$$

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_w dz + \left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_z dw \quad (25)$$

so dass für $w = \text{const.}$ gilt:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_w = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_w \quad (26)$$

In thermodynamischen Prozessen geschieht häufig folgendes: wir haben einen Set von Zustandsvariablen und lassen eine konstant. Nach einer gewissen Zeit lassen wir diese wieder variieren und halten eine andere konstant, es folgt, dass das ganze System transformiert wird und wir einen neuen Satz von Variablen benötigen.

2 Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Kapitel 2 und 3: [4], Kapitel 2 und [1], Kapitel I.A-I.B

In der Literatur gibt es viele Formulierungen des ersten Hauptsatzes. Das zentrale Konzept ist das folgende:

Der erste Hauptsatz *postuliert Wärme als eigenständige **Energieform** und beschreibt **Energie-Erhaltung** in thermodynamischen Systemen.*

2.1 Wärme als Energieform

Betrachte Zustandsänderungen eines thermodynamischen Systems. Wir betrachten ein Gas in einem Kolben. Dieses besitzt eine innere Energie U und kann mittels Arbeit und Wärme mit der Umgebung Energie austauschen (siehe *Abbildung 1*). Es gibt verschiedene Vorzeichenkonventionen in der Literatur.

- $\delta W > 0$: am System verrichtete Arbeit;
- $\delta W < 0$: vom System verrichtete Arbeit;
- $\delta Q > 0$: dem System zugeführte Wärme;
- $\delta Q < 0$: dem System entzogene Wärme.

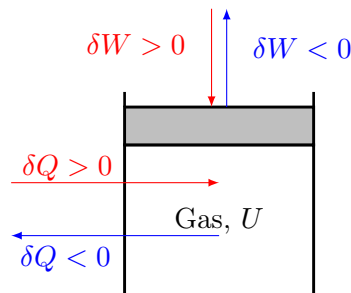


Abbildung 1: Energieaustausch zwischen System und Umgebung für ein Gas der inneren Energie U in einem Behälter mit bewegbarem Kolben.

Wir betrachten die Energieformen einzeln, und starten mit dem, was wir bereits aus der Mechanik kennen und gut definieren können:

Mechanische Arbeit:

$$\delta W = F \cdot dx \quad (27)$$

$p = \frac{F}{A} \Rightarrow F = p \cdot A$. Beachte, dass F, A, x keine Zustandsgrößen sind! Für das Gas sind diese p, T, V , unser Hauptziel ist es also die Arbeit, als Funktion der beschreibenden Zustandsvariablen auszudrücken. Durch Wirkung der Kraft hebt oder senkt sich der Kolben. Falls sich das Volumen verringert, wird Arbeit am System verursacht und man hat:

$$dV = -A dx \quad (28)$$

führt man alles zusammen bekommt man:

$$\delta W = -pdV \quad (29)$$

Achtung! wir schreiben δW und nicht dW , da dies nicht ein vollständiges Differential ist. Mit (V, T) als unabhängigen Variablen und $p = p(V, T)$ fehlt die Abhängigkeit von dT .

Innere Energie: U : Funktion der unabhängigen Zustandsvariablen, d.h. z.B. $U = U(V, T)$. Eine zentrale Aussage des ersten Hauptsatzes ist, dass dU totales Differential sein muss, wir postulieren also:

$$\oint dU \stackrel{!}{=} 0 \quad (30)$$

Wenn dies nicht der Fall wäre, dann würden wir durch einmaliges Durchlaufen einer Schleife, d.h. durch zurückkehren zu den selben Bedingungen für (p, V, T) eine Veränderung der

inneren Energie erhalten, während die anderen Zustandsvariablen konstant bleiben. Dies entspricht dann zwei besonders eklatanten Fällen: 1) Energie verschwindet ins Nichts oder 2) Energie wird aus dem nichts gewonnen (**Perpetuum Mobile I. Art**).

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik verbietet ein solches perpetuum Mobile I. Art.

1. Hauptsatz

Energieerhaltung (1. Hauptsatz der Thermodynamik). Diese gilt in allen 3 Fällen:

(a) isoliertes System: weder Teilchen noch Energieaustausch; es gibt also keinen Arbeits- oder Wärmeaustausch $\Rightarrow dU = 0$ (und $U = \text{const.}$)

(b) geschlossenes System:

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (31)$$

(mit unserer Vorzeichenkonvention^a);

(c) offenes System: wir haben eine Änderung der Teilchenzahl (d.h. eine Änderung der **chemischen Energie** E_c)

$$dU = \delta W + \delta Q + \delta E_c, \quad (32)$$

$$\text{mit } \delta E_c = \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i \quad (33)$$

^agräbt man genug lange in der Literatur findet man vermutlich alle 4 möglichen Fälle für die Vorzeichen realisiert.

Wir machen noch eine Betrachtung zur chemischen Energie. Es ist eine Summe über alle Teilchensorten i , wobei N_i die Teilchenzahl der Teilchensorte i .

Definition

μ_i ist das **chemische Potential** und entspricht der Energie, die benötigt wird, um dem System bei $\partial Q = \partial W = 0$ ein Teilchen der Sorte i hinzuzufügen.

Wie man sieht, ist der Begriff der Wärme immer noch sehr vage als eine Art der *Energieform* definiert. Ziel der nächsten Unterkapitel, wird es sein, ihn noch präziser zu formulieren.

Bemerkungen zur Inneren Energie U . Wie wir gesehen haben, folgen alle Aussagen in der Thermodynamik aus phänomenologischen Beobachtungen. Dementsprechend gibt es auch für die innere Energie ein Experiment, welches dabei geholfen hatte, diese zu quantifizieren und zwar lange bevor die statistische Mechanik eine vernünftige mikroskopische Erklärung für U gefunden hatte.

Versuch von Gay-Lussac (ideales Gas): Man betrachte ein *isoliertes* System, bestehend aus 2 Teilvolumina V_1 und V_2 , welche durch eine Wand mit einem Ventil voneinander getrennt werden. Anfangs befinde sich ein ideales Gas, vollständig in V_1 , das Ventil ist geschlossen und V_2 ist leer. Wir messen eine Systemtemperatur T_1 .

Nachdem das Ventil geöffnet wurde, machen wir folgende wichtige Beobachtungen:

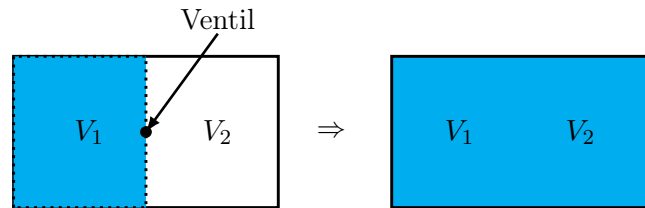


Abbildung 2: Experiment von Gay-Lussac zur Untersuchung des Verhaltens der inneren Energie U eines idealen Gases.

1. Das Gas strömt offensichtlich von V_1 nach V_1+V_2 . Dies ist ein **irreversibler Prozess**. I.a. wir können das Gas nicht wieder zurückbringen (der Gasstrom läuft in eine eindeutige Richtung);
2. Da die Wände starr sind bleibt $\Delta V = 0$ und das Gesamtsystem, welches lediglich aus V_1 und V_2 zusammengefügt wird, verrichtet keine Arbeit an der Umgebung. $\partial W = 0$.
3. $T_1 = T_2$, d.h. die Temperatur des Systems ändert sich nicht \Rightarrow kein Wärmeaustausch mit der Umgebung, da das System, keinen Wärmeausgleich mit der Umgebung benötigt.

\Rightarrow Die **innere Energie** hat sich während dieses Prozesses nicht geändert. Die Energie des Gases in V_1 ist genau gleich der Energie des Gases in $V_1 + V_2$. Bemerke, dass wir V und T als unser Set von unabhängigen Zustandsgrößen gewählt haben. Es gilt $U_1 = U_2$ und dies hat zur Konsequenz, dass für das ideale Gas:

$$U_{\text{ideales Gas}} = U(T) \quad (34)$$

in anderen Worten, die innere Energie ist volumenunabhängig. Diese rein empirische Tatsache wird dann später in der statistischen Mechanik begründet. Wir werden dann sehen, dass für ein ideales Gas gilt:

$$U = \frac{1}{2} f n R T \quad (35)$$

wobei f die Anzahl der *Freiheitsgrade* der Teilchen ist.

1. Ein *einatomiges Gas* hat genau 3 Freiheitsgrade. Wenn wir jedes Atom in erster Näherung als einen Massenpunkt ohne eigene Struktur betrachten, dann besitzt ein einatomiges Gas natürlich nur die 3 Translationsfreiheitsgrade;
2. Ein *zweiatomiges Gas* hat 5 Freiheitsgrade. Wir können jedes zweiatomiges Gas Molekül, nämlich als eine Art Hantel betrachten, diese besitzt die 3 Translationsfreiheitsgrade (gegeben durch die Translation des Schwerpunktes) und 2 Rotationsfreiheitsgrade (gegeben durch die Rotation, um die zwei Drehachsen senkrecht zur Bindungsachse).
3. Ein *mehratomiges Gas* hat 6 Freiheitsgrade: 3 Translations- und 3 mögliche Rotationen entlang aller 3 möglichen Drehachsen.

Bemerkung 1 Rotations und Translationsfreiheitsgrade sind für Moleküle bei Raumtemperatur meistens in guter Näherung die einzigen Freiheitsgrade. Bei höheren T können zusätzlich noch Vibrationen entlang der Bindungsachsen angeregt werden, da diese als eine Feder betrachtet werden kann.

Bemerkung 2: Für reale Van-der-Waals-Gase, gilt die Beobachtung von Gay-Lussac nicht unbedingt. Im Allgemeinen ist die innere Energie eine Funktion aller anderen Zustandsvariablen. $U(T, q_1, \dots, q_n)$, wobei q_i verallgemeinerte **Zustandskoordinaten** sind. Q_i sind die zugeordneten **verallgemeinerten Kräfte** so dass:

$$\delta W = \sum_{i=1}^n Q_i \cdot dq_i \quad (36)$$

Beispiele:

	Q_i	dq_i	∂W
Druck	$-p$	dV	$-pdV$
Chem. Potential	μ	dN	μdN
Magnetfeld	\vec{B}_0	$d\vec{m}$	$\vec{B}_0 \cdot d\vec{m}$
Elektrisches Feld	\vec{E}_0	$d\vec{P}$	$\vec{E} \cdot d\vec{P}$

Die letzten beiden Tatsachen ergeben sich aus der Elektrodynamik. Magnetisches und elektrisches Feld sind Kraftfelder. Die verallgemeinerte Kraft entsteht durch Kräfte auf magnetische und elektrische Momente, d.h. sie können ebenfalls thermodynamisch behandelt werden.

Wichtig: Wir sehen aus der Tabelle, dass die zugeordneten verallgemeinerten Kräfte immer ein Produkt einer *intensiven* und einer *extensiven* Grösse sind. dV ist z.B. eine extensive Grösse, p ist intensiv. Das genau gleiche Schema gilt ebenfalls für die anderen Beispiele. Hätten wir ein Produkt von zwei extensiven Zustandsvariablen, wäre die Linearität der Arbeit in der extensiven Grösse nicht mehr erhalten.

Wir haben uns bereits mit einigen Materialkonstanten beschäftigt, aber noch nie den Zusammenhang mit einer Wärmezufuhr beobachtet. Die Frage ist: wie ändert sich die Temperatur des Systems unter Zufuhr von thermischer Energie? Dies ermöglicht uns den Begriff der Wärme zu definieren.

2.2 Wärmekapazität

Bestimme Temperaturänderung dT eines Systems unter einer Wärmezufuhr ∂Q . Beachte mögliche Änderung anderer Zustandsvariablen.

Definition

Wärmekapazität (bei Zustandsvariable $x = \text{const.}$)

$$C_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_x \quad (37)$$

Wir bemerken, dass die Wärme eine extensive Grösse ist, die Temperatur des Systems ist eine intensive Grösse, also ist C_x auch extensiv, d.h. sie ändert sich mit der Grösse des Systems. Dies ist natürlich unvorteilhaft, wenn wir sie als Materialkonstante tabellieren möchten. Es macht also Sinn diese durch Division mit einer ebenfalls extensiven

Zustandsgrösse zu *normieren*, damit sie intensiv wird. Wir betrachten zwei Möglichkeiten:

$$\text{Spezifische Wärme: } \bar{c}_x = \left(\frac{1}{M} \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_x \quad (38)$$

wobei wir über die Masse normiert haben. Und:

$$\text{Molwärme: } C_x^{mol} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_x \quad (39)$$

Letztere findet man insbesondere im Appendix vieler Bücher zur physikalischen Chemie.

Die *allgemeine Form* der Wärmekapazität folgt aus dem 1. Hauptsatz:

$$\delta Q = dU - \delta W = dU - \sum_{i=1}^m Q_i dq_i \quad (40)$$

U ist selbst Funktion von T und der verallgemeinerten Zustandsvariablen, wir können also das totale Differential ausschreiben:

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{q_i} dT + \sum_{i=1}^m \left[\left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)_{T, q_j \neq q_i} - Q_i \right] dq_i \quad (41)$$

Dies bringt uns schon in Richtung Wärmekapazität C . Erneut haben wir die Möglichkeit der Wahl von unabhängigen Zustandsvariablen. Entweder wir nehmen alle $\{q_i\}$ (verallgemeinerte Koordinaten) oder alle $\{Q_i\}$ (verallgemeinerte Kräfte). Aus dieser Wahl ergeben sich dann auch die restlichen Mischformen. **Bsp:** Volumen oder Druck für das ideale Gas.

(a) alle $\{q_i\}$ konstant, d.h. alle dq_i fallen weg, und wir bekommen:

$$C_{\{q_i\}} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{\{q_i\}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\{q_i\}} \quad (42)$$

(b) alle $\{Q_i\}$ konstant. Dieser Fall ist nicht so einfach wie der erste, da wir zuerst die Zustandsgleichung nach allen $\{q_i\}$ auflösen müssen. Gegeben ist zunächst die Zustandsgleichung:

$$Q_j = Q_j(q_1, \dots, q_m, T), \quad j = 1, \dots, m \quad (43)$$

diese hatten wir ursprünglich benutzt, um die Q_j 's als abhängige Variablen zu eliminieren. Nun lösen wir nach den q_i auf:

$$q_i = q_i(Q_1, \dots, Q_m, T) \quad (44)$$

Bsp: Wir hatten $p = p(V, T)$. Nun wollen wir $V = V(p, T)$.

Wir können die Differentiale dq_i nun ausdrücklich als Summe der Differentiale der $\{Q_i\}$ schreiben.

$$dq_i = \sum_{j=1}^m \left(\frac{\partial q_i}{\partial q_j} \right)_{T, \{Q_k \neq j\}} dQ_j + \left(\frac{\partial q_i}{\partial T} \right)_{\{Q_k\}} dT \quad (45)$$

Auf diese Art und Weise bekommen wir die Wärmekapazität bei konstanten verallgemeinerten Kräften:

$$C_{\{Q_k\}} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{\{Q_k\}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\{q_i\}} + \sum_{i=1}^m \left[\left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)_{T, \{q_j \neq i\}} - Q_i \right] \cdot \left(\frac{\partial q_i}{\partial T} \right)_{\{Q_k\}} \quad (46)$$

Diesen Ausdruck können wir nun für die klassischen Beispielsysteme auswerten.

Beispiele:

(a) *Reales Gas*: $q = V$, $Q = -p$:

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{dT} \right)_V = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V}_{(*)} \quad (47)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{dT} \right)_p \stackrel{(46)}{=} \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V}_{(*)} + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (48)$$

Wir bemerken nun, dass sowohl C_V als auch C_p den Term (*) gemeinsam haben. Es bietet sich demnach an, die Differenz der beiden zu betrachten, diese wird uns im späteren Verlauf noch öfters begegnen:

$$C_p - C_V = \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \text{typischerweise } > 0 \quad (49)$$

Wir können (49) im Falle des *idealen Gases* direkt auswerten, da wir in dem Fall wissen, dass die innere Energie nur von der Temperatur abhängt. Es gilt $U = U(T)$, also auch:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (50)$$

Aus der Zustandsgleichung $pV = nRT$ bekommen wir:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p} \quad (51)$$

so dass:

$$C_p - C_V = nR = Nk \quad (52)$$

also auch, wie bereits erwartet $C_p > C_V$. $C_p - C_V$ wird eine wichtige Rolle in der Charakterisierung von Zustandsänderungen spielen. Wie man sieht, hängt diese im Falle des idealen Gases nur von der Teilchenzahl ab.

(b) Wir betrachten ein magnetisches System mit genügend einzelnen Spins, die sich gleichermaßen ausrichten können, so dass man eine makroskopische Magnetisierung bekommt (*Magnet*). Die verallgemeinerte Zustandsvariable ist $q = \vec{m}$, die verallgemeinerte Kraft $Q = \vec{B}_0$; auch dieses rein elektrodynamische System, kann also thermodynamisch behandelt werden.

$$C_{\vec{m}} = \left(\frac{\partial Q}{dT} \right)_{\vec{m}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\vec{m}} \quad (53)$$

$$C_{\vec{B}_0} - C_{\vec{m}} = \left(\left(\frac{\partial U}{\partial \vec{m}} \right)_T - \vec{B}_0 \right) \cdot \left(\frac{\partial \vec{m}}{\partial T} \right)_{\vec{B}_0} \quad (54)$$

Man beachte, dass es sich im letzten Ausdruck um ein vektorielles Produkt handelt und dass die einzelnen Ableitungen Vektoren sind.

Wir möchten jetzt Wärme und Energieaustausch genauer betrachten, dies sind ebenfalls Zustandsänderungen. Insbesondere betrachten wir nun zwei spezielle Typen.

2.3 Zustandsänderungen: Adiabaten und Isothermen

Die Thermodynamik ist entstanden als Theorie der Wärmekraftmaschinen. Die Zielsetzung war, Zustandsänderungen kontrolliert durchführen zu können, das heisst die Kontrolle über alle abhängigen und unabhängigen Zustandsvariablen zu haben. Insbesondere hält man oftmals verschiedene Zustandsvariablen konstant. Zwei Möglichkeiten, die relativ leicht sind zu realisieren sind Isobaren und Isochoren ($p = \text{const.}$ beziehungsweise $V = \text{const.}$). Die beiden wichtigsten sind aber:

- Die **adiabatische Zustandsänderung**: kein Wärmeaustausch mit der Umgebung, das heisst:

$$\delta Q = 0 \quad (55)$$

Dies heisst nicht unbedingt, dass das System inert bleibt, es kann immer noch Arbeit mit der Umgebung austauschen und demzufolge ändern sich auch p, V, T ;

- Die **isotherme Zustandsänderung**: keine Temperaturänderung, das heisst:

$$dT = 0 \quad (56)$$

dieses System ist an ein Wärmebad gekoppelt. Da das System bei einer bestimmten Temperatur T bleibt bedeutet, dass es im Falle des idealen Gases auch keine Änderung der inneren Energie gibt (da $U(T)$).

Mit den Kenntnissen rund um den Ersten Hauptsatz, können wir diese beiden Zustandsänderungen detailliert beschreiben.

- (a) Für die adiabatische Zustandsänderung gilt: $dU = \delta W$.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\{q_i\}} dT|_{\text{ad.}} = \sum_{i=1}^m \left(Q_i - \left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)_{T, q_j \neq i} \right) dq_i|_{\text{ad.}} \quad (57)$$

Für ein allgemeines Gas (nur 2 unabhängige Zustandsvariablen) $q = V, Q = -p$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT|_{\text{ad.}} = - \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right) dV|_{\text{ad.}} \quad (58)$$

Man erhält eine Differentialgleichung von T als Funktion von V bei $\delta Q = 0$, dies ist die **Adiabatengleichung**. Sie beschreibt Kurven im Zustandsraum und sieht wie folgt aus:

$$\frac{dT}{dV}\Big|_{\text{ad.}} = - \frac{p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}{C_V} \quad (59)$$

Für das ideale Gas kann man diese auch lösen, es gilt insbesondere $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ und:

$$\frac{dT}{dV}\Big|_{\text{ad.}} = - \frac{p}{C_V} = - \frac{nRT}{C_V \cdot V} \quad (60)$$

Um die Differentialgleichung zu lösen benutzt man die Trennung der Variablen:

$$\frac{dT}{T}\Big|_{\text{ad.}} = - \frac{C_p - C_V}{C_V} \frac{dV}{V}\Big|_{\text{ad.}} \quad (61)$$

man definiert den sogenannten **Adiabatexponenten**:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}, \quad \text{typischerweise } > 1 \quad (62)$$

$$d \ln T = -(\gamma - 1) d \ln V \quad (63)$$

und schlussendlich führt man eine Integration durch. Die Anfangsbedingungen sind nicht bekannt; hier sind wir aber nicht an einer eindeutigen Lösung interessiert, sondern wir suchen die Familie von Kurven, die den ganzen Zustandsraum aufspannen. In Abhängigkeit von den Zustandsvariablen, die gewählt werden, bekommt man verschiedene Formen von Lösungen der Adiabategleichung:

Zustandsvariable	Gleichung
(T, V)	$TV^{\gamma-1} = \text{const.}$
(p, V)	$pV^\gamma = \text{const.}$
(T, p)	$T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{const.}$

Für *ideale Gase* können die Adiabatexponenten genau bestimmt werden:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{f}{2} nR \quad (64)$$

$$C_p = \left(\frac{f}{2} + 1 \right) nR \quad (65)$$

Die adiabatischen Exponenten für das ideale Gas sind also:

$$\gamma = \frac{f+2}{f} \quad (66)$$

Man unterscheidet erneut drei Fälle:

- Einatomiges Gas: $\gamma = \frac{5}{3}$;
- Zweiatomiges Gas: $\gamma = \frac{7}{5}$;
- Mehratomiges Gas: $\gamma = \frac{8}{5} = \frac{4}{3}$;

(b) Isotherme Zustandsänderung. Arbeit wird verrichtet und Wärme wird ausgetauscht, aber T bleibt konstant. Die verrichtete Arbeit kann, für das ideale Gas, aber nicht mehr durch die innere Energie, sondern nur die ausgetauschte Wärme ausgeglichen werden.

- Für das allgemeine Gas: $q = V, Q = -p$:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \quad (67)$$

- Für das ideale Gas: $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$

$$\delta Q|_T = p dV|_T \quad (68)$$

unmittelbar zugeführte Wärme wird in mechanische Arbeit umgewandelt.

Die Isothermengleichung ergibt sich aus der Zustandsgleichung: $pV = nRT = \text{const.}$

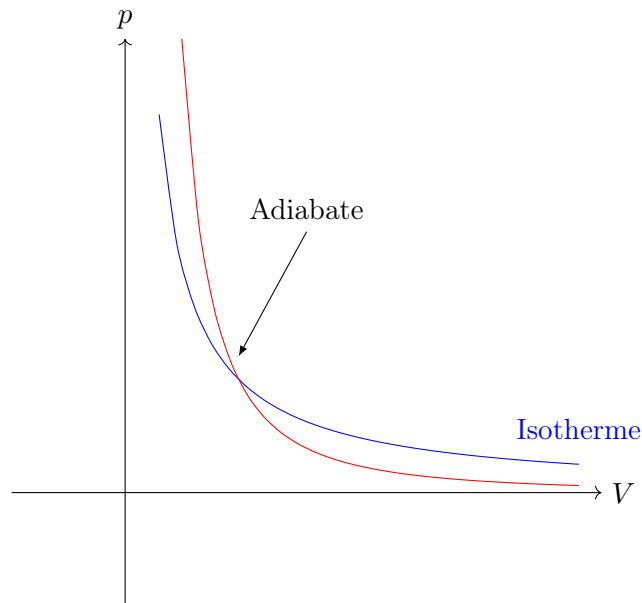


Abbildung 3: Adiabaten (rot) und Isothermen (blau) im pV -Diagramm.

Für ideale Gase sind zwei spezifische Lösungen im pV -Diagramm in Abbildung 3 gegeben. Die Isothermen haben $p \sim V^{-1}$ bei $T = \text{const.}$ Da $\gamma > 1$ sind Adiabaten meist steiler.

Bei realen Gasen gilt ein Teil der Bemerkungen ebenfalls und die Lösung der Adiabaten-gleichung beschreibt immer noch durch das Verhältnis C_p/C_V eine Adiabate. Im Allgemeinen sind C_p und C_V aber nicht Konstanten! Beim idealen Gas hängen sie nur von der Anzahl Freiheitsgrade ab, im allgemeinen Fall sind es komplizierte Funktionen und man kann nur lokale Adiabatenexponenten definieren.

3 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Die Näherung des idealen Gases gilt für weite Bereiche des Zustandsraumes in sehr guter Näherung und nur kleine Korrekturen müssen angebracht werden. Das heisst, dass das ideale Gas sich sehr gut für viele praktische Anwendungen in der Form von **Wärme-kraftmaschinen**. Diese basieren auf Zustandsänderungen und Kreisprozessen. Thermische Energie wird in mechanische Arbeit umgewandelt. Um zu sehen was möglich und nicht möglich ist, benötigt man eine weitere Begriffsbildung, welche etwas weiter ausholt. Es handelt sich um die **Entropie**, welche Aussagen über die Reversibilität und Irreversibilität von Prozessen trifft. Dies ist der Inhalt des Zweiten Hauptsatzes.

Abermals kann diesser nicht mit einem Satz oder einer Formel ausgedrückt werden. Erneut geben wir hier zunächst den Inhalt wieder, welchen wir in den nächsten Unterkapiteln besser erläutern werden.

Der **Zweite Hauptsatz** definiert die Entropie als Zustandsgrösse, beschreibt das thermodynamische Gleichgewicht und unterscheidet reversible und irreversible Prozesse.

Man kann die Entropie ansehen als ein *Mass für den Wärmeaustausch*, was jedoch im-

mer noch eine sehr vage Definition ist.

Man führt sie meistens über ein spezifisches Modell einer Wärmekraftmaschine ein; diese ist realisiert mit einer Dampfmaschine, welche zwischen zwei thermischen Reservoirs operiert, wobei das Arbeitsmedium nicht aktiv ist sondern passiv. Beim Arbeitsmedium handelt es sich also nicht um einen Verbrennungsmotor sondern typischerweise einen Kessel, welcher durch eine externe Wärmequelle aufgeheizt wird.

3.1 Carnot-Prozess

Es handelt sich um einen idealisierten Zyklus einer Wärmekraftmaschine, welcher typischerweise in einem (p,V) Diagramm beschrieben wird.

Der Carnot-Prozess besteht aus zwei Isothermen kombiniert mit zwei Adiabaten. Wir unterscheiden 4 verschiedene Zyklen A,B,C,D (siehe Abbildung 4).

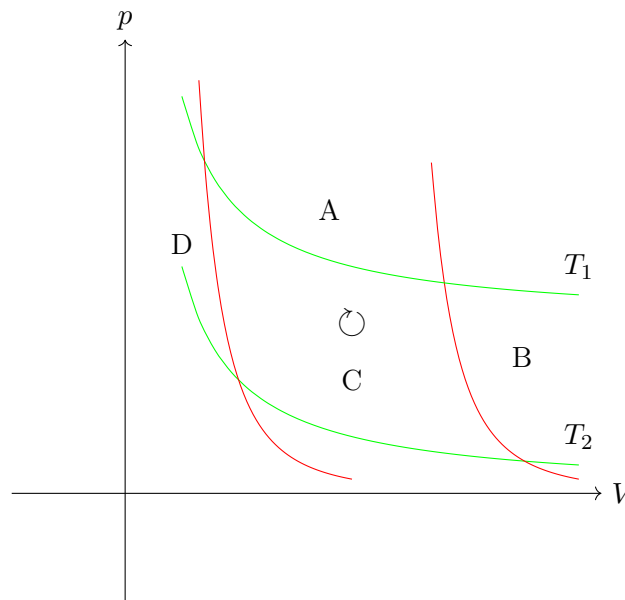


Abbildung 4: Idealisierter Carnot-Prozess bestehend aus A: Isothermer Expansion, B: Adiabatischer Expansion, C: Isothermer Kompression, D: Adiabatischer Kompression. Der Prozess wird im Uhrzeigersinn durchlaufen.

A: Expansion bei konstanter Temperatur T_1 (Wärmereservoir) \rightarrow Druckabfall, Volumenvergrößerung.

B: Wechsel von Isotherme auf Adiabate; das Expandieren geht weiter, aber wir trennen das System vom Wärmereservoir, dies führt zu einer Abkühlung des Systems. Adiabatische Expansion: $T_1 \rightarrow T_2$, $T_2 < T_1$.

C: Wir koppeln wieder an ein kühleres Wärmereservoir, dann komprimieren wir das System isotherm bei T_2 . Die am System verrichtete Arbeit geht an die Umgebung weiter, das heisst ans Reservoir T_2 .

D: Wir trennen das Reservoir und komprimieren weiter. Adiabatische Kompression $T_2 \rightarrow$

T_1 .

Wir betrachten im weiteren Verlauf die Änderung der Zustandsvariablen und die Energiebilanz. Wir starten mit der Arbeit:

A: *Isotherme Expansion* bei T_1 :

$$\Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2} \quad \text{und} \quad \Delta U_A = \Delta W_A + \Delta Q_A = 0 \quad (69)$$

ΔW_A wird mithilfe der Zustandsgleichung ausgerechnet:

$$\Delta W_A = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} < 0 \quad (70)$$

$\Delta Q_A = -\Delta W_A > 0$. d.h. das System nimmt Wärme aus der Umgebung auf und verrichtet Arbeit an der Umgebung.

B: *Adiabatische Expansion*. Der Einfachheit halber betrachten wir hier ein einatomiges Gas als Arbeitsmedium:

$$\frac{V_3}{V_2} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (71)$$

$$\Delta U_B = \Delta W_B = C_V(T_2 - T_1) = \frac{3}{2}nR(T_2 - T_1) < 0 \quad (72)$$

Das System verliert innere Energie und verrichtet damit Arbeit an der Umgebung.

C: *Isotherme Kompression* bei T_2 :

$$\frac{V_4}{V_3} = \frac{p_3}{p_4}, \quad (73)$$

$$\Delta U_C = \Delta W_C + \Delta Q_C = 0 \quad (74)$$

$$\Delta W_C = -nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} > 0 \quad (75)$$

Die Umgebung verrichtet Arbeit am System und nimmt Wärme vom System auf.

D: *Adiabatische Kompression*:

$$\frac{V_1}{V_4} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (76)$$

$$\Delta U_D = \Delta W_D = C_V(T_1 - T_2) > 0 \quad (77)$$

Am System wird Arbeit verrichtet und in innere Energie umgewandelt.

Den Zyklus können wir mehrmals durchführen (Kreisprozess), im folgenden berechnen wir die **Energiebilanz**:

- *Innere Energie* ändert sich nur in B und D (sonst isotherm):

$$U_{\text{total}} = \Delta U_B + \Delta U_D = 0 \quad (78)$$

\Rightarrow innere Energie bleibt erhalten \Rightarrow Kreisprozess. Man kann ihn mehrfach durchlaufen, ohne dass sich am am Arbeitsmedium (am System) etwas ändert.

- Einen *Wärmeaustausch* gibt es nur während A und C (sonst adiabatisch):

$$\Delta Q_{\text{total}} = \Delta Q_A + \Delta Q_C = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (79)$$

Nun haben wir noch nicht viel gewonnen, da wir nichts über die einzelnen Ausdrücke in (79) aussagen können. Man kann jedoch die Adiabatengleichung verwenden, um die einzelnen Volumina zu verknüpfen:

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1} \quad (80)$$

$$\Rightarrow \Delta Q_{\text{total}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} (T_1 - T_2) > 0 \quad (81)$$

Gesamthaft hat das System durch durchlaufen eines Kreisprozesses Energie aus dem Wärmebad entnommen.

- *Arbeit*. Da am Ende des Kreisprozesses die innere Energie sich nicht geändert hat ($dU = 0$) muss die Wärme in Form von Arbeit wieder an die Umgebung abgegeben werden (einzige Ausgleichsmöglichkeit). Austausch von Arbeit findet überall statt, aber entlang B und D hebt sich die verrichtete und die aufgenommene Arbeit gegenseitig auf.

$$\Delta W_{\text{total}} = \Delta W_A + \Delta W_B + \Delta W_C + \Delta W_D = -\Delta Q_{\text{total}} < 0 \quad (82)$$

Das System verrichtet gesamthaft Arbeit an der Umgebung.

Man bemerkt aber etwas sehr Wichtiges: nicht die gesamte Wärme kann in Arbeit umgewandelt werden! Ein Teil der Wärme bei T_1 wird bei T_2 wieder an die Umgebung abgegeben.

Eine interessante technische Spezifikation, welche diese Tatsache zum Ausdruck bringt ist der **Wirkungsgrad** η :

$$\eta = \text{Wirkungsgrad} = \frac{\text{geleistete Arbeit}}{\text{Zugeführte Wärme}} \quad (83)$$

Man beachte, dass im Zähler die Netto Gesamtarbeit steht im Nenner jedoch nur die zugeführte Wärme, während die ausgehende Wärme nicht berücksichtigt wird. Im Falle des Carnot-Prozesses kann man η wie folgt ausrechnen:

$$\eta = \frac{|\Delta W_{\text{total}}|}{\Delta Q_A} = \frac{\Delta Q_A + \Delta Q_C}{\Delta Q_A} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} < 1 \quad (84)$$

dies ist gleichbedeutend mit der Aussage: man kann im Carnot-Prozess nicht mit 100% Effizienz Wärme in mechanische Arbeit umwandeln.

Bem: (wichtig) Die Temperaturen T_1 , T_2 werden nicht in Celsius, sondern in Kelvin angegeben, weshalb der Wirkungsgrad sich in den meisten Fällen wesentlich von 1 unterscheidet, es sei denn T_1 und T_2 liegen sehr weit auseinander.

Die Frage die sich anbietet ist, ob man trotzdem den Carnot Prozess in einer Art und Weise verfeinern kann, damit er zu 100 % Wärme in Arbeit umwandelt? Diese Frage wird durch die Kernaussage des 2. Hauptsatzes beantwortet. Bevor wir diese betrachten, beschäftigen wir uns jedoch mit dem Konzept des *Perpetuum mobiles*.

3.2 Perpetuum mobile erster und zweier Art

Der 1. Hauptsatz postuliert die thermodynamische Energieerhaltung. In periodischen Prozessen kann Energie lediglich umgewandelt werden und man kann sie weder erzeugen noch vernichten $\Rightarrow \oint dU = 0$ gilt für einen beliebigen Kreisprozess.

In der Naturphilosophie diskutiert man bereits seit Jahrtausenden das Konzept eines *Perpetuum mobile*, welches genau diese Energieerhaltung verletzt. Ein *Perpetuum mobile 1. Art* steht also im direkten Widerspruch zum ersten Hauptsatz der Thermodynamik.

Wie wir gesehen haben ist der Carnot Prozess ein periodischer Prozess der Wärme in mechanische Arbeit umwandelt und der zwischen zwei Reservoirs arbeitet. Am warmen Reservoir wird Wärme zugeführt, am kalten wird ein Teil dieser Wärme wieder abgeführt. Frage: *Kann das kalte Reservoir weggelassen werden?* Im Rahmen dieser Vorstellung könnte man also, Umgebungswärme in mechanische Arbeit umwandeln. **Beispiel** Ein Schiff könnte durch den Ozean fahren, während sein Motor letzterem Wärme entzieht und diese als Antrieb benutzt. Der Ozean selbst würde sich, dadurch, dass er ein fast unendliches Wärmebad darstellt, nur minimal abkühlen. Man merkt, dass dieses Beispiel, dem Konzept eines *Perpetuum mobile* sehr ähnelt, *obwohl* es im Einklang mit dem ersten Hauptsatz ist.

Der **zweite Hauptsatz** liefert also eine zusätzliche Einschränkung: *es ist nicht möglich, eine periodisch arbeitende Maschine zu konstruieren, bei welcher nach einem Umlauf nur Arbeit geleistet und ein thermisches Reservoir abgekühlt wurde.* Er negiert die Existenz eines sogenannten *Perpetuum mobile 2. Art*.

Diese in Worten gefasste physikalische Aussage kann man ebenfalls in Formeln fassen, womit man quantitative (weitreichende) Vorhersagen treffen kann. Der zweite Hauptsatz wird es uns ermöglichen eine Aussage zu treffen, welche Prozesse möglich sind, reversible und irreversible Prozesse zu unterscheiden und eine Verbindung mit der Mikrophysik herzustellen. Wir benötigen dazu eine zentrale neue Zustandsgröße, welche wir im folgenden einführen werden.

3.3 Die Entropie

3.3.1 Definition anhand reversibler Kreisprozesse

Dafür gehen wir zurück zum Carnot-Prozess. Man bemerkt, dass es gemäss dem 1. Hauptsatz nur eine globale Erhaltung der inneren Energie gibt, jedoch keine getrennte Erhaltung von Wärme und Arbeit; letzteres ist natürlich genau der Sinn eines Carnot-Prozesses. Es gilt also:

$$\Delta Q_{total} = \Delta Q_A + \Delta Q_C \neq 0 \quad (85)$$

aber:

$$\boxed{\frac{\Delta Q_A}{T_1} + \frac{\Delta Q_C}{T_2} = 0} \quad (86)$$

Den Zusammenhang von (86) kann man durch die isotherm ausgetauschte Arbeit *im Carnot-Prozess* berechnen. Wir behaupten nun, dass (86) für *allgemeine reversible Kreisprozess* gilt. Dies lässt sich unter Annahme des 2. Hauptsatzes beweisen und liefert eine mathematische Formulierung der vorhin in Worten gefassten Kernaussage.

Ein **allgemeiner reversibler Kreisprozess** ist eine Konstruktion bestehend aus n verschiedenen Wärmereservoirs mit T_1, \dots, T_n . Diese werden so geordnet, dass:

$$T_n < \min\{T_i\}_{i=1, \dots, n-1} \quad (87)$$

Diese Maschine nimmt eine Wärmemenge δQ_i (gemäss Vorzeichenkonvention) auf.

Beh: für den gesamten Kreisprozess gilt:

$$\sum_{j=1}^n \frac{\delta Q_j}{T_j} = 0 \quad (88)$$

Der Beweis funktioniert ähnlich zu einigen, die auch sehr komplizierte thermodynamische Systeme beschreiben. Man ergänzt den gesamten Kreisprozess durch viele kleinere Carnot-Maschinen, welche zwischen den einzelnen Temperaturen arbeiten.

Der Carnot-Prozess liefert uns also einerseits ein Modell für eine ideale Dampfmaschine, andererseits ist er auch ein theoretisches Werkzeug, um Energiebilanzen in komplizierten Kreisprozessen zu untersuchen.

Beweis. Nach dem 1. Hauptsatz wird im Kreisprozess die Arbeit

$$A = -\Delta W_{total} \stackrel{1.HS}{=} \sum_{j=1}^n \delta Q_j \quad (89)$$

an der Umgebung verrichtet (gewonnen). Man setzt nun zwischen jedem Reservoir T_1, \dots, T_{n-1} und T_n je eine Carnotmaschine, welche so betrieben wird, dass sie dem Reservoir T_n wieder die Wärmemenge δQ_j zuführt. Wir betreiben die Carnotmaschinen als *Wärmepumpen*. In anderen Worten: man durchläuft den Carnotprozess in umgekehrter Richtung und wendet dabei am System mehr Arbeit an als die, die man gewinnt. Die erforderliche Arbeit für das Reservoir j ist:

$$A_j = \delta Q_j \frac{T_j - T_n}{T_j} < \delta Q_j \quad (90)$$

Dies könnte den Weg ebnen für ein Perpetuum Mobile zweiter Art, wir haben einen Überschuss an Wärme. Diese verbleibende Wärme $\delta Q_j - A_j$ wird dem Reservoir n entzogen⁴.

Wir haben $n - 1$ Carnot-Maschinen. Man bestimmt nun die gesamte erforderliche Arbeit, welche die Summe der gesamten Einzelarbeiten ist:

$$A' = \sum_{j=1}^{n-1} A_j = \sum_{j=1}^{n-1} \delta Q_j \frac{T_j - T_n}{T_j} \stackrel{(*)}{=} \sum_{j=1}^n \delta Q_j - T_n \sum_{j=1}^n \frac{\delta Q_j}{T_j} \quad (91)$$

Im Schritt (*) wurde folgendes getan: man beobachtet, dass man die Summe von $n - 1$ auf n Schritte erweitern kann, da der n -te Summand 0 ist ($T_n - T_n/T_n = 0$). Schlussendlich bricht man noch die Summation auf.

⁴Es handelt sich hierbei um dasselbe Prinzip welches auch Wärmepumpen beschreibt, welche in den heutigen Häusern eingebaut sind.

Was wir nun gebaut haben ist eine Maschine, die sich zusammensetzt aus dem allgemeinen Kreisprozess und $n - 1$ Carnot-Maschinen. Der allgemeine Kreisprozess und die $n - 1$ Carnotmaschinen verrichten zusammen die Arbeit:

$$A - A' = T_n \sum_{j=1}^n \frac{\delta Q_j}{T_j} \quad (92)$$

und entziehen die entsprechende Wärme dem Reservoir n . Man bemerkt folgende zwei Fälle:

- Falls $A - A' > 0$: ist der Prozess ein *Perpetuum mobile 2. Art*;
- Falls $A - A' < 0$: ist der inverse Prozess ein *Perpetuum mobile 2. Art*;

Aber: der zweite Hauptsatz verbietet beide Fälle. Es bleibt also nur noch die Möglichkeit übrig in der $A - A' = 0$:

$$\Rightarrow \sum_{j=1}^n \frac{\delta Q_j}{T_j} = 0 \quad \text{für jeden **reversiblen** Kreisprozess} \quad (93)$$

□

Man kann nun einen heuristischen Limes für beliebig kleine Schritte betrachten und (93) wird zu:

$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0 \quad (94)$$

ein solcher Übergang zu einem Kontinuum beliebig kleiner Schritte ist in der Physik eine sehr übliche Vorgehensweise. (94) motiviert die Einführung eines totalen Differentials, welches wir mit

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (95)$$

beschreiben. Die neu eingeführte Grösse S bezeichnen wir als **Entropie** und Ziel der nächsten Unterkapitel wird es sein diese als sinnvolle physikalische Grösse zu motivieren und zu sehen, wie man sie mit einer Aussage über die Nichtexistenz bestimmter Prozesse (2. Hauptsatz) verknüpfen kann. Zuerst berechnen wir sie noch für das Beispiel des idealen Gases.

3.3.2 Entropie eines idealen Gases

Wir betrachten erneut das System eines mit Gas gefüllten Zylinders, wobei das Gas Arbeit an der Umgebung verrichtet. Siehe *Abbildung 5*.

Nach dem ersten Hauptsatz gilt für dieses System:

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - pdV \quad (96)$$

Durch anwenden der Definition von Entropie (95) bekommt man folgenden sehr wichtigen Zusammenhang zwischen S , der Arbeit und der inneren Energie:

$$dU = TdS - pdV \quad (97)$$

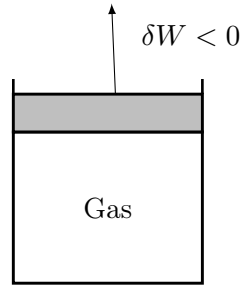


Abbildung 5: Gas in einem Zylinder mit bewegbaren Kolben. Das Gas verrichtet Arbeit an der Umgebung, während es den Kolben nach Aussen verschiebt.

Um die Entropie des idealen Gases zu berechnen, benötigen wir sowohl die *thermische* als auch die *kalorische* Zustandsgleichung des idealen Gases:

$$\text{kalorische Zustandsgleichung: } U = C_V T; \quad (98)$$

$$\text{thermische Zustandsgleichung: } pV = nRT; \quad (99)$$

Es ist bereits bekannt, dass für das ideale Gas $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ und $C_V = \frac{f}{2}nR$ mit $f =$ Anzahl Freiheitsgrade. Durch Einsetzen von (99) und (98) in (97) erhält man schlussendlich:

$$dS = \frac{f}{2}nR \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad (100)$$

Integriert man dieses totale Differential, erhält man die Entropieänderung

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = nR \ln \left(\left(\frac{T}{T_0}\right)^{f/2} \left(\frac{V}{V_0}\right) \right) \quad (101)$$

für einen Prozess vom Zustand (T_0, V_0) zum Zustand (T, V) .

Analog lässt sich zeigen, dass:

$$S(T, p) - S(T_0, p_0) = nR \ln \left(\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{f+2}{2}} \left(\frac{p_0}{p}\right) \right) \quad (102)$$

Die Entropie, so wie wir sie durch reversible Prozesse eingeführt haben, motiviert die Betrachtung des Verhaltens von $\frac{\delta Q}{T}$ für allgemeine irreversible Prozesse. Am besten gelingt uns dieses Vorhaben, wenn wir den Wirkungsgrad für allgemeine zwischen zwei Wärmereservoirs arbeitende Kreisprozesse studieren und ihn mit dem Wirkungsgrad des entsprechenden Carnot Prozesses vergleichen.

3.3.3 Der Wirkungsgrad für irreversible Prozesse

Wir betrachten einerseits eine periodisch arbeitende **Wärmekraftmaschine** andererseits eine **Wärmepumpe** (siehe Abbildung 6).

Ziel dieses Unterkapitels wird es sein, folgende zwei Aussagen zu verifizieren:

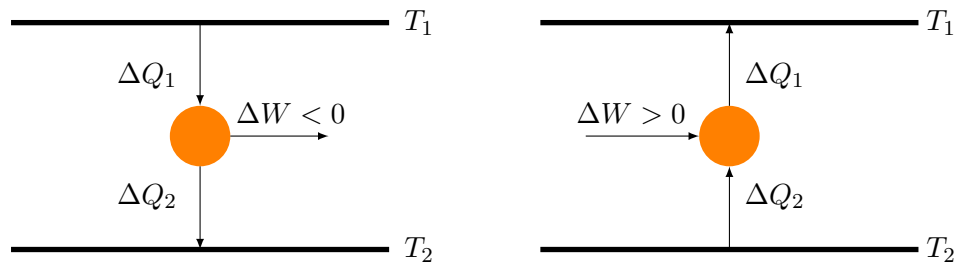


Abbildung 6: *Links* eine Wärmekraftmaschine, welche dem Wärmereservoir T_1 Wärme entzieht und, bei Abgabe der Wärmemenge ΔQ_2 an ein tieferes Bad T_2 , in Arbeit verwandelt. *Rechts* eine Wärmepumpe, welche dem kälteren Bad T_2 Wärme entzieht und durch Zugabe von Arbeit dem Bad T_1 Wärme zugibt.

1. Carnot-Prozesse haben den *maximalen* Wirkungsgrad, welcher durch die bereits bekannte Formel

$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (103)$$

gegeben ist.

2. η_c ist gleich für alle reversiblen Prozesse.

Um die Aussagen zu beweisen, benutzen wir einen Trick der bereits von Clausius verwendet wurde und in der Thermodynamik sehr üblich ist: man *fügt dem System Carnotprozesse hinzu*.

Beweis. 1. Wir betrachten o.B.d.A. die Wärmekraftmaschine (für die Wärmepumpe gilt ein analoges Argument unter Umdrehen der Vorzeichen). Man füge zwischen den Reservoirs T_1 und T_2 einen Carnotprozess, wie in Abbildung 7 gezeigt, hinzu.

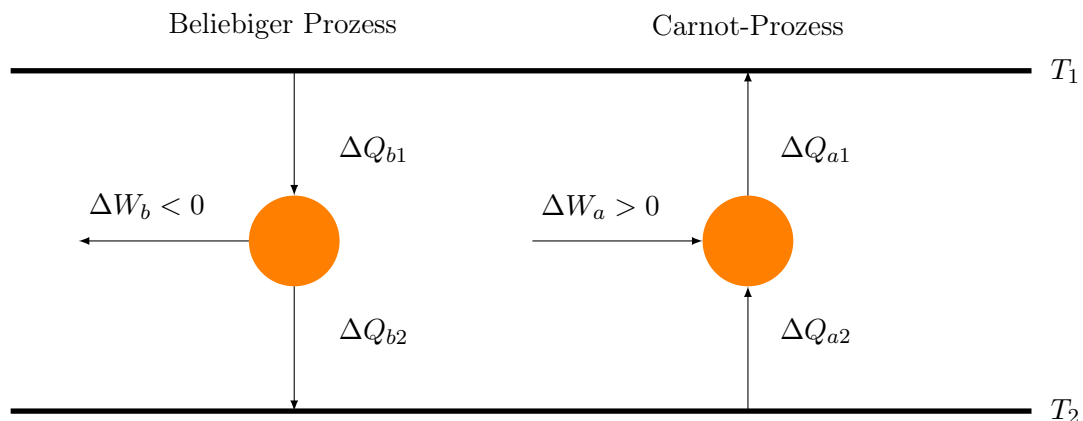


Abbildung 7: System bestehend aus einer Wärmekraftmaschine, welche mittels eines beliebigen Prozesses arbeitet (Indizes b) und eines Carnotprozesses zwischen den Temperaturen T_2 und T_1 , wobei $T_2 < T_1$.

Wir konstruieren den Carnot-Prozess so, dass er im Vergleich zur Wärmepumpe in umgekehrter Richtung verläuft. Das Wärmebad T_2 bleibt dann in der Bilanz unbeeinträchtigt, das heisst:

$$\Delta Q_{b2} = -\Delta Q_{a2} \quad (104)$$

Gesamthaft gilt also für den totalen Wärmeaustausch:

$$\Delta Q = \Delta Q_{a1} + \Delta Q_{b1} \quad (105)$$

nach dem 2. Hauptsatz muss demzufolge

$$\Delta Q \leq 0 \quad (106)$$

ansonsten würde das System gesamthaft Wärme vollständig in Arbeit konvertieren. Der Wirkungsgrad des Carnotprozesses ist gegeben durch:

$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1} \stackrel{Def}{=} 1 + \frac{\Delta Q_{a2}}{\Delta Q_{a1}} \quad (107)$$

Umstellen nach der T_1 -entzogenen Wärmemenge ΔQ_{a1} liefert:

$$\Delta Q_{a1} = \Delta Q_{a2} \left(\frac{1}{\eta_c - 1} \right) \quad (108)$$

Für den beliebigen Prozess P erhält man hingegen aus der Definition des Wirkungsgrads η_P :

$$\eta_P = 1 + \frac{\Delta Q_{b2}}{\Delta Q_{b1}} = 1 - \frac{\Delta Q_{a2}}{\Delta Q_{b1}} \quad (109)$$

$$\Delta Q_{b1} = -\Delta Q_{a2} \left(\frac{1}{\eta_P - 1} \right) \quad (110)$$

Durch die Tatsache, dass nach dem 2. Hauptsatz die Gesamtwärme dieses Prozesses ≤ 0 sein muss, bekommen wir durch Addieren und Umstellen von (108) und (110):

$$\stackrel{\Delta Q \leq 0}{\Rightarrow} \underbrace{\Delta Q_{a2}}_{\geq 0} \left(\frac{1}{\eta_c - 1} - \frac{1}{\eta_P - 1} \right) \leq 0 \quad (111)$$

Man ermittelt mit einfachen Rechenschritten, dass diese Ungleichung natürlich nur dann erfüllt ist, wenn:

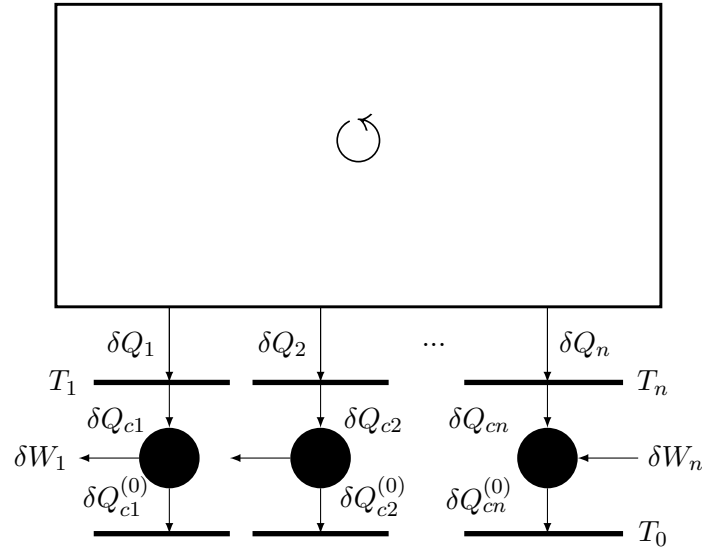
$$\boxed{\eta_P \leq \eta_c} \quad (112)$$

2. Die Annahme, dass der Prozess *reversibel* ist, ermöglicht es uns alle Pfeile für P in Abbildung 7 umzudrehen. Dies führt zur umgekehrten Ungleichung verglichen mit (112). Aus der Tatsache, dass nun sowohl " \leq " als auch " \geq " gilt, folgt nun Gleichheit: $\eta_P = \eta_c$ und beide Aussagen wurden bewiesen.

□

Mit der entsprechenden Mathematik und geeignetem Umstellen findet man aus der Ungleichung für die Wirkungsgrade, die verallgemeinerte Version von (86) für dieses System, bestehend aus einem beliebigen Kreisprozess und einem Carnot-Prozess:

$$\boxed{\frac{\Delta Q_{b1}}{T_1} + \frac{\Delta Q_{b2}}{T_2} \leq 0} \quad (113)$$

Abbildung 8: Ein beliebiger Kreisprozess welcher in n -Carnot-Prozesse unterteilt wird.

3.3.4 Der allgemeine Kreisprozess

Wir betrachten einen allgemeinen Kreisprozess und zerlegen ihn, wie in Abbildung 8 gezeigt, in n -Schritte, wobei jeder Schritt aus einem Carnot-Prozess besteht.

Da es sich um einen Kreisprozess handelt ist $dU = 0$ und nach dem ersten Hauptsatz gilt:

$$\Delta W_k = - \sum_i \delta Q_i \quad (114)$$

Man wählt erneut die Carnot-Prozesse so, dass $\delta Q_{ci} = -\delta Q_i$. Außerdem gilt $T_0 > T_i$ für alle i . Für Carnot-Prozesse wissen wir zudem, dass sie reversibel sind:

$$\delta Q_{ci}^{(0)} = -\frac{T_0}{T_i} \delta Q_{ci} = \frac{T_0}{T_i} \delta Q_i \quad (115)$$

Man betrachte die Arbeit der Carnotmaschinen:

$$\Delta W_c = \sum_i \delta W_i = - \sum_i \eta_i \delta Q_{ci}^{(0)} \quad (116)$$

$$= - \sum_i \left(1 - \frac{T_i}{T_0}\right) \frac{T_0}{T_i} \delta Q_i = \sum_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \delta Q_i \quad (117)$$

Die totale Arbeit ist:

$$\Delta W = \Delta W_k + \Delta W_c \quad (118)$$

$$= -\Delta Q^{(0)} = - \sum_i \delta Q_{ci}^{(0)} = -T_0 \sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} \quad (119)$$

Der zweite Hauptsatz besagt nun, dass $\Delta W \geq 0$. Man bekommt also die allgemeine Aussage:

$$\boxed{\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} \leq 0} \quad (120)$$

Erneut gilt, dass, falls der Kreisprozess reversibel ist, wir alle Pfeile umdrehen können und die umgekehrte Ungleichung bekommen. Deshalb gilt in diesem Fall Gleichheit in der obigen Aussage.

Lässt man nun noch die Anzahl Schritte gegen Unendlich gehen (Übergang zu einem Kontinuum) erhält man die **Clausius'sche Ungleichung** für Kreisprozesse:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (121)$$

Achtung: beim Integranden in der vorherigen Formel handelt es sich nicht um die Entropie. Wir erinnern uns, dass wir die Entropie über die *reversibel* ausgetauschte Wärme δQ_{rev} definieren, während δQ die ausgetauschte Wärme für einen beliebigen Prozess bezeichnet. Man kann daraus dennoch eine Aussage über die Änderung der Entropie bei beliebigen Prozess machen.

Für einen beliebigen Prozess vom Zustand A_1 zum Zustand A_2 gilt:

$$S(A_2) - S(A_1) \geq \int_{A_1}^{A_2} \frac{\delta Q}{T} \quad (122)$$

Beweis. Man betrachte den beliebigen Prozess $P : A_1 \rightarrow A_2$, füge einen reversiblen Prozess $R : A_2 \rightarrow A_1$ hinzu, um einen Kreisprozess zu erschaffen. Es gilt nun, wegen der Clausius'schen Ungleichung:

$$(P) \int_{A_1}^{A_2} \frac{\delta Q}{T} + (R) \int_{A_2}^{A_1} \underbrace{\frac{\delta Q_{rev}}{T}}_{=dS} \leq 0 \quad (123)$$

Integrieren und auf die andere Seite bringen liefert die gewünschte Aussage. \square

3.3.5 Formulierung des 2. Hauptsatzes für abgeschlossene Systeme, Formulierung nach Clausius und Gedanken zur Entropie

Aus (122) folgt unmittelbar:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (124)$$

Diese Tatsache führt zu einer wichtigen, quantitativen und äquivalenten Formulierung des zweiten Hauptsatzes:

In **abgeschlossenen Systemen** (d.h. kein Wärmeaustausch mit der Umgebung, $\delta Q = 0$) kann die Entropie während eines Prozesses nur zunehmen:

$$\Delta S \geq 0 \quad (125)$$

ist der Prozess zudem reversibel gilt Gleichheit.

An diesem Punkt führen wir noch eine weitere Formulierung des 2. Hauptsatzes gemäss Clausius ein. Diese kam historisch zuerst und besagt: *es gibt keine periodisch arbeitende Maschine, die lediglich einem kälteren Wärmebad Wärme entnimmt und einem heisseren*

Wärmebad zuführt. Man kann die Äquivalenz zur Formulierung von Kelvin mittels Carnot-Prozessen beweisen. Der interessierte Leser sei hier auf *Nolting, Kapitel 2.4.* verwiesen.

Schlussendlich zwei Gedanken zur Interpretation der Entropie:

- Man kann sie als **Mass von Unordnung** betrachten. Die Aussage, dass im abgeschlossenen System die Entropie nur zunehmen kann bedeutet dann, dass die Unordnung ebenfalls nur zunehmen kann. Als (heuristisches) Beispiel betrachte man eine Tasse (ein geordnetes System), welche vom Tisch fällt und spontan in viele Scherben (ungeordneter Zustand) zerfällt.
- In der Informationstheorie ist die Entropie das **Mass des Wissens**, welches man über ein System besitzt. Eine hohe Entropie bedeutet dementsprechend einen hohen Grad an Unwissenheit.

Eine Herleitung der Zunahme der Entropie aus mikroskopischen Tatsachen wurde bislang im Allgemeinen noch nicht erreicht (höchstens für einfache Modellsysteme).

3.3.6 Reversibel Ausgetauschte Wärme

Wir haben die Entropie als die reversibel ausgetauschte Wärme, normiert auf die Systemtemperatur definiert. Das δQ_{rev} zu berechnen ist jedoch nicht trivial. Um dies zu bewerkstelligen, führt man einen **reversiblen Ersatzprozess** ein. Wir lernen dieses Vorgehen anhand eines Beispiels kennen.

Isotherme Expansion eines idealen Gases G gekoppelt an ein Wärmereservoir R . Zuerst führen wir diesen Prozess *reversibel* durch, danach *irreversibel*.

(a) Reversibel: Man betrachte die Anordnung aus [Abbildung 9](#).

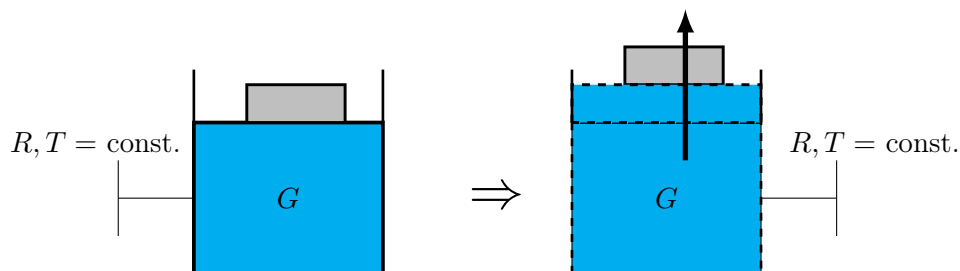


Abbildung 9: Gas G innerhalb eines Kolbens auf dem ein Gewicht liegt. Das System ist an ein Wärmereservoir R bei der Temperatur T gekoppelt. Durch Expansion des Gases wird Arbeit am Kolben ausgeführt und das Gewicht wird im Gravitationsfeld nach oben gehoben (rechts).

Da die Temperatur sich nicht ändert, gilt für die Temperatur des idealen Gases: $U = U(T) = \text{const.}$ In diesem Fall wurde Arbeit an der Umgebung verrichtet, nach dem 1. Hauptsatz gilt:

$$\Delta Q = -\Delta W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad (126)$$

Da $\Delta Q > 0$, wurde die reversible Wärme zugeführt. Die Entropie berechnet sich also zu:

$$\Delta S_G = \frac{\Delta Q}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (127)$$

und ist positiv. Da dem Reservoir Wärme entzogen wird, wird ihm auch Entropie entzogen und das Vorzeichen von ΔS_R ist negativ:

$$\Delta S_R = -\frac{\Delta Q}{T} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (128)$$

Gemäss unserer Erwartungen ist die Änderung der Gesamtentropie während des reversiblen Prozesses gleich null.

$$\Delta S^{(a)} = \Delta S_G + \Delta S_R = 0 \quad (129)$$

Die Entropie hat sich während des reversiblen Prozesses also nicht verändert.

- (b) Irreversibel (Versuch von Gay-Lussac, siehe Kapitel 2.1). Das Herausziehen der Trennwand führt ebenfalls zu einer isothermen Expansion, es wird diesmal jedoch keine Arbeit an der Umgebung verrichtet.

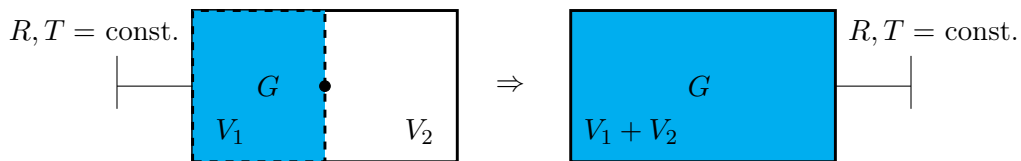


Abbildung 10: Während des Experiments von Gay-Lussac dehnt sich das Gas spontan aus, ohne Arbeit an der Umgebung zu verrichten. Das System bleibt im Gleichgewicht mit einem äusseren Wärmebad R .

Dank des reversiblen Ersatzprozesses aus (a) kennen wir bereits die Entropieänderung für das ideale Gas:

$$\Delta S_G = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (130)$$

Da das Gas weder Arbeit an der Umgebung verrichtet, noch sich die Temperatur (innere Energie) ändert gibt es auch keinen Wärmeaustausch und man erhält eine verschwindende Änderung der Umgebungsentropie:

$$\Delta Q = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta S_R = 0 \quad (131)$$

so dass:

$$\Delta S^{(b)} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} > \Delta S^{(a)} \quad (132)$$

Man bemerkt folgende Tatsache: multipliziert man den vorherigen Ausdruck mit T , erhält man gerade die reversibel ausgetauschte Arbeit. $T \cdot \Delta S^{(b)}$ ist also ein *Mass für den Verlust an verwertbarer Arbeit*. Das heisst: dadurch, dass der Prozess irreversibel ist und die Gesamtentropie zunimmt, gibt es einen Teil an mechanischer Arbeit welchen wir verlieren und nicht verwenden können. Einen irreversiblen Prozess kann man also als einen ‘nicht optimal’ durchgeführten Prozess verstehen.

Wir bemerken an dieser Stelle, dass der reversible Ersatzprozess häufig eine Idealisierung darstellt, die nicht technisch realisierbar ist. Er erlaubt dennoch eine exakte Quantifizierung von Entropie und Entropieänderungen.

3.4 Mischungsentropie

In vielen Bereichen der physikalischen Chemie kommen Mischungen vor. Wir wollen in diesem Unterkapitel die Entropie berechnen, die durch den irreversiblen Mischprozess entsteht.

Man betrachte zwei ideale Gase, *unterschiedlicher* Teilchensorten, gleichem Druck p und gleicher Temperatur T .

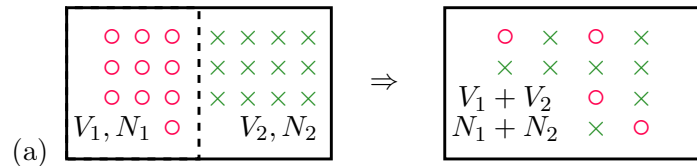


Abbildung 11: Zuerst sind die beiden Gase dank einer undurchlässigen Wand voneinander getrennt. Entfernt man die Trennwand, mischen sich die beiden Gase und wir erhalten das Gesamtvolumen $V_1 + V_2$ und die Gesamtteilchenzahl $N_1 + N_2$.

Es gelten die beiden einzelnen Zustandsgleichungen für die beiden Gase:

$$pV_1 = N_1kT \quad (133)$$

$$pV_2 = N_2kT \quad (134)$$

Annahme: Beide Gase haben die gleiche spezifische Wärmekapazität (Beispiel: O_2 , N_2 oder He und Ar) $\bar{c}_V = \frac{C_V}{N}$.

Um die innere Energie zu berechnen, zählt man die innere Energie der Untervolumina zusammen, so dass:

$$U(T, N_1, N_2) = U_1(T, N_1) + U_2(T, N_2) = \bar{c}_V \cdot (N_1 + N_2) \cdot T \quad (135)$$

(b) Wenn man die Trennwand entfernt, entsteht eine **irreversible Mischung** (siehe Abbildung 11). Es gilt dann:

$$p(V_1 + V_2) = (N_1 + N_2)kT \quad (136)$$

Die Temperatur ändert sich nicht und keine Arbeit wird verrichtet:

$$\Delta W = 0, \Delta Q = 0 \Rightarrow U = \text{const.} \quad (137)$$

$$\Delta S = S(b) - S(a) \geq \int_a^b \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (138)$$

Wir berechnen nun $S(b) - S(a)$ durch einen reversiblen Ersatzprozess. Wir bauen folgenden Schritt ein: $(b_1) = (b)$ reversible Entmischung $\rightarrow (b_2)$. Um dies zu machen, geht man von idealen Materialien aus, welche rein technisch gesehen nicht realisierbar sind. Man betrachtet das bereits gemischte System aus Abbildung 11 und stellt sich vor die Wände bestehen aus zwei ineinander verschachtelten Membranen. Jede Membran ist ideal durchlässig für ausschliesslich eine Teilchensorte. Schiebt man nun die Membranen auseinander, erhält man gerade das ungemischte System aus Abbildung 11.

Es gilt erneut $\Delta W = 0, \Delta Q = 0, \Delta U = 0$, so dass:

$$\Delta S_{b_1 \rightarrow b_2} = \int_{b_1}^{b_2} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0 \quad (139)$$

Diesmal haben sich aber die Zustandsgleichungen verändert. Man bemerkt, dass wir keinen Druckausgleich aufgrund eines Druckaustausches haben. Wir definieren noch die **Partialdrücke** als Funktion der Partialvolumina:

$$p_i = p \frac{V_i}{V} \quad (140)$$

Wir sind noch nicht am Ausgangspunkt (a). Wir führen eine isotherme Kompression ($b_2 \rightarrow b_3 = (a)$) durch. Dies führt zu einem Arbeitsaustausch welcher wieder durch einen Wärmeaustausch kompensiert wird, so dass $\Delta U = 0$ und:

$$\Delta W = - \int_V^{V_1} p_1(V') dV' - \int_V^{V_2} p_2(V') dV' \quad (141)$$

$$\Delta W = -N_1 kT \int_V^{V_1} \frac{dV'}{V'} - N_2 kT \int_V^{V_2} \frac{dV'}{V'} \quad (142)$$

$$= -kT \left(N_1 \ln \frac{V_1}{V} + N_2 \ln \frac{V_2}{V} \right) = -\Delta Q_{rev} \quad (143)$$

Daraus kann man nun die Änderung der Entropie aufgrund des Mischprozesses der beiden Gase berechnen. Man bekommt für die **Mischentropie**:

$$\Delta S = S(b) - S(a) = -S_{b_2 \rightarrow b_3} = -\frac{\Delta Q_{rev}}{T} = k \left(N_1 \ln \frac{V}{V_1} + N_2 \ln \frac{V}{V_2} \right) > 0 \quad (144)$$

Das negative Vorzeichen in der zweiten Gleichung kommt daher, dass der hier berechnete reversible Prozess gerade in umgekehrter Reihenfolge zum gewünschten Prozess läuft und eine Entmischung statt einer Mischung beschreibt ($(b) \Rightarrow (a)$ statt $(a) \Rightarrow (b)$). Der Beitrag der Mischentropie ist positiv. Phänomenologisch kann man bemerken, dass während einer Mischung die Unordnung eines Systems zunimmt.

3.5 TdS-Gleichungen

Wie wir gesehen haben, ist das Berechnen von Entropien sehr aufwendig. Insbesondere gilt, dass jeder Prozess a priori als allgemein angenommen werden muss und wir uns deshalb jedes Mal überlegen müssen, wie wir in reversiblen Schritten vom Anfangs- in den Endzustand gelangen. Der reversible Ersatzprozess ist dementsprechend sowohl ein nützliches als auch ein aufwendiges Werkzeug. Entropien sind jedoch sehr wichtig, da sie ein Mass für den maximalen Wert der Menge an Wärme, die in einer idealisierten Situation in Arbeit umgewandelt werden kann, sind. Wir sind also an einer Methode interessiert, um S aus bereits bekannten Grössen, wie zum Beispiel den (tabellierten) Materialkoeffizienten, zu berechnen.

Die **thermodynamische Grundrelation** für reversible Prozesse (quasistatische Übergänge zwischen Gleichgewichtszuständen) am realen Gas ist gegeben durch:

$$dU = TdS - pdV \quad (145)$$

Diese Schreibweise ist suggestiv, da sie bereits einen Hinweis liefert, dass (S, V) statt (T, V) die natürlichen Variablen für die innere Energie sind (siehe später).

Nehmen wir (T, V) als die unabhängigen Zustandsvariablen, können wir die totalen Differentiale für $S(T, V)$ und $U(V, T)$ ausschreiben:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV \quad (146)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (147)$$

Die zweite Gleichung in (146) folgt durch auflösen von (145) nach dS . Einsetzen von (151) in (146) liefert:

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right) dV \quad (148)$$

Beobachtung: dS ist ein exaktes Differential, das heißt, dass es die *Integrabilitätsbedingungen* erfüllt: die Ableitung des Koeffizienten von dT nach dem Volumen entspricht der Ableitung des Koeffizienten von dV nach der Temperatur. Unter Verwendung dieser Bedingung erhält man:

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} \stackrel{!}{=} -\frac{1}{T^2} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right) + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (149)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T^2} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right) = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (150)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (151)$$

Wir suchen eine Formulierung für verschiedene Sätze von Zustandsvariablen, ausgedrückt durch Materialkoeffizienten (**Response Funktionen**⁵). Diese sind (siehe auch Kapitel 1):

- **Ausdehnungs- und Spannungskoeffizient:**

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (152)$$

- **Kompressibilität:**

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad \kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \quad (153)$$

- **Wärmekapazitäten:**

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (154)$$

⁵Diese werden so genannt, da sie beschreiben, wie sich Zustandsvariablen unter Änderung anderer Zustandsvariablen verändern.

Wir bemerken, dass wir zum üblichen Satz von Variablen p, V, T noch die Entropie S hinzugefügt haben. Nicht alle diese Variablen sind unabhängig voneinander. Die Ableitungen können durch die Kettenregel miteinander verbunden werden, dies liefert Relationen für Materialkoeffizienten:

$$\underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}_{p \cdot \beta} \underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p}_{1/\alpha V} \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}_{-V \kappa_T} = -1 \quad (155)$$

$$(p \cdot \beta) \cdot \left(\frac{1}{\alpha V}\right) \cdot (-V \kappa_T) = -1 \quad (156)$$

$$\Rightarrow \beta = \frac{1}{p} \frac{\alpha}{\kappa_T} \quad (157)$$

Man erhält eine zusätzliche Relation aus der Differenz $C_p - C_V$:

$$C_p - C_V = \underbrace{\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]}_{=(151)=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=T p \beta} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = (T p \beta)(\alpha V) = T V \frac{\alpha^2}{\kappa_T} \geq 0 \quad (158)$$

Wir können nun die Entropie als Funktion der anderen Variablen ausdrücken. Wie bereits gesehen, kann man aus dem Satz p, V, T jeweils zwei unabhängige Variablen auswählen. Dies liefert folgende Fälle:

(a) $S = S(T, V)$. Es genügt $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ durch die Materialkoeffizienten zu identifizieren:

$$T dS = C_V dT + T \frac{\alpha}{\kappa_T} dV \quad (159)$$

(b) $S = S(T, p)$. Wir nutzen dafür:

$$V = V(T, p) \Rightarrow dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \quad (160)$$

und setzen in Gleichung (148) ein:

$$T dS = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \quad (161)$$

$$+ \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp = \quad (162)$$

$$\stackrel{(48)}{=} C_p dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp = \quad (163)$$

$$= C_p dT + T \left(\frac{\alpha}{\kappa_T}\right) (-V \kappa_T) dp \quad (164)$$

In der letzten Gleichung haben wir die Kettenregel benutzt und die Tatsache, dass $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = 1/\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 1/V\alpha$, woraus $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \alpha/\kappa_T$ folgt. Insgesamt erhalten wir:

$$T dS = C_p dT - T V \alpha dp \quad (165)$$

- (c) $S = S(V, p)$. Wir benutzen für diesen Fall den Ausdruck für das totale Differential von $T = T(p, V)$:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV \quad (166)$$

Einsetzen in die TdS Gleichung führt zu:

$$TdS = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left[C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right] dV \quad (167)$$

Wir benutzen an dieser Stelle erneut:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{\kappa_T}{\alpha} \quad \Rightarrow \quad C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = C_V \frac{\kappa_T}{\alpha} \quad (168)$$

$$\left[C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right] = \quad (169)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left[C_V + T \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}_{=C_p - C_V} \right] = \quad (170)$$

$$= C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{V\alpha} \quad (171)$$

Es folgt schlussendlich die TdS Gleichung:

$$TdS = C_V \frac{\kappa_T}{\alpha} dp + \frac{C_p}{V\alpha} dV \quad (172)$$

Für reversible adiabatische Prozesse gilt $\delta Q = 0 \Rightarrow dS = 0$ (Entropie ist konstant). Man kann die TdS Gleichungen deshalb benutzen, um die *Adiabatengleichungen* für jeden beliebigen Satz von Variablen herzuleiten. Es ergeben sich mit $S = \text{const}$ und (165), (159), (172):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -\frac{C_V \kappa_T}{T\alpha}, \quad (173)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = \frac{C_p}{VT\alpha}, \quad (174)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{-C_p}{V\kappa_T C_V} \quad (175)$$

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (176)$$

$$\Rightarrow \boxed{-\frac{C_p}{VC_V \kappa_T}} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \boxed{\frac{1}{V\kappa_S}} \quad (177)$$

aus der letzten Beziehung erkennt man den interessanten Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der Wärmekapazitäten (γ) und den Kompressibilitätskoeffizienten bei konstanter Temperatur und konstanter Entropie:

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} \quad (178)$$

4 Thermodynamische Potentiale

Kapitel 4: [4], Kapitel 3 und [6], Kapitel 5

Im Allgemeinen handelt es sich bei Potentialen in der Physik um (meist) *skalare Funktionen* aus denen durch Ableitung fundamentale Grössen einer jeweiligen Theorie berechnet werden können. Da die Ableitung ein mehr oder minder trivialer Prozess ist, welcher Anhand eines mechanischen Algorithmus durchgeführt werden kann, sind Potentiale ein mächtiges Werkzeug. An dieser Stelle möchten wir auf die einzelnen Fälle aus der Mechanik und der Elektrodynamik hinweisen:

- **Mechanik**, Potential Φ einer *konservativen Kraft* \vec{F}_G (Beispiel: Schwerkraft im Keplerproblem):

$$\vec{F}_G(\vec{r}) = -m\vec{\nabla}\Phi(\vec{r}) \quad (179)$$

- **Elektrodynamik**: Skalares Potential Φ_{el} der elektrischen Kraft verursacht durch eine Ladungsverteilung (Beispiel: Coulombkraft zwischen zwei Punktladungen):

$$\vec{F}_E(\vec{r}) = -q\vec{\nabla}\Phi(\vec{r}) \quad (180)$$

Das Potential liefert auch eine Verbindung zum Feld. Aus dem skalarem Potential kann man das elektrische Feld $\vec{E}(\vec{r})$ berechnen:

$$\vec{\nabla}\Phi(\vec{r}) = -\vec{E}(\vec{r}) \quad (181)$$

Das **Vektorpotential** steht hingegen in Beziehung zur magnetischen Induktion (Flussdichte) $\vec{B}(\vec{r})$:

$$\vec{B}(\vec{r}) = \text{rot}\vec{A}(\vec{r}) = \nabla \times \vec{A}(\vec{r}) \quad (182)$$

Ausgangspunkt ist die Grundrelation der Thermodynamik:

$$dU = TdS + \sum_{i=1}^m Q_i dq_i + \sum_{j=1}^n \mu_j \cdot dN_j \quad (183)$$

Durch Integration erhält man die innere Energie ausgedrückt durch die unabhängigen Zustandsgrössen $U = U(S, \{q_i\}, \{N_j\})$. Die abhängigen Zustandsgrössen sind über die Zustandsgleichung mit den unabhängigen verbunden, jedoch ist gerade jene Zustandsgleichung im Allgemeinen nicht bekannt und die Bestimmung kann sehr aufwendig sein. Man sieht aber auch, dass allein die Kenntnis von U diese Aufgabe erheblich erleichtert.

- Abhängige Variablen können aus bekanntem U durch Differentiation bestimmt werden. Beispiel: allgemeines Gas $q = V, Q = -p$:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_j}, \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_j}, \quad \mu_j = \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, N_{j \neq i}} \quad (184)$$

In einem Satz von Variablen $\Rightarrow U(S, \{q_i\}, \{N_j\})$ ist die **Erzeugende** der abhängigen Variablen.

- Die Response Funktionen ergeben sich aus den zweiten Ableitungen. Beispiel: $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N_j}$. T ist aber nicht unabhängig weshalb folgt, dass:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N_j} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N_j} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N_j} = T \left(\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V,N_j}\right)^{-1} \quad (185)$$

Aus der Tatsache, dass dU ein totales Differential ist, erfüllen die Response Funktionen die Integrabilitätsbedingung. Es folgen die sogenannten Maxwellrelationen, wie Beispielsweise:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N_j} = \left(-\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N_j}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial N_j}\right)_{V,S,N_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial S}\right)_{V,N_{i \neq j}} \quad (186)$$

Die allgemeine Struktur der Maxwellrelationen ist immer gleich. Sie folgen dem Muster: Ableitung einer abhängigen Zustandsgrösse nach einer unabhängigen Zustandsgrösse, welche nicht im gleichen Term des Differentials des Potentials auftaucht. Gleichgesetzt werden immer über Kreuz die Paare "Koeffizient-Differential" aus der Grundrelation, wie zum Beispiel: T/S , p/V und μ_j/N_j .

$U(S, \{q_i\}, \{N_j\})$: legt das Gleichgewichtsverhalten (Zustandsgleichung) des Systems eindeutig fest. Aus diesem Grund heisst $U(S, \{q_i\}, \{N_j\})$ das **thermodynamische Potential** zu einem bestimmten Satz von unabhängigen Variablen. $(S, \{q_i\}, \{N_j\})$ sind die sogenannten natürlichen Variablen zu U .

Division der Grundrelation durch T liefert:

$$dS = \frac{1}{T}dU - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^m Q_i dq_i - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j \quad (187)$$

dies ist das vollständige Differential von S . $S(U, \{q_i\}, \{N_j\})$ ist ebenfalls ein thermodynamisches Potential mit $(U, \{q_i\}, \{N_j\})$ als natürliche Variablen.

Es ist klar, dass es sich bei $(S, \{q_i\}, \{N_j\})$ nicht um den angenehmsten Variabelsatz handelt, da die Entropie weder einfach zu berechnen noch zu messen ist. Jedes Potential ist zu einem bestimmten Variabelsatz geeignet. Die natürlichen Variablen sind dadurch ausgezeichnet, dass sie die einfachste Struktur des totalen Differentials liefern. Wir suchen also thermodynamische Potentiale für andere Kombinationen von *natürlichen Variablen*. Das Analogon in der Mechanik ist der Übergang von der Lagrange zur Hamilton Funktion. Dies geschah mittels der **Legendre-Transformation** welche im folgenden kurz wiederholt wird.

Box: Wiederholung Legendre-Transformation

Für $f(x)$ mit $\frac{df}{dx} = u(x)$ gilt:

$$df = u dx = d(ux) - x du \quad (188)$$

Dies erlaubt die Ableitung einer Funktion nach einer bestimmten Variable, als neue unabhängige Variable einzuführen, so dass für:

$$g(u) = f - ux \quad \text{Legendre-Transformierte von } f \quad (189)$$

gilt:

$$\frac{dg}{du} = -x \quad (190)$$

Jedes aus der Legendre-Transformation resultierende Potential hat je nach gewähltem Variabelsatz einen besonderen Namen.

4.1 Freie Energie und Enthalpien

Der Ausgangspunkt ist zuerst immer $U(S, \{q_i\}, \{N_j\})$ in natürlichen Variablen. Mithilfe einer Legendretransformation können wir andere Variabelsätze einführen. Im folgenden werden wir zu jedem allgemeinen Satz das Beispiel für das Gas mitaufzählen.

- (a) Nach $(T, \{q_i\}, \{N_j\})$, Gas: T, V, N_j . Wir überführen die **freie Energie** F gemäss Legendretransformation ein:

$$F = U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{q_i, N_j} = U - T \cdot S \quad (191)$$

mit:

$$dF = -SdT + \sum_{i=1}^m Q_i dq_i + \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j \quad (192)$$

so dass wir die abhängigen Zustandsgrößen durch erste partielle Ableitung bekommen:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{q_i, N_j}, \quad Q_j = \left(\frac{\partial F}{\partial q_i} \right)_{T, q_{i \neq j}, N_j} \quad (193)$$

Für das Gas haben wir zusätzlich $p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N}$. Es ergeben sich wieder Maxwellrelationen aus der Integrabilitätsbedingung für die Koeffizienten von dU :

$$+ \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, N_j} = + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, N_j}, \text{ usw.} \quad (194)$$

In der letzten Formel kompensieren sich die Minuszeichen aus den Formeln für S und p .

- (b) Nach $(S, \{Q_i\}, \{N_j\})$, Gas: $(S, p, \{N_j\})$. Diese Situation kommt sehr häufig bei chemischen Reaktionen vor. Es handelt sich um einen Satz von speziellen Randbedingungen: konstante Entropie und konstanter Druck. **Enthalpie**:

$$H = U - \sum_{i=1}^m q_j \frac{\partial U}{\partial q_i} = U - \sum_{i=1}^m q_i Q_i \quad (195)$$

mit dem vollständigen Differential:

$$dH = TdS - \sum_{i=1}^m q_i dQ_i + \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j \quad (196)$$

Inbesondere bei *Phasenübergängen* ist der Fall des Gases besonders wichtig:

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j \quad (197)$$

Bemerkung: Es wird uns nicht gelingen p und V als unabhängige Variablen zu nehmen, da aus den verallgemeinerten thermodynamischen Kräfte und Variablen immer paarweise auftreten.

(c) Nach $(T, \{Q_i\}, \{N_j\})$ Gas: $(T, p, \{N_j\})$. Wir erhalten die sogenannte **Gibbs' (freie) Enthalpie**:

$$G = U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{q_i, N_j} - \sum_{i=1}^m q_i \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)_{S, q_{i \neq j}, N_j} = U - TS - \sum_{i=1}^m q_i Q_i \quad (198)$$

mit:

$$dG = -SdT - \sum_{i=1}^n q_i dq_i + \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j \quad (199)$$

für das Gas:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j \quad (200)$$

$\mu_i(T, \{Q_i\})$ ist somit die Gibbs-Enthalpie prot Teilchen.

Wir überprüfen die Eigenschaften, die die Terme in den Differentialformen erfüllen:

- $S, dS, \sum_{i=1}^m Q_i dq_i, dN_j$ sind **extensiv**, μ_j **intensiv**

$\Rightarrow U, F, H, G$ sind alle **extensiv**

- Daraus folgen die **Homogenitätsrelationen** für Q_i intensiv, d.h. falls:

$$U(\lambda S, \lambda \{q_i\}, \lambda \{N_j\}) = \lambda U(S, \{q_i\}, \{N_j\}) \quad (201)$$

$$F(T, \lambda \{q_i\}, \lambda \{N_j\}) = \lambda F(T, \{q_i\}, \{N_j\}), \quad (202)$$

$$H(\lambda S, \{Q_i\}, \lambda \{N_j\}) = \lambda H(S, \{Q_i\}, \{N_j\}), \quad (203)$$

$$G(T, \{Q_i\}, \lambda \{N_j\}) = \lambda G(T, \{Q_i\}, \{N_j\}) \quad (204)$$

Durch ableiten der letzten Gleichung nach λ erhält man:

$$G(T, \{Q_i\}, \{N_j\}) = \frac{d}{d\lambda} G(T, \{Q_i\}, \lambda \{N_j\})|_{\lambda=1} \quad (205)$$

$\Rightarrow G$ selbst ist linear in der Teilchenzahl, nach dem Ableiten kommt also nur der Koeffizient der Teilchenzahl vor. Es ergibt sich die **Gibbs-Duhem** Gleichung:

$$G(T, \{Q_i\}, \{N_j\}) = \sum_{j=1}^m \mu_j(T, \{Q_i\}) N_j \quad (206)$$

Da es bei der Anzahl von thermodynamischen Potentialen und deren natürlicher Variablen schwierig ist, den Überblick zu behalten, wurde eine *Merkhilfe* entwickelt. Es handelt sich um das sogenannte **Thermodynamische Quadrat** (siehe Abbildung 12).

Die Konstruktion des thermodynamischen Quadrats wurde so durchgeführt, dass:

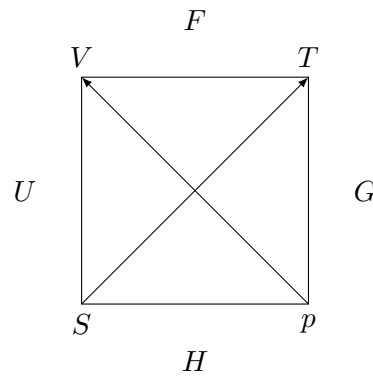


Abbildung 12: Das thermodynamische Quadrat: auf den Ecken befinden sich die Variablen, auf den Seiten die Potentiale.

- Potentiale sind auf den Seiten.
- Die natürlichen Variablen des Potentials sind jeweils auf den benachbarten Ecken. **Bsp:** $F(V, T)$; $U(S, V)$.
- Gegenüberliegende Ecken geben die Paare von abhängigen und unabhängigen Variablen.
- Vorzeichenkonvention: das Vorzeichen der unabhängigen Variablen ist durch die Pfeilrichtung gegeben. ‘ $x \rightarrow$ ’: +; ‘ $\rightarrow x$ ’: -. **Bsp:** $dU = TdS - pdV$, da der Pfeil von S weggeht, während er in V einläuft. $dH = TdS + Vdp$, weil der Pfeil für beide Variablen auslaufend ist.
- Legendretransformationen lassen sich ablesen anhand der benachbarten Seiten und zwar als Addition des Produkts der konjugierten Variablen (äussere Ecken). Die neue Variable bestimmt das Vorzeichen: **Bsp:** $F(T, V) = U(S, V) - ST$.

Aus dem thermodynamischen Quadrat kann man ebenfalls die **Maxwell-Relationen** ablesen. Im Allgemeinen hatten wir die Maxwell-Relationen aus den thermodynamischen Potentiale und Ausnutzung der Integrabilitätsbedingung hergeleitet. Es gelten die Regeln aus Abbildung 13.

Durch Gleichsetzen benachbarter Ecken erhält man die Maxwell-Relationen. Zum Beispiel:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (207)$$

Ersetzt man $U \rightarrow E$ (E für ‘Energie’), erhält man den deutschen **Merksatz**:

‘**G**ute **P**hysiker **H**aben **S**tets **E**ine **V**orliebe **F**ür **T**hermodynamik.’

Die Anwendungen von thermodynamischen Potentials sind sehr vielfältig, insbesondere bei der Beschreibung von *Zustandsänderungen* und *Phasenübergängen*. Die Art und Weise wie man sie benutzt, werden wir im folgenden an einem technisch sehr wichtigen Problem kennenlernen.

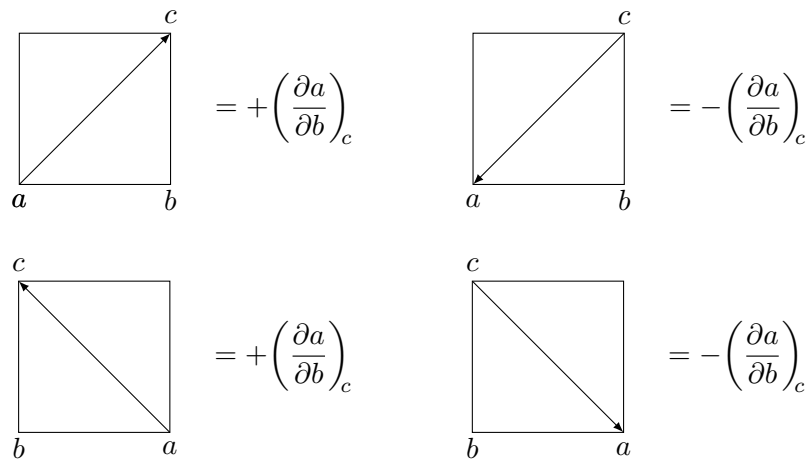


Abbildung 13: Regeln für die Ableitungen im thermodynamischen Quadrat (Maxwell-Relationen)

4.2 Joule-Thomson Prozess

Es handelt sich um die *gedrosselte adiabatische Expansion* eines Gases. Obschon die Bezeichnung kompliziert klingt, kommt dieser Prozess sehr häufig vor. Adiabatisch bedeutet kein Wärmeaustausch, gedrosselt bedeutet, dass man zwar eine Expansion hat, das Gas selbst aber nicht frei expandieren kann, da es durch ein Drosselventil kontrolliert wird. Man betrachte Abbildung 14.

Es gilt $\delta Q = 0$ und $p_2 < p_1$, die beiden Drücke bleiben aber wegen des Drosselventils konstant. Beim Durchströmen durch das Drosselventil muss Volumenarbeit verrichtet werden um das Gas auf die Größe des Durchflusses zu komprimieren und das Gas verrichtet wiederum eine Arbeit an der Umgebung durch die Expansion beim Auströmen. Die Berechnung der inneren Energie führt also zu:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \Delta W = - \int_{V_1}^0 p_1 dV - \int_0^{V_2} p_2 dV = p_1 V_1 - p_2 V_2 \quad (208)$$

Die innere Energie bleibt nicht konstant, es gilt jedoch:

$$\Delta H = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) = 0 \quad (209)$$

es handelt sich also um einen *isenthalpischen* Prozess. Eine solche gedrosselte Expansion kommt zum Beispiel vor, wenn man das Ventil einer Spraydose öffnet, eine Fahrradpumpe

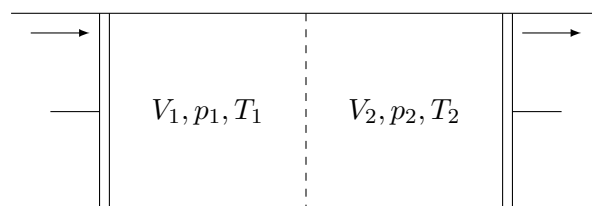


Abbildung 14: Skizze des Joule-Thomson Prozesses. Man hat ein Gas in 2 Volumina mit zwei Kolben. Zwischen den beiden Volumina kann das Gas nicht frei strömen. Der Teilchenstrom wird über das Drosselventil geregelt.

pe oder ein Fahrradventil benutzt. Die Temperatur im Arbeitsmedium wird während des Prozesses abgesenkt. Man bemerkt, dass die Luft, die aus dem Fahrradventil kommt, kalt ist. Die Temperatur innerhalb des Reifens war anfangs entsprechend höher. Wir werden im folgenden sehen, dass eine derartige Abkühlung für ein ideales Gas nicht stattfindet. Dieser Prozess zeigt also die ersten Abweichungen vom idealen Gas und ermöglicht es, Parameter für das reale Gas zu finden.

Wir suchen den sogenannten **Joule-Thomson** Koeffizienten δ , welcher gerade das Temperaturverhalten als Funktion der Druckdifferenz beschreibt:

$$\delta = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (210)$$

T, p sind nicht die natürlichen Variablen von H . Mit $S(T, p)$ findet man für das totale Differential:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT \quad (211)$$

Einsetzen in den Ausdruck für die Enthalpie:

$$dH = TdS + Vdp \quad (212)$$

$$= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(V + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \right) dp \quad (213)$$

Wir können den Joule-Thomson Koeffizienten direkt ablesen, da $dH = 0$. Dies setzt voraus, dass $\frac{\partial S}{\partial T}$ und $\frac{\partial S}{\partial p}$ bekannt sind. Zur Quantifizierung nutzt man die Maxwell-Relationen für die Gibbsenthalpie $G(T, p)$:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (214)$$

und die TdS Gleichung für geeignete Materialkoeffizienten:

$$TdS = C_p dT - TV\alpha dp \quad (215)$$

$$\Rightarrow dH = C_p dT + \left(V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right) dp \quad (216)$$

Der Joule-Thomson Koeffizient wird zu:

$$\delta = \frac{1}{C_p} \left(T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right) \quad (217)$$

Wir erkennen sofort, dass für das ideale Gas, der Joule-Thomson Koeffizient verschwindet. Es gilt nämlich $V = nRT/p$ und:

$$\delta = \frac{1}{C_p} \left(\overbrace{T \cdot nR/p}^{=V} - V \right) = 0 \quad (218)$$

In der Natur wird aber in der Regel eine Abkühlung beobachtet. Gerade diese phänomenologische Beobachtung liefert uns also einen Hinweis für Abweichungen vom Verhalten des idealen Gases.

4.3 Gleichgewichtsbedingungen

Die thermodynamischen Potentiale sind wichtig für die Annäherung an Gleichgewichtssituationen. Die Entropie ist eine vernünftige Grösse für die Bestimmung des Gleichgewichtszustandes unter Verwendung der Clausius'schen Ungleichung, für isolierte Systeme. Jedoch sind nicht alle Systeme isoliert und es findet ein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt. Wenn ein Untersystem mit der Umgebung Entropie austauschen kann, dann erreicht das Untersystem seinen Gleichgewichtszustand, nicht unter Maximierung der Entropie, sondern unter der Optimierung einer anderen Grösse.

Im Allgemeinen benötigen wir also alle thermodynamischen Potentiale in ihren natürlichen Variablen, um einen reversiblen Energieaustausch mit der Umgebung zu beschreiben. Zum Beispiel:

$$dU = TdS - pdV \rightarrow \begin{cases} S = \text{const.} : dU = -pdV \text{ Arbeitsaustausch;} \\ V = \text{const.} : dU = TdS \text{ Wärmeaustausch} \end{cases} \quad (219)$$

Für Allgemeine Prozesse gilt:

$$TdS \geq \delta Q = dU - \sum_{i=1}^m Q_i dq_i - \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j \quad (220)$$

Es trifft eine Aussage über die Richtung, in die sich Zustandsvariablen in allgemeinen Prozessen ändern dürfen und über Gleichgewichtszustände (wenn die Ungleichheit in eine Gleichheit degeneriert). Wir unterscheiden nun wieder die Systeme, die am Häufigsten auftreten. Für offene Systeme kann man ebenfalls Aussagen über die Gleichgewichtsbedingung machen, dies ist jedoch wesentlich schwerer und wird uns erst in der statistischen Mechanik gelingen.

- (a) **isoliertes System:** kein Energieaustausch mit der Umgebung $dU = 0, dq_i = 0, dN_j = 0 \Rightarrow dS \geq 0$. Die Entropie ist in der Tat die einzige Zustandsgrösse, die sich in einem isolierten System noch ändern darf, alle anderen Zustandsgrössen sind bereits konstant, da es weder Arbeits-, noch Wärme- oder Teilchenaustausch gibt. Falls sich die Entropie ebenfalls nicht ändert ($dS = 0$) ist das System im Gleichgewichtszustand. Der Gleichgewichtszustand ist der Zustand maximaler Entropie.

Beispiel: Siehe Abbildung 15. Die Trennwand ist durchlässig für Energie und Materie.

Es gilt $U = U_1 + U_2, V = V_1 + V_2, N = N_1 + N_2$. Die gesamte innere Energie, Volumen und Teilchenzahl sind jeweils konstant $\Rightarrow dU_1 = -dU_2, dV_1 = -dV_2, dN_1 = -dN_2$. Wir betrachten als thermodynamisches Potential also nicht die innere Energie, sondern die gesamte Entropie:

$$S = S_1 + S_2 = S(U_1, V_1, N_1) + S(U_2, V_2, N_2) \quad (221)$$

Die Gleichgewichtsbedingung verlangt:

$$dS = 0 = dS_1 + dS_2 = \left(\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1, N_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{V_2, N_2} \right) dU_1 + \quad (222)$$

$$+ \left(\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{U_1, N_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{V_2, N_2} \right) dV_1 + \left(\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{U_1, V_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{U_2, V_2} \right) dN_1 \quad (223)$$

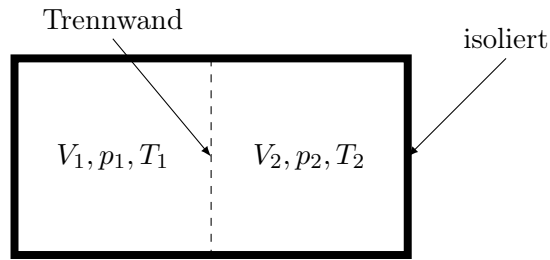


Abbildung 15: Isoliertes System mit zwei Teilvolumina V_1, V_2 welche durcheine Trennwand voneinander getrennt sind. Die Trennwand ist durchlässig für Materie-, Energie- (Arbeit, Wärme) Austausch und ist beweglich.

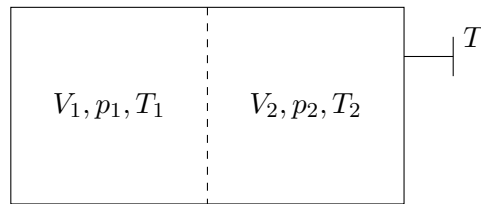


Abbildung 16: Geschlossenes System gekoppelt an ein Wärmebad der Temperatur T .

wir ersetzen die Ableitungen der Potentiale durch Zustandsgrößen:

$$= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 + \left(-\frac{\mu_1}{T_1} + \frac{\mu_2}{T_2} \right) dN_2 \quad (224)$$

Da dU_1, dV_1, dN_1 unabhängig und beliebig sind, muss im Gleichgewicht gelten:

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2 \quad (225)$$

Aus $\mu_1 = \mu_2$ werden wir das chemische Gleichgewicht herstellen und zum Beispiel das Massenwirkungsgesetz herleiten.

- (b) Geschlossenes System ($dN_i = 0$) im Wärmebad ($dT = 0$) ohne Arbeitsaustausch ($dq_i = 0$). Aus der Clausius'schen Ungleichung bekommen wir:

$$TdS \geq dU \xrightarrow{T=const.} d(U - TS) \leq 0 \Rightarrow dF \leq 0 \quad (226)$$

im Gleichgewicht gilt $dF = 0$. Der Gleichgewichtszustand ist die Minimierung der freien Energie. Da das System an ein Wärmebad gekoppelt ist, gibt es einen Wärmeaustausch mit der Umgebung \Rightarrow Entropieaustausch. Selbst im Gleichgewicht ist die Entropie nicht unbedingt erhalten und einen optimalen Wert für die Entropie zu definieren hat keinen Sinn mehr.

Beispiel: mit $dV_1 = -dV_2, dN_1 = -dN_2$.

$$dF = 0 = \left(\left(\frac{\partial F_1}{\partial V_1} \right)_{N_1, T} - \left(\frac{\partial F_2}{\partial V_2} \right)_{N_2, T} \right) dV_1 \quad (227)$$

$$+ \left(\left(\frac{\partial F_1}{\partial N_1} \right)_{V_1, T} - \left(\frac{\partial F_2}{\partial N_2} \right)_{V_2, T} \right) dN_1 \quad (228)$$

$$= (-p_1 + p_2)dV_1 + (\mu_1 - \mu_2)dN_1 \Rightarrow \text{Gleichgewicht für } p_1 = p_2, \mu_1 = \mu_2 \quad (229)$$

- (c) Geschlossenes ($dN_i = 0$) System im Wärmebad ($dT = 0$) bei konstanten Kräften ($dQ_i = 0$) zum Beispiel ein Gas bei $T = \text{const.}$, $N = \text{const.}$, $p = \text{const.}$:

$$TdS = d(TS) \geq dU - \sum_{i=1}^m Q_i dq_i = dU - d\left(\sum_{i=1}^m Q_i q_i\right) \quad (230)$$

$$\Rightarrow d\left(U - \sum_{i=1}^m Q_i q_i - TS\right) \leq 0 \Rightarrow dG \leq 0 \quad (231)$$

und $dG = 0$ im Gleichgewicht (wird extremal).

Wir bemerken, dass in jedem der drei Fälle wir eine Extremalbedingung an eines der thermodynamischen Potentiale gefunden haben. Wir wollen auch die Stabilität des Gleichgewichts im Raum der Zustandsvariablen untersuchen, um zu bestimmen, ob es sich beim Extremum auch um ein Maximum handelt. Dies führt zu Bedingungen an die Materialkonstanten.

4.4 Stabilität des Gleichgewichts

Bedingung der maximalen Entropie $dS = 0$ (extremale Entropie, welche maximal oder minimal sein kann). Wir schreiben also die Bedingung für ein lokales Maximum nieder:

$$S(U, V) > S(U + \Delta U, V + \Delta V) \quad (232)$$

Eine Entwicklung in zweiter Ordnung liefert:

$$0 > \frac{\partial^2 S}{\partial^2 U} (\Delta U)^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} (\Delta U \Delta V) + \frac{\partial^2 S}{\partial^2 V} (\Delta V)^2 \quad (233)$$

Wir benutzen die Änderung der abhängigen Zustandsvariablen:

$$\Delta\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{\partial^2 S}{\partial^2 U} \Delta U + \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \Delta V, \quad (234)$$

$$\Delta\left(\frac{p}{T}\right) = \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \Delta U + \frac{\partial^2 S}{\partial^2 V} \Delta V \quad (235)$$

so dass:

$$0 > \Delta\left(\frac{1}{T}\right) \Delta U + \Delta\left(\frac{p}{T}\right) \Delta V \quad (236)$$

Die letzte Gleichung enthält jedoch immer noch 4 Zustandsvariablen, welche voneinander abhängig sind. Wir wählen dementsprechend 2 aus und drücken die Gleichung in (V, T) aus. Einfaches Umformen führt zu:

$$0 > -\frac{1}{T^2} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \Delta V \right) - \frac{1}{T^2} p \Delta V \Delta T \quad (237)$$

$$+ \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V \right) \Delta V \quad (238)$$

$$0 > -\frac{C_V}{T^2} \underbrace{(\Delta T)^2}_{>0} - \frac{1}{TV\kappa_T} \underbrace{(\Delta V)^2}_{>0} + [\dots] \Delta V \Delta T \quad (239)$$

Ist T oder V konstant, gibt es jeweils nur eine Möglichkeit, damit die Ungleichung erfüllt ist und zwar:

$$C_V \geq 0, \quad \kappa_T \geq 0 \quad (240)$$

Aus Gl.(160) $C_p - C_V > 0$ folgt zusätzlich noch $C_p > 0$.

Die Möglichkeit einer solchen Herleitung deckt sich mit Bedingungen für die zweite Ableitung von thermodynamischen Potentialen, das heisst Bedingungen an die Response Funktionen. S soll maximal sein \rightarrow Bedingung an die zweite Ableitung \rightarrow ausdrücken durch Response-Funktionen \rightarrow Positivität der Response Funktionen aus der Stabilität des Systems. Diese Beziehungen drücken die mechanische Stabilität des Systems aus: wäre beispielsweise $\kappa_T < 0$, so würde für kleiner werdenden Druck das Volumen kleiner werden das System bricht in sich zusammen.

4.5 Dritter Hauptsatz der Thermodynamik: Nernst'scher Wärmesatz

Nernst war einer der Pioniere der Tieftemperatur Physik und hat das Verhalten von Materialkoeffizienten bei tiefen Temperaturen untersucht. Dies führte zu einer Vorhersage für das Grenzverhalten der Entropie bei $T \rightarrow 0$, welche nicht im Rahmen von der 1. und 2. Hauptsatz erklärbar ist. Dies ist der Inhalt des **dritten Hauptsatzes**.

3. Hauptsatz

$S \xrightarrow{T \rightarrow 0} S_0 = \text{const.}$ unabhängig von den anderen Zustandsgrößen und unabhängig vom Aggregatzustand.

Wir wählen $S_0 = 0$, so dass die Entropie eindeutig festgelegt ist (nicht nur bis auf eine additive Konstante). Es gibt zwei wichtige Anwendungen, welche häufig auch als alternative Formulierung des 3. Hauptsatzes genutzt werden.

(a) *Materialkoeffizienten:*

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \xrightarrow{T \rightarrow 0, S \rightarrow S_0} 0 \quad (241)$$

Obwohl wir keine Aussage über Volumen und Druck treffen, können wir sagen, dass der Materialkoeffizient verschwindet. Ein analoges Vorgehen haben wir auch bei β :

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 \quad (242)$$

Desweiteren folgt aus den TdS-Gleichungen in (T, V) : und $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$:

$$S(V, T) = S_0 + \int_0^T dT' \frac{C_V(V, T')}{T'} \quad (243)$$

Wir fordern, dass das Integral auch für kleine T endlich bleibt, damit $S(V, T)$ endlich bleibt: Es muss also gelten:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V(V, T) = 0 \quad (244)$$

Im allgemeinen verschwinden alle Response Funktionen bei $T = 0$.

- (b) *Unerreichbarkeit von $T = 0$.* Abkühlung ist ein Prozess im Zustandsdiagramm; im Folgenden werden wir das Lindeverfahren näher betrachten, welches zur Verflüssigung von Gasen angewendet wird (siehe Abbildung 17).

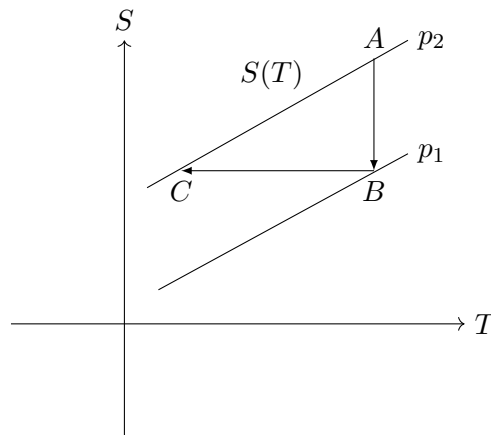


Abbildung 17: $S - T$ Diagramm zur Illustration des Lindeverfahrens. Es besteht aus einer Reihe von isothermen Kompressionen, direkt gefolgt von einer adiabatischen Abkühlung.

Es gilt $p_1 < p_2$. $A \rightarrow B$: isotherme Entropiereduktion (im Kontakt mit einem Wärmebad); $B \rightarrow C$: adiabatische Abkühlung (thermisch isoliert: $\delta Q = 0$).

Das Diagramm ist vereinbar mit dem 1. und 2. Hauptsatz. Der Grund, warum wir mehrere Schritte benötigen ist gerade der dritte Hauptsatz. Dieser verlangt, dass in der Nähe von $T = 0$, $S(T) \rightarrow 0$ für alle Drücke p . Man erhält also ein Diagramm wie in Abbildung 18 gezeigt.

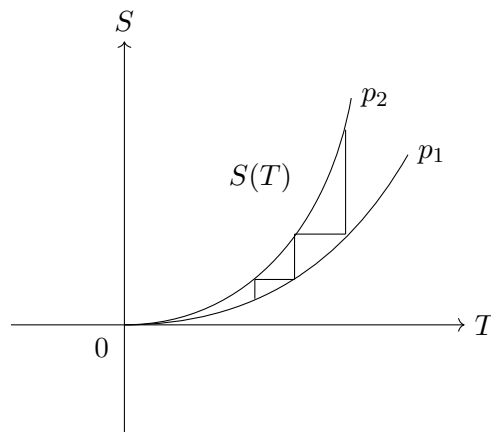


Abbildung 18: $S - T$ Diagramm zur Illustration des Lindeverfahrens unter Berücksichtigung des Nernst'schen Wärmesatzes. Die $S(T)$ Kurven starten nun alle bei 0.

Man macht zwei Beobachtungen:

- $\Delta T = T_a - T_e$ mit jedem Schritt wird das Temperaturintervall kleiner;
- $T = 0$ ist nur asymptotisch erreichbar;

Man betrachte die Entropie bei adiabatischer Abkühlung $S(T_a, p_2) \xrightarrow{\delta Q=0} S(T_e, p_1)$. Der

zweite Hauptsatz besagt:

$$TdS \geq \delta Q = 0 \quad \Rightarrow \quad S(T_e, p_1) \geq S(T_a, p_2) \quad (245)$$

Gleichheit gilt nur für den reversiblen Prozess, welchen wir hier o.B.d.A. annehmen. Im Falle eines irreversiblen Prozesses ist die minimal erreichbare Temperatur noch höher. Der Dritte Hauptsatz macht eine Aussage über die Integrale:

$$S(T_a, p_2) = \int_0^{T_a} \overbrace{\frac{C_p(p_2, T)}{T}}^{>0} dT, \quad S(T_e, p_1) = \int_0^{T_e} \frac{C_p(p_1, T)}{T} dT \quad (246)$$

Falls nun $T_e = 0$ dann gilt wegen des Wärmesatzes $S(T_e = 0, p_1) = 0$ und:

$$\int_0^{T_a} \frac{C_p(p_2, T)}{T} dT \leq 0 \quad (247)$$

Da $T_e > 0$ und da aus der Stabilität des Systems $C_p(p_2, T \neq 0) > 0$ folgt, ist dies ein Widerspruch, und man kann $T_e = 0$ nicht erreichen.

Der dritte Hauptsatz kann nicht durch die klassische Thermodynamik hergeleitet werden, dies wird sich jedoch wie wir später sehen werden im Rahmen der statistischen Mechanik ändern.

5 Phasenübergänge

Kapitel 5: [4], Kapitel 4 und [7], Kapitel 3

Im folgenden Kapitel, werden wir uns mit einer sehr wichtigen Anwendung der thermodynamischen Potentiale zuwenden, welche den Weg zur Beschreibung realistischerer Systeme ebnen wird. Im Allgemeinen bestehen Systeme aus mehreren Phasen und die vorkommenden Bestandteile können nicht durch das Modell des idealen Gases beschrieben werden. Dies wird uns einerseits zu **Mehrphasensystemen** andererseits zu **van der Waals Gasen** führen.

Durch phänomenologische Beobachtungen sind uns die Eigenschaften der einzelnen Phasen vertraut, dennoch ist der Übergang zwischen verschiedenen Phasen oft nicht so einfach zu definieren. Diese Umstände verlangen eine allgemeinere Behandlung des Problems, welches wir durch *Phasendiagramme* angehen werden.

Beispiel Wasser beschrieben im (p, T) -Diagramm⁶ (siehe Abbildung 19). Bei hohen Temperaturen ist es gasförmig, bei niedrigeren wird es flüssig und später fest. Man beobachtet im Phasendiagramm, dass bei einer geeigneten Wahl von T und p ebenfalls der direkte Übergang von Gas zu fest stattfinden kann. Beispielsweise sieht man diesen bei CO_2 bei Normaldruck und in der Form von Trockeneis, wo der Übergang fest \rightarrow gasförmig bei -30°C stattfinden kann.

⁶Es wird sich herausstellen, dass p, T die geeignetsten Zustandsvariablen sind um das Phasendiagramm von Wasser darzustellen.

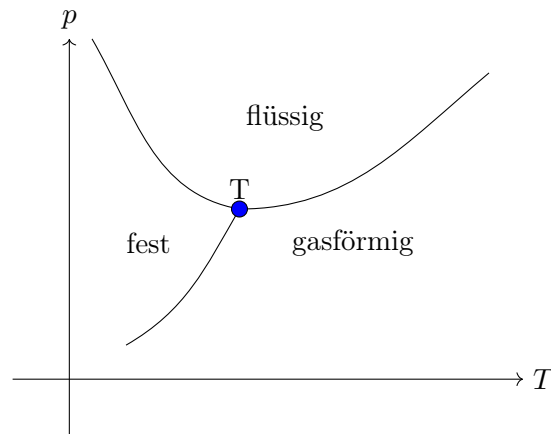


Abbildung 19: Phasendiagramm von Wasser. Die durchgezogenen Linien stellen die Koexistenzkurven dar, welche die einzelnen Phasenbereiche voneinander trennen. Entlang dieser Koexistenzkurven finden die einzelnen Phasenübergänge statt.

Die Phasen im Phasendiagramm sind voneinander durch Kurven separiert. In der Regel ist in einem Punkt im Phasendiagramm die Phase des Zustandes eindeutig festgelegt. Entlang der einzelnen *Umwandlungskurven* beobachten wir hingegen die Koexistenz zweier verschiedener Phasen. Beispiel: Innerhalb eines Teekochers bei 100°C brodeln das Wasser und es entsteht oberhalb diesem ein Wasserdampf. Ist der Teekoher hermetisch abgeschlossen führt dies zu einem Mehrphasensystem. Innerhalb des Phasendiagramms für H_2O bemerkt man die Existenz eines ausgezeichneten Punktes namens *Tripelpunkt* T , in dem alle drei Phasen gleichzeitig koexistieren.

Diese Beobachtungen können verallgemeinert und mittels einer einfachen Zählregel nachvollzogen werden. Die Anzahl Freiheitsgrade eines Mehrphasensystems kann bei fester Vorgabe der Anzahl Phasen und Komponenten mittels der **Gibb'schen Phasenregel** berechnet werden:

$$f = 2 + \alpha - \pi \quad (248)$$

wobei f die Anzahl Freiheitsgrade, α die Anzahl Komponenten und π die Anzahl Phasen bezeichnen.

Beispiel: H_2O , eine Komponente $\Rightarrow \alpha = 1$.

- Einphasengebiet, $\pi = 1 \Rightarrow f = 2 + 1 - 1 = 2 \Rightarrow p, T$ sind unabhängig voneinander und spannen eine Ebene im p, T Diagramm auf.
- Koexistenz zweier Phasen, $\pi = 2 \Rightarrow f = 2 + 1 - 2 = 1 \Rightarrow p = p(T)$. Diese Beziehung zeichnet eine Kurve im p, T Phasendiagramm aus (z.B. die Verdampfungskurve).
- Koexistenz aller drei Phasen ($\pi = 3$) nur in einem einzigen Punkt möglich, da das System keine weiteren Freiheitsgrade besitzt: $f = 2 + 1 - 3 = 0 \Rightarrow p, T$ fest.

Die Koexistenz von Phasen erfordert eine Gleichgewichtsbedingung. Wir unterscheiden wiederum die üblichen Fälle:

- (a) Isoliertes System, $dS = 0 \Rightarrow$ alle Phasen liegen mit gleichen Druck p , Temperatur T und chemischen Potential μ vor.

- (b) Geschlossenes System bei $p = \text{const.}$, $T = \text{const.}$ Für das Gleichgewicht gilt $dG = 0 \Rightarrow$ alle Phasen liegen beim *gleichen chemischen Potential* μ vor. Diese Bedingung wird es uns ermöglichen eine Beziehung für die Dampfdruckkurve $p(T)$ herzuleiten.

5.1 Die Dampfdruckkurve

Wir betrachten ein *geschlossenes* System. Es herrscht ein Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit f und Dampf g .

$$\mu_f(T, p) = \mu_g(T, p) \quad (249)$$

Als weitere Bedingung, haben wir die Erhaltung der gesamten Teilchenzahl N

$$N = N_f + N_g \quad (250)$$

und die Anteile

$$c_g = \frac{N_g}{N}, \quad c_f = \frac{N_f}{N} \quad (251)$$

charakterisieren den Gleichgewichtszustand.

- Falls $\mu_f(T, p) \neq \mu_g(T, p)$ gilt für die Gibbs Enthalpie, dank der Gibbs-Duhem Relation:

$$G(T, p, N_f, N_g) = N_f \mu_f(T, p) + N_g \mu_g(T, p). \quad (252)$$

Die Gibbs Enthalpie wird also nur dann extremal, wenn $N_f = 0$ und $N_g = N$ oder $N_f = N$ und $N_g = 0$ (sämtliche Teilchen werden einer Phase zugeordnet).

- Für $\mu_f(T, p) = \mu_g(T, p)$ und der Gibbs-Duhem Relation erhält man $G(T, p, N) = N\mu(T, p)$ und

$$dG = -SdT + Vdp = Nd\mu(T, p) \quad (253)$$

Wir verlangen, dass beide Komponenten sich entlang der Dampfdruckkurve, welche charakterisiert ist durch (dp, dT) , gleich verhalten. Es gilt also:

$$d\mu_f(T, p) = d\mu_g(T, p) \quad (254)$$

Wir können (254) dank (253) mittels den Entropien und den beiden Volumina ausdrücken:

$$-S_f dT + V_f dp = -S_g dT + V_g dp \quad (255)$$

so dass wir

$$\frac{dp}{dT} = -\frac{S_f - S_g}{V_f - V_g} \quad (256)$$

schreiben können. Bei (256) handelt es sich um das Verhältnis zweier extensiver Größen, wir normieren also noch auf 1 mol:

$$\overline{v_{g,f}} = \frac{V_{g,f}}{n}, \quad \overline{s_{g,f}} = \frac{S_{g,f}}{n} \quad (257)$$

Da die Entropiedifferenz ein Mass für Wärme ist, können wir folgende Definition machen:

$$Q_M = T(\overline{s_g} - \overline{s_f}) \quad (258)$$

Diese Grösse ist tabelliert und stellt die molare Wärme dar, die man ins System stecken muss, um die Kohäsion zwischen den einzelnen Teilchen zu überwinden und

die ganze flüssige Phase in die Gasphase umzuwandeln. Einsetzen der Definition in (256) führt zu:

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{Q_M}{T(\bar{v}_g - \bar{v}_f)}} \quad (259)$$

Dies ist die differentielle Form der **Clausius-Clapeyron** Gleichung. Wir bemerken, dass der Druck nicht vom Volumen sondern nur von der Differenz der einzelnen molaren Volumina abhängt und p ist konstant im Phasengleichgewicht, da dieses bei einer konstanten Temperatur T stattfindet.

Voraussetzung für die Gültigkeit der Formel ist die Endlichkeit des Zählers und das Nicht-Verschwinden des Nenners. Dies führt zu $\bar{s}_g \neq \bar{s}_f$ und $\bar{v}_g \neq \bar{v}_f$. Es handelt sich also um eine Volumenänderung zwischen der Gasphase und der flüssigen Phase⁷. Diese Voraussetzung führt zwar immer noch zur gewünschten Gleichheit der chemischen Potentialen der beiden Phasen $\mu_g(T, p) = \mu_f(T, p)$, aber:

$$\left(\frac{\partial \mu_f}{\partial T}\right)_p \neq \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial T}\right)_p \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial \mu_f}{\partial p}\right)_T \neq \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial p}\right)_T \quad (260)$$

Diese Diskontinuität in der ersten Ableitung ist die Definition eines **Phasenübergangs 1. Ordnung**.

In Abbildung 20 sieht man schlussendlich noch einen typischen Temperaturverlauf der beiden chemischen Potentiale μ_f, μ_g .

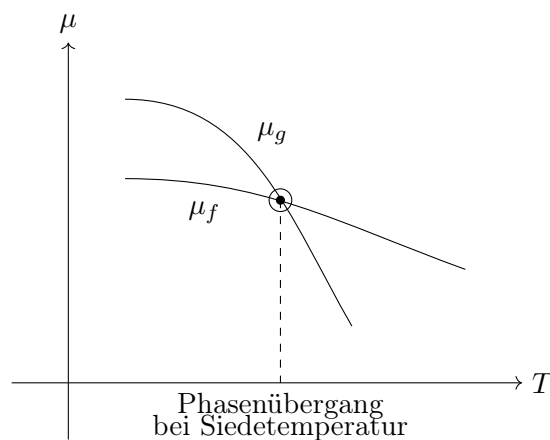


Abbildung 20: Skizze des T -Verlauf der chemischen Potentiale eines Zweiphasensystems. Sie stimmen nur bei einem ganz bestimmten Wert von T (der Temperatur des Phasenübergangs) überein. Oberhalb und unterhalb dieser Temperatur, welche man leicht aus dem Graphen ablesen kann, wird immer die Phase mit niedrigerem chemischen Potential bevorzugt. Der Gleichgewichtszustand ist im geschlossenen System immer der Zustand der niedrigsten Gibbs-Enthalpie G , dessen Temperatur-Abhängigkeit, dank der Gibbs-Duhem Relation, lediglich im chemischen Potential liegt.

Im folgenden werden wir diese gelernten Konzepte auf das realistischere Beispiel des Van der Waals Gases (vergleiche *Übungen*) anwenden.

⁷Dies deckt sich mit der täglichen Erfahrung. Wir werden aber noch Phasenübergänge kennenlernen bei denen eine solche Bedingung nicht sichtbar erfüllt ist, was zu einer Veränderung der Dampfdruckkurve führen wird.

5.2 Van der Waals Gas

Es handelt sich hierbei um ein *Modell* eines realen Gases, welches durch die Zustandsgleichung:

$$\underbrace{\left(p + a \frac{n^2}{V^2}\right)}_{(*)} \underbrace{(V - nb)}_{(**)} = nRT \quad (261)$$

beschrieben wird. Wir beobachten, dass (261) formal der Gleichung $pV = nRT$ für das ideale Gase ähnelt, jedoch zwei zusätzliche Korrekturterme eingeführt wurden. In (**) wird vom eigentlichen Volumen noch ein Term, welcher proportional zur Teilchenzahl ist, abgezogen. Dieser sorgt dafür, dass bei endlichem Volumen der ganze Ausdruck verschwindet, sobald das gesamte minimale Gesamtvolumen, bei dem alle Teilchen aufeinanderliegen, erreicht wird. Beim Korrekturterm handelt es sich also um das **Eigenvolumen der Gasmoleküle**. In (*) erhöhen wir hingegen den Druck um einen Term, welcher invers proportional zum Molvolumen ist. Dieser Korrekturterm berücksichtigt die nicht elastische Wechselwirkung mit den Wänden des Gefäßes, welche zu einem höheren Druck verglichen zum eigentlichen Systemdruck führt. Dieser Korrekturterm wird auch **Binnendruck** genannt.

Wir betrachten im folgenden die *Isothermen* im $p - V$ Diagramm, da wir nun wissen, dass Phasenübergänge bei einer konstanten Temperatur stattfinden. Vergleiche die Diskussion mit Abbildung 21.

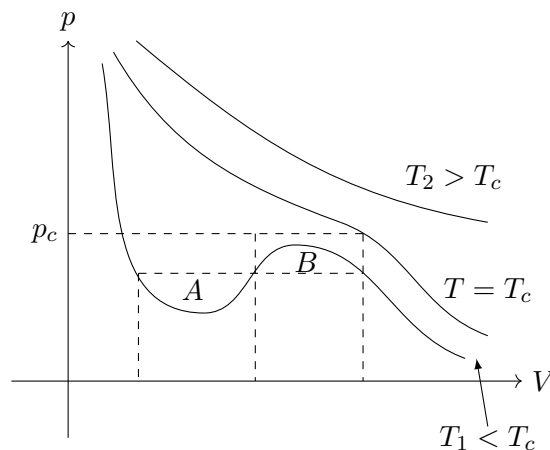


Abbildung 21: Isothermen im $p - V$ Diagramm für den Fall des Van der Waals Gases. Man beachte das verschiedene Verhalten für Temperaturen über und unter dem Wert einer kritischen Temperatur T_c . Oberhalb T_c kann das Verhalten mittels eines idealen Gases angenähert werden. Die Korrekturen für das van der Waals Gas, werden erst für Temperaturen $T \leq T_c$ sichtbar. Die beiden Flächen A , B sind identisch und führen zur Idee der Maxwell'schen Konstruktion.

Auflösen der Zustandsgleichung nach p ergibt:

$$p(V) = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2} \quad (262)$$

Alles auf einen Hauptnenner bringen führt zu einer kubischen Gleichung in V :

$$V^3 - V^2 \left(nb + \frac{nRT}{p} \right) + V \frac{an^2}{p} - ab \frac{n^3}{p} = 0 \quad (263)$$

Es gibt gerade ein kritisches Volumen V_c bei dem dieses Polynom in eine exakte III. Potenz überführt werden kann und alle Nullstellen zusammenfallen so dass am kritischen Punkt (p_c, V_c, T_c) gilt:

$$(V - V_c)^3 = 0 = V^3 - 3V^2V_c + 3V \cdot V_c^2 - V_c^3 \quad (264)$$

Durch Koeffizientenvergleich können wir nun die relevanten Parameter für das reale Gas bestimmen:

$$V_c = 3bn, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad T_c = \frac{1}{R} \frac{8a}{27b} \quad (265)$$

Oberhalb und unterhalb der kritischen Temperatur T_c ändert sich das Verhalten des realen Gases.

- Für $T > T_c$ ist die $p(V)$ Kurve monoton abfallend und kann durch das Verhalten der Isothermen eines idealen Gases beschrieben werden.
- Für einen Druck unterhalb p_c und $T < T_c$ gibt es zu einem gegebenen Druck eine dreifache Entartung, d.h. verschiedene Lösungen für das Volumen. Es existiert ein Bereich mit $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T < 0$. Dies geschieht gerade zwischen dem ersten und dem zweiten Extrempunkt. Bei ansteigendem Volumen haben wir also einen ansteigenden Druck, wir erwarten jedoch einen Druckabfall \Rightarrow es handelt sich um einen unphysikalischen Bereich. Zudem verletzt diese Tatsache die Forderung eines stabilen Systems, wie wir es bei der Diskussion von thermodynamischen Potentialen in Gleichgewichts-Situation hergeleitet haben. Insbesondere würden wir auch noch einen Gewinn von Arbeit durch Schrumpfen des Systemvolumens beobachten, das System ist also auch mechnisch instabil.

Interpretation des unphysikalischen Bereiches: es handelt sich um einen Phasenübergang für $T < T_c$. Eine Korrektur zum $p(V)$ Verhalten des phänomenologischen Modells des van der Waals Gases erhält man durch die Clausius-Clapeyron Gleichung. Die Zuordnung mehrere Volumen zum selben Druck deutet auf einen Phasenübergang hin (welcher ja gerade bei einem konstanten Druck stattfindet). Wir ersetzen also die Kurve von $p(T)$ zwischen den Volumina V_α und V_β mit einer Geraden beim konstanten Druck $p_{\alpha\beta}$ (Clausius-Clapeyron liefert konstanten Druck im Phasengleichgewicht). Wir beobachten zudem, dass bei $p_{\alpha\beta}$ und V_β das ganze System in der Gasphase vorliegt ($N_f = 0, N_g = N$); bei $p_{\alpha\beta}$ und V_α ist das ganze System hingegen flüssig ($N_f = N, N_g = 0$). Die Gibbs'sche Enthalpie stimmt also wegen der Gibbs-Duhem Gleichung überein und dies gilt auch für den ganzen Bereich dazwischen, da die chemischen Potentiale im Gleichgewicht Gleichheit aufweisen:

$$G_\alpha(T, p_{\alpha\beta}) = G_\beta(T, p_{\alpha\beta}) \quad (266)$$

$$U_\alpha - TS_\alpha + p_{\alpha\beta}V_\alpha = U_\beta - TS_\beta + p_{\alpha\beta}V_\beta \quad (267)$$

Da die Freie Energie durch die Legendretransformation $F = U - TS$ definiert ist, folgt sofort:

$$F_\alpha - F_\beta = p_{\alpha\beta}(V_\beta - V_\alpha) \quad (268)$$

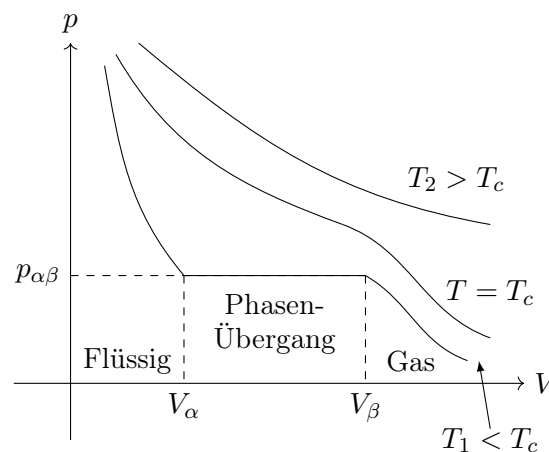
Ein Phasenübergang erfolgt auf einer Isothermen, d.h. für $T = \text{const.}$ Das totale Differential der freien Energie, wird also zu $dF = -pdV$. und wir erhalten:

$$F_\alpha - F_\beta = \int_{V_\alpha}^{V_\beta} p(T, V) dV \quad \text{für } T = \text{const.} \quad (269)$$

so dass:

$$\int_{V_\alpha}^{V_\beta} p(T, V)|_T dV = p_{\alpha\beta}(V_\beta - V_\alpha) \quad (270)$$

Dies zeigt die Flächengleichheit im van der Waals Diagramm und wir können die Fläche unter dem unphysikalischen Bereich mittels eines Rechtecks ersetzen. Dies ist die sogenannte **Maxwell-Konstruktion** des Phasenübergangs.



- Für Ein-Phasengebiet gilt:

$$F_\gamma(T, V) = F_\alpha - \int_{V_\alpha}^V p(T, V') dV' \quad (271)$$

- Der zwei Phasen Zustand : minimiert die freie Energie für vorgegebenes (T, V) .

$$F_\delta(T, V) = c_f F_\alpha(T, V_\alpha) + c_g F_\beta(T, V_\beta) \quad (272)$$

mit den Anteilen:

$$c_f = \frac{V_\beta - V}{V_\beta - V_\alpha}, \quad c_g = \frac{V - V_\alpha}{V_\beta - V_\alpha} \quad (273)$$

So dass durch einsetzen wir die freie Energie für das Zweiphasen-Gebiet erhalten:

$$F_\delta(T, V) = F_\alpha + p_{\alpha\beta}(V_\alpha - V) \quad (274)$$

Frage: Wird vom energetischen Standpunkt das ein oder das zwei-Phasen Gebiet bevorzugt?

$$\Rightarrow F_\gamma(T, V) - F_\delta(T, V) = p_{\alpha\beta}(V - V_\alpha) - \int_{V_\alpha}^V p(T, V') dV' \geq 0 \quad (275)$$

Diese Tatsache folgt daraus, dass der erste Term gerade der Term für die Fläche unter dem Rechteck in der Maxwell-Konstruktion für den Phasenübergang entspricht. Der zweite Term ist das Integral über den selben Bereich, von V_α nach V der $p(T)$ im Modell des Van der Waals Gases. Wir wissen aber: 1) Für eine Integration von $V_\alpha \rightarrow V_\beta$ sind die beiden Flächen in den beiden Modellen gleich 2) Im Van der Waals Gas fällt $p(T)$ zuerst unter den Wert von $p_{\alpha\beta}$, erst am Ende des Phasenübergangs, bei V_β wird dieser Flächenverlust gegenüber der Rechteckfläche wieder kompensiert ("=" für $V = V_\beta$ oder $V = V_\alpha$).

$F_\delta \leq F_\gamma$ bedeutet die zwei Phasen sind stabil. $F_\delta = F_\gamma$ gilt nur für $V = V_\alpha$ oder $V = V_\beta$ und dies bedeutet, es besteht bereits der Übergang zum Einphasengebiet.

5.3 Thermodynamische Potentiale am Phasenübergang

Wir haben bereits gesehen, dass die Gibb'sche Enthalpie während des Phasenübergangs konstant bleibt. In diesem Unterkapitel werden wir durch analytische und geometrische Betrachtungen, Aussagen über das Verhalten von G und F und deren Ableitungen während Phasenübergängen treffen.

Erinnerung: konkave und konvexe Funktionen

Eine Funktion f ist **konkav**, falls für beliebige zwei Punkte im Definitionsbereich x_1, x_2 , die Verbindungsgerade $g(x_1, x_2)$ dieser beiden Punkte in diesem Intervall stets unterhalb von f liegt (vergleiche Abbildung 22). Mathematisch ausgedrückt heisst das:

$$g(x_1, x_2) \leq f(x \in [x_1, x_2]) \quad (276)$$

Für zweifach differenzierbare Funktionen ist diese Bedingung gleichbedeutend mit der negativen Semidefinitheit der zweiten Ableitungen, in anderen Worten: falls $f''(x)$ existiert gilt $f''(x) \leq 0$.

Die Funktion f heisst hingegen konvex, wenn die Verbindungsgerade im Intervall $[x_1, x_2]$ immer überhalb der Funktion liegt (vergleiche Abbildung 22):

$$g(x_1, x_2) \geq f(x \in [x_1, x_2]) \quad \Leftrightarrow \quad \text{für } f(x) \text{ zweifach diffbar, } f''(x) \geq 0 \quad (277)$$

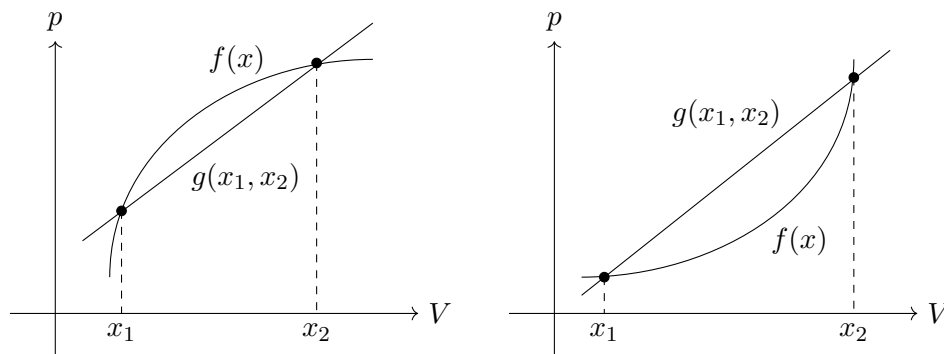


Abbildung 22: (links) Konkave Funktion $f(x)$. Die Gerade $g(x_1, x_2)$ ist im Bereich $[x_1, x_2]$ immer kleiner als die Funktion. (rechts) Konvexe Funktion: $g(x_1, x_2) \geq f(x)$ in $[x_1, x_2]$.

Grundvoraussetzung: $G(T, p)$ ist konkav in T, p und $F(T, V) = G - pV$ ist konkav in T und konvex in V .

Beweis. G, F sind überall differenzierbar ausser am Phasenübergang.

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = - \frac{C_p}{T} < 0 \Rightarrow G \text{ konkav in } T \quad \checkmark \quad (278)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial^2 p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -V\kappa_T < 0 \text{ (aus der Stabilität des Gleichgewichts)} \quad (279)$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial^2 T}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -\frac{C_V}{T} < 0; \quad (280)$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial^2 V}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V\kappa_T} > 0 \quad (281)$$

□

Diese Eigenschaften genügen, um die Funktionen zu minimieren. Wir betrachten im Folgenden die beiden Fälle für eine konstante Temperatur oberhalb oder unterhalb der kritischen Temperatur.

- Für $T = \text{const.} > T_c$ (kein Phasenübergang) Die abhängigen Zustandsgrößen

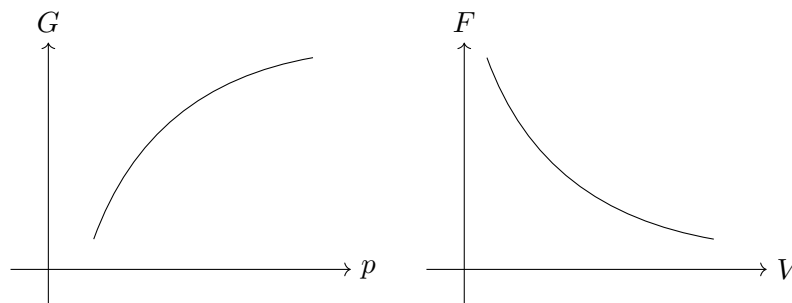


Abbildung 23: (links) Die Gibbs'sche freie Enthalpie G ist konkav in p , die freie Energie F hingegen ist konvex in V .

ergeben sich aus den ersten Ableitungen dieser beiden Potentiale.

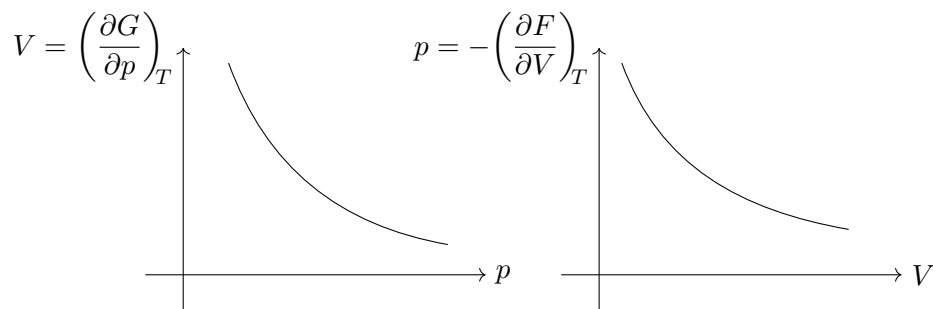


Abbildung 24: Aus den ersten Ableitungen der Potentiale G, F erhält man die abhängigen Zustandsgrößen V und p . Für $T > T_c$ entsprechen sie den Isothermen des idealen Gases.

- Für $T = \text{const.} < T_c$: Phasenübergang beschrieben im p, V Diagramm.

Mit $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$ ergibt sich aus dem pV - und dem Vp -Diagramm des Van der Waals Gases direkt eine Kurve für G als Funktion von p und eine für F als Funktion von V (siehe Abbildung 26).

- Unstetigkeit der Entropie beim Phasenübergang. Da $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ gilt, gibt dies einen Sprung in der freien Enthalpie. Bei festem Druck p ist:

$$\Delta Q = T_{\alpha\beta}(p)(S_\beta - S_\alpha) \tag{282}$$

die molare Verdampfungswärme. Das Verhalten von S und G ist in Abbildung 27 dargestellt.

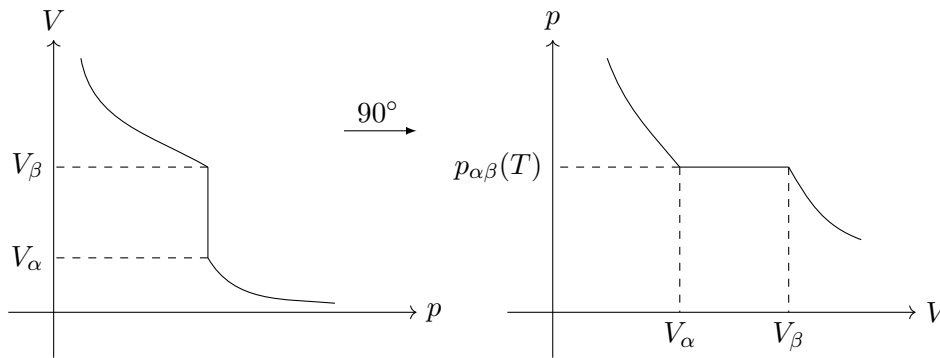


Abbildung 25: Vp und pV Diagramme für das Van der Waals Gases unter der kritischen Temperatur. Durch Integration erhält man das Verhalten der Potentiale am Phasenübergang.

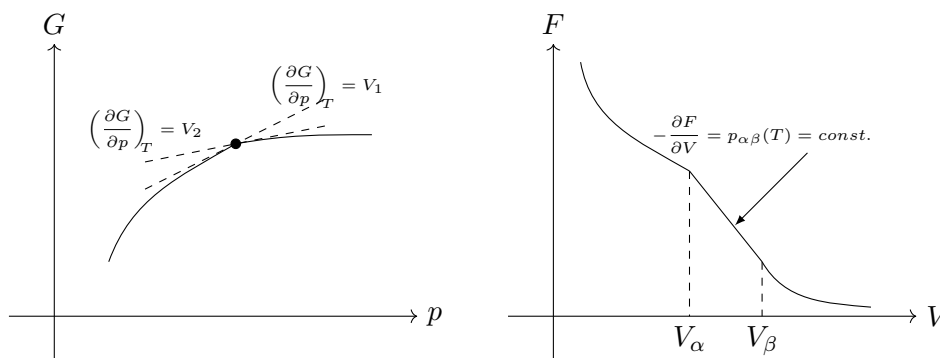


Abbildung 26: Verhalten der thermodynamischen Potentiale F, G beim Phasenübergang. Man bemerkt zweierlei: 1) Der Phasenübergang reduziert sich im Gp Diagramm auf einen einzigen Punkt, während er im FV Diagramm durch eine Linie beschrieben wird. 2) An den Punkten, die die Einphasengebiete von den Zweiphasengebieten trennen entstehen Diskontinuitäten der ersten Ableitungen der Potentiale (verschiedene Steigung).

5.4 Ehrenfest-Klassifikation von Phasenübergängen

Die Unstetigkeit der Ableitung der freien Enthalpie G führte zur Klassifikation von Phasenübergängen nach Ehrenfest.

Definition

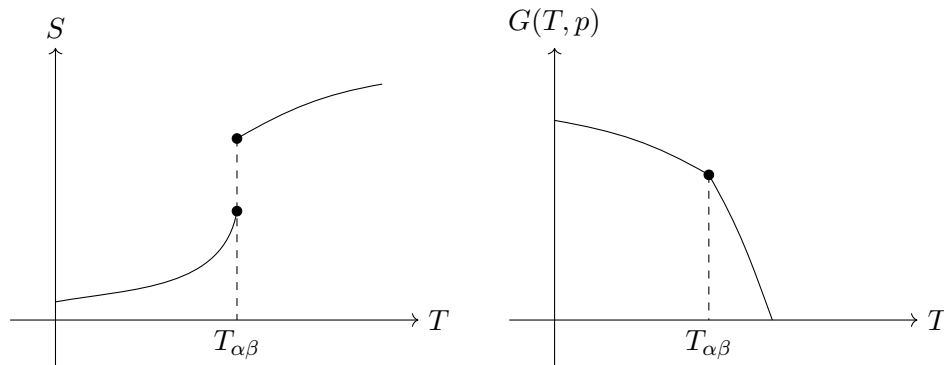


Abbildung 27: (links) Diskontinuität in der Entropie S während des Phasenübergangs. (rechts) Knick in der Enthalpie, wegen der Diskontinuität der ersten Ableitung.

Einen **Phasenübergang** bezeichnet man **n-ter Ordnung**, falls gilt: $G(T, p, N)$ stetig,

$$\left(\frac{\partial^i G}{\partial T^i}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial^i G}{\partial p^i}\right)_T \quad \text{sind stetig für } i = 1, \dots, n-1 \quad (283)$$

und

$$\left(\frac{\partial^n G}{\partial T^n}\right)_p \quad \text{oder} \quad \left(\frac{\partial^n G}{\partial p^n}\right)_p \quad \text{unstetig} \quad (284)$$

Das gleiche gilt auch für gemischte Ableitungen nach p und T .

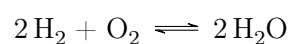
Bei einem Phasenübergang 2-ter Ordnung sind G und die 1-te Ableitungen stetig, weshalb auch keine Wärme frei wird und keine Volumenänderung stattfindet. Die zweiten Ableitungen sind hingegen unstetig und dies sind genau die *Responsefunktionen*:

- Wärmekapazität $C = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$
- Kompressibilität $\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial p^2}$
- Ausdehnungskoeffizient $\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}$.

Beispiel: Supraleiter. Der Übergang von der supraleitenden in die normalleitende Phase hängt vom Magnetfeld H und der Temperatur T ab. Bei der kritischen Temperatur verhält sich die Wärmekapazität unstetig (vergleiche Abbildung 28), was für Tieftemperatur-Supraleiter mittels der BCS Theorie und der Bildung von sogenannten Cooper-Paaren begründet wird.

5.5 Massenwirkungsgesetz

Wir fragen uns welche Arten von chemischen Reaktionen ablaufen können und wie die Konzentrationen der Stoffe vorliegen müssen. Wir betrachten die Beispielsreaktion:



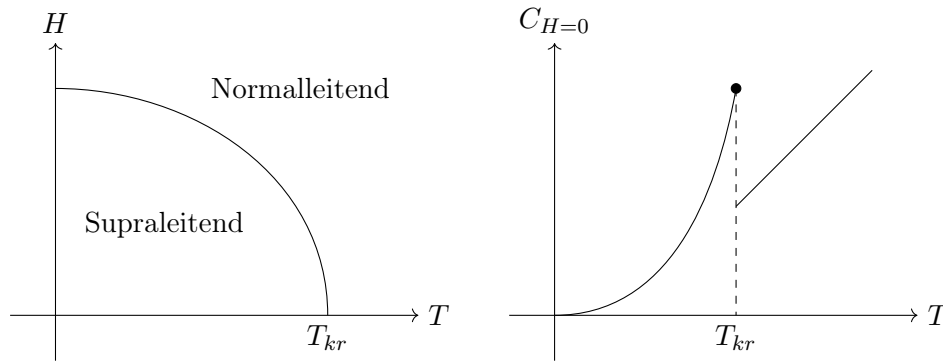


Abbildung 28: (links) Das auftreten der Supraleitenden Phase hängt nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Magnetfeld ab. (rechts) Diskontinuität der Wärmekapazität an der kritischen Temperatur.

Die Reaktion ist im chemischen Gleichgewicht und läuft bei konstanter Temperatur und konstantem Druck im geschlossenen System ab. Im Gleichgewicht gilt deshalb $dG = 0$ und die Gibbs Enthalpie wird minimal. Wir führen eine allgemeine Schreibweise ein, um die Reaktion zu beschreiben:

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (285)$$

wobei ν_i die stöchiometrischen Koeffizienten und A_i die Stoffsymbole (z.B. H_2, O_2, \dots) sind. Wir benutzen folgende Konvention für die stöchiometrischen Koeffizienten: die ν_i der Ausgangsstoffe sind positiv, die der Endstoffe sind negativ und sie sind 0 für Katalysatoren. In unserer Beispielreaktion gilt:

$$\nu_{H_2} = 2, \quad \nu_{O_2} = 1, \quad \nu_{H_2O} = -2 \quad (286)$$

Es gilt die stöchiometrische Bilanz:

$$\frac{N_i^0 - N_i}{\nu_i} = \frac{N_j^0 - N_j}{\nu_j} \quad (\cong \text{Rate der Reaktion}) \quad (287)$$

N_i^0, N_i bezeichnet die Teilchenzahl der Teilchensorte i am Anfang und an einem bestimmten Zeitpunkt der Reaktion. Dies erlaubt folgenden Ansatz für die Teilchenzahlen:

$$N_i = N_i^0 + \nu_i \lambda \quad (288)$$

Hier bezeichnet λ einen freien Parameter. Da $dG = 0$ bekommen wir eine Zwangsbedingung für die Ableitung nach λ , welche wir mit der Kettenregel behandeln:

$$0 = \frac{\partial G}{\partial \lambda} = \sum_i \frac{\partial G}{\partial N_i} \frac{\partial N_i}{\partial \lambda} = \sum_i \underline{\underline{\mu_i(p, T)}} \nu_i \quad (289)$$

Wir erhalten also eine Beziehung, welche die stöchiometrischen Koeffizienten und die chemischen Potentiale verbindet. Letztere sind aber nicht so einfach zu handhaben, weshalb wir im Folgenden eine funktionale Form für $\mu_i(p, T)$ suchen. Dies führt dann zu einer Bedingung an die Konzentrationen (das **Massenwirkungsgesetz**). In der Literatur findet man die verschiedensten Herleitungen. Wir wählen den Zugang, welcher mit der *Gibbs-Duhem Gleichung* startet.

$$Nd\mu = -SdT + Vdp \quad (290)$$

nach dem chemischen Potential umstellen liefert direkt:

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dp \quad (291)$$

Wir betrachten das *ideale Gas*:

$$V(p, T) = \frac{NkT}{p} \quad \Rightarrow \quad d\mu = -\frac{S}{N}dT + kT\frac{dp}{p} \quad (292)$$

Bevor wir den Ausdruck integrieren, setzen wir die Entropie des idealen Gases ein, welche wir bereits hergeleitet haben:

$$S(T, p) = S(T_0, p_0) + Nk \ln \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{f+2}{2}} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right) \quad (293)$$

Statt einer Integration finden wir die Lösung mittels des Ansatzes:

$$\mu(p, T) = kT \left[\frac{\mu(p_0, T_0)}{kT_0} - \ln \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{f+2}{2}} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right) \right] \quad (294)$$

und verifizieren ihn durch:

$$d\mu = \underbrace{\frac{\partial\mu}{\partial T}}_{\sim \log T} dT + \underbrace{\frac{\partial\mu}{\partial p}}_{\sim \frac{1}{p}} dp \quad (295)$$

Für ein Teilchen der Teilchensorte i gilt in einem Gemisch mit Partialdruck p_i :

$$\mu_i(p_i, T) = E_i + kT \left[\frac{\mu_i(p_0, T_0)}{kT_0} - \ln \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{f+2}{2}} \left(\frac{p_0}{p_i} \right) \right) \right] \quad (296)$$

Dabei ist $\mu_i(p_0, T_0)$ eine stoffabhängige Konstante. E_i ist die *Bindungsenergie*, welche während der Reaktion frei- oder aufgenommen wird.

Für ein ideales Gasgemisch gelten die Zustandsgleichungen für die Partialdrücke:

$$pV = NkT, \quad p_iV = N_i kT \quad \Rightarrow \quad p_i = p \frac{N_i}{N} = px_i \quad (297)$$

p_i sind die Partialdrücke und x_i sind die *Konzentrationen*.

$$\Rightarrow \mu_i(p_i, T) = \mu_i(p, T) + kT \ln x_i \quad (298)$$

Wir sehen, dass (298) wie gewünscht nur von den Bindungsenergien und den Konzentrationen der einzelnen Stoffe abhängt.

Bemerkung: Für die Reaktionen, die wir betrachten ist die Näherung des idealen Gases gerechtfertigt. Es handelt sich hierbei jedoch eher um einen historischen Zugang, welcher zur schnellen Abschätzung für die Effizienz von Prozessen benutzt wird. Bei der Behandlung von Flüssigkeiten, kommen weitere Störterme hinzu (Virialgleichungen) und heutzutage werden diese Art von Berechnungen mittels Quantenstatistik durchgeführt.

(298) können wir nun in die Gleichgewichtsbedingung

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0 \quad (299)$$

einsetzen und wir erhalten:

$$\sum_i \nu_i (\mu_i(p, T) + kT \ln x_i) = 0. \quad (300)$$

Umstellen nach den Konzentrationen liefert schlussendlich das **Massenwirkungsgesetz**:

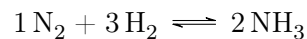
$$\prod_i x_i^{\nu_i} = e^{-\frac{1}{kT} \sum_i \mu_i(p, T) \nu_i} \quad (301)$$

Die Rechte Seite hängt nur von $p, T, \{\nu_i\}$ und wird auch die **Massenwirkungskonstante** K genannt. Man findet sie in verschiedensten Nachschlagewerken der physikalischen Chemie für vorgegebene Drücke und Temperaturen tabelliert. Da wir die Form der chemischen Potentiale bei fixem p und Temperatur T bereits kennen, können wir diese direkt einsetzen und erhalten:

$$K(p, T) = K(p_0, T_0) e^{-\frac{1}{k} \sum_i \nu_i E_i \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)} \prod_i \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{f+2}{2}} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right)^{\nu_i} \quad (302)$$

Für eine chemische Reaktion mit bekannter Stöchiometrie können wir K für beliebige p, T ausrechnen, sobald diese für ein bestimmtes p_0, T_0 bekannt ist (Tabellen).

Im folgenden betrachten wir das historische Beispiel der *Ammoniak Synthese* nach Haber. Diese stellte zu Beginn des 20. Jahrhunderts eine interessante Herausforderung an die Wissenschaft dar, da Ammoniak ein extrem wichtiger Rohstoff in der industriellen Revolution war. Die Synthese-Reaktion lautet:



Für die einzelnen stöchiometrischen Koeffizienten gilt also:

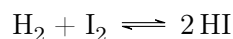
$$\nu_{\text{N}_2} = 1, \quad \nu_{\text{H}_2} = 3, \quad \nu_{\text{NH}_3} = -2 \quad \Rightarrow \quad \sum_i \nu_i = 1 + 3 - 2 = 2 \quad (303)$$

Wie müssen wir die Drücke anpassen, um eine möglichst hohe Ausbeute an Ammoniak (x_{NH_3}) zu bekommen? Aus der Druckabhängigkeit von $K(p, T)$ können wir sofort folgende Proportionalität herleiten:

$$\frac{x_{\text{N}_2} \cdot x_{\text{H}_2}^3}{x_{\text{NH}_3}^2} = K(p, T) \sim p^{-\sum_i \nu_i} = p^{-2} \quad (304)$$

Man erkennt also sofort, dass um x_{NH_3} zu steigern, man: einerseits eine möglichst hohe Anfangskonzentrationen der Ausgangsstoffe benötigt, man gleichzeitig auch durch eine Erhöhung des Drucks quadratisch die Effizienz der Synthese steigert. Dies war die Idee von Haber. Bosch fügte noch eine bestimmte Wahl von Katalysatoren hinzu.

Natürlich kann man mit (302) auch quantitative Aussagen treffen. Dies werden wir uns am Beispiel der *Iodwasserstoffreduktion* näher anschauen.



$$\nu_{\text{H}_2} = 1, \quad \nu_{\text{I}_2} = 1, \quad \nu_{\text{HI}} = -2 \quad \Rightarrow \quad \sum_i \nu_i = 0 \quad (305)$$

Da die Summe der stöchiometrischen Koeffizienten gerade verschwindet, können wir sofort daraus schliessen, dass die Massenwirkungskonstante nicht druckabhängig ist. Sei nun das Verhältnis

$$R = \frac{\text{Anzahl H Atome}}{\text{Anzahl Iodatome}} = \frac{2 \cdot x_{H_2} + x_{HI}}{2x_{I_2} + x_{HI}} \quad (306)$$

gegeben, wollen wir uns die einzelnen Konzentrationen berechnen. Es ergeben sich zwei weitere Bedingung aus den Tatsachen, dass:

$$\sum_i x_i = 1, \quad K(p, T) = \frac{x_{H_2} x_{I_2}}{x_{HI}^2} \quad (307)$$

Wie bereits erwähnt, kann man den Wert für K in Tabellen nachslagen und man findet zum Beispiel: $K = 0.0211$ für $T = 20^\circ\text{C}$ und $p = 1 \text{ Atm}$. Die Konzentrationen ergeben sich dann durch das Lösen des quadratischen Gleichungssystems. Man betrachtet natürlich nur jene der beiden Lösungen, für die $0 < x_i < 1$ gilt.

Man findet beispielsweise:

- Für $R = 2$: $x_{H_2} = 0.357$, $x_{I_2} = 0.023$, $x_{HI} = 0.620$;
- Für $R = 1$: $x_{H_2} = x_{I_2} = 0.114$, $x_{HI} = 0.772$. Man erhält also eine deutlich höhere Ausbeute an Iodwasserstoffsäure.

6 Statistische Mechanik

Kapitel 6: [1], Kapitel II.B-II.E; [5], Kapitel 1 und [3], Kapitel 6-7

Die statistische Mechanik leitet das Verhalten der Makrodynamik mittels eines präziseren Verständnisses der Mikrodynamik her. Dies ist jedoch nicht im Einzelnen möglich, sondern nur mittels statistischer Methoden. Wir finden mittels einer statistischen Behandlung der mikroskopischen Vielteilchendynamik eine Begründung der Erkenntnisse und Zusammenhänge, die wir uns bislang im Rahmen der Thermodynamik aufgebaut haben.

Die Grundlagen der Statistik bauen auf Gesetzen für grosse Zahlen auf. Wir brauchen entweder viele Systeme oder viele Stichproben. Dies ist hier der Fall. Da es sich um makroskopische Systeme handelt sind typische Zahlen in der Grössenordnung der Avogadrozahl. Die statistischen Methoden sind auf solche Ensembles von 10^{23} Teilchen sehr gut anwendbar.

Um das N Teilchen System zu beschreiben, benötigen wir für jedes Teilchen die verallgemeinerten Koordinaten und Impulse, welche bereits aus der klassischen Mechanik bekannt sind. Diese verallgemeinerten Koordinaten und Impulse definieren den Phasenraum Γ :

$$(q, p) = \{q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}\} \in \Gamma, \quad \dim \Gamma = 6N \quad (308)$$

Man hat also für jedes Teilchen 3 mikroskopische Richtungsfreiheitsgrade und 3 mikroskopische Impulsanteile. Der Phasenraum ist ein sehr hochdimensionaler Raum. Die Grösse, die die Mikrodynamik beschreibt ist die Hamiltonfunktion des Systems $H(q, p)$. Diese ist bekannt und es gelten die Hamilton'sche Bewegungsgleichungen:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (309)$$

Für nicht wechselwirkende Teilchen faktorisiert die Hamiltonfunktion und wir können die Gleichungen leicht lösen. Für wechselwirkende Teilchen kann man die Hamiltonfunktion zwar aufstellen, aber man erhält dann einen Satz von $6N$ gekoppelten Bewegungsgleichungen. In der klassischen Mechanik erhält man im Falle von $N=2$ bereits 12 gekoppelte Gleichungen. Diese konnte man jedoch mittels der 10 Erhaltungssätze auf 2 Gleichungen reduzieren und lösen. Für $N \geq 3$ ist dies nicht mehr möglich und man kann keine analytische Lösung finden.

Bei der statistischen Beschreibung des Systems werden wir zunächst Mittelwerte betrachten, insbesondere Zeitmittelwerte. Dieses Vorgehen werden wir am Beispiel des Gases näher studieren.

Beispiel: Druck eines Gases. Wir können den Druck eines Gases innerhalb eines Kolbens dadurch messen, dass wir mit einer externen Kraft die verschiebbare Wand des Kolbens in einer festen Position hält. Die mikroskopische Begründung des Druckes kann man anhand von Stössen der einzelnen Gas-Teilchen mit dem Kolben verstehen. Wir können annehmen, dass die Teilchen sich zufällig innerhalb des Kolbens bewegen (vergleiche Abbildung 29); beim Zusammentreffen mit der Wand gibt es einen Impulsstoss. Der Stoss wird als elastisch angenommen, demzufolge bleibt die gesamte kinetische Energie gleich und der Teilchenimpuls dreht sich um. Im Zeitmittel führt der Stoss eine Kraft aus. Falls wir einzelne Stösse auflösen könnten, würden wir nicht eine konstante Kraft sehen, sondern

Fluktuationen um einen gemeinsamen zeitlichen Mittelwert (vergleiche 29). Diese Fluktuationen reflektieren die Mikrodynamik:

$$F(t) = F(q_i(t), p_i(t)) \quad (310)$$

Innerhalb der Thermodynamik interessiert uns diese Grösse nicht, sondern nur der Druck, den wir durch eine Mittelung über alle Fluktuationen bekommen. Die thermodynamische

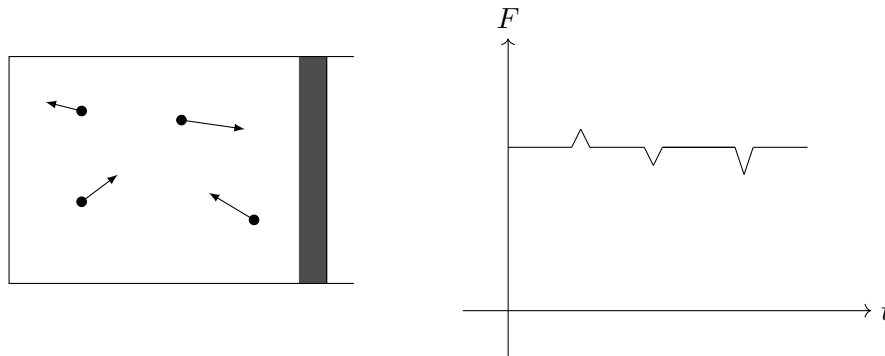


Abbildung 29: (links) Kolben mit zufälliger (statistischer) Bewegung einzelner Gasteilchen. Die elastischen Stösse der Teilchen mit den Wänden führt zur makroskopischen Erscheinung des Druckes. (rechts) Falls man einzelne Stösse (Kräfte) auflösen könnte, würde man im Verlauf der Zeit statistische Fluktuationen um einen Mittelwert finden.

Grösse erhält man also aus folgendem **Zeitmittel**:

$$\bar{F} = \frac{1}{T} \int_0^T dt F(q_i(t), p_i(t)), \quad \text{mit } T \gg \Delta t_{stoss} \quad (311)$$

Da die Integration der $6N$ Bewegungsgleichungen in der Praxis nicht möglich ist, weil wir nicht die einzelnen Bewegungen auflösen können, kann auch (311) nicht berechnet werden. Wir verlassen also das Bild der Zeitabhängigkeit und ersetzen (311) mit einem anderem Mittel: dem **Ensemblemittel**. Dort mitteln wir über viele verschiedene Konfigurationen, Punkte im Phasenraum, die makroskopisch gleich sind. Die Grundannahme der statistischen Mechanik lautet dann (vergleiche Kapitel 6.1):

$$\text{Zeitmittel } \bar{F} = \text{Ensemblemittel } \langle F \rangle \quad (312)$$

6.1 Phasenraum

Der Zustand des Systems zu einem festen Zeitpunkt t ist ein einzelner Punkt in Γ . Wir kürzen einen solchen Punkt ($6N$ -Tupel) mit folgender Notation ab:

$$\vec{x} = (q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}) \quad (313)$$

Das System bewegt sich im Γ -Raum mit einer Geschwindigkeit:

$$\dot{\vec{x}} = (\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_{3N}, \dot{p}_1, \dots, \dot{p}_{3N}) \quad (314)$$

$$= \left(\frac{\partial H}{\partial p_1}, \dots, \frac{\partial H}{\partial p_{3N}}, -\frac{\partial H}{\partial q_1}, \dots, -\frac{\partial H}{\partial q_{3N}} \right) \quad (315)$$

Durch diese Ableitung, wird die Bewegung auf eine Oberfläche eingeschränkt, diese ist definiert durch den Gradienten von H , also der *Flächennormale* auf $H = \text{const}$:

$$\vec{\nabla}H = \left(\frac{\partial H}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial H}{\partial q_{3N}}, \frac{\partial H}{\partial p_1}, \dots, \frac{\partial H}{\partial p_{3N}} \right). \quad (316)$$

Es gilt:

$$\dot{\vec{x}} \cdot \vec{\nabla}H = \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) = 0. \quad (317)$$

Dies ist die geometrische Interpretation der zeitlichen Entwicklung im Phasenraum (vergleiche Abbildung 30). An einem Punkt im Phasenraum ist die Flächennormale zur Fläche $H = \text{const}$. bekannt, die Ableitung des Punktes $\dot{\vec{x}}$ liegt immer *tangential* zu dieser Fläche. Dies führt dazu, dass das System diese Fläche nicht verlassen kann und wird sich deswegen auch nicht beliebig durch den Phasenraum bewegen kann. Dies ist eine Formulierung der Energieerhaltung in einem hochdimensionalen Phasenraum.

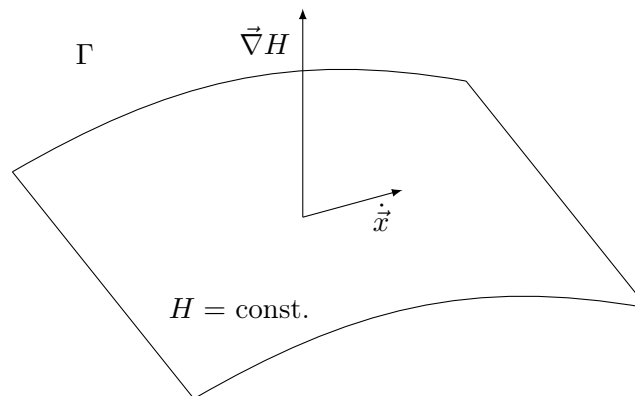


Abbildung 30: Geometrische Interpretation der zeitlichen Entwicklung im Phasenraum. Das System kann sich nur in den Flächen konstanter Energie bewegen, da die Geschwindigkeit tangential zur Fläche und senkrecht zur Flächennormale ist.

Bemerkung: Es existieren dissipative Systeme in denen die Energie nicht erhalten ist. In diesem Fall verschieben sich die Flächen konstanter Energie und gehen ineinander über. Der Zusammenhang, dass $\dot{\vec{x}}$ tangential zur Energiefläche $H = \text{const}$ ist, bleibt jedoch bestehen.

Auf diesem hochdimensionalen Raum können wir eine Dichte einführen, die angibt, wie wahrscheinlich es ist, dass das System sich in einem Punkt in diesem Phasenraum befindet. Wir führen sie als Funktion sämtlicher Phasenraumkoordinaten ein und es wird sich um eine der fundamentalen Größen der statistischen Mechanik handeln.

Definition

Dichtefunktion:

$$\rho(q, p, t) d^{3N}q d^{3N}p \quad (318)$$

ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich das System zum Zeitpunkt t im infinitesimalen Phasenraumvolumen $d^{3N}q d^{3N}p$ um den Punkt (q, p) aufhält.

Da das System auf den Flächen konstanter Hamiltonfunktionen eingeschränkt ist, wird auch diese Dichtefunktion eingeschränkt sein. Bei konstanter Teilchenzahl und gegebener Energie wird sie im grössten Teil des Phasenraums null sein, ausser in eben jenem Hyperraum, in dem $H = E$ konstant ist. Diese Tatsache erzwingt inhärente Zusammenhänge zwischen q und p .

Der Ensemble-Mittelwert lässt sich dann rein statistisch schreiben als:

$$\langle F \rangle = \frac{\int_{\Gamma} d^{3N}q d^{3N}p F(q, p) \rho(q, p, t)}{\int_{\Gamma} d^{3N}q d^{3N}p \rho(q, p, t)} \quad (319)$$

Der Nenner von (319) wird für die Normierung von ρ benötigt. In der Tat sollte sich die Wahrscheinlichkeit, dass das System sich irgendwo im Phasenraum befindet (\equiv Integral der Dichtefunktion über den ganzen Phasenraum) zu 1 aufintegrieren.

Das **Theorem von Liouville** macht eine Aussage über die zeitliche Entwicklung der Phasenraumdichte. Wir betrachten viele Systeme, die im Γ -Raum gemäss der Dichte $\rho(q, p, t)$ verteilt sind. Da die Gesamtzahl der Systeme erhalten ist⁸ kann man eine *lokale Kontinuitätsgleichung* herleiten:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0 \quad \text{mit} \quad \vec{j} = \vec{v} \rho; \quad \vec{v} = \dot{\vec{x}} \quad (320)$$

Dies ist insbesondere eine direkte Konsequenz des Noethertheorems. Man beachte, dass die hier definierte Geschwindigkeit \vec{v} ein $6N$ dimensionaler Vektor ist, weshalb es sich bei \vec{j} auch um einen $6N$ dimensionalen Fluss im Phasenraum handelt. Durch Ausschreiben der Divergenz von \vec{v} und unter Benutzung der kanonischen Gleichungen erhält man:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial}{\partial q_i} \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \right) + \frac{\partial}{\partial p_i} \left(-\frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \right) = 0 \quad (321)$$

Verschwindet die Divergenz eines Geschwindigkeitsfeldes spricht man in der Hydrodynamik von einer *inkompressiblen Flüssigkeit*. Jede Änderung der Flüssigkeitsdichte äussert sich als eine Änderung des Stroms. Das Liouville Theorem vereinfacht sich also, da der ∇ -Operator nun nur noch auf ρ wirkt:

$$\Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \rho = 0 \quad (322)$$

Ausschreiben führt zu:

$$\left[\underbrace{\frac{\partial}{\partial t}}_{\text{fixer Beob.}} + (\dot{q}, \dot{p}) \cdot (\vec{\nabla}_q, \vec{\nabla}_p) \right] \rho = 0 = \underbrace{\frac{d}{dt} \rho}_{\text{Mitbewegter Beob.}} \quad (323)$$

Innerhalb der eckigen Klammer auf der linken Seite von (323) steht die gesamte Zeitabhängigkeit der Dichtefunktion ρ , weshalb man es als das totale Differential ansehen kann. Man beobachtet also, dass ein ortsfester Beobachter (partielle Ableitung nach der Zeit) eine lokale Änderung der Dichte beobachtet, jedoch ein Beobachter der sich mit dem Fluss im System bewegt eine konstante Dichte sieht. Umformung ergibt:

$$-\vec{v} \cdot \vec{\nabla} \rho = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \right) \Rightarrow \boxed{\{H, \rho\} = \frac{\partial \rho}{\partial t}} \quad (324)$$

⁸Analogie zur Herleitung der Kontinuitätsgleichung in der klassischen Elektrodynamik.

Wobei $\{.,.\}$ die Poissonklammer bezeichnet.

Wir betrachten an dieser Stelle wieder Gleichgewichtssituationen, welche durch eine stationäre Dichte im Phasenraum charakterisiert sind:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \Leftrightarrow \{H, \rho\} = 0 \quad (325)$$

Es gibt verschiedene Wege eine solche Situation zu realisieren, beispielsweise wenn:

$$\rho(q, p, t) = \rho(H(q, p, t)). \quad (326)$$

Die Dichte nicht mehr explizit von den einzelnen Koordinaten sondern nur noch impliziterweise von der Hamiltonfunktion abhängt, d.h. $\rho = \rho(H)$. Durch die zusätzliche Bedingung, dass $H = \text{const}$ führt dies zu $6N - 1$ dimensionalen Oberflächen. Es handelt sich um ein äusserst hochdimensionales Objekt im Phasenraum.

Grundpostulat 1

Systeme fester Energie sind gleich-verteilt auf den Energieflächen, d.h.

$$\rho(q, p) = \begin{cases} \text{const.} & , E \leq H(q, p) \leq E + \Delta \\ 0 & , \text{sonst} \end{cases} \quad (327)$$

Das zweite Grundpostulat geht zurück auf Ehrenfest und macht eine Aussage über die Bewegung eines einzelnen Systems für grosse Zeiten.

Grundpostulat 2

Ergodenhypothese: Ein einzelnes System überstreicht im Lauf der Zeit die gesamte Energiefläche und kommt dabei jedem Phasenraumpunkt beliebig nahe.

$$\Rightarrow \text{Zeitmittel } \bar{f} = \text{Ensemblemittel } \langle F \rangle \quad (328)$$

6.2 Mikrokanonisches Ensemble

Wir betrachten erneut den einfachsten Fall des abgeschlossenen Systems. Für Vielteilchensysteme mit festem Volumen und fester Teilchenzahl V, N , betrachte die Energieflächen mit einer endlichen Dicke Δ :

$$E \leq H(q, p) \leq E + \Delta \quad (329)$$

Für die **Phasenraumdichte** $\rho(q, p)$ gilt:

$$\rho(q, p) = \begin{cases} \frac{1}{N!h^{3N}} & , E \leq H(q, p) \leq E + \Delta \\ 0 & , \text{sonst.} \end{cases} \quad (330)$$

Man beachte die beiden Faktoren $N!$ und h^{3N} . Man muss diese nicht einführen, es vereinfacht jedoch weitere Rechnungen.

- Der Normierungsfaktor h^{3N} : $[h] = [q \cdot p]$ Dieser sorgt dafür, dass das Integral über den Phasenraum $\int_{\Gamma} d^{3N}q d^{3N}p \rho$ dimensionslos ist. Dies ist nützlich sobald man Logarithmen einführt, damit man nicht den Logarithmus einer dimensions-behafteten Grösse nimmt.
- $N!$ entspricht der Anzahl Permutationen von N ununterscheidbaren (identischen) Teilchen.

Das *Phasenraumvolumen*, welches von der Energiefläche ausgefüllt wird

$$\Gamma(E) = \int_{\Gamma} d^{3N}q d^{3N}p \rho(H) \quad (331)$$

wird auch oft als die **mikrokanonische Verteilung** bezeichnet.

Das Volumen des von der Energiefläche umschlossenen Phasenraums bezeichnen wir mit:

$$\Sigma(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{H(q,p) \leq E} d^{3N}q d^{3N}p \quad (332)$$

Daraus kann man direkt $\Gamma(E)$ bestimmen, indem man die Differenz

$$\Gamma(E) = \Sigma(E + \Delta) - \Sigma(E) \quad (333)$$

betrachtet. Man kann sich dieses Vorgehen in Analogie zum Schälen einer Zwiebel vorstellen: man erhält die Fläche endlicher Breite indem man vom gesamten von $E + \Delta$ umschlossenen Volumen den inneren Teil abzieht, welcher nur von E umschlossen ist.

Die **Zustandsdichte** bei Energie E lässt sich definieren durch die Veränderung des eingeschlossenen Volumens:

$$\omega(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} \quad , \text{ so dass } \Gamma(E) = \omega(E) \Delta \quad (334)$$

alternativ kann man diese Tatsache umschreiben als:

$$\omega(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N}q d^{3N}p \delta(E - H(q, p)). \quad (335)$$

Anwendung eines Ensemblemittels:: Gleichverteilungssatz. Annahme: Gleichverteilung auf den Hyperflächen für $H = \text{const.}$ x_i, x_j sind Komponenten der Orts- oder Impuls-Koordinaten p oder q :

$$\left\langle x_i \cdot \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{\omega(E)} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N}q d^{3N}p \delta(E - H(q, p)) \cdot \left(x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right) \quad (336)$$

Wir machen eine Mittelung über alle Ensemble. Wir benutzen den folgenden Trick:

$$\delta(E - H) \frac{\partial H}{\partial x_j} = - \frac{\partial}{\partial x_j} \Theta(E - H) \quad (337)$$

Das Produkt einer δ -Funktion mit einer partiellen Ableitung nach einer bestimmten Grösse, gibt die Ableitung nach gerader jener Grösse der Theta-Funktion. Aus (336) folgt nun:

$$(336) = \frac{1}{\omega(E)} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N}q d^{3N}p x_i \left(- \frac{\partial}{\partial x_j} \Theta(E - H) \right) \quad (338)$$

Diesen Ausdruck kann man partiell integrieren:

$$\stackrel{P.I.}{=} \frac{1}{\omega(E)} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} q d^{3N} p \Theta(E - H) \underbrace{\frac{\partial x_i}{\partial x_j}}_{=\delta_{ij}} = \boxed{\delta_{ij} \frac{\Sigma(E)}{\omega(E)}} \quad (339)$$

Die Theta-Funktion ermöglicht ebenfalls, den Oberflächen-Term aus der partiellen Integration zu streichen. Aus (339) folgt unmittelbar ein eleganter Zusammenhang zur Makrodynamik.

Anwendungen: a) $x_i = q_i$, $\frac{\partial H}{\partial x_j} = -\dot{p}_j = -Q_j$ und $\langle -q_i, Q_i \rangle = \delta_{ij} \frac{\Sigma(E)}{\omega(E)}$.

b) Für **Impulse** ist die Aussage um einiges interessanter. $x_i = p_i$. $\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i$. Für einen Massenpunkt gilt $\dot{q}_i = p_i/m$. Mit (339) gilt also:

$$\left\langle \frac{p_i p_j}{m} \right\rangle = \delta_{ij} \frac{\Sigma(E)}{\omega(E)}, \quad \text{für } i=j \quad \left\langle \frac{p_i^2}{m} \right\rangle = \frac{\Sigma(E)}{\omega(E)} \quad (340)$$

Dies liefert unmittelbar eine Beziehung zur klassischen Thermodynamik. Der **klassische Gleichverteilungssatz** besagt, dass *pro Freiheitsgrad* der Beitrag zur inneren Energie im abgeschlossenen System $E = \frac{1}{2} kT$ beträgt.

$$\Rightarrow \frac{1}{kT} = \frac{\omega(E)}{\Sigma(E)} = \frac{1}{\Sigma(E)} \frac{\partial}{\partial E} \Sigma(E) = \frac{\partial}{\partial E} \ln \Sigma(E) \quad (341)$$

Wir erinnern uns, dass die Temperatur über die Ableitung der Entropie nach der inneren Energie definiert werden kann:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \quad (342)$$

Wir finden damit eine unmittelbare *mikroskopische Begründung* für die *Entropie*:

$$S = k \ln \Sigma(E) \quad (343)$$

Wobei $\Sigma(E)$ das Volumen des Phasenraums, der von der hochdimensionalen Energiefläche eingeschlossen wird, ist. Man merkt, dass die Entropie also ein Mass ist für die Grösse des Phasenraumvolumens, welches vom System eingenommen wird.

Wir wissen, dass S eine *extensive* Grösse ist. Daraus findet man ein Skalierungsverhalten für $\Sigma(E)$. $S \sim N \Rightarrow \Sigma(E) \sim e^N$ Typischerweise ist N zusätzlich noch eine grosse Zahl. Für $N \rightarrow \infty$ finden wir *äquivalente Definitionen der Entropie*. Wir nutzten den Zusammenhang:

$$\Sigma(E) = \frac{2 \langle E_{kin} \rangle}{n_f} \omega(E) \quad (344)$$

$$k \ln \Sigma(E) = \underbrace{k \ln \omega(E)}_{\sim N} + k \ln \frac{\overbrace{2 \langle E_{kin} \rangle}^{\sim 1}}{n_f} \quad (345)$$

Die Korrektur der Ordnung 1 kann in der Summe für $N \rightarrow \infty$ vernachlässigt werden. Wir können also die Entropie umschreiben als:

$$\boxed{S = k \ln \omega(E)} \quad \text{oder} \quad \boxed{S = k \ln \Gamma(E)} \quad (346)$$

Die enge Verwandtschaft und Äquivalenz zwischen Σ, ω, Γ mag auf den ersten Blick hin verwunderlich wirken, da sie im Widerspruch zu unseren täglichen Intuition für kleine Zahlen steht. Wir betrachten eine $n = 3$ -dimensionale Sphäre, wie zum Beispiel die Erde mit Durchmesser ≈ 6300 km. Schneidet man ein kleines Stück Erdmantel heraus, enthält diese Schale einen Bruchteil des gesamten Erdvolumens. In sehr hochdimensionalen Räumen wird der Unterschied zwischen einer Schale und dem eingeschlossenen Volumen verschwindend klein.

Zusammenfassend wird die Entropie zu einem Mass für die Anzahl mikroskopischen Realisationen eines makroskopischen System bei einer vorgegebenen Energie.

Wir betrachten im Folgenden die **Kombination von Systemen**: dazu unterteilen wir (E, V, N) in zwei Subsysteme (E_1, V_1, N_1) und (E_2, V_2, N_2) . Für das kombinierte System kennen wir a priori nicht die Aufteilung der Energie auf die beiden Untersysteme. Wir fragen uns, welche der Aufteilung am wahrscheinlichsten ist. Die Aufteilung auf E_1, E_2 ist frei wählbar. Wir arbeiten mit endlichem Phasenraumvolumen:

$$E \leq E_1 + E_2 \leq E + 2\Delta \quad (347)$$

Wir erlauben nur diskrete Werte für die Aufteilungen, welche jedoch sehr dicht beieinander liegen. Man macht eine Abzählung der Aufteilungen durch einen Index:

$$i = 0, \dots, E/\Delta, \quad E_{1i} = i\Delta, \quad E_{2i} = E - E_{1i} \quad (348)$$

$\Gamma(E)$ ergibt sich als Summation über alle möglichen Aufteilungen:

$$\Gamma(E) = \sum_i \Gamma_1(E_{1i})\Gamma_2(E_{2i}) \quad (349)$$

Die zugehörige Entropie des Gesamtsystems ist:

$$S(E, V, N) = k \ln \left(\sum_{i=1}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_{1i})\Gamma_2(E - E_{1i}) \right). \quad (350)$$

Wir können eine Abschätzung machen unter Zuhilfenahme des *grössten Summanden* $\Gamma_1(E_1^*)\Gamma_2(E_2^*)$. Diesen grössten Summanden gibt es, im Grenzfall sind alle Summanden gleich und man wählt einen spezifischen als Repräsentanten. Die gesamte Summe ist bestimmt grösser gleich dem grössten Summanden, aber kleiner als die gesamte Anzahl an Termen (E/Δ) mal dem grössten Summanden:

$$\Gamma_1(E_1^*)\Gamma_2(E_2^*) \leq \Gamma(E) \leq \frac{E}{\Delta} \Gamma_1(E_1^*)\Gamma_2(E_2^*) \quad (351)$$

Die Entropie ist eine extensive Grösse $\Rightarrow \ln \Gamma_i \sim N_i$. Es gilt $\ln E/\Delta \sim \ln N$. Die Entropien für die obere und untere Abschätzung unterscheiden sich also nur um einen Faktor $\log N$:

$$S(E, V, N) = S_1(E_1^*, V_1, N_1) + S_2(E_2^*, V_2, N_2) + \mathcal{O}(\ln N) \quad (352)$$

Im Limes grosser Zahlen benutzen wir ein Argument, welches in der statistischen Mechanik immer wieder vorkommt. Der Logarithmus von $\ln N$ ist proportional zu $\ln(E/\Delta)$, welches gemessen an Γ_i eine sehr kleine Zahl ist.

Die Verteilung der Energien in der Form $E = E_1^* + E_2^*$ ist am wahrscheinlichsten und wir haben zusätzlich eine Extremalbedingung der Form:

$$\delta(\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_2))|_{E_1^*, E_2^*} = 0 \quad (353)$$

wobei δ die Variation bezeichnet.

$$\frac{\delta\Gamma_1}{\Gamma_1} = -\frac{\delta\Gamma_2}{\Gamma_2}, \quad \delta(E_1) = -\delta(E_2) \quad (354)$$

In E_1^*, E_2^* gilt dann:

$$\frac{\partial}{\partial E_1} \ln \Gamma_1 = \frac{\partial}{\partial E_2} \ln \Gamma_2 \quad (355)$$

Durch die Definition der Temperatur als Inverses der Ableitung der Entropie nach der inneren Energie erlangen wir aus (355):

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{E_1} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_2} \right)_{E_2^*} = \frac{1}{T_2} \quad (356)$$

Dies ist eine mikroskopische Begründung dafür, dass die beiden Untersysteme die gleiche Temperatur haben. Die Abschätzung der Entropie durch Aufteilen in den Summanden ist wie bereits erwähnt sehr häufig. Der Logarithmus kann in Basis e oder in Zehner-Basis definiert werden, dies ist für die Abschätzung irrelevant. Auf der relevanten Skala gilt dann eine Korrektur von 23 verglichen zur Zahl 10^{23} , welche natürlich in sehr guter Näherung vernachlässigbar ist.

Beispiel: Berechnung der Entropie eines idealen Gases. (N, V konstant) Für ein ideales Gas gibt es keine Wechselwirkungen zwischen den Teilchen und es gibt nur instantane elastische Streuung (Stöße) zwischen den Teilchen selbst oder mit den Wänden des Systems. Es gibt jedoch keine potentielle Energie, weshalb der Hamiltonian sich nur aus den kinetischen Energien der einzelnen Teilchen zusammensetzt:

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2 = E \quad (357)$$

Das Phasenraumvolumen ist in diesem Fall berechenbar. Der Einfachheit halber berechnen wir Σ statt Γ , wie wir bereits gesehen haben sind diese beiden Größen in hochdimensionalen Räumen äquivalent.

$$\Sigma(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \underbrace{\int d^{3N} q}_{V^N} \int d^{3N} p \Theta \left(E - \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \right) \quad (358)$$

Der Integrand hängt nicht mehr von q_i ab, weshalb man das Integral über die Raumkoordinaten direkt ausführen kann. Jede Integration über die Koordinate $d^3 q$ liefert einen Beitrag V .

Der zweite Teil des Integrals kann wie zuvor in Polarkoordinaten umgeschrieben werden:

$$\Sigma(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} V^N \int |p|^{3N-1} d|p| \Omega_{3N} \Theta \left(E - \frac{|p|^2}{2m} \right) \quad (359)$$

$$= \frac{1}{h^{3N} N!} V^N \frac{1}{3N} \left(\sqrt{2mE} \right)^{3N} \Omega_{3N} \quad (360)$$

Durch Ausführen der einfachen Integration bemerkt man, dass nur noch die Berechnung des Raumwinkelements Ω_{3N} übrig bleibt.

Einschub: Bestimmung von Ω_n

Die Bestimmung des Raumwinkelements Ω_n in einem n -dimensionalen Raum ist bereits bekannt aus naiven Betrachtungen im $\mathbb{R}^2, \mathbb{R}^3$ am Beispiel der Berechnung der Oberfläche eines Kreises oder einer Kugel. Man schreibt das Oberflächenintegral in Kugelkoordinaten löst den Radialteil und berechnet Ω_n durch Integration über die Winkelkoordinaten:

$$\underline{n = 2}: \quad \int_0^{2\pi} d\varphi \rightarrow 2\pi \quad \underline{n = 3}: \quad 4\pi \leftarrow \int_{-1}^{+1} d\cos\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \quad (361)$$

Die Verallgemeinerung für grosse n ist nicht einfach, insbesondere, da man sie nicht mittels einer einfachen Induktionsformel ausdrücken kann. Um einen allgemeinen Ausdruck für Ω_n zu finden vergleicht man das Resultat eines bekannten Integrals einmal in Kugel und einmal in kartesischen Koordinaten. Wir betrachten also das **Gauss'sche Integral**:

$$\int d^n x e^{-\sum_{i=1}^n x_i^2} = \prod_{i=1}^n \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-x^2} \right) = (\sqrt{\pi})^n \quad (362)$$

Das Integral faktorisiert, weshalb auch die Aufspaltung in ein Produkt von Integralen möglich war. (362) berechnet das Integral in kartesischen Koordinaten, die gleiche Berechnung kann man jedoch auch in Kugelkoordinaten durchführen:

$$\int |x|^{n-1} d|x| d\Omega_n e^{-|x|^2} = \Omega_n \int_0^{\infty} \frac{1}{2} dt t^{\frac{n}{2}-1} e^{-t} \quad (363)$$

Wobei wir die Substitution $t = |x|^2, 2|x|d|x| = dt$ benutzt haben. Das verbleibende Integral können wir mittels der **Euler'schen Gammafunktion** identifizieren. Es folgt also:

$$(362) = \Omega_n \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) \quad \Rightarrow \quad \Omega_n = \frac{2\pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \quad (364)$$

Im Folgenden listen wir einige Eigenschaften der Γ -Funktion auf, da diese in der statistischen Physik immer wieder auftaucht.

- $\Gamma(n+1) = n\Gamma(n)$;
- für $n \in \mathbb{N} : \Gamma(n+1) = n!$;
- $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}, \Gamma(1) = 1$.

Wir überprüfen (364) sowohl für die Oberfläche des Kreises als auch für das Volumen der Kugel:

$$\frac{1}{n} R^n \Omega_n : \quad \begin{cases} \pi R^2 & n = 2 \text{ Kreis,} \\ \frac{4}{3} \pi R^3 & n = 3 \text{ Kugel.} \end{cases} \quad (365)$$

Einsetzen in (359) ermöglicht es nun $\Sigma(E)$ vollständig für das ideale Gas zu bestimmen:

$$\Sigma(E) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{1}{3N} \frac{2\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} (\sqrt{2mE})^{3N} = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} (\sqrt{2mE})^{3N} \quad (366)$$

Wir nutzen die **Stirling'sche Formel**:

$$z! = \Gamma(1+z) \approx z^z e^{-z} \sqrt{2\pi z}, \quad \text{für grosse } N \quad (367)$$

um die Gamma Funktion im Nenner abzuschätzen. Wir erhalten die Entropie des idealen Gases, indem wir den Logarithmus von $\Sigma(E)$ nehmen:

$$S(E, V, N) = k \ln \Sigma(E) = kN \left[\ln \frac{V}{N} + \ln \left(\frac{4\pi m E}{3N h^2} \right)^{\frac{3}{2}} + \frac{5}{2} \right] \quad (368)$$

Diese Gleichung ist auch bekannt als **Sackur-Tetrode** Formel. Auf den ersten Blick sieht die Entropie nicht extensiv aus. Der Faktor kN skaliert klarerweise mit der Systemgrösse. Da in den beiden Logarithmen innerhalb der Klammer ebenfalls N steht, möchte man meinen, dass dies zu einem nicht-linearen Zusammenhang mit der Teilchenzahl führt. Man beobachtet jedoch, dass N immer nur in der Kombination V/N und E/N auf. Da V und N ebenfalls mit der Teilchenzahl skalieren führt das zu: $E \rightarrow \lambda E, N \rightarrow \lambda N, V \rightarrow \lambda V$, womit die Verhältnisse $V/N, E/N$ wieder unabhängig von der Systemgrösse sind und kN als einzige Proportionalität in N übrig bleibt.

Betrachtet man die Entropie als thermodynamisches Potential, kann man den Zusammenhang zur inneren Energie des idealen Gases herstellen:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = Nk \frac{3}{2E} \quad \Rightarrow \quad E = \frac{3}{2} NkT \quad (369)$$

Diesen Zusammenhang hatten wir als innere Energie für ein monoatomares Gas kennengelernt. Wie muss man die Herleitung der Sackur-Tetrode Formel verändern, um die analogen Aussagen für das polyatomare Gas herzuleiten? Bisher haben wir beim Integrationsmass nur über Orte und Impulse integriert und nicht über weitere möglichen Freiheitsgrade. Beim zwei-atomaren Gas gibt es 2 zusätzliche Winkelgeschwindigkeiten um die Normalenrichtungen der molekularen Bindung. Das Phasenraumvolumen wird also noch grösser. Und man erhält die Substitution $3N \rightarrow 5N, \Gamma\left(\frac{5}{2}N\right) \rightarrow \dots \rightarrow E = \frac{5}{2} NkT$.

Bereits in der Thermodynamik war das isolierte System der einfachste Fall. Wir werden nun zu geschlossenen und offenenen Systeme übergehen. Dies geht einher mit einem anderen Ensemble.

6.3 Kanonisches Ensemble

Wir betrachten ein Vielteilchensystem A in Kontakt mit einem Wärmebad B , mit $B \gg A$, so dass E_A nicht fest ist. N_A, V_A sind fest und es gibt nur einen Energieaustausch über Wärme (siehe Abbildung 31).

Wir bestimmen die Zustandsdichte des Gesamtsystems:

$$\omega_{A \cup B}(E) = \frac{1}{N_A! h^{3N_A}} \int d^{3N} q_A d^{3N} p_A \underbrace{\frac{1}{N_B! h^{3N_B}} \int d^{3N} q_B d^{3N} p_B \delta(E - H_A - H_B)}_{\omega_B(E - H_A)} \quad (370)$$

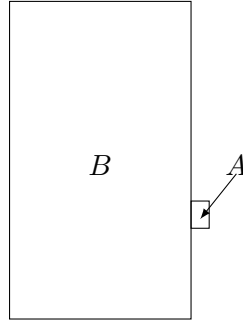


Abbildung 31: Das System A ist viel kleiner als das System B (Umgebung), wobei die Wand zwischen A und B durchlässig für Wärme- aber nicht für Volumen- und Teilchenaustausch.

Wir können jedes Teilchen eindeutig zu A oder zu B zuordnen. Der einzige Teil im Integral der nicht faktorisiert ist die δ -Funktion, wir erkennen jedoch im Integral der δ -Funktion über den Phasenraum von B die Zustandsdichte ω_B bei der verschobenen Energie $E - H_A$. Division von (370) ergibt

$$1 = \int d^{3N} q_A d^{3N} p_A \underbrace{\left(\frac{1}{N_A! h^{3N_A}} \frac{1}{\omega_{A \cup B}(E)} \omega_B(E - H_A) \right)}_{=: \rho(q_A, p_A)}. \quad (371)$$

Wir definieren hierüber die mikrokanonische Verteilung für A , normiert auf 1 (Beachte, dass das nicht das gleiche ρ wie in (330) ist!):

$$\rho(q_A, p_A) dq_A dp_A = \frac{1}{h^{3N_A} N_A!} \frac{\omega_B(E - H_A)}{\omega_{A \cup B}(E)} dq_A dp_A \quad (372)$$

mit

$$\int \rho(q_A, p_A) dq_A dp_A = 1. \quad (373)$$

Man sieht, dass wir nun keine Hamiltonfunktion der Umgebung B haben. Alle Umgebungsfreiheitsgrade wurden bereits ausintegriert. Es bleibt nur noch Faktor $1/T$, das heisst das System A wechselwirkt nur über die Temperatur mit seiner Umgebung. Wir nutzen:

$$\omega_B(E - H_A) = \exp(\ln \omega_B(E - H_A)) = \exp\left(\frac{S_B(E - H_A)}{k}\right) \quad (374)$$

$E \gg H_A$ (da $E = H_A + H_B \gg H_A$), deshalb entwickeln wir in H_A/E :

$$(374) \approx \exp\left(\frac{S_B(E)}{k} - \frac{1}{k} \underbrace{\frac{\partial S_B}{\partial E} H_A}_{=1/T}\right) = \omega_B(E) e^{-H_A/kT} \quad (375)$$

$$\boxed{\rho(q_A, p_A) = \frac{1}{N_A! h^{3N_A}} e^{-\frac{1}{kT} H_A(q_A, p_A)}} \quad (376)$$

Diese Formel für die Dichtefunktion gilt also jedes mal, wenn sich ein System im thermischen Kontakt mit einem grossen Reservoir befindet. Wir sehen, dass die Dichtefunktion nicht mehr konstant ist und das System nicht mehr auf Flächen konstanter Energien eingeschränkt ist. Es ist wahrscheinlicher, dass Zustände tieferer Energie besetzt sind. Höhere Zustände werden besetzt, sobald die Temperatur T des Systems steigt.

Definition

Kanonische Zustandssumme Z_N :

$$Z_N(V, T) = \int d^{3N}q d^{3N}p \rho(q, p) = \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N} N!} \exp\left(-\frac{H(q, p)}{kT}\right) \quad (377)$$

Bem: In der Literatur wird manchmal der Faktor $1/N!$ erst ab diesem Punkt in der kanonischen Zustandssumme eingeführt.

Behauptung: Die freie Energie des Systems ist gegeben durch:

$$F(V, T, N) = -kT \ln Z_N(V, T) \quad (378)$$

Beweis. Wir definieren die inverse Temperatur: $\beta = 1/kT$. Aus (378) gilt:

$$Z_N = e^{-\beta F} = \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N} N!} e^{-\beta H}. \quad (379)$$

Dadurch haben wir bereits einen Zusammenhang zwischen H und F . Es gilt:

$$1 = e^{\beta F} \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N} N!} e^{-\beta H} \quad (380)$$

Zur Berechnung eines Ensemblemittels in H leiten wir nach β ab:

$$0 = \frac{1}{Z_N} \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N} N!} e^{-\beta H} \underbrace{\left[F + \beta \frac{\partial}{\partial \beta} F - H \right]}_{\stackrel{!}{=} 0} \quad (381)$$

$$U = \langle H \rangle = F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} = F - T \frac{\partial F}{\partial T} \quad (382)$$

Die letzte Gleichung ist die Legendre-Transformation der inneren Energie. \square

Der Trick der Ableitung $\frac{\partial}{\partial \beta}$ kommt in der Thermodynamik, der statistischen Physik, der Quantenfeldtheorie immer wieder vor, wenn man Integrale über die Wahrscheinlichkeitsdichten von Ensembles berechnet, ohne das Integral direkt auszuführen.

Desweiteren, bekommt man die innere Energie durch erneutes Ableiten:

$$U(V, T, N) = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_N(V, T) \quad (383)$$

Dies sagt uns, dass das thermodynamische Verhalten (die thermodynamischen Potentiale) aus der Kenntnis der Zustandssumme abgeleitet werden kann. In der Tat findet man mit $Z_N(V, T)$ wie oben bereits erwähnt $F(V, T; N) = -kT \ln Z_N(V, T)$. Die Entropie bekommt man durch $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, N}$. Man erhält ebenfalls die kalorische Zustandsgleichung, welche U ausgedrückt durch die unabhängigen Variablen ist:

$$U = F + TS, \quad \text{kalorische Zustandsgleichung} \quad (384)$$

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}, \quad \text{thermische Zustandsgleichungen} \quad (385)$$

Ensemblemittel lassen sich also in Beziehung setzen zu makroskopischen Grössen.

Es wird sich herausstellen, dass die Response-Funktionen, die zweiten Ableitungen der thermodynamischen Potentiale, die das Verhalten des Systems unter Änderung der externen Parameter bestimmen ein Mass sind für die Fluktuationen im Ensemblemittel. Um solche Fluktuationen zu betrachten, benutzen wir also, dass makroskopische Grössen Ensemblemittel sind.

Beispiel: Wärmekapazität: C_V :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = - \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N(V, T) \quad (386)$$

$$= k\beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z_N(V, T) = k\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} \right) \quad (387)$$

$$= k\beta^2 \left[\frac{1}{Z_N} \frac{\partial^2 Z_N}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z_N^2} \left(\frac{\partial Z_N}{\partial \beta} \right)^2 \right] \quad (388)$$

Wir nutzen aus, dass :

$$\langle H \rangle = - \frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} = \frac{1}{Z_N} \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N} N!} H e^{-\beta H} \quad (389)$$

$$\langle H^2 \rangle = \frac{1}{Z_N} \frac{\partial^2 Z_N}{\partial \beta^2} = \frac{1}{Z_N} \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N} N!} H^2 e^{-\beta H} = \quad (390)$$

$$C_V = k\beta^2 (\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2) = k\beta^2 \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle \geq 0 \quad (391)$$

Wir konnten also rein durch eine Begründung aus der Mikrodynamik über Ensemblemittel zeigen, dass C_V manifest positiv ist. Es musste keiner der Hauptsätze der Thermodynamik postuliert werden. .

Wir betrachten nun als Beispiel die Schwankungen der mittleren Systemenergie. Diese Schwankung wird ausgedrückt durch das Verhältnis zwischen der Standardabweichung ($\sigma_H = \sqrt{\text{Var}(H)} = \sqrt{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}$) und dem Mittelwert:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\sqrt{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}}{\langle H \rangle} = \frac{\sqrt{C_V k}}{U} T. \quad (392)$$

Im zweiten Schritt haben wir den gerade berechneten Ausdruck für C_V benutzt. Man beachte, dass die hier betrachtete Wärmekapazität keine spezifische Grösse ist, sondern die des Gesamtsystems, d.h. C_V ist die Ableitung der inneren Energie (extensiv) nach der Temperatur (intensiv), also wieder extensiv. Das heisst $C_V \sim N, U \sim N$ und daraus folgt:

$$\frac{\Delta E}{E} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (393)$$

Wir können also sofort beobachten, dass die innere Energie einen sehr scharfen Energiepeak für $N \rightarrow \infty$ bekommt. Je grösser die Teilchenzahl ist, desto enger muss die gemessene Energie

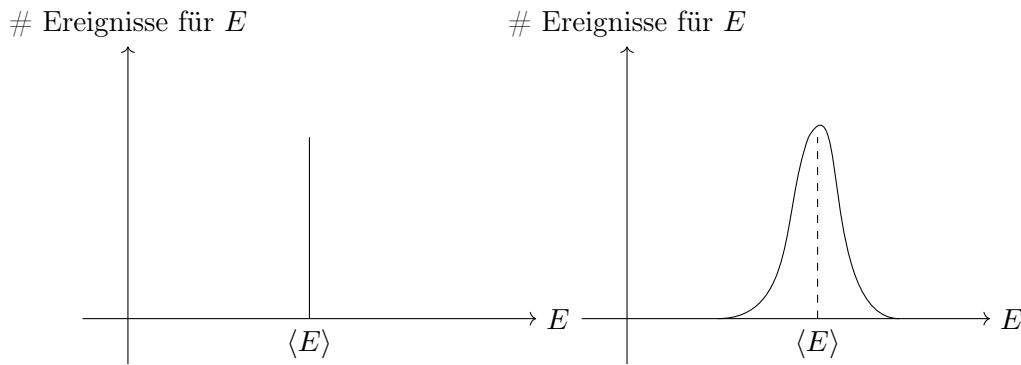


Abbildung 32: (links) Im makroskopischen Fall liefert die Messung der Energie immer den Energieerwartungswert. Im Falle von kleineren Teilchenzahlen liefern wiederholte Messungen der Energie auch Werte welche um $\langle E \rangle$ fluktuieren, dies entspricht einem verbreiterten Peak.

auf dem Erwartungswert der Energie konzentriert sein (vergleiche Abbildung 32). Dieser Fall tritt bei typischen thermodynamischen/makroskopischen Systemen ein.

Es existieren auch Vielteilchensysteme, welche deutlich kleiner sind, z.B. Bose-Einstein Kondensate mit Teilchenzahlen 10^4 bis 10^7 . In diesem Fall bekommen die Energiepeaks eine endliche Breite. Bei einer Stichprobe landet man also nicht unbedingt beim Energiewert sondern in einem gewissen Intervall darum herum. Diese Betrachtungen gelten für allgemeine Systeme wobei eine genaue Kenntnis der Hamiltonfunktion nicht notwendig ist.

Wir berechnen nun die Zustandssumme für ein wechselwirkendes Vielteilchensystem in dem konservativen Kräfte wirken. Das heißt man kann die Kräfte aus dem Potential herleiten.

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + V(q) \quad (394)$$

Das Potential hängt kollektiv von allen Koordinaten der Teilchen ab. Das Potential ist in diesem Fall nicht geschwindigkeitsabhängig sondern nur positionsabhängig.

Den Beitrag der kinetischen Energie kann man direkt integrieren:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d^{3N} p \exp \left\{ -\frac{\beta}{2m} (p_1^2 + \dots + p_{3N}^2) \right\} \quad (395)$$

Solch ein Integral faktorisiert wegen $e^{a+b} = e^a \cdot e^b$:

$$= \left[\int_{-\infty}^{\infty} dp_1 \exp \left\{ -\frac{\beta}{2m} p_1^2 \right\} \right]^{3N} = \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} \quad (396)$$

Wir definieren an diesem Punkt die **thermische de Broglie Wellenlänge**. Die Grundidee geht auf de Broglie zurück und erweist sich ebenfalls in der Quantenmechanik als sehr nützlich. Sie besagt, dass man jedem Impuls eine charakteristische Wellenlänge zuordnen kann:

$$\lambda(T) = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}. \quad (397)$$

Dies ergibt folgendes Zwischenergebnis nach Ausführen des Impulsintegrals:

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{[\lambda(T)]^{3N} N!} \int_V d^{3N} q e^{-\beta V(q)} \quad (398)$$

Was übrig bleibt, ist ein Integral, welches dafür sorgt, dass die Zustandssumme wieder dimensionslos ist. Diese Grösse ist eine multidimensionale Laplacetransformation des Potentials. Dieses kann man nur für einfache Systeme ausführen. Im Falle des *idealen Gases* gilt $V(q) = 0$ und damit:

$$Z_N(V, T) = \frac{V^N}{[\lambda(T)]^{3N} N!} \quad (399)$$

Kompliziertere Situationen sind zum Beispiel:

- Ein nicht wechselwirkendes Vielteilchensystem im externen Potential $V(q)$.
- Das Auftreten von Paar- oder sogar Vielteilchenwechselwirkungen.

Das Integral für die kanonische Zustandssumme lässt sich bestimmen in den Fällen, in denen nur eine Wechselwirkung mit dem externen Feld auftritt und alle anderen Wechselwirkungen vernachlässigt werden können. Aus der Kenntnis der Zustandssumme $Z_N(V, T)$ kann man dann, wie bereits gesehen, das gesamte thermodynamische Verhalten des Systems bestimmen. Beispiel: Man kann dadurch zum Beispiel das statistische Verhalten von Ladungen, die sich durch Erwärmen von einer Metalloberfläche im Vakuum lösen, beschreiben.

In unserer bisherigen Beschreibung des kanonischen Ensembles sind wir nur auf den thermischen Kontakt eingegangen. Nun wollen wir auch den Arbeitskontakt (Volumenaustausch) berücksichtigen. Dazu betrachten wir zwei Vielteilchensysteme A und B mit $B \gg A$ (vergleiche erneut Abbildung 31). Die beiden Systeme sind sowohl im thermischen Kontakt als auch im Arbeitskontakt, das heisst die Wand zwischen den Systemen ist nicht fest sondern beweglich. Die äusseren Wände sind hingegen statisch. Zusammenfassend: N_A ist fest, V_A, E_A sind variabel mit der Einschränkung:

$$V = V_A + V_B, \quad E = E_A + E_B \quad \text{fest} \quad (400)$$

Wenn wir an der Verteilung in System A interessiert sind, müssen wir erneut das System B ausintegrieren:

$$\rho(q_A, p_A) dq_A dp_A = \frac{1}{N_A! h^{3N_A}} \frac{1}{\omega_{A \cup B}(E, V)} dq_A dp_A \omega_B(E - H_A, V - V_A) \quad (401)$$

Bei fester Energie und festem Volumen. Die Energie, welche dem System B zur Verfügung steht, ist festgelegt durch $E - H_A$ und durch das Volumen des Systems A , da das System B nur $V - V_A$ zur Verfügung hat.

Wir benutzen erneut den Trick aus Gleichung (374) und drücken ω_B als Exponentialfunktion der Entropie aus:

$$= \frac{1}{N_A! h^{3N_A}} \frac{1}{\omega_{A \cup B}(E, V)} dq_A dp_A \exp\left\{\frac{1}{k} S_B(E - H_A, V - V_A)\right\} \quad (402)$$

An diesem Punkt können wir S_B um (H_A, V_A) bis zur ersten Ordnung Taylorentwickeln und der nullten Term der Taylorentwicklung wird wieder zusammengefasst in ω_B :

$$\approx \frac{1}{N_A! h^{3N_A}} \frac{\omega_B(E, V)}{\omega_{A \cup B}(E, V)} dq_A dp_A \exp\left\{-\frac{1}{k} \frac{\partial S_B}{\partial E} H_A - \frac{1}{k} \frac{\partial S_B}{\partial V} V_A\right\} \quad (403)$$

Die Entropie ausgedrückt durch V und E ist in diesem Fall ein thermodynamisches Potential und die Ableitungen sind bekannt:

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T}. \quad (404)$$

Mit diesen beiden Erkenntnissen kann man den obigen Ausdruck weiter auswerten:

$$\frac{1}{N_A! h^{3N_A}} \frac{\omega_B(E, V)}{\omega_{A \cup B}(E, V)} dq_A dp_A e^{-\frac{1}{kT} H_A - \frac{p}{kT} V_A} \quad (405)$$

Das heisst, dass die Wechselwirkung mit dem System B über zwei *makroskopische Grössen*, einerseits über die *Temperatur* andererseits über den Druck p , läuft.

Daraus lässt sich wieder eine kanonische Zustandssumme herleiten. Im vorherigen Fall war sie proportional zur freien Energie, diesmal ist sie proportional zur Gibbs-Funktion. Die Herleitung der Gibbs-Funktion des Systems A ist völlig analog wie im Falle von (378) und ergibt das Resultat:

$$G(p, T, N) = -kT \ln \left[\int \frac{d^{3N} q d^{3N} p}{h^{3N} N!} \exp\left(-\frac{1}{kT}(H + pV)\right) \right] \quad (406)$$

Wir haben erneut ein thermodynamisches Potential in seinen natürlichen Variablen herleiten können und die gesamte Information des thermodynamischen Systems ist uns nun direkt zugänglich.

6.4 Grosskanonisches Ensemble

Wir betrachte erneut Vielteilchensysteme A und B , mit $B \gg A$ (Abbildung 31), erlauben diesmal jedoch Austausch von Volumen, Energie und Teilchenzahl. N_A, V_A, E_A sind demzufolge variabel:

$$N = N_A + N_B, \quad V = V_A + V_B, \quad E = E_A + E_B, \quad \text{fest.} \quad (407)$$

Wir zählen die Möglichkeiten die Teilchenzahl des Subsystems N_A aus der Gesamtteilchenzahl N zu wählen :

$$\binom{N}{N_A} = \frac{N!}{N_A!(N - N_A)!} = \frac{N!}{N_A! N_B!} \quad (408)$$

Die Verteilung im System A ergibt sich dann nach Ausintegrieren der Umgebung zu:

$$\rho(q_A, p_A, N_A) dq_A dp_A = \frac{1}{\omega_{A \cup B}(E, V, N)} \frac{1}{N!} \binom{N}{N_A} \frac{dq_A dp_A}{h^{3N_A}} \quad (409)$$

$$\cdot \int \frac{dq_B dp_B}{h^{3N_B}} \delta(E - H_A - H_B) \quad (410)$$

$$= \frac{dq_A dp_A}{h^{3N_A} N_A!} \frac{\omega_B(E - E_A, V - V_A, N - N_A)}{\omega_{A \cup B}(E, V, N)}. \quad (411)$$

Die anschliessenden Berechnungen und Vorgehensweisen sind analog zu den vorherigen Ensembles: ω_B ausdrücken als Exponentialfunktion der auf k normierten Entropie, Taylorentwickeln von S um (E_A, V_A, N_A) und nullten Term wieder zusammenfassen als die

Zustandsdichte ω_B . Mit der Beziehung $\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{kT}$ bekommen wir dann schlussendlich für die Phasenraumdichte:

$$\frac{dq_A dp_A}{N_A! h^{3N_A}} \exp\left(-\frac{1}{kT}(H_A + pV_A - \mu N_A)\right) \quad (412)$$

An diesem Punkt definieren wir die **Fugazität** als:

$$z = e^{\beta\mu} = e^{\frac{\mu}{kT}}, \quad (413)$$

und benutzen sie um die Dichtefunktion des grosskanonischen Ensembles wie folgt auszudrücken:

$$\rho(q, p, N) = \frac{z^N}{h^{3N} N!} \exp(-\beta(H + pV)) \quad (414)$$

Das Reservoir ist dementsprechend durch die intensiven Parameter p, T, μ charakterisiert. Über diese makroskopischen Grössen tauscht die Umgebung also mit A aus.

Wir definiere die **grosskanonische Zustandssumme** als:

$$Z(\beta, V, z) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(V, T) \quad (415)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{d^{3N} q d^{3N} p}{h^{3N} N!} \exp(-\beta(H - \mu N)) \quad (416)$$

Und nutzen die Normierung

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int d^{3N} q d^{3N} p \rho(q, p, N) = 1, \quad (417)$$

um sie in eine besonders einfache Form zu überführen:

$$\Rightarrow Z(\beta, V, z) = e^{\frac{pV}{kT}} \quad (418)$$

Das **Grosskanonisches Potential**:

$$\Omega = -kT \ln Z(\beta, V, z) = -pV \quad (419)$$

ergibt schliesslich die thermische Zustandsgleichung $p(T, V, \mu)$.

Auch für das grosskanonische Ensemble können erneut den Mittelwert für die innere Energie und Teilchenzahl berechnen:

$$U = \langle H \rangle = \sum_N \int d^{3N} q d^{3N} p H(q, p) \rho(q, p, N) \quad (420)$$

$$= \underbrace{e^{-\beta pV}}_{\frac{1}{Z}} \sum_N z^N \underbrace{\frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} q d^{3N} p H(q, p) e^{-\beta H(q, p)}}_{-\frac{\partial Z_N(V, T)}{\partial \beta}} \quad (421)$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta, V, z) \Big|_{V, z} \quad (422)$$

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_N N z^N Z_N}{\sum_N z^N Z_N} = z \frac{\partial}{\partial z} \ln Z(\beta, V, z) \Big|_{\beta, V} \quad (423)$$

Schliesslich berechnen wir noch die Wahrscheinlichkeitsverteilung in der Teilchenzahl:

$$p(N) = \int \frac{d^{3N} q d^{3N} p}{N! h^{3N}} \rho(q, p, N) \quad (424)$$

$$= \frac{z^N}{Z(\beta, V, z)} \int \frac{d^{3N} q d^{3N} p}{N! h^{3N}} e^{-\beta H} \quad (425)$$

$$= \frac{z^N}{Z(\beta, V, z)} Z_N(V, T). \quad (426)$$

Für ein ideales Gas (nicht-wechselwirkende Teilchen) ergibt sich, dass die N -Teilchen Zustandssumme in Einteilchen-Zustandssummen faktorisiert:

$$Z_N(V, T) = \frac{V^N}{\lambda^{3N} N!} = \frac{1}{N!} (Z_1(V, T))^N \quad (427)$$

$$Z(\beta, V, z) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} (z Z_1(V, T))^N = \exp(z Z_1(V, T)) \quad (428)$$

ergibt:

$$p(N) = e^{-z Z_1(V, T)} \frac{(z Z_1(V, T))^N}{N!} \quad (429)$$

mit $\langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \ln Z(\beta, V, z) \Big|_{\beta, V} = z Z_1(V, T)$.

$$p(N) = e^{-\langle N \rangle} \frac{\langle N \rangle^N}{N!} \quad (430)$$

Dies ist gerade die **Poissonverteilung**, wo der Erwartungswert mit dem Mittelwert $\langle N \rangle$ übereinstimmt (siehe Abbildung 33). Es ist die charakteristische Verteilung für statistisch voneinander unabhängige Ereignisse.

6.5 Paramagnetismus

Mit der statistischen Mechanik können wir auch Systeme beschreiben, welche schwerer zugänglich sind als das ideale Gas. Mittels mikroskopischer Modellsysteme können wir Erklärungen für realistische Phänomene. Im Folgenden betrachten wir eine Anwendung der statistischen Mechanik. Wir werden aus mikroskopischen Tatsachen das Modell einer paramagnetischen Substanz motivieren. Wir werden die Mikrodynamik mittels ortsfesten Dipolen modellieren. Das System ist nämlich charakterisiert durch:

- N ortsfeste (d.h. unterscheidbare) frei drehbare magnetische Dipolmomente $\vec{\mu}_i$ im äusseren Magnetfeld \vec{H} (wähle $\vec{H} \parallel \vec{e}_z$).
- Keine Wechselwirkung zwischen Dipolen.
- Beitrag eines Dipols zur potentiellen Energie: $E_i = -\vec{\mu}_i \cdot \vec{H}$;
- Totales magnetisches Moment: $\langle \vec{M} \rangle = \langle \sum_i \vec{\mu}_i \rangle$.

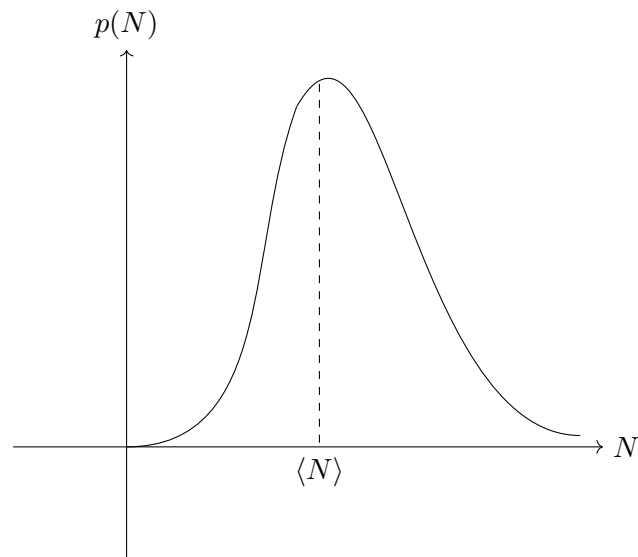


Abbildung 33: Umhüllende der Poissonverteilung mit Mittelwert $\langle N \rangle$. Man beachte, dass die Poissonverteilung eine diskrete asymmetrische Verteilung ist, welche für grosse Zahlen gegen die kontinuierliche Gaussverteilung übergeht (zentraler Grenzwertsatz).

Wir berechnen die kanonische Zustandssumme für:

$$\vec{E} = - \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \vec{H} \quad \text{Polarkoordinaten für } \vec{\mu}_i \quad (431)$$

$$= -\mu H \sum_{i=1}^N \cos \theta_i \quad (432)$$

$$Z_N(H, T) = \int d\Omega^{(1)} d\Omega^{(2)} \dots d\Omega^{(N)} e^{\frac{\mu H}{kT} \sum_{i=1}^N \cos \theta_i} \quad (433)$$

mit $d\Omega^{(i)} \equiv d \cos \theta_i d\phi_i$. Man beachte, dass diesmal kein Faktor $1/N!$ vorhanden ist, da die Dipole unterscheidbar sind.

$$= \left[\int d\Omega e^{\frac{\mu H}{kT} \cos \theta} \right]^N = [Z_1(H, T)]^N \quad (434)$$

Die Berechnung von $Z_1(H, T)$ ist nun einfach, da man nur ein Integral über die relevanten Freiheitsgrade berechnen muss:

$$Z_1(H, T) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d \cos \theta e^{\frac{\mu H}{kT} \cos \theta} = \frac{2\pi kT}{\mu H} \left(e^{\frac{\mu H}{kT}} - e^{-\frac{\mu H}{kT}} \right) \quad (435)$$

$$= \frac{4\pi kT}{\mu H} \cdot \sinh \left(\frac{\mu H}{kT} \right). \quad (436)$$

Das *mittlere magnetische Moment* eines Dipols lässt sich in Kugelkoordinaten wie folgt ausdrücken:

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \frac{1}{Z_1(H, T)} \int \mu \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix} e^{\frac{\mu H}{kT} \cos \theta} \sin \theta d\theta d\phi \quad (437)$$

Durch Integration über den zulässigen Integrationsbereich für $\phi \in [0, 2\pi]$ erhält man ohne weitere Berechnung, dass:

$$\langle \mu_x \rangle = \langle \mu_y \rangle = 0 \quad (438)$$

und:

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\mu}{Z_1(H, T)} \int \cos \theta e^{\frac{\mu H}{kT} \cos \theta} d \cos \theta d\phi \quad (439)$$

Wir müssen das Integral selbst nicht direkt ausführen. Durch ableiten der Exponentialfunktion erhält man einen $\cos \theta$. Wir können entweder nach H oder T ableiten, wobei wir erstere vorziehen, da H sich im Zähler befindet. Diese Prozedur liefert einen direkten Zusammenhang zwischen dem Integral und der Zustandssumme:

$$= kT \frac{\partial}{\partial H} \ln Z_1(H, T). \quad (440)$$

Der Erwartungswert für das magnetische Moment eines einzelnen Teilchens ergibt sich also aus der Ableitung der Einteilchen-Zustandssumme.

Mit der gleichen Argumentation können wir die *mittlere totale makroskopische Magnetisierung* der Probe bei einer gegebenen Temperatur berechnen:

$$\langle M_x \rangle = \langle M_y \rangle = 0 \quad (441)$$

$$\langle M_z \rangle = kT \frac{\partial}{\partial H} \ln Z_N(H, T) = - \frac{\partial}{\partial H} F(H, T). \quad (442)$$

(442) erzeugt eine *extensive Grösse*, da F extensiv ist und H (der Betrag des äusseren Magnetfelds) selbst intensiv ist. Wie erwartet ergibt eine grössere Probe eine grössere Gesamtmagnetisierung. Mit:

$$F(H, T) = -NkT \ln \left(\frac{4\pi kT}{\mu H} \sinh \frac{\mu H}{kT} \right) \quad (443)$$

$$\langle M_z \rangle = N\mu \underbrace{\left(\coth \frac{\mu H}{kT} - \frac{kT}{\mu H} \right)}_{(*)} \quad (444)$$

(*) taucht in statistischen Problemen häufig vor und wird die **Langevin-Funktion** genannt:

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x} \quad (445)$$

Wir bemerken, dass der Cotangens-Hyperbolicus:

$$\coth x = \frac{\cosh x}{\sinh x} \quad (446)$$

eine isolierte Singularität für $x = 0$. Entwickeln in eine Laurentreihe um die Singularität liefert im ersten Entwicklungsglied genau $1/x$. Dies ist der Grund warum der Term $-1/x$ zur Beschränktheit der Langevin-Funktion führt. Um $x = 0$ besitzt die Funktion sogar eine Taylorentwicklung:

$$\approx \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots \quad (447)$$

wobei nur ungerade Terme vorkommen. Aus Abbildung 34 bemerkt man zudem, dass die Langevin-Funktion durch 1 beschränkt ist.

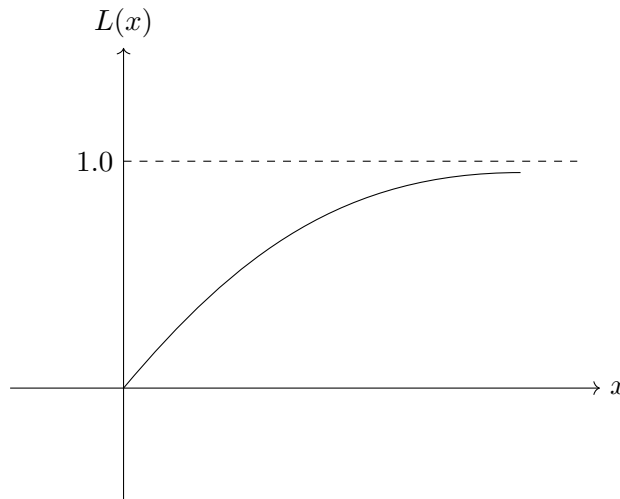


Abbildung 34: Skizze des Verhaltens der Langevin Funktion. Für kleine x geht die Funktion mit Steigung $x/3$ aus dem Ursprung. Für grosse x saturiert die Langevin-Funktion bei $L(x) = 1$.

Kleines x entspricht entweder einem kleinen Magnetfeld oder einer hohen Temperatur. Für ein grosses x benötigt man entweder sehr grosses Magnetfeld oder eine sehr kleine Temperatur T . Da erstere technisch schwer realisierbar sind, ist zweiteres öfters der Fall. Phänomenologisch kann man die Saturation wie folgt motivieren: bei tiefer Temperatur sind alle magnetischen Dipole gleich ausgerichtet und man kann keine höhere Gesamtmagnetisierung erzeugen. Im häufigsten Fall sind jedoch entweder die H -Felder klein oder die Temperaturen T hoch, wir befinden uns also im Grenzfall $x \ll 1$.

Im Allgemeinen können wir die Formel für die Magnetisierung in Vektorform schreiben:

$$\langle \vec{M} \rangle = \frac{N\mu^2}{3kT} \vec{H}, \quad \text{da } \langle M_x \rangle = \langle M_y \rangle = 0. \quad (448)$$

Wir können nun die magnetische Suszeptibilität durch den Grenzfall eines kleinen Magnetfelds ausrechnen:

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial H} = \frac{N\mu^2}{3kT} = \frac{C}{T} \quad (449)$$

Die magnetische Suszeptibilität ist proportional zu $1/T$, dies ist eine mikroskopische Begründung des Curie-Gesetzes.

Betrachtet man die freie Energie als thermodynamisches Potential, kann man die Entropie ausrechnen:

$$S(H, T, N) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{H, N} = Nk \ln \left(\frac{4\pi kT}{\mu H} \sinh \frac{\mu H}{kT} \right) - \frac{N\mu H}{T} L \left(\frac{\mu H}{kT} \right). \quad (450)$$

Die innere Energie ergibt sich durch die Legendretransformation:

$$U = F + TS = - \langle \vec{M} \rangle \vec{H}. \quad (451)$$

Die Wärmekapazität bei konstantem Magnetfeld ergibt sich dann aus der Ableitung der inneren Energie nach der Temperatur:

$$C_H = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{H, N} = \frac{\partial}{\partial x} (-N\mu L(x)) \frac{\partial x}{\partial T} H, \quad \text{mit } x = \frac{\mu H}{kT}. \quad (452)$$

$$\Rightarrow Nk \left(1 - \frac{x^2}{\sinh^2 x} \right). \quad (453)$$

Dies ist keine Näherung und gilt für alle x . Der Verlauf der Temperaturabhängigkeit ist in Abbildung 35 gegeben.

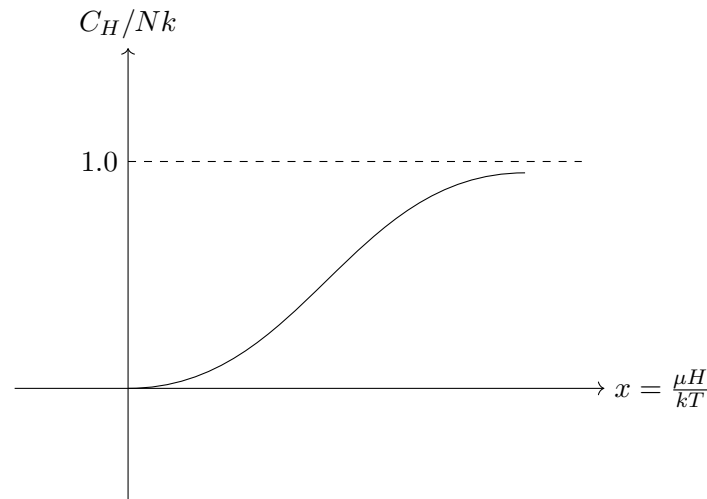


Abbildung 35: Temperaturabhängiges Verhalten der Wärmekapazität des paramagnetischen Systems.

Für hohe Temperaturen (kleines x) verschwindet die Wärmekapazität:

$$C_H(T \rightarrow \infty) \rightarrow 0 \quad (454)$$

Dieses Verhalten ist typisch für Systeme mit nach oben beschränkter innerer Energie (hier: $U \leq 0$).

6.6 Gitterschwingungen

Die Gitterschwingungen stellen ein zweites Modellsystem dar, welches bereits einen Weg zur Quantenstatistik ebnet. Letztere ist nicht Teil dieser Vorlesung, sondern wird innerhalb der Quantenmechanik II behandelt. Wir werden uns deshalb in diesem Unterkapitel mit den thermodynamischen Eigenschaften beschäftigen, welche bereits mittels der bisher erarbeiteten Erkenntnissen und unter Zuhilfenahme eines quantenmechanischen Resultats ersichtlich sind.

Wir betrachten ein Modell eines Festkörpers, welcher insgesamt aus A ortsfesten Atomen besteht, welche sich bei einer bestimmten Gleichgewichtsposition \vec{x}_{0i} ($i = 1, \dots, A$) befinden. Wir betrachten zudem kleine Auslenkungen $\vec{\xi}_i = \vec{x}_i - \vec{x}_{0i}$ (vgl. auch die Vorlesung zur klassischen Mechanik). Die Energie des Festkörpers setzt sich zusammen aus einem Anteil an kinetischer Energie:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^A m_i \dot{\vec{x}}_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{\vec{\xi}}_i^2, \quad (455)$$

und einem Anteil an potentieller Energie:

$$V = V_{0i} + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial \vec{x}_i} \right)_{\vec{x}_{0i}} \vec{\xi}_i + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 V}{\partial \vec{x}_i \partial \vec{x}_j} \Big|_{\vec{x}_0}}_{=\text{const.}=A_{ij}} \vec{\xi}_i \vec{\xi}_j, \quad (456)$$

wobei wir für die potentielle Energie bereits die Taylorentwicklung um \vec{x}_{0i} durchgeführt. Da x_{0i} die Gleichgewichtsposition ist, muss es sich hierbei um eine Position des Minimums des Potentials ergeben, weshalb wir die erste Ableitung gleich null setzen können. Beide Ausdrücke können in der Hamiltonfunktion zusammengefasst werden:

$$H = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^A m_i \dot{\xi}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} A_{ij} \xi_i \xi_j. \quad (457)$$

Diesen Ausdruck können wir mittels einer *Hauptachsentransformation* (\rightarrow siehe Vorlesung zur Mechanik) diagonalisieren:

$$H = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3A} (\dot{q}_r^2 + \omega_r^2 q_r^2). \quad (458)$$

Die letzte Gleichung besteht aus einer Summe von $3A$ harmonischen Oszillatoren. Die Summe läuft bis zu $3A = N$, welche der Anzahl der mikroskopischen Freiheitsgrade entspricht, da die harmonischen Oszillatoren unterscheidbar sind. Mit einem derartigen Modell haben wir einen kompakten Ausdruck für die Kristallstruktur einer Einheitszelle gefunden.

Wir treffen nun eine vereinfachende Annahme. In der Realität gibt es verschiedene Moden mit verschiedenen Frequenzen ω_r pro Einheitszelle. Im folgenden setzen wir jedoch:

$$\omega_n = \omega, \quad \forall n. \quad (459)$$

Im Rahmen der Quantenmechanik sind die Energieniveaus des harmonischen Oszillators nicht kontinuierlich, sondern gequantelt (diskret), Das n -te Energieniveau wird beschrieben durch den Ausdruck:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (460)$$

Quantenmechanisch sind Orts- und Impulskoordinaten nicht simultan messbar. Die statistische Mechanik hilft in diesem Fall ungern, da sie nur eine Information über die *zulässigen Energiezustände* benötigt. Wir berechnen also wie immer die Zustandssumme des Systems.

In der klassischen statistischen Mechanik diese gegeben ist durch ein Integral über alle Orte und Impulse $\int d^{3N} q d^{3N} p$. Innerhalb der Quantenmechanik muss und kann ein solches Integral nicht mehr berechnet werden, da die Zustände diskret sind. Wir ersetzen es dementsprechend durch eine Summe über alle Energiezustände. Die Einteilchen-Zustandssumme ergibt sich dann mit $\beta = 1/kT$ zu einem sehr viel einfacheren Ausdruck:

$$Z_1(V, T) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}. \quad (461)$$

Durch einsetzen der harmonischen Oszillatorenergien für E_n können wir die Zustandssumme für ein Teilchen ausrechnen:

$$Z_1(V, T) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})}. \quad (462)$$

Durch Faktorisieren des konstanten Faktors $e^{-\beta\hbar\omega}$ erkennen wir, dass eine *geometrische Reihe* übrig bleibt, welche durch den bekannten analytischen Ausdruck ersetzt werden kann:

$$= e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\beta\hbar\omega n} \right) = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{e^{+\beta\hbar\omega/2} - e^{-\beta\hbar\omega/2}} = \frac{1}{2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega}{2}}, \quad (463)$$

Mittels der Hauptachsentransformation haben wir die Normalschwingungen bereits vollständig entkoppelt, es bestehen deshalb keine Wechselwirkungen zwischen den einzelnen harmonischen Oszillatoren und wir können die N-Teilchen Zustandssumme direkt ansetzen als die N-te Potenz der Einteilchen-Zustandssumme:

$$Z_N(V, T) = (Z_1(V, T))^N. \quad (464)$$

Bemerkung: wir haben nicht den Faktor $1/N!$ benutzt, da die einzelnen Moden unterscheidbar sind. Aus (464) können wir nun die freie Energie des Systems bestimmen:

$$F(V, T, N) = NkT \ln \left(2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega}{2} \right) = \frac{N}{2} \hbar\omega + NkT \ln \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega} \right). \quad (465)$$

Die thermodynamischen Eigenschaften ergeben sich deshalb zu:

- $p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = 0$. Der Festkörper übt also keinen Druck auf die Umgebung aus.
- $S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = Nk \left[\left(\frac{\beta\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right) - \ln \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega} \right) \right]$.

Mittels der Entropie können wir nun die innere Energie durch Legendretransformation der freien Energie bestimmen:

$$U = F + TS = N\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right). \quad (466)$$

Dies ermöglicht uns sowohl die mittlere Energie *eines* Oszillators:

$$\langle E_n \rangle = \frac{U}{N} = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right) \quad (467)$$

als auch die mittlere Quantenzahl:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (468)$$

zu bestimmen. Für $\langle n \rangle$ haben wir einfach einen Vergleich zwischen (467) und der Formel für die Energie eines harmonischen Oszillators (460) durchgeführt.

An diesem Punkt angelangt bemerken wir, dass das quantenmechanische Modell einen Widerspruch zur Erwartung der klassischen statistischen Mechanik liefert. Das Äquipartitionstheorem besagt, dass man pro Freiheitsgrad einen Beitrag kT zur mittleren Energie. Die klassische Theorie ergäbe hiermit folgenden *linearen* Ausdruck für die mittlere Energie:

$$\langle E_n \rangle = NkT, \quad \left(\frac{1}{2}kT \text{ kin. Energie}, \frac{1}{2}kT \text{ pot. Energie} \right). \quad (469)$$

Wir entwickeln die quantenmechanische Formel für hohe Temperaturen und sehen, dass sich der klassische Ausdruck erhalten:

$$U \approx \frac{N}{2} \hbar \omega + \frac{N}{\beta} \left(1 - \frac{1}{2} \beta \hbar \omega + \dots \right) = NkT. \quad (470)$$

Den Vergleich zwischen klassischem und quantenmechanischem Verhalten der inneren Energie U wird in Abbildung 36. Man bemerke, dass selbst bei $T = 0$ der harmonische Oszillator noch eine endliche innere Energie besitzt.

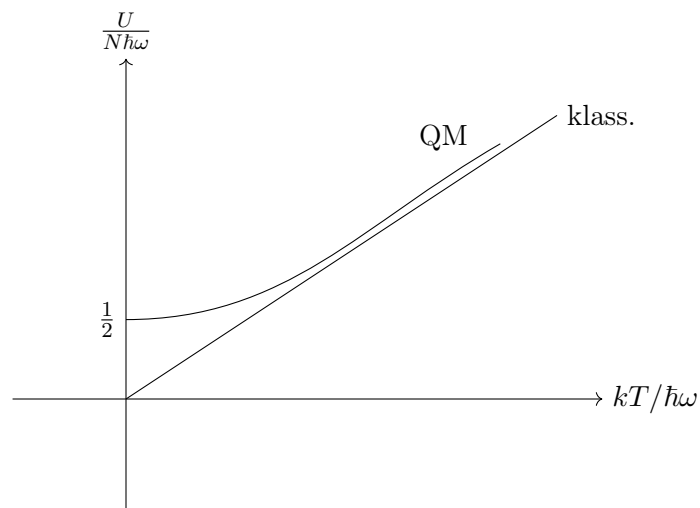


Abbildung 36: Vergleich der inneren Energie des harmonischen Oszillators im klassischen (linearen) und quantenmechanischen Fall.

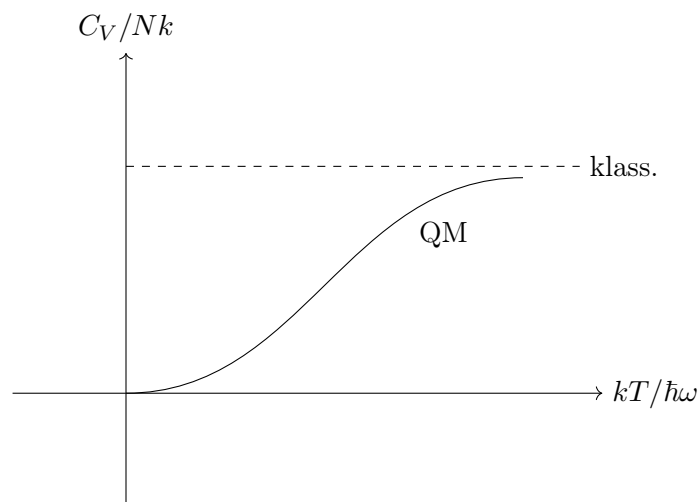


Abbildung 37: Temperaturabhängiges Verhalten der Wärmekapazität eines Festkörpers im Vergleich zur klassischen (konstanten) Erwartung des Dulong-Petit'schen Gesetzes.

Zum Schluss wollen wir noch die Wärmekapazität des Systems berechnen. Die Rechnung ist ebenfalls ein Einzeiler und wir finden, dass wir im Vergleich zum klassischen Ausdruck in der Quantenmechanik bei tiefen T einen niedrigeren Wert für C_V bekommen:

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = Nk(\beta \hbar \omega)^2 e^{\beta \hbar \omega} / (e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2. \quad (471)$$

7 Kinetische Gastheorie

Kapitel 7: [2], Kapitel 9.

Das Ziel des letzten Kapitels dieser Vorlesung gliedert sich in zwei Teile:

- Einerseits finden wir eine Beschreibung der Mikrodynamik thermodynamischer Systeme und die Anwendung auf Transportprozesse, welche wir bisher als adiabatisch und instantan angenommen hatten.
- Andererseits erhalten wir mittels statistischer Methoden eine Herleitung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.

Im Allgemeinen betrachten wir *verdünnte Gase*. Das bedeutet, dass das Volumen pro einzelnes Teilchen (\cong Inverses der Dichte) viel grösser ist als die thermische Wellenlänge:

$$\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \gg \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}. \quad (472)$$

In anderen Worten: die Gasteilchen befinden sich weit voneinander entfernt und wechselwirken selten miteinander. Die zweite Bedingung äussert sich als eine Bedingung an die Stösse, welche wir bisher als instantan angenommen hatten:

$$\text{Stossintervall } \tau \gg \text{Stossdauer } \tau_c. \quad (473)$$

7.1 Boltzmann-Gleichung

Diese Gleichung macht sehr detaillierte Aussagen über Transportphänomene und beschreibt eine Einteilchendynamik. Bisher hatten wir Vielteilchenprobleme im Phasenraum beschrieben. Bei diesem handelt es sich um einen sehr hochdimensionalen Raum für $3N$ Orts- und $3N$ Impulskoordinaten. Wir machen eine Momentaufnahme für alle Orte und Teilchen, dies ist eine andere Aussage als einen Punkt im Phasenraum zu betrachten, es impliziert eine hochgradig nicht-lokale Information über die Orte und Geschwindigkeiten aller Teilchen. Bei der Beschreibung von Flüssen sind diese nicht durch Impulse sondern durch Geschwindigkeiten charakterisiert, im Gegensatz zur Hamilton'schen Mechanik.

Wir betrachten die Formulierung im Raum von Ort und Geschwindigkeit:

$$\vec{v} = \frac{\vec{p}}{m} = \dot{\vec{x}} \quad (474)$$

In diesem Raum definieren wir:

Definition

Einteilchenverteilungsfunktion:

$$f(\vec{x}, \vec{v}, t) d^3x d^3v. \quad (475)$$

Sie beschreibt die Anzahl Teilchen, welche zum Zeitpunkt t im Intervall $[\vec{x}, \vec{x} + d\vec{x}]$ und $[\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v}]$ sind. Das heisst dort machen wir eine lokale Momentaufnahme des Systems und betrachten einen einzelnen Punkt mit einer vorgegebenen Geschwindigkeit. Man beachte das wir es diesmal nur mit einen Satz und nicht mit N Sätzen von Variablen

zu tun haben. Die Einteilchenverteilungsfunktion erfüllt die Normierungsbedingung:

$$\int d^3x d^3v f(\vec{x}, \vec{v}, t) = N \quad (476)$$

Mit dem Zusammenhang (476) findet man eine Beziehung zur Phasenraumdicke:

$$f(\vec{x}, \vec{v}, t) = Nm \int d^3x_2 d^3p_2 \dots d^3x_N d^3p_N \rho(\vec{x}, m\vec{v}, \vec{x}_2, \vec{p}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{p}_N, t), \quad (477)$$

wobei der Faktor m eingeführt wurde, um die korrekte Dimensionalität nach der Integration über p zu erhalten. Für unterscheidbare Teilchen müssten wir eine Summation über alle Integrale durchführen, unter Ausnutzung Symmetrieeigenschaften, welche aus der Ununterscheidbarkeit der Teilchen folgt, reduziert sich die Summe auf den einzelnen Faktor N .

Wir haben einen sechs-dimensionalen Raum eingeführt, welcher durch (\vec{x}, \vec{v}) definiert ist. Oft wird dieser als der μ -**Raum** bezeichnet. Wir führen nun eine Abschätzung der relevanten Größenordnungen durch, um zu sehen, ob die Annahme des verdünnten Gases tatsächlich zutrifft.

- Das Gas befindet sich bei Normalbedingungen, das heisst bei Umgebungstemperatur und $p = 1 \text{ atm}$.

$$\frac{N}{V} = 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}. \quad (478)$$

- In einem Volumenelement mit Seitenlänge $10 \mu\text{m}$ betrachten wir:

$$d^3x = 1 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-3}. \quad (479)$$

Um in den μ -Raum zu wechseln müssen wir noch die Geschwindigkeiten festlegen:

- Wir haben eine mittlere Geschwindigkeit, welche gegeben ist durch:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{kT}{m}}. \quad (480)$$

- Die *Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung* beschreibt hingegen, wie die Geschwindigkeiten statistisch auf die einzelnen Teilchen verteilt sind:

$$f^0(\vec{v}) = \frac{N}{v} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (481)$$

- Im Geschwindigkeitselement

$$d^3v = 10^{-6} \cdot \bar{v}^3, \quad (482)$$

haben wir

$$f^0 d^3x d^3v \approx 1 \times 10^{-4} \text{ Teilchen}. \quad (483)$$

Wir können also immer noch eine Kontinuumsbeschreibung rechtfertigen.

Die Orte und Geschwindigkeiten sind die unabhängigen Variablen. Wir betrachten die Bewegung eines Elementes im μ -Raum im Zeitintervall $t \rightarrow t + dt$, welche für die x, v_x Koordinaten in Abbildung 38 skizziert wurde.

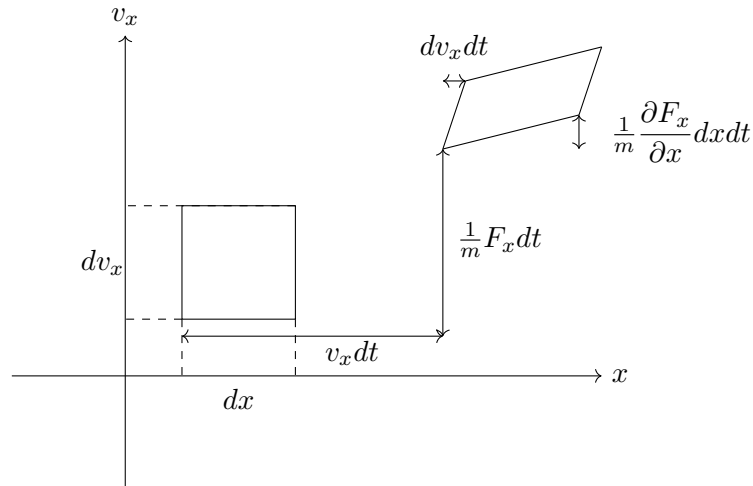


Abbildung 38: Zwei-dimensionaler Schnitt durch den μ -Raum, in welchem wir die Bewegung eines Elements im Zeitintervall $t \rightarrow t + dt$ beschreiben.

Die Objekte innerhalb des Quadrats, selbst wenn sie sich an der selben x Position befinden, entwickeln sich verschieden in der Zeit aufgrund der verschiedenen Geschwindigkeiten. Die Teilchen haben aufgrund einer Kraft eine Geschwindigkeit $\frac{1}{m} F_x dt$. Für die Zeitevolution kann man die lokale Änderung mit einer Taylorentwicklung in erster Ordnung $\frac{1}{m} \frac{\partial F_x}{\partial x} dx dt$ berechnen. Aufgrund der verschiedenen Zeitentwicklung der einzelnen Punkte sehen wir eine Deformation in ein Parallelepiped. Der Satz von Liouville besagt jedoch, dass das Volumen unter Zeitentwicklung konstant bleibt, in anderen Worten formuliert gilt:

$$d^3 x d^3 v = d^3 x' d^3 v', \quad (484)$$

das Volumen des Parallelepipeds entspricht also genau dem Volumen des Quadrats. Wir können also für die Einteilchenverteilungsfunktion annehmen, dass:

$$t : \quad f(\vec{x}, \vec{v}, t) d^3 x d^3 v \quad (485)$$

$$t + dt : \quad f\left(\vec{x} + \vec{v}t, \vec{v} + \frac{1}{m} \vec{F} dt, t + dt\right). \quad (486)$$

Wären die Teilchen kollisionsfrei dann würde zwischen den obigen beiden Ausdrücken Gleichheit herrschen. Dies drückt sich dann nicht nur durch eine mathematische sondern auch durch eine physikalische Gleichheit aus: es handelt sich nämlich tatsächlich um die gleichen Teilchen, die sich dann im Endvolumen befinden. Wie wir gleich sehen werden, gilt dieser Zusammenhang im Allgemeinen nicht und wir betrachten den Fall, in dem Wechselwirkungen zwischen den Teilchen herrschen. Dort kann man wie folgt die Differenz zwischen den beiden Verteilungsfunktionen formulieren:

$$\left(f\left(\vec{x} + \vec{v}t, \vec{v} + \frac{1}{m} \vec{F} dt, t + dt\right) - f(\vec{x}, \vec{v}, t) \right) d^3 x d^3 v = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_S, \quad (487)$$

wobei bereits die vom Satz von Liouville gefundene Gleichheit der Volumenelemente benutzt wurde.

Die Zeitliche Veränderung wird mit dem sogenannten **Stossterm** $\left. \frac{\partial F}{\partial t} \right|_S$ beschrieben. Obige

Gleichung (487) kann man auch in differentieller Form aufschreiben:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \nabla_x + \frac{1}{m} \vec{F}(\vec{x}) \cdot \vec{\nabla} \right] f(\vec{x}, \vec{v}, t) = \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_S. \tag{488}$$

Die Deutung und Berechnung des Stossterms erfolgt mittels des *Stosstermenansatzes*. Darin müssen zwei beitragende Effekte berücksichtigt werden. Wir betrachten elastische Zwei-Teilchen-Stöße, wie sie bereits aus der Mechanik bekannt sind. Diese sind charakterisiert durch vier Geschwindigkeiten (siehe Skizze in Abbildung 42). Der Prozess aus der Abbildung ist durch eine Übergangswahrscheinlichkeit beschrieben, welche von den vier Geschwindigkeiten abhängt:

$$W(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3, \vec{v}_4). \tag{489}$$

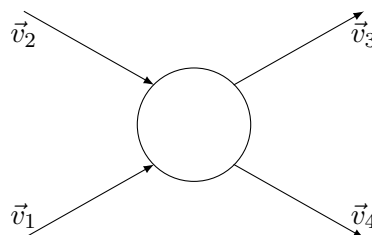


Abbildung 39: Skizze eines elastischen Stoßes, bestimmt durch die einfallenden Geschwindigkeiten \vec{v}_1, \vec{v}_2 und die auslaufenden Geschwindigkeiten \vec{v}_3, \vec{v}_4 .

Man beachte, dass sich am selben Ort mehrere Zellen in unmittelbarer Nähe befinden können.

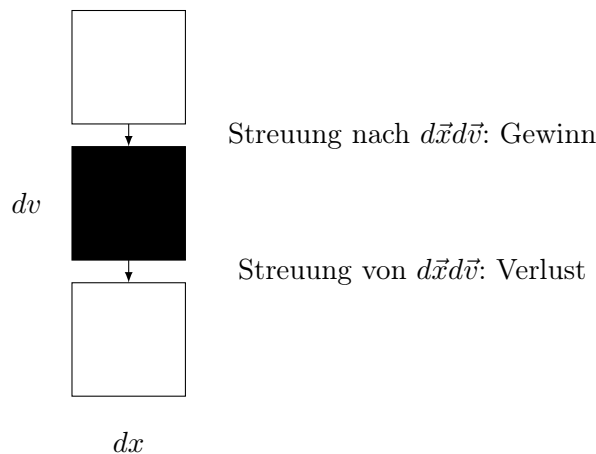


Abbildung 40: Drei Einheitszellen der Länge dx und Breite dv (Volumen im Orts und Geschwindigkeitsraum) dicht beieinander. Der Austausch von Teilchen wird in dieser Konstellation möglich.

Die Beiträge im Rahmen des Stossterms ergeben sich aus zwei möglichen Prozessen:

- Kollision zweier Teilchen, welche ausserhalb der Einheitszelle liegen, ermöglichen eine Streuung nach dv . Dies führt zu einem Zugewinn an Teilchen:

$$W(\vec{v}_3, \vec{v}_4, \vec{v}_2, \vec{v}) f(\vec{v}_3) f(\vec{v}_4). \tag{490}$$

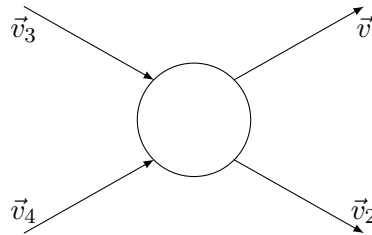


Abbildung 41: Skizze eines Streuprozesses, welcher zu einem Teilchengewinn in der Einheitszelle mit Geschwindigkeiten \vec{v} führt.

- Streuung von $d\vec{v}$ ausserhalb der Einheitszelle. Dies führt zu einem Verlust von Teilchen:

$$W(\vec{v}, \vec{v}_2, \vec{v}_3, \vec{v}_4) f(\vec{v}) f(\vec{v}_2). \quad (491)$$

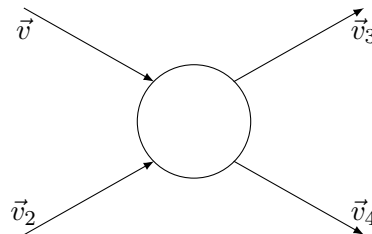


Abbildung 42: Skizze eines Streuprozesses, welcher zu einem Teilchenverlust in der Einheitszelle mit Geschwindigkeiten \vec{v} führt.

Um die Beiträge beider Prozesse zu quantifizieren müssen wir über alle Möglichkeiten summieren. Dies führt zur Durchführung eines Integrals über die bisher unbekanntenen Übergangswahrscheinlichkeiten. Diese werden wir später für den Fall harter Kugeln direkt ausrechnen. Vorher betrachten wir jedoch die Eigenschaften von W :

- Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind gleich unter Teilchenaustausch im Anfangs- oder Endzustand:

$$W(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3, \vec{v}_4) = W(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_4, \vec{v}_3) = W(\vec{v}_2, \vec{v}_1, \vec{v}_3, \vec{v}_4) = W(\vec{v}_2, \vec{v}_1, \vec{v}_4, \vec{v}_3). \quad (492)$$

- Desweiteren sollten die Übergangswahrscheinlichkeiten nicht von der Wahl der Achsen abhängen, sie sind ebenfalls unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems. Wir drücken diese Invarianz unter Rotation und Parität durch die Einführung einer Orthogonalmatrix D aus:

$$W(D\vec{v}_1, D\vec{v}_2, D\vec{v}_3, D\vec{v}_4) = W(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3, \vec{v}_4). \quad (493)$$

Der Spezialfall der Parität ergibt sich aus:

$$W(-\vec{v}_1, -\vec{v}_2, -\vec{v}_3, -\vec{v}_4) = W(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3, \vec{v}_4). \quad (494)$$

- Es gilt ebenfalls die Zeitumkehrinvarianz der klassischen Mechanik für einzelne Streuprozesse:

$$W(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3, \vec{v}_4) = W(-\vec{v}_3, -\vec{v}_4, -\vec{v}_1, -\vec{v}_2). \quad (495)$$

Man beachte, dass wir bisher keine Aussage getroffen haben, welche die auftretenden Wechselwirkungen betrifft. Das heisst, dass sowohl bei instanten, elektromagnetischen, gravitativen Wechselwirkungen gelten alle bisher getroffenen Aussagen. In Stossprozessen der klassischen Mechanik gilt ebenfalls immer die Erhaltung von Impuls und Energie. Bei bestimmten einlaufenden Energien und Geschwindigkeiten, bestimmen diese Erhaltungssätze die Werte der auslaufenden Energien und Geschwindigkeiten. Diese Tatsache kann man für die Übergangswahrscheinlichkeit wie folgt ausdrücken:

$$W(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3, \vec{v}_4) = \bar{\sigma}(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3, \vec{v}_4) \delta^3(\vec{p}_1 + \vec{p}_2 - \vec{p}_3 - \vec{p}_4) \cdot \delta\left(\frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{p_3^2}{2m} - \frac{p_4^2}{2m}\right). \quad (496)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit W wird durch ein Produkt zwischen einem reduzierten Wirkungsquerschnitt $\bar{\sigma}$ und zweier Dirac-Delta Funktion ausgedrückt. In der Tat definiert (496) den reduzierten Wirkungsquerschnitt $\bar{\sigma}$. Diese Form wird uns im späteren Verlauf das explizite Ausrechnen von W in bestimmten Spezialfällen ermöglichen.

Im Rahmen des Stosszahlansatzes können wir (488) weiterhin ausschreiben und erhalten die **Boltzmann-Gleichung** :

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_x + \frac{1}{m} \vec{F}(\vec{x}) \cdot \vec{\nabla}_v \right] f(\vec{x}, \vec{v}, t) = \quad (497)$$

$$= \underbrace{\int d^3v_2 d^3v_3 d^3v_4 W(\vec{v}, \vec{v}_2, \vec{v}_3, \vec{v}_4)}_{\text{Stossterm}} \cdot \left[\underbrace{f(\vec{x}, \vec{v}_3, t) f(\vec{x}, \vec{v}_3, t)}_{\text{Gewinnterm}} - \underbrace{f(\vec{x}, \vec{v}, t) f(\vec{x}, \vec{v}_2, t)}_{\text{Verlustterm}} \right]. \quad (498)$$

$\frac{\partial f}{\partial t} \Big|_S$

In der Approximation des verdünnten Systems finden keine weiteren Streuungen statt, welche zusätzliche Terme in die Gleichung führen könnten. (497) stellt eine mathematisch sehr herausfordernde Gleichung dar, es handelt sich nämlich um eine *nichtlineare Integro-differentialgleichung*. Nichtsdestotrotz findet die Boltzmann-Gleichung, dank ihres relativ allgemeinen Charakters, Anwendungen vielerlei Gebieten, welche über die statistische Mechanik hinausgehen, wie zum Beispiel in der Beschreibung von Populationsdynamiken, dem Verhalten von Finanzmärkten, etc.

Die Boltzmann-Gleichung beschreibt die Zeitentwicklung der Einheitszelle unter externen Kräften und der Eigendynamik. Es handelt sich damit um eine Kontinuitätsgleichung mit einem Quellterm. Falls die rechte Seite der Gleichung verschwindet, bedeutet dies, dass die Zelle durch den μ -Raum wandern wird, immer stärker verformt wird, aber sich die Populationen nicht ändern.

7.2 H-Theorem und Irreversibilität

Bisher haben wir immer die Zeitumkehrinvarianz aus der klassischen Mechanik übernommen, welche im Gegensatz zum 2. Hauptsatz (Aufsteigen der Entropie) steht. Boltzmann war jedoch in der Lage die Existenz eines Zeitpfeiles und einer vorbestimmten Zeitrichtung herzuleiten. Dazu definierte er die sogenannte **Boltzmann H (Eta) Funktion**, die sich als eine Integration über alle Geschwindigkeiten am festen Ort \vec{x} ergibt:

$$H(\vec{x}, t) = \int d^3v f(\vec{x}, \vec{v}, t) \log(f(\vec{x}, \vec{v}, t)). \quad (499)$$

Wir betrachten nun die Zeitentwicklung der H -Funktion:

$$\dot{H}(\vec{x}, t) = \int d^3v (H \log f) \dot{f} = - \int d^3v (1 + \log f) \cdot (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_x + \underbrace{\frac{1}{m} \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_v}_{=0}) f - I \quad (500)$$

$$= -\vec{\nabla}_x \int d^3v (f \log f) \vec{v} - I. \quad (501)$$

Der Oberflächenterm verschwindet, da er nur mit f gewichtet ist, welche im Grenzwert gegen unendlich gegen 0 strebt. Es ergibt sich eine Kontinuitätsgleichung mit einem inhomogenen Stossterm I . Mit $f_n = f(\vec{x}, \vec{v}_n, t)$ ergibt sich dieser aus den Beiträgen:

$$I = \int d^3v_1 d^3v_2 d^3v_3 d^3v_4 W(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3, \vec{v}_4) \cdot (1 + \log f_1) \cdot (f_1 f_2 - f_3 f_4). \quad (502)$$

Unter Ausnutzung der Inversionseigenschaften von W erhält man:

$$I = \frac{1}{4} \int d^3v_1 d^3v_2 d^3v_3 d^3v_4 W(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3, \vec{v}_4) \log \frac{f_1 f_2}{f_3 f_4} \cdot (f_1 f_2 - f_3 f_4). \quad (503)$$

Unter Ausnutzung der Eigenschaften des Logarithmus und der Tatsache

$$(x - y) \log \frac{x}{y} > 0, \quad \forall x, y > 0, \quad (504)$$

folgt:

$$I \geq 0. \quad (505)$$

Dies wird sich für die nachfolgenden Betrachtungen als besonders wichtig herausstellen. Wir haben nun die sogenannte Flussgleichung für H aufgestellt.

Anhand der Zeitabhängigkeit von H (500) einen sogenannten **H -Strom** definieren, dieser taucht in der Gleichung als seine Divergenz auf:

$$\vec{j}_H(\vec{x}, t) := \int d^3v (f \log f) \vec{v}, \quad (506)$$

$$\dot{H}(\vec{x}, t) = -\vec{\nabla}_x \cdot \vec{j}_H(\vec{x}, t) - I \quad (507)$$

In der letzten Gleichung erkennt man sehr gut die Analogie zur Kontinuitätsgleichung aus der Elektrodynamik:

$$\dot{\rho} \stackrel{ED}{=} -\vec{\nabla}_x \cdot \vec{j}, \quad (508)$$

wobei ρ die Ladungsdichte und \vec{j} die Stromdichte kennzeichnen. (508) ist eine homogene Kontinuitätsgleichung und sie besagt, dass der Fluss von Ladungen, der in ein Volumen fließt gleich der zeitlichen Änderung der Ladungsdichte ist. Dies ist gleichbedeutend mit der Aussage, dass Ladungen weder produziert noch vernichtet werden können. Im Gegensatz zur Elektrodynamik ist in (507) noch der inhomogene Stossterm I vorhanden, welcher die Zunahme oder Abnahme von Ladungen durch Stöße beschreibt. Wir unterscheiden im Folgenden zwei Fälle:

(a) Keine externen Kräfte $F(\vec{x}) = 0$:

$$\Rightarrow f(\vec{x}, \vec{v}, t) = f(\vec{v}, t), \quad (509)$$

$$\Rightarrow \dot{H}(\vec{x}, t) = -I \leq 0. \quad (510)$$

f ist eine Wahrscheinlichkeitsdichte und ist positiv. Man erinnere sich hierzu auch daran, dass f die Anzahl Teilchen in einem Intervall zählt und deshalb negatives f für negative Teilchenzahlen stehen würde, welche keinen Sinn ergeben.

$$\text{Da } f \geq 0 \quad \Rightarrow \quad f \log f \quad \text{ist nach unten beschränkt.} \quad (511)$$

Das heisst insbesondere ist auch H nach unten beschränkt und kann gegen ein Minimum konvergieren. Dieses Minimum entspricht einer klassischen **Maxwell-Boltzmann** Verteilung für f .

(b) Externe Kräfte und ein abgeschlossenes System mit festem Volumen V : Es gilt dann:

$$\int_V d^3x \vec{\nabla}_x \cdot \vec{j}_H(\vec{x}, t) = 0, \quad (512)$$

da weder Teilchen ins System hinein noch aus dem System heraus gehen können. Die totale H Funktion, d.h. die H Funktion integriert über das ganze Volumen, hängt dann nur noch von der Zeit ab:

$$\frac{d}{dt} H_{tot}(t) = \frac{d}{dt} \int_V d^3x H(\vec{x}, t) = - \int_V d^3x I \leq 0. \quad (513)$$

Dieser Schritt kann ebenfalls in Analogie zur Elektrodynamik betrachtet werden: die zeitliche Ableitung der totalen Ladung ergibt sich aus einem Integral über die Ladungsdichte. Im Unterschied zur Elektrodynamik gilt jedoch nicht, dass die zeitliche Ableitung des Integrals über die Dichte verschwindet. In (513) legt $-I \leq 0$ eindeutig eine Zeitrichtung fest und erzeugt damit **Irreversibilität**.

Wir erhalten dementsprechend, dass die Boltzmann-Gleichung, welche wir aus rein mikrodynamischen Überlegungen hergeleitet haben, *nicht* invariant ist unter *Zeitumkehr*:

$$\vec{v} \rightarrow -\vec{v}, \quad t \rightarrow -t, \quad (514)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_x + \frac{1}{m} \vec{F}(\vec{x}) \cdot \vec{\nabla}_v \right] f(\vec{x}, -\vec{v}, -t) = - \left. \frac{\partial f}{\partial t}(\vec{x}, -\vec{v}, -t) \right|_S, \quad (515)$$

wobei das Minus auf der rechten Seite aus der Zeitumkehr der linken Seite folgt. Man beachte auch, dass der Stossterm (die rechte Seite) nur als Platzhalter gilt, weshalb kein negativer Beitrag aus der Zeitableitung in die Gleichung fließt. Wir beobachten also, dass die rechte und die linke Seite ein unterschiedliches Transformationsverhalten unter Zeitumkehr aufweisen. Die rechte Seite ist *gerade*, die linke Seite ist *ungerade* unter Zeitevolution. $f(\vec{x}, -\vec{v}, -t)$ ist also *keine* Lösung der Boltzmann-Gleichung.

Die klassische statistische Mechanik ermöglicht es nicht eine eindeutige Beziehung zwischen der Boltzmann H -Funktion und einer lokalen Entropiedichte S herzustellen. Dies wird erst im Rahmen der Quantenstatistik möglich, wo man zeigen kann, dass $H \propto -S$. Das Integral $\int d^3v f \log f$ wird dann durch eine Summation über H ausgedrückt, was die Interpretation der Entropie als ‘*Abzählen von Quantenmechanischen Zuständen*’ und nicht mehr als Mass ermöglicht. Aufgrund dieser Tatsachen können wir an dieser Stelle nicht eine Brücke zur Irreversibilität des Zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik und müssen uns mit der Herleitung der Irreversibilität der Boltzmann-Gleichung, welche auf das Ende des 19. Jahrhunderts zurückgeht, begnügen.

Während der sechziger Jahre des letzten Jahrhunderts haben verschiedenste Ansätze aus der Chaostheorie, welche sich unter anderem mit nicht linearen Bewegungsgleichungen beschäftigt, darauf hingedeutet, dass die Irreversibilität unter Zeitumkehr eine allgemeine Eigenschaft dieser Sorte von Integro-Differentialgleichungen ist. Die Irreversibilität wird dann von den nichtlinearen Effekten erzeugt, welche in der Boltzmann-Gleichung im Term I enthalten sind.

7.3 Berechnung der Streuwahrscheinlichkeiten

Wir betrachten in diesem letzten Unterkapitel noch den Fall von allgemeinen Wechselwirkungen im Zentralpotential, d.h. in einem Potential $V = V(\vec{x}_1 - \vec{x}_2)$, welches nur vom Relativabstand der einfallenden Teilchen abhängt. Wir treffen noch die zusätzliche Annahme, dass das System so verdünnt ist, dass während der relevanten Stosszeit nur ein Stoss stattfindet und dass die gestreuten Teilchen fast frei sind, sich also unendlich weit voneinander entfernen können (vergleiche Abbildung 43). Aus der klassischen Mechanik ist bekannt, dass für einen solchen Teilchenstoss Energie und Impulserhaltung gelten. Unter der Annahme gleicher Teilchenmassen erhalten wir:

$$\vec{v}_1 + \vec{v}_2 = \vec{v}'_1 + \vec{v}'_2 \quad \text{Impuls,} \quad (516)$$

$$\vec{v}_1^2 + \vec{v}_2^2 = \vec{v}'_1{}^2 + \vec{v}'_2{}^2 \quad \text{Energie.} \quad (517)$$

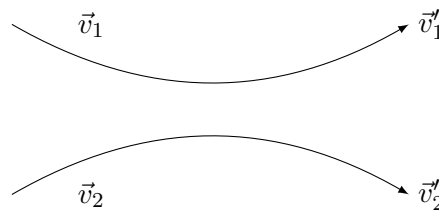


Abbildung 43: Skizze eines Streuprozesses zwischen zwei einfallenden Teilchen mit Geschwindigkeiten \vec{v}_1, \vec{v}_2 und mit ausfallenden Geschwindigkeiten \vec{v}'_1, \vec{v}'_2 . Der Streuprozess findet im verdünnten Medium statt, weshalb es keine Mehrfachstreuung gibt.

Um das Streuproblem besser lösen zu können führen wir die sogenannten *Schwerpunkt-* und *Relativkoordinaten* ein:

- *Relativkoordinate*

$$\vec{u} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2 \quad (518)$$

$$\vec{u}' = \vec{v}'_1 - \vec{v}'_2 \quad (519)$$

mit $|\vec{u}| = |\vec{u}'|$ aus der Energieerhaltung.

- *Schwerpunktskoordinate* (Massenmittelpunktskoordinate):

$$\vec{v} = \frac{1}{2}(\vec{v}_1 + \vec{v}_2) = \vec{v}' = \frac{1}{2}(\vec{v}'_1 + \vec{v}'_2). \quad (520)$$

Die Gleichheit zwischen den Schwerpunktsgeschwindigkeiten folgt aus der Impulserhaltung.

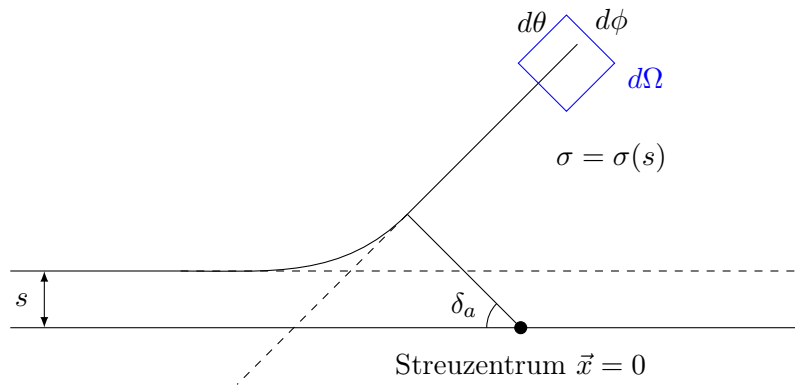


Abbildung 44: Skizze der Streuung einer reduzierten Masse am Streuzentrum (Perihel) im Streupotential $V(\vec{x})$. Die Masse fällt ein unter dem Streuparameter s und wird in das Winkelement $d\Omega$ gestreut.

Damit haben wir erreicht, dass wir das Streuproblem auf das Einteilchenproblem der Streuung einer effektiven Masse $\mu = \frac{m}{2}$ am stationären Potential $V(\vec{x})$ reduzieren konnten (siehe Abbildung 44).

Dieser Streuprozess entspricht dem Keplerproblem für offene Bahnen. Der Winkel zwischen dem Perihel und der Streuachse wird als der *asymptotische Bahnwinkel* δ_a bezeichnet. Durch Verlängerung der beiden Asymptoten erhält man den Winkel:

$$\theta = \pi - 2\delta_a. \quad (521)$$

Das Keplerproblem ist streng deterministisch. Sobald der Streuparameter s (Distanz zwischen Streuachse und einfallender Achse) vorgegeben ist, bewegt sich das Teilchen auf einer festen Hyperbel und kommt immer beim gleichen Streuwinkel heraus, dies bedeutet, dass der differentielle Wirkungsquerschnitt von s abhängt $\sigma = \sigma(s)$. Das einfallende Teilchen wird in das Winkelement $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ gestreut. Wir wollen im Folgenden einen Ausdruck für den differentiellen Wirkungsquerschnitt $\sigma(\Omega, u)$ finden:

$$\sigma(\Omega, u) = \frac{1}{I} \frac{dN(\Omega)}{d\Omega} \quad \text{mit } I = \frac{N}{V} |\vec{u}|. \quad (522)$$

Aus der klassischen Mechanik ist dieses Streuproblem bereits bekannt (\rightarrow siehe **Kepler Problem**) und man findet folgendes Resultat für den asymptotischen Bahnwinkel δ_a :

$$\delta_a = \int_{T_{min}}^{\infty} dr \frac{1}{\sqrt{2\mu(\varepsilon - V(r)) - \frac{l^2}{r^2}}}, \quad (523)$$

wobei $E = \frac{\mu}{2} u^2$ die kinetische Energie des Massenzentrums und $l = \mu s u$ dessen Drehimpuls bezeichnet. Man kann den obigen Ausdruck nochmals umschreiben, um ihn als Funktion des Streuparameters s zu erhalten:

$$\delta_a = \int_{T_{min}}^{\infty} dr \frac{s}{r^2 \sqrt{1 - \frac{s^2}{r^2} - \frac{2V(r)}{\mu u^2}}}. \quad (524)$$

Dieser Ausdruck gilt für allgemeine Potentiale und in der klassischen Mechanik wurde bereits eine Auswertung für das Gravitationspotential betrachtet. Für die Streuung an harten

Kugeln besteht als Potential aus einer Θ -Funktion, welche ∞ ist, falls die beiden Kugeln überlappen und 0 falls sie nicht überlappen. Aus rein trigonometrischen Überlegungen ergibt sich für zwei Kugeln mit Radius R , dass:

$$s = 2 \cdot R \sin \delta_a \stackrel{\theta = \pi - 2\delta_a}{=} 2R \cdot \cos \frac{\theta}{2}, \quad (525)$$

das heisst, dass s nach oben beschränkt ist. Dieses Resultat ist auch sehr intuitiv, da es besagt, dass zwei Kugeln aneinander Stossen, nur wenn sie näher als $2R$ zueinander kommen, ansonsten verfehlen sie sich.

Für den allgemeinen Fall nutzen wir:

$$dN(\Omega) = I s d\varphi(-ds) \quad \text{und} \quad (526)$$

$$\sigma(\Omega, u) = \sigma(\theta, u), \quad (527)$$

in anderen Worten gesagt, nutzen wir die azimutale Symmetrie (Rotationssymmetrie um die Strahlachse) des Problems und dementsprechend auch des Streuquerschnitts aus.

$$\sigma = -\frac{1}{\sin \theta} s \frac{ds}{d\theta} = -\frac{1}{2 \sin \theta} \frac{ds^2}{d\theta}. \quad (528)$$

Für Harte Kugeln ergibt das:

$$\sigma(\theta, u) = R^2. \quad (529)$$

Das heisst, dass für harte Kugeln es eine homogene Verteilung in s gibt, sie werden isotrop in alle Raumrichtungen gestreut. An diesem Punkt können wir die erhaltenen Resultate auf die Übergangswahrscheinlichkeiten $W(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3, \vec{v}_4)$ anwenden unter der den folgenden Annahmen:

- Das Potential ist *kurzreichweitig*, der Stoss soll instantan sein. Dies geschieht, um überhaupt den Stosszahlansatz zu rechtfertigen, welcher lokal in x ist: es streuen nur Teilchen miteinander welche sich im Volumen d^3x befinden.

Bemerkung: In der Tat kann man für das Gravitationspotential die Boltzmann-Gleichung nicht in der Form anwenden in der wir sie hergeleitet haben, da es sich um ein langreichweitiges Potential handelt ($V \propto 1/r$). Eigentlich ist das Coulombpotential ebenfalls langreichweitig, jedoch kann man die Boltzmann-Gleichung trotzdem in verschiedenen Gebieten der Plasma Physik anwenden, da dort auf lange Distanzen das Potential entsprechend gut abgeschirmt wird.

- Es gibt keine Vielfachstreuung. Das erste Teilchen verlässt d^3v_1 nach der Streuung. Dies deckt sich mit der Annahme eines verdünnten Mediums.

Nun können wir eine Verlust und Gewinnrate explizit bestimmen:

- Verlustrate r_- , i.a. wie viele Teilchen werden aus dem Geschwindigkeitsbereich herausgestreut. Die Verlustrate zu berechnen ist relativ einfach und anschaulich, es stellt sich heraus, dass sie gegeben ist durch den Streuquerschnitt, welcher durch den relativen Fluss und die relativen Populationen in der Einheitszelle mit v_1, v_2 gewichtet wird:

$$r_- d^3x d^3v_1 dt = \int d^3v_2 \int d\Omega f(\vec{x}, \vec{v}_1, t) f(\vec{x}, \vec{v}_2, t) \quad (530)$$

$$\cdot |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \sigma(\Omega, |\vec{v}_1 - \vec{v}_2|) d^3x d^3v_1 dt. \quad (531)$$

- Gewinnrate r_+ : diese ist schwieriger zu bestimmen. Es gilt:

$$r_+ d^3 x d^3 v_1 dt = \int d\Omega \int d^3 v'_1 d^3 v'_2 f(\vec{x}, \vec{v}_1, t) f(\vec{x}, \vec{v}'_2, t) \quad (532)$$

$$\cdot |\vec{v}'_1 - \vec{v}'_2| \sigma(\Omega, |\vec{v}'_1 - \vec{v}'_2|) d^3 x dt. \quad (533)$$

Die Berechnung ist an dieser Stelle noch nicht zu Ende, da der Streuprozess selbst noch nicht einbezogen wurde. Wir benötigen eine zusätzliche Einschränkung für die Zweiteilchen Streuung. Das Resultat der Streuung ist gegeben durch:

$$\int d^3 v_2 \delta(\vec{v}'_1 + \vec{v}'_2 - \vec{v}_1 - \vec{v}_2), \quad (534)$$

und bestimmt durch die Energieerhaltung, ausgedrückt durch eine dreidimensionale δ -Funktion. Wir erhalten damit:

$$\int d^3 v_2 d\Omega f(\vec{x}, \vec{v}', t) f(\vec{x}, \vec{v}'_2, t) |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \sigma(\Omega, |\vec{v}_1 - \vec{v}_2|) d^3 x d v_1 dt. \quad (535)$$

so dass:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_S = r_+ - r_- \quad (536)$$

$$= \int d^3 v_2 d\Omega |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| \sigma(\Omega, |\vec{v}_2 - \vec{v}_1|) \cdot (f(\vec{x}, \vec{v}'_1, t) f(\vec{x}, \vec{v}'_2, t) - f(\vec{x}, \vec{v}_1, t) f(\vec{x}, \vec{v}_2, t)). \quad (537)$$

\vec{v}'_1, \vec{v}'_2 sind durch die Beträge festgelegt, die relative Orientierung ist jedoch nicht festgelegt sondern wird durch $d\Omega$ integriert.

$$= \int d^3 v_2 d^3 v'_1 d^3 v'_2 W(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}'_1, \vec{v}'_2) (f_1' f_2' f_1 f_2). \quad (538)$$

Aus geometrischen Überlegungen findet man noch:

$$\theta = \arccos \frac{(\vec{v}_1 - \vec{v}_2) \cdot (\vec{v}'_1 - \vec{v}'_2)}{|\vec{v}_1 - \vec{v}_2| |\vec{v}'_1 - \vec{v}'_2|} \quad (539)$$

und

$$\int d\Omega |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| = \int d\Omega u = \int du' d\Omega \delta(u' - u) u'. \quad (540)$$

Führt man eine quadratische Erweiterung der Deltafunktion in der Energie durch, erhält man:

$$= \underbrace{\int du' u'^2 d\Omega}_{= \int d^3 u'} \delta\left(\frac{u'^2}{2} - \frac{u^2}{2}\right) \int d^3 v' \delta(\vec{v}' - \vec{v}) \quad (541)$$

$$= 4 \int d^3 v'_1 d^3 v'_2 \delta\left(\frac{\vec{v}'_1{}^2}{2} + \frac{\vec{v}'_2{}^2}{2} - \frac{\vec{v}_1{}^2}{2} - \frac{\vec{v}_2{}^2}{2}\right) \delta(\vec{v}'_1 + \vec{v}'_2 - \vec{v}_1 - \vec{v}_2) \quad (542)$$

Fasst man nun schliesslich all diese Resultate zusammen ergibt sich:

$$W(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}'_1, \vec{v}'_2) = 4\sigma(\Omega, |\vec{v}_2 - \vec{v}_1|) \delta\left(\frac{\vec{v}'_1{}^2}{2} + \frac{\vec{v}'_2{}^2}{2} - \frac{\vec{v}_1{}^2}{2} - \frac{\vec{v}_2{}^2}{2}\right) \delta(\vec{v}'_1 + \vec{v}'_2 - \vec{v}_1 - \vec{v}_2). \quad (543)$$

Damit erhalten wir das Ergebnis für den reduzierten Streuquerschnitt im allgemeinen Fall:

$$\bar{\sigma}(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}'_1, \vec{v}'_2) = 4m^4 \sigma(\Omega, |\vec{v}_2 - \vec{v}_1|). \quad (544)$$

Eine weitere interessante Grösse ist die Streurrate für Teilchen mit Geschwindigkeit \vec{v}_1 , diese ergibt sich durch ein Integral über alle Geschwindigkeiten \vec{v}_2 und alle Winkelverteilungen $d\Omega$ des Streuquerschnitts gewichtet mit der Einteilchenverteilung:

$$\frac{1}{\tau(\vec{x}, \vec{v}, t)} = \int d^3v_2 \int d\Omega |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| \sigma(\Omega, |\vec{v}_2 - \vec{v}_1|) f(\vec{x}, \vec{v}_2, t). \quad (545)$$

Für harte Kugeln hängt σ nicht von den Relativgeschwindigkeiten ab und man erhält das sehr einfache Resultat:

$$= \frac{N}{V} \langle v_{rel} \rangle \cdot \sigma_{tot}, \quad \text{mit } \sigma_{tot} = \int d\Omega \sigma(\Omega, (|\vec{v}_1 - \vec{v}_2|)) = 4\pi R^2 \quad (546)$$

Erneut ist das Resultat sehr intuitiv, da σ_{tot} gerade die Fläche eines Kreises mit Radius $2R$ beschreibt.

Schlusswort

Die Vorlesung ‘Theorie der Wärme’ ist eine Einführung in die phänomenologische Thermodynamik und deren mikroskopische Begründung im Rahmen der statistischen Mechanik. Obwohl diese Theorien eine sehr erfolgreiche Beschreibung von Naturphänomenen ermöglichen haben, sind sie dennoch teilweise unbefriedigend, da verschiedene Zusammenhänge ad hoc postuliert wurden, oder paradox erscheinen. Historisch gesehen haben Paradoxien in der Statistischen Mechanik (zum Beispiel der Nernst’sche Wärmesatz, die thermische de-Broglie Wellenlänge, die Interpretation des H-Theorems im Rahmen der Entropie, etc.) wesentlich zur Formulierung der Quantenmechanik beigetragen. Erst im Rahmen der Quantenstatistik (Vorlesungen ‘Quantenmechanik II’ und ‘Statistische Physik’) werden diese Paradoxien aufgelöst. Daher sollten sie diese Vorlesung mit einem gewissen intellektuellen Unbehagen und einer Neugier auf die folgenden Vorlesungen verlassen

Literatur

- [1] BECKER, R. : *Theorie der Wärme*. Springer, 1978
- [2] F.SCHWABL: *Statistical Mechanics*. Springer, 2006
- [3] K.HUANG: *Statistical Mechanics*. Wiley, 1963
- [4] NOLTING, W. : *Grundkurs Theoretische Physik 4: Spezielle Relativitätstheorie, Thermodynamik*. Springer, 2010
- [5] NOLTING, W. : *Grundkurs Theoretische Physik 6: Statistische Physik*. Springer, 2004
- [6] REIF, F. : *Statistische Physik und Theorie der Wärme*. de Gruyter, 1987
- [7] W.GREINER: *Thermodynamik und Statistische Mechanik*. Harri Deutsch, 1987