

Theoretische Physik 4

Thermodynamik/Statistische Physik

Sommersemester 2022

von L.K. und K.L.
bei Professor Holger Stark

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
I. Thermodynamik	3
1. Grundlagen und Postulate	5
1.1. Zugang zur Thermodynamik	5
1.2. Was ist Thermodynamik?	5
1.3. Modellsystem, Parameter und Begriffe	7
1.4. Postulate zur inneren Energie und 1. Hauptsatz der Thermodynamik	8
1.5. Postulate zur Entropie	12
1.6. Das Nernst-Postulat (3. Hauptsatz)	13
2. Folgerungen und Gleichgewichtsbedingungen	17
2.1. Konjugierte Variablen (Energiedarstellung)	17
2.2. Unvollständige Differentiale	19
2.3. Zustandsgleichungen (in Energiedarstellung)	20
2.4. Entropiedarstellung	22
2.5. Thermisches Gleichgewicht	22
2.6. Mechanisches Gleichgewicht	24
2.7. Gleichgewicht bei Materiefluss	25
2.8. Folgerungen aus der Homogenität der Fundamentalbeziehung	26
2.9. Zusammenfassung der formalen Struktur	28
3. Antwortkoeffizienten und Beispielsysteme	31
3.1. Antwortkoeffizienten: spezifische Wärme und andere Ableitungen	31
3.2. Beispiel: Das einkomponentige ideale Gas	35
3.3. Das Van-der-Waals-Gas	42
4. Mikroskopische Erklärung der Entropie	47
4.1. Quantenmechanische Zustände	47
4.2. Binäres Modellsystem	47
4.3. Grundannahmen: Thermodynamik und statistische Mechanik	50
4.4. Spinsysteme im thermischen Kontakt	51
4.5. Thermisches Gleichgewicht und Entropie	54
5. Thermodynamische Prozesse und Maschinen	59
5.1. Quasistatische Prozesse	59
5.2. Reversible und irreversible Prozesse	60
5.3. Prozesse maximaler Arbeit	62
5.4. Wirkungsgrad von Maschinen	65
5.5. Der Carnot-Zyklus	67

6. Das Prinzip minimaler Energie und thermodynamische Potentiale	71
6.1. Das Prinzip der minimalen Energie	71
6.2. Legendre Transformationen	72
6.3. Thermodynamische Potentiale	75
7. Extremalprinzipien und Bedeutung der thermodynamischen Potentiale	79
7.1. Freie Energie	79
7.2. Enthalpie	80
7.3. Freie Enthalpie	82
7.4. Chemische Reaktionen	82
8. Maxwellbeziehungen und Antwortkoeffizienten	87
8.1. Maxwell-Beziehungen	87
8.2. Ableitungen in einkomponentigen Systemen	87
9. Stabilität thermodynamischer Systeme	91
9.1. Entropische Fundamentalbeziehung und intrinsische Stabilität	91
9.2. Stabilitätsbedingung für thermodynamische Potentiale	93
9.3. Physikalische Konsequenzen	95
9.4. Die Prinzipien von Le Châtelier und Braun	96
10. Phasenübergänge	99
10.1. Übergänge erster Ordnung in Einkomponentensystemen	100
10.2. Thermodynamische Beschreibung des Phasenüberganges 1. Ordnung im einkomponentigen System	105
10.3. Phasendiagramme einkomponentiger Systeme	106
10.4. Phasenübergänge 1. Ordnung in Mischungen	108
10.5. Phasendiagramme binärer Mischungen	110
11. Phasenübergänge zweiter Ordnung	113
11.1. Klassifikation	113
11.2. Flüssig-Gas-Übergang	113
11.3. Landautheorie	114
12. Das Nernst-Postulat	119
12.1. Formulierung und Interpretation	119
12.2. Folgerungen für zweite Ableitungen	119
12.3. Zur Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts	121
II. Statistische Physik	123
13. Gesamtheiten	125
14. Die kanonische Gesamtheit	127
15. Information und Entropie	129
15.1. Begriffe	129
15.2. Mikrokanonische Gesamtheit	130
15.3. Kanonische Gesamtheit	131
15.4. Die großkanonische Gesamtheit	132

16. Erste Anwendungen des großkanonischen Ensembles	135
16.1. Mittlere Energie und Teilchenzahl	135
17. Das ideale Fermi-Gas	137
17.1. Extensive thermodynamische Variable	137
17.2. Klassischer Grenzfall	138
17.3. Quanten-Grenzfall	138
18. Das ideale Bose-Gas	141
18.1. Chemisches Potential	141
18.2. Bose-Einstein-Kondensation	141
19. Quantenstatistik mit Operatoren	143
19.1. Dichtematrix	143
19.2. Satz von Liouville	144
19.3. Thermodynamisches Ensemble	144

Einleitung

Inhalt

Der Inhalt dieser Vorlesung gliedert sich in zwei Teile, die Thermodynamik und die statistische Physik.

Bei der Thermodynamik geht es im Allgemeinen um Vielteilchensysteme. Für die genauen mikroskopischen Positionen interessiert man sich allerdings nicht, sondern vielmehr um makroskopische Größen und Verteilungen. Die Vielteilchensysteme werden durch den Minimalsatz von makroskopischen Variablen beschrieben, z. B. durch Energie, Volumen und Entropie. Man spricht tatsächlich bei der Thermodynamik auch von der Lehre der Entropie.

Das Ziel ist es, allgemeine und modellunabhängige Aussagen und Prinzipien zu formulieren und häufig geht es nicht um die Berechnung von Systemparametern, sondern um die Relationen zwischen ihnen. Damit hat die Thermodynamik einen sehr breiten Anwendungsbereich und findet Verwendung in vielen Wissenschaften¹. Die Thermodynamik stellt auch die Basis für einige Weiterentwicklungen dar, wie z. B. die Nichtgleichgewichts-Thermodynamik. In dieser Vorlesung wird jedoch eine rein thermostatische Beschreibung behandelt.

Die statistische Physik fasst Parameter von Vielteilchensysteme mithilfe der mikroskopischen Bewegungsgleichungen und statistischen Methoden mit makroskopischen Größen zusammen.

Empfohlene Bücher sind:

- Herbert B. Callen: Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics, John Wiley & Sons, New York 1985
- Gerhard Adam, Otto Hittmaier: Wärmetheorie, Vieweg, Wiesbaden 1992
- Charles Kittel, Herbert Kroemer: Thermal Physics, W.H. Freeman and Company, 1980

Folgende weiterführende Literatur kann ebenfalls zurate gezogen werden:

- Arnold Sommerfeld: Theoretische Physik V: Thermodynamik und Statistik, Harri Deutsch, 1977
- Franz Schwabl: Statistische Mechanik, Springer, Berlin 2000
- Torsten Fließbach: Statistische Physik - Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV, Springer Spektrum, Berlin 2010
- Wolfgang Nolting: Grundkurs Theoretische Physik 4/2: Thermodynamik, Springer Spektrum,

¹ Beispiele: Gase, Magnetismus, Supraleitung, chemische Reaktionen, Phasenübergänge, Schwarzkörperstrahlung, Neutronensterne, schwarze Löcher, Biologie, soziologische Systeme, Ottomotor, Klima, ...

Berlin 2016

- Wolfgang Nolting: Theoretische Physik 6: Statistische Physik, Springer Spektrum, Berlin 2013
- Mehran Kardar: Statistical Physics of Particles, Cambridge University Press, Cambridge 2007

Grundlegende Konstanten der Thermodynamik

Für Konstanten, deren Wert per Definition festgelegt wurde, die also exakt sind, wird ein \equiv -Zeichen verwendet.

Konstante	Wert
Boltzmannkonstante	$k_B \equiv 1,380\,648\,52 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Universelle Gaskonstante	$R \equiv 8,314\,462\,618\,153\,24 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Avogadro-Konstante	$N_A \equiv 6,022\,140\,76 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Atomare Masseneinheit	$u = 1,660\,539\,066\,605\,0 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

Grundlegende Formeln der Thermodynamik

Arbeitsdifferential als Produkt einer intensiven Größe und dem Differential einer extensiven Größe:

$$dE = \underbrace{\text{verallgemeinerte Kraft } J}_{\text{intensiv}} \times d \underbrace{(\text{verallgemeinerter Weg } X)}_{\text{extensiv}}.$$

Euler-Gleichung in Energiedarstellung:

$$U = TS + \sum_{j=1}^t P_j X_j$$

Euler-Gleichung in Entropiedarstellung:

$$S = \sum_{j=0}^t F_j X_j$$

Gibbs-Duhem-Beziehung

$$S dT + \sum_j X_j dP_j = 0$$

Teil I.

Thermodynamik

1. Grundlagen und Postulate

1.1. Zugang zur Thermodynamik

Üblicherweise wird die Thermodynamik induktiv entwickelt. Aus Erfahrungstatsachen wie Wärme, Temperatur und Abläufen von thermodynamischen Maschinen werden Konzepte und Gesetze wie die Energieerhaltung und die Entropie abgeleitet.

In dieser Vorlesung wird stattdessen der axiomatische Zugang gewählt. Aus Postulaten zur Energie und insbesondere zur Entropie wird die Thermodynamik aufgebaut und hergeleitet. Anschließend werden die Konsequenzen dann mit den Erfahrungstatsachen abgeglichen. Diese Postulate sind die Essenz der Entwicklung der Theorie und sie helfen, die Struktur der Thermodynamik sichtbar zu machen.

Ähnlich lassen sich auch andere Gebiete der Physik behandeln. So können z. B. aus dem Hamiltonschen Prinzip die mechanischen Bewegungsgleichungen und aus den Maxwell-Gleichungen die elektrischen und magnetischen Gesetze hergeleitet werden.

1.2. Was ist Thermodynamik?

Die meisten realen physikalischen Systeme bestehen aus einer sehr großen Zahl von Teilchen. Deren Behandlung mithilfe von mechanischen Bewegungsgleichungen ist allerdings mehr als unhandlich. Statt der mikroskopischen Beschreibung mit 10^{24} Koordinaten (Ort, Impuls, Molekülfreiheitsgrade) werden nur wenige makroskopische thermodynamische Variablen herangezogen, um ein System handhabbar zu beschreiben.

Dieser Ansatz ist auch physikalisch rechtfertigbar, denn bei realen Messungen findet automatisch eine intrinsische Mittelung statt. Zum einen findet eine zeitliche Mittelung statt, denn die mikroskopische Bewegung findet auf Zeitskalen von 10^{-15} s bis 10^{-12} s statt, während makroskopische Messungen im Allgemeinen nicht kürzer als 10^{-7} s sind. Es findet also eine Messung in gewissen Maßstäben zeitunabhängiger Kombinationen der über 10^{24} Koordinaten statt.

Zum anderen kommt es zu einer räumlichen Mittelung – zum Vergleich: mikroskopische Abmessungen liegen bei $\approx 0,1$ nm (Atomradius, Gitterkonstante), während makroskopische Messungen in der Regel bei über 100 nm liegen (Größenordnung der Wellenlänge von sichtbarem Licht). Also wird meist über weit mehr als 10^9 Atome oder Moleküle gemittelt.

Es verbleiben nur wenige Kenngrößen. Mechanische Größen sind zum Beispiel

- Volumen V ,
- Druck P ,

1. Grundlagen und Postulate

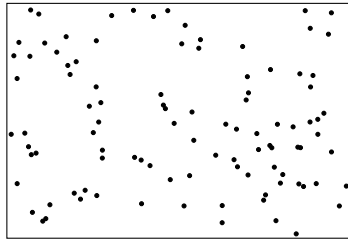


Abb. 1.1.: System mit vielen Teilchen, z. B. ein Gas.

- Oberfläche F ,
- Oberflächenspannung σ und
- hydrodynamische Flussfelder.

In der Elektrodynamik misst man in der Regel unter anderem

- Ladung Q ,
- Strom I ,
- Magnetisierung \mathbf{M} ,
- Magnetfeld \mathbf{H} ,
- Polarisation \mathbf{P} und
- das elektrische Feld \mathbf{E} .

Neu ist jetzt folgendes:

Die Thermodynamik behandelt die makroskopischen Folgen (z. B. die Wärme) derjenigen Koordinaten, die sich herausmitteln (z. B. die einzelnen Teilchengeschwindigkeiten).

Die Zufuhr von Wärme in ein System führt z. B. zur Anregung von atomarer Bewegung und damit einer Temperatur T .

In der Mechanik wird das Energie- bzw. Arbeitsdifferential als

$$dW = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}$$

definiert. Hier wird diese Definition nun zu einem Produkt einer *intensiven* Größe und dem Differential einer *extensiven* Größe verallgemeinert:

$$dE = \underbrace{\text{verallgemeinerte Kraft } J}_{\text{intensiv}} \times d \underbrace{(\text{verallgemeinerter Weg } X)}_{\text{extensiv}}.$$

Dabei sind (X, J) sogenannte zueinander *konjugierte Variablen*. Die Einheit des Produkts $X \times J$ muss stets eine Energieeinheit sein. Wir werden im Verlauf des Kapitels den Unterschied zwischen intensiven und extensiven Größen erläutern.

Bereits bekannte Beispiele sind

- Druckarbeit $-P \, dV$,
- Oberflächenarbeit $\sigma \, dF$,
- Magnetisierungsarbeit $\mu_0 \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}$ und
- Polarisierungsarbeit: $\mathbf{E} \cdot d\mathbf{P}$.

Im Verlaufe der Vorlesung wird eine neue Arbeit eingeführt, die den Wärmeübertrag und damit Energietransfer auf verborgene atomare Freiheitsgrade oder Moden beschreibt:

$$\text{Energietransfer} = \text{Wärmeübertrag} = T \, dS$$

mit Temperatur T und Entropie S .

1.3. Modellsystem, Parameter und Begriffe

Um ein Grundkonzept zu entwickeln, wird zunächst ein einfaches, idealisiertes System vorausgesetzt, das makroskopisch homogen und isotrop sowie elektrisch neutral ist, in dem keine chemischen Reaktionen ablaufen und das keine elektrischen, magnetischen oder gravitativen Felder besitzt. Auch Randeffekte werden zunächst vernachlässigt, indem angenommen wird, dass das System unendlich groß ist und damit keine Oberfläche hat.

Für dieses System werden dann Parameter wie das Volumen V und die Stoffmengen der beteiligten chemischen Substanzen bestimmt.

Zunächst werden einige Definitionen erläutert:

1. Als *Normalbedingungen* bzw. *Standardbedingungen* wird ein Zustand bei 0°C und 1013 mbar bezeichnet.
2. *Stoffmenge* (veraltet auch Molzahl) n : 1 mol einer Substanz entspricht einer Anzahl von Atomen oder Molekülen, die der Avogadro-Konstante/Loschmidt-Zahl $N_A \equiv 6,022\,140\,76 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ entspricht¹.

Historisch wurde diese Definition gewählt, weil sie der Zahl der Atome in 12 g des Isotops ^{12}C von Kohlenstoff entspricht. Zur Referenz: 1 mol ist auch die Zahl der Moleküle eines idealen Gases unter Normalbedingungen in einem Volumen von $V = 22,413 \text{ L}$.

Die Stoffmenge wird aus einer Teilchenzahl N_k der Molekülsorte k folgendermaßen berechnet:

$$n_k = \frac{N_k}{N_A}.$$

¹ Die Avogadro-Konstante besitzt die Einheit mol^{-1} während die Avogadro-Zahl $6,022\,140\,76 \cdot 10^{23}$ dimensionslos ist. Bei der Definition der Loschmidt-Zahl kann es aufgrund der historischen Entwicklung zu einiger Verwirrung kommen. Ursprünglich definierte Josef Loschmidt in seiner Arbeit „Zur Grösse der Luftmoleküle“ eine Zahl von in einer Volumeneinheit enthaltenen Luftmolekülen, war aber damals noch nicht sehr präzise mit seiner Definition. Als sogenannte Loschmidt-Konstante N_L wird heute der Wert $2,686\,780\,111 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ definiert, welcher über das molare Volumen eines idealen Gases $V_{m,0} = 22,414 \text{ L mol}^{-1}$ mit der Avogadro-Konstante N_A zusammenhängt: $N_L = N_A/V_{m,0}$. [1, 2] Im deutschsprachigen Raum wird gelegentlich der Begriff Loschmidt-Zahl aber auch synonym mit der (dimensionslosen) Avogadro-Zahl verwendet. Um Verwirrungen zu vermeiden, wird im Folgenden ausschließlich von der Avogadro-Konstante gesprochen.

1. Grundlagen und Postulate

3. Wir definieren ferner den *Stoffmengenanteil* (früher Molenanteil genannt) als

$$x_k = \frac{n_k}{\sum_i n_i}$$

und das *molare Volumen* bzw. *Molvolumen* als

$$V_m = \frac{V}{\sum_i n_i}.$$

Beide beschreiben Anteile am Gesamtsystem.

4. Es wird unterschieden zwischen extensiven Parametern, wie dem Volumen V oder Stoffmengen n_1, \dots, n_r , die sich beim Zusammenführen mehrerer Teilsysteme additiv verhalten, also mit dem Volumen wachsen,

$$2 \times (V, n_1, \dots, n_r) \rightarrow (2V, 2n_1, \dots, 2n_r)$$

und intensiven Parametern wie x_1, \dots, x_r, V_m , die keine Änderung bei wachsendem Volumen erfahren. Dazu gehören auch die Temperatur T und der Druck P .

5. Als *Zustandsgrößen* werden Größen bezeichnet, die unabhängig von der Vorgeschichte des Systems sind und einfach seinen Zustand beschreiben. Dazu gehören unter anderem das Volumen, die Stoffmenge, die Temperatur und der Druck.

1.4. Postulate zur inneren Energie und 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Innere Energie Die *innere Energie* ist zugleich eine Zustandsgröße und eine extensive Größe.

Makroskopische Systeme besitzen eine genau definierte **innere Energie** U (bezogen auf einen willkürlichen Grundzustand), die erhalten bleibt.

Je nach Temperaturbereich wird ein Energienullpunkt festgelegt. Für Energien $k_B T$ im Bereich der Bindungsenergien von Molekülen können z. B. ruhende Moleküle als Referenz gelten.

Thermodynamisches Gleichgewicht Wir machen die Erfahrung, dass Systeme einfache Endzustände mit einer kleinstmöglichen Zahl von makroskopischen Variablen anstreben. Beispielsweise bewirkt die Reibung in einer Flüssigkeit in einem Glas, dass eine turbulente Strömung zur laminaren Strömung wird und allmählich ganz zur Ruhe kommt.

Diese Beobachtung führt uns zum ersten Postulat:

Postulat I:

Es gibt spezielle Zustände eines Systems, sogenannte *Gleichgewichtszustände*, die makroskopisch vollkommen durch die Angabe weniger Zustandsgrößen beschrieben sind. Solche Zustandsgrößen sind beispielsweise die innere Energie U , das Volumen V und die Stoffmengen n_1, n_2, \dots der chemischen Komponenten.

In komplexeren Systemen muss z. B. noch die Polarisation, die Magnetisierung und die Oberfläche berücksichtigt werden. Analog zum Volumen werden diese Größen über ein Arbeitsdifferential $dW = J dX$ in das System aufgenommen.

Im makroskopischen Gleichgewichtszustand werden viele mikroskopische Zustände im Messzeitraum angenommen, die mit dem makroskopischen Zustand (U, V, n_1, \dots, n_r) vereinbar sind. So können z. B. sehr viele verschiedene Kombinationen aus Teilchenenergien zur gleichen mittleren Energie führen. Normalerweise hat ein System kein „Gedächtnis“, es verhält sich im Prinzip zufällig. Dies wird durch die Ergodenhypothese beschrieben und später präzisiert.

Es gibt aber auch Zustände, für die diese Annahme nicht gilt. Beim *metastabilen Gleichgewicht* sind nicht alle Zustände in der Messzeit erreichbar und die Vorgeschichte ist relevant. Trotzdem ist der Formalismus der Thermodynamik in Teilbereichen davon oder für kurze Zeitspannen anwendbar.

Ein Beispiel dafür wäre Glas als ungeordnetes, metastabiles System, das eigentlich zur Kristallisation tendiert, es aber nicht tut. Andere Beispiele sind Gedächtnislegierungen mit eingefrorenen Spannungen oder radioaktive Substanzen, die ihre Zusammensetzung durch spontanen Zerfall der Atome verändern.

Wände Wände, Grenzen oder Ränder isolieren ein System und kontrollieren damit die Werte der Zustandsgrößen sowie den Energiefluss, wie am folgenden Beispiel ersichtlich.

Betrachte ein System aus zwei Kammern (siehe Abb. 1.2), die durch einen beweglichen Kolben voneinander getrennt werden. Das gesamte System ist von einer festen Wand umgeben. Die Beschaffenheit des Kolbens oder der Wand kann verschiedener Art sein:

- Wände können beweglich oder fest sein und kontrollieren so die innere Energie über mechanische Arbeit.
- (Semi-) permeable Wände kontrollieren die Stoffmengen n_k , indem sie beispielsweise nur bestimmte Stoffe hindurchlassen.
- Wärmeleitende Wände erlauben einen Wärmefluss, während thermisch isolierende Grenzen ein Angleichen der Temperatur verhindern. Durch Wände werden also thermisch abgeschlossene Systeme ermöglicht, was eine Definition des Wärmebegriffs erlaubt.

Energiemessung In einem thermisch isolierten System ändert sich die innere Energie genau mit der mechanischen Arbeit ΔW , die an dem System verrichtet wird,

$$U(B) - U(A) = \Delta W(A \rightarrow B).$$

Auf diese Weise kann die Änderung der inneren Energie durch die mechanische Energie definiert werden, welche wir bereits kennen und messen bzw. berechnen können. Zum Beispiel erhöht sich die

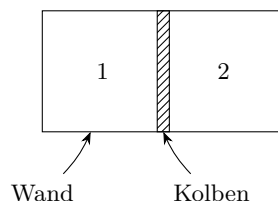


Abb. 1.2.: Zwei Kammern 1 und 2 sind von einer Wand umgeben und durch einen Kolben voneinander getrennt.

1. Grundlagen und Postulate

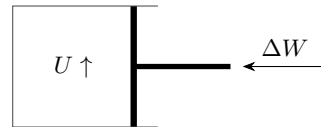


Abb. 1.3.: Ein System kann mechanisch komprimiert werden, sodass sich die innere Energie erhöht. Es wird Arbeit an dem System verrichtet. Der Prozess ist in diesem Fall umkehrbar.

innere Energie, wenn das System mechanisch komprimiert wird (siehe Abb. 1.3).

Allerdings könnte einem System, das eine Flüssigkeit enthält, auch Energie durch Quirlen zugeführt werden, wie in Abb. 1.4 dargestellt, wodurch sich die Temperatur erhöht. Dieser Prozess ist jedoch nicht umkehrbar, da die Temperatur durch Quirlen natürlich nicht wieder verringert werden kann.

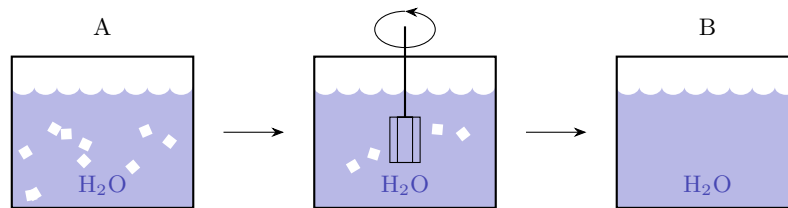


Abb. 1.4.: Ein Gefäß mit Wasser einer bestimmten Temperatur (Zustand A) kann durch Quirlen erwärmt werden (Zustand B). Allerdings ist dieser Vorgang nicht auf mechanische Weise umkehrbar, denn durch Quirlen kann das Wasser nicht abgekühlt werden.

Die innere Energie wird nicht direkt gemessen. Stattdessen kann die Änderung der inneren Energie eines Systems beim Übergang vom Zustand A zum Zustand B bestimmt werden, indem der Prozess $A \rightarrow B$ oder $B \rightarrow A$ rein mechanisch bewirkt wird.

Wärme und Wärmeübertrag Ein Prozess $A \rightarrow B$ muss nicht rein mechanisch ablaufen. Dabei nimmt das System sogenannte *Wärme* auf oder gibt sie ab. Diese Wärme können wir definieren als Differenz der gesamten Änderung der inneren Energie und jenes Teils, der durch mechanische Arbeit verrichtet wird,

$$\Delta Q(A \rightarrow B) = [U(B) - U(A)] - \Delta W(A \rightarrow B).$$

Dieser Zusammenhang wird durch den 1. Hauptsatz der Thermodynamik zusammengefasst:

1. Hauptsatz der Thermodynamik (Energieerhaltungssatz): Die innere Energie eines Systems ändert sich mit der zugeführten Wärme und der am System verrichteten Arbeit²,

$$dU = \delta Q + \delta W.$$

Betrachte als Beispiel eine Volumenänderung, die aufgrund der resultierenden Druckänderung eine

² Die hier verwendeten Notationen mit vollständigem Differential d und unvollständigem Differential δ werden im Anschluss erläutert.

Arbeit am System darstellt³,

$$\delta W = -P dV.$$

Anders als die innere Energie sind Wärme und Arbeit allerdings keine Zustandsgrößen, denn verschiedene Kombinationen von Wärme- und Arbeitszufuhr können auf den gleichen Zustand eines Systems führen (Abb. 1.5). Sie dienen beide nur der Änderung der inneren Energie.

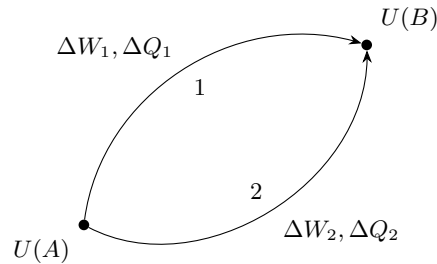


Abb. 1.5.: Die mechanische Arbeit ΔW und die Wärme ΔQ sind keine Zustandsfunktionen. Einem System können verschiedene Verhältnisse $\Delta W_1, \Delta Q_1$ und $\Delta W_2, \Delta Q_2$ zugeführt werden, die zur selben inneren Energie U führen, sodass sich das System im gleichen Zustand befindet.

Bemerkungen:

- Der Prozess kann *quasistatisch* erfolgen, also so langsam, dass immer ein Gleichgewicht vorliegt und damit der Druck P homogen ist.
- Der Prozess kann *nicht-quasistatisch* erfolgen, wodurch es zu Turbulenzen kommt und $P = P(\mathbf{r}, t)$ ortsabhängig wird. Es wird eine Überschussarbeit verrichtet, die in Wärme dissipiert wird.
- Zusätzlich zum totalen Differential d muss auch das *unvollständige Differential* δ eingeführt werden, welches für Größen (wie Q und W) angewendet wird, die keine Zustandsfunktionen sind, sondern sogenannte wegababhängige *Prozessgrößen*.
- Mechanische Arbeit stellt einen Energieübertrag dar.
- Ein quasistatischer Wärmeübertrag stellt nach $\delta Q = dU + P dV$ ebenfalls einen Energieübertrag dar.

Wärmeäquivalent Das sogenannte *Wärmeäquivalent* besagt, dass Wärme als Energie quantifizierbar ist. Es gilt

$$\Delta Q = mc\Delta T$$

mit spezifischer Wärmekapazität c . Die häufig verwendete Einheit Kalorie entspricht der Energie, um 1 g Wasser bei 1013 mbar von $14,5^\circ\text{C}$ auf $15,5^\circ\text{C}$ zu erwärmen. Es ist dabei $1 \text{ cal} = 4,1855 \text{ J}$.

³ Diese Änderung muss ausreichend langsam erfolgen, damit es sich um eine quasistatische Prozessführung handelt. Bei einer schnellen Änderung entstehen Turbulenzen und das System befindet nicht über den ganzen Zeitraum im thermodynamischen Gleichgewicht.

1.5. Postulate zur Entropie

Aus der Experimentalphysik erinnern wir uns, dass die Entropie S mit der Irreversibilität eines Prozesses zusammenhängt. Später werden wir sehen, dass die Entropie durch $S = k_B \ln \Omega$ mit dem Phasenraumvolumen Ω bestimmt ist.

Zuerst betrachten wir ein abgeschlossenes System mit festgelegten Zwangsbedingungen, beispielsweise zwei Kammern, die durch einen anfangs undurchlässigen, festen und wärmeisolierenden Kolben getrennt sind. Diese Eigenschaften des Kolbens stellen die Zwangsbedingungen dar. Es stellt sich die Frage, welchen Gleichgewichtszustand das System beim Entfernen einer oder mehrerer dieser Zwangsbedingungen einnimmt. Erfahrungsgemäß wissen wir z. B., dass sich die Temperaturen beider Kammern angleichen, wenn ein Wärmeaustausch erlaubt wird, der Kolben also wärmedurchlässig ist.

Eine allgemeine Antwort auf diese Frage kann mithilfe des Extremalprinzips gewonnen werden, was uns auf das zweite Postulat führt:

Postulat II:

Gegeben sei ein isoliertes System, das durch Zwangsbedingungen unterteilt ist. Dann existiert eine Funktion der extensiven Parameter $(U^{(1)}, V^{(1)}, n_k^{(1)}; U^{(2)}, V^{(2)}, n_k^{(2)}; \dots)$, genannt *Entropie* S , die für alle Gleichgewichtszustände wohldefiniert ist und folgende Eigenschaften besitzt: Lässt man die Zwangsbedingungen fallen, so nehmen die extensiven Parameter Werte an, welche die Entropie maximieren. Der dann erreichte Endzustand heißt *stabiles Gleichgewicht*.

$S = S(\{U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, n_k^{(\alpha)}\})$ heißt *entropische Fundamentalbeziehung*. Sie enthält die gesamte Information über das System.

Es sei bemerkt, dass dafür die Entropie S von den extensiven Variablen abhängen muss. Dieses Postulat erscheint auf den ersten Blick recht willkürlich, wird aber durch seine Konsequenzen gerechtfertigt, welche sich mit den Erfahrungstatsachen decken⁴. Diese werden in den folgenden Kapiteln erläutert.

Es ist außerdem sinnvoll, einige Eigenschaften für die Entropie zu fordern, die im nächsten Postulat zusammengefasst sind:

Postulat III:

Die Entropie eines zusammengesetzten Systems ist gleich der Summe der Entropien der Teilsysteme,

$$S = \sum_{\alpha} S^{(\alpha)}, \quad S^{(\alpha)} = S^{(\alpha)}(U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, n_1^{(\alpha)}, \dots, n_r^{(\alpha)}).$$

S ist stetig, differenzierbar und eine streng monoton ansteigende Funktion der inneren Energie U .

⁴ Außerdem hat sich die Anwendung des Extremalprinzips in vielen Bereichen der Physik erfolgreich bewährt (siehe das Hamiltonsche Prinzip der kleinsten Wirkung sowie die Minimierung der Lagrange-Dichte bei der Quantenfeldtheorie).

Hieraus folgt, dass S eine extensive Größe ist, denn

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_r) = \lambda^1 S(U, V, n_1, \dots, n_r).$$

Genauer: die Entropie ist eine homogene Funktion ersten Grades der extensiven Parameter.

Beispielsweise lässt sich für ein allgemeines System mit vielen Komponenten und einer Gesamtstoffmenge $\lambda = n = \sum_{k=1}^r n_k$,

$$S(U, V, n_1, \dots, n_r) = N \cdot S\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}, \frac{n_1}{N}, \dots, \frac{n_r}{N}\right)$$

ein Einkomponentensystem ableiten,

$$S(U, V, N) = N \cdot S(u, v, 1) = N \cdot s(u, v),$$

mit Energie pro Mol $u = U/N$, Molvolumen $v = V/N$ und Entropie pro Mol s . Diese Darstellung wird häufig verwendet, da Angaben in Mol ausreichen und die Rechnungen vereinfachen.

Aus dem Postulat III folgt ferner, dass für

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, n_1, \dots, n_r} > 0$$

die Beziehung $S(U)$ invertierbar ist,

$$U = U(S, V, n_1, \dots, n_r). \quad (1.1)$$

Diese neue Beziehung ist als *energetische Fundamentalbeziehung* bekannt und wir werden sehen, dass aus dem Postulat II auch eine Minimierung der Energie folgt.

1.6. Das Nernst-Postulat (3. Hauptsatz)

Postulat IV (Nernst-Postulat):

Für jeden Variablensatz V, n_1, \dots, n_k gibt es einen Punkt, an dem gilt:

$$S = 0 \quad \text{bei} \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n, \dots} = 0 \quad (1.2)$$

(siehe Abb. 1.6). Dieser Nullpunkt wird in der Realität jedoch nicht erreicht.

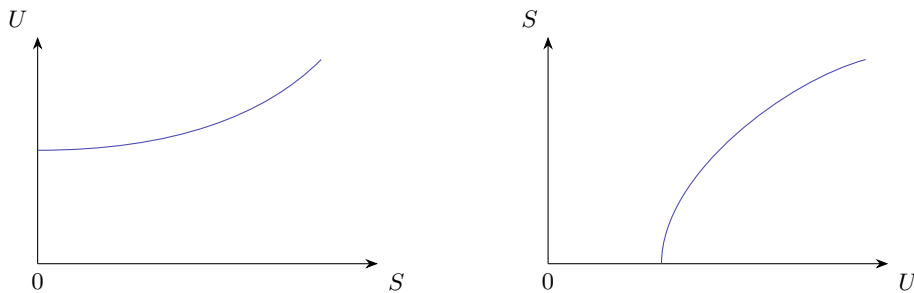


Abb. 1.6.: Schema zur energetischen (links) und entropischen (rechts) Fundamentalbeziehung. Die Entropie S besitzt im Gegensatz zur inneren Energie einen eindeutigen Nullpunkt.

1. Grundlagen und Postulate

Bemerkungen:

- Die Entropie S besitzt einen eindeutigen Nullpunkt, im Gegensatz zu der inneren Energie U (zu der immer eine Konstante addiert werden kann).
- Die Größe T wird im Folgenden als Temperatur interpretiert.
- Aus dem Postulat III folgt, dass die Temperatur immer größer oder gleich null ist. Zudem lässt Postulat IV schließen, dass es eine absolute Temperaturskala (die Kelvinskala) gibt. In der Formulierung nach Planck von 1907 heißt es, dass der Temperaturnullpunkt $T = 0$ nicht erreicht wird.

Zusammenfassung

Was zeichnet die Thermodynamik aus? Statt unzähliger, einzelner mikroskopischen Größen (wie Koordinaten und Impulse), werden in der Thermodynamik makroskopische Kenngrößen betrachtet. Dies entspricht sowohl einer räumlichen als auch einer zeitlichen Mittelung über die mikroskopischen Größen. Zu den makroskopischen Kenngrößen gehören beispielsweise Volumen, Druck, Temperatur und Energie.

Mit der *Standard- oder Normalbedingung* wird die Prozessbedingung von 1013 mbar und 0°C bezeichnet.

Wesentliche Größen und Begriffe Wir definieren die

- *Stoffmenge* als $n = N/N_A$, also die Teilchenzahl N geteilt durch die *Avogadro-Konstante*,
- den *Stoffmengenanteil* als $x_k = n_k / \sum_i n_i$,
- das *Molvolumen* als $V_m = V / \sum_i n_i$ (alternativ auch mit v gekennzeichnet) und
- das *Wärmeequivalent* $\Delta Q = mc\Delta T$.

Zustandsgrößen beschreiben den Zustand eines Systems, unabhängig von dessen Vorgeschichte (z. B. V , n , T , P). Einige Größen sind keine Zustandsgrößen, wie z. B. die Wärme Q und die Arbeit W , denn sie beschreiben keinen eindeutigen Zustand des Systems. Für diese sogenannten *Prozessgrößen* wird das *unvollständige Differential* δ verwendet.

Extensive Größen verhalten sich additiv mit dem Volumen des Systems. Dazu gehört neben dem Volumen z. B. auch die Stoffmenge n .

Intensive Größen erfahren keine Änderung mit dem Volumen, z. B. T , P , x und V_m . Eine weitere extensive Kenngröße ist die innere Energie U , welche durch die entropische Fundamentalbeziehung gegeben ist; sie ist ebenfalls eine Zustandsgröße.

Die *quasistatische* Prozessführung beschreibt eine langsame Prozessführung, welche dazu führt, dass das System sich zu jedem Zeitpunkt im Gleichgewichtszustand befindet.

Nicht-quasistatische Prozesse, sind Prozesse, welche bedingt durch eine schnelle Prozessführung Störungen (wie z. B. Turbulenzen) erfahren und damit Wärme dissipieren. Dies führt dazu, dass sich das System nicht durchgehend in Gleichgewichtszuständen befindet.

Postulate und Hauptsätze der Thermodynamik Wir haben ferner eine Reihe von Postulaten aufgestellt, die grob durch Erfahrungstatsachen motiviert sind. Nach dem **Postulat I** hat ein

System sogenannte Gleichgewichtszustände, welche durch wenige Zustandsgrößen (U, V, n, \dots) beschrieben werden können. Innerhalb dieser makroskopischen Beschreibung verhält sich das System mikroskopisch zufällig. Im Allgemeinen führen viele mikroskopische Zustände zum gleichen makroskopischen Zustand.

Nach dem **Postulat II** existiert eine weitere Zustandsfunktion S (welche von den extensiven Größen abhängt, die gesamte Information des Systems enthält und durch die entropische Fundamentalbeziehung beschrieben wird), die wir Entropie nennen. Entfernt man Zwangsbedingungen eines Systems, so nehmen dessen extensiven Größen in Folge die Werte an, welche die Entropie maximieren.

Die Entropie ist nach **Postulat III** eine additive Größe und soll stetig, differenzierbar und eine streng monoton ansteigende Funktion der inneren Energie U sein. Damit gilt auch, dass S eine extensive Größe ist.

Zuletzt beschreibt das **Nernst-Postulat**, der **dritte Hauptsatz der Thermodynamik** (Postulat IV), einen Entropie- und Temperaturnullpunkt $S = 0$ bei $T = 0$, der aber praktisch nicht erreicht werden kann.

Außerdem haben wir den **ersten Hauptsatz der Thermodynamik** kennengelernt: den *Energieerhaltungssatz*. Er besagt, dass sich die innere Energie eines abgeschlossenen Systems nach der Gleichung

$$dU = \delta Q + \delta W$$

mit der zu- oder abgeführten Wärme und der am System verrichteten Arbeit ändert.

2. Folgerungen und Gleichgewichtsbedingungen

In diesem Kapitel soll die Entwicklung der thermodynamischen Theorie sowie die Auswertung des zweiten Postulats erfolgen.

2.1. Konjugierte Variablen (Energiedarstellung)

Zunächst wollen wir die innere Energie U in der differentiellen Form aufschreiben:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) dV + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial n_j}\right) dn_j, \quad (2.1)$$

wobei für jedes Differential je alle anderen Größen festgehalten werden. Die Faktoren vor den einzelnen Differentialen deuten wir nun, indem wir sie als Größen definieren, welche jeweils zur Differentialgröße *konjugiert* sind. Das Produkt aus beiden hat eine Energieeinheit. Dieses Verfahren, indem ein Arbeits- oder Energiedifferential aus dem Produkt einer intensiven Größe und dem Differential einer extensiven Größe zusammengesetzt wird, haben wir in Kapitel 1.2 eingeführt. Wir erhalten somit die Temperatur

$$T \equiv \frac{\partial U}{\partial S} \geq 0 \quad (2.2)$$

als konjugierte Größe zur Entropie, den Druck

$$P \equiv -\frac{\partial U}{\partial V} \quad (2.3)$$

als konjugierte Größe zum Volumen und die *chemischen Potentiale*

$$\mu_j \equiv \sum_{j=1}^r \frac{\partial U}{\partial n_j}, \quad (2.4)$$

welche jeweils zu n_j konjugiert sind. Die innere Energie lässt sich also in differentieller Form folgendermaßen schreiben:

$$dU = T dS - P dV + \mu_1 dn_1 + \cdots + \mu_r dn_r. \quad (2.5)$$

Wir wollen noch einige Bemerkungen hinzufügen:

- Die Größen U, S, V, n_k sind extensiv, während die dazu konjugierten Variablen T, P, μ_k intensive Größen sind.
- $J dX$ mit intensiver Variable J und extensiver Variable X muss (wie bereits erwähnt) die Einheit einer Energie haben. Folglich ist $[\mu_j] = [U]$ und $[S] = [U/T]$.

2. Folgerungen und Gleichgewichtsbedingungen

Es soll nun eine erste Interpretation der Terme in (2.5) gemacht werden. Zur Vereinfachung setzen wir zunächst alle Terme $dn_k = 0$. Der erste Term ist dann

$$T dS = dU + P dV = \delta Q,$$

er entspricht also nach dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik der quasistatischen Wärmezufuhr δQ . Die Deutung von T als Temperatur wird später weiter ausgeführt (siehe Kapitel 2.5).

Der zweite Term $-P dV$ entspricht der bereits eingeführten quasistatischen mechanischen Arbeit $\delta W_{\text{mech}} = -P dV$.

Zuletzt können wir die Terme

$$\delta W_{\text{chem}} = \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$$

als quasistatische *chemische Arbeit* zusammenfassen. Sie beschreibt die Energiezunahme beim Hinzufügen von Materie zu einem System (siehe auch Kapitel 2.7).

Insgesamt kann die innere Energie also geschrieben werden als

$$dU = \delta Q + \delta W_{\text{mech}} + \delta W_{\text{chem}}. \quad (2.6)$$

Dies entspricht dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik. Dabei ist zu beachten, dass die Prozessgrößen (Q, W_{mech} und W_{chem}) unvollständige Differentiale bilden. Letztere sollen im nächsten Kapitel näher erläutert werden.

Zuletzt wollen wir noch einige Aussagen zur Wärmezufuhr δQ zusammenfassen:

- Durch Umstellen erhält man

$$dS = \frac{1}{T} \delta Q.$$

Da das unvollständige Differential δQ mittels des Faktors $1/T$ das vollständige Differential dS charakterisiert, nennt man diesen Faktor einen *integrierenden Faktor*.

- Für *quasistatische Prozesse* gilt: $\delta Q = T dS$ und damit insbesondere, dass eine Wärmezufuhr ($\delta Q > 0$) zu einem Entropiezuwachs ($T dS > 0$), führt.
- Für *nicht-quasistatische Prozesse*, bei denen das System keine Gleichgewichtszustände durchläuft und sich im Nichtgleichgewicht entwickelt, gilt: Da die Entropie nach Postulat II für Nichtgleichgewichtszustände kleiner als für Gleichgewichtszustände ist, folgt $dS > 0$, eine Entropiezunahme (zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes).

(i) Für ein abgeschlossenes System liegt keine Wärmezufuhr vor. Mit $\delta Q = 0$ folgt dann, dass $dS > T^{-1} \delta Q = 0$, die Entropie also unabhängig von der Wärmezufuhr zunimmt. Es sei angemerkt, dass damit ferner folgt, dass die Entropiezunahme auch auf Anteile zurückzuführen ist, die nicht mit der Wärmezufuhr δQ zusammenhängen.

Prozesse, bei denen die Entropie zunimmt, bezeichnet man als sogenannte irreversible¹ Prozesse.

¹ Irreversibel heißt hier, dass das System nicht mehr spontan in den Ausgangszustand übergeht, also die Entropie nicht abnimmt.

(ii) In nicht abgeschlossenen Systemen, also in Systemen, in denen eine Wärmezufuhr stattfinden kann, nimmt die Entropie für entsprechend

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

zu. Gleichheit gilt dabei ausschließlich für reversible Prozesse und Ungleichheit für irreversible Prozesse.

2.2. Unvollständige Differentiale

Wir wollen nun näher auf die mehrfach erwähnten *unvollständigen Differentiale* zurückkommen und eine mathematische Definition nachliefern. Ausgehend von einer Funktion $f(x_1, \dots, x_r)$ bilden wir das Differential

$$df = \sum_{i=1}^r \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i.$$

Für die zweiten Ableitungen gilt für die gemischten Differentiale mit dem *Satz von Schwarz* Vertauschbarkeit der Form:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_i}.$$

Wir konstruieren eine Darstellung ϕ , auch *Pfaffsche Form* oder *1-Form* genannt

$$\phi(x_1, \dots, x_r) = \sum_{i=1}^r \phi_i(x_1, \dots, x_r) dx_i$$

mit dem Differential

$$df = \phi = \sum_i \phi_i dx_i \quad \text{mit} \quad \phi_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}.$$

Für einfach zusammenhängende Definitionsbereiche² ist die Erfüllung des Satzes von Schwarz in Form folgender *Integrabilitätsbedingung*

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial x_j} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_i} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial \phi_j}{\partial x_i}$$

hinreichend dafür, dass dieses Differential vollständig ist. Wir wollen daran erinnern, dass uns diese Integrabilitätsbedingung bereits aus der Mechanik bekannt ist. Dort ist ein betrachtetes Kraftintegral genau dann wegunabhängig, wenn die Kraft als negativer Gradient eines Potentials geschrieben werden kann. In einfach zusammenhängenden Gebieten ist dies gleichbedeutend mit der Aussage, dass die Rotation der Kraft gleich Null ist,

$$\mathbf{K} = -\nabla U \Leftrightarrow \text{rot } \mathbf{K} = 0 \Leftrightarrow \varepsilon_{ijk} \partial_j K_k.$$

Der letzte Ausdruck ist äquivalent zu unserer Integrabilitätsbedingung. Erfüllt das Differential diese Bedingung nicht, ist es unvollständig und wird mittels der Notation δ gekennzeichnet.

² Es sei angemerkt, dass für nicht zusammenhängende Gebiete die Integrabilitätsbedingung nur eine notwendige, keine hinreichende Bedingung ist.

2. Folgerungen und Gleichgewichtsbedingungen

Ein **vollständiges Differential** df muss für einfach zusammenhängende Definitionsbereiche die Integrabilitätsbedingung erfüllen. Für Differentiale, welche diese Bedingung nicht erfüllen, wird das **unvollständige Differential** δf eingeführt. Die Differentiale von Prozessgrößen sind unvollständig.

Wir wollen dies am Beispiel der Variablen S und V für $P = 0$ illustrieren:

$$\phi = \delta Q = T dS + 0 dV \equiv \phi_1 dS + \phi_2 dV.$$

Wir identifizieren die zwei Funktionen ϕ_1 und ϕ_2 , prüfen die Integrabilitätsbedingung

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial V} = \frac{\partial T}{\partial V} \neq \frac{\partial \phi_2}{\partial S} = \frac{\partial 0}{\partial S} = 0$$

und stellen fest, dass diese nicht erfüllt ist. Die Wärmezustandsfunktion $Q(S, V)$ existiert nicht, stattdessen definiert Q als Prozessgröße ein unvollständiges Differential.

2.3. Zustandsgleichungen (in Energiedarstellung)

Wir möchten nun weitere Definitionen einführen und den Begriff der *Zustandsgleichung* erläutern. Dafür erinnern wir an das Energiedifferential der Form

$$dU = T dS - P dV + \sum_j \mu_j dn_j,$$

welches von den intensiven Variablen T , P und μ_j mit ihren respektiven Zustandsgleichungen

$$T = T(S, V, n_1, \dots, n_r)$$

$$P = P(S, V, n_1, \dots, n_r)$$

$$\mu_j = \mu_j(S, V, n_1, \dots, n_r)$$

abhängt. Die Kenntnis dieser Zustandsgleichungen ist äquivalent zur Kenntnis der Zustandsfunktion $U(S, V, n_1, \dots, n_r)$, da wir die innere Energie über Aufintegration des Differentials erhalten.

Kommen wir erneut auf die Definition der *extensiven* und *intensiven* Größen zurück. Eine extensive Variable wie z. B. die innere Energie ist eine homogene Funktion ersten Grades, d. h. es gilt folgender Zusammenhang:

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_r) = \lambda U(S, V, n_1, \dots, n_r).$$

In anderen Worten, „die Variable skaliert mit der Größe des Systems“. Für intensive Variablen, wie z. B. die Temperatur, gilt jedoch

$$T(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_r) = T(S, V, n_1, \dots, n_r),$$

denn mit der Extensivität von U und S folgt

$$T(\lambda S, \dots) = \frac{\partial U(\lambda S, \dots)}{\partial(\lambda S)} = \frac{\lambda}{\lambda} \frac{\partial U(S, \dots)}{\partial S} = T(S, \dots).$$

Es handelt sich dabei wie auch beim Druck und beim chemischen Potential um eine homogene Funktion nullten Grades, die sich bei Skalierung des Systems nicht ändert.

Wir wollen nun zum nächsten thematischen Abschnitt übergehen und uns zwei Verallgemeinerungen anschauen, in entropischer und energetischer Darstellung. In Energiedarstellung kann die Fundamentalbeziehung wie folgt geschrieben werden:

$$U(S, V, n_1, \dots, n_r) \rightarrow U(S, X_1, X_2, \dots, X_t).$$

Wir benutzen dabei verallgemeinerte energetisch extensive Parameter, um die Fundamentalgleichung zu schreiben. Dabei erhalten wir die verallgemeinerten Ableitungen

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{X_1, \dots, X_t} &\equiv T = T(S, X_1, \dots, X_t) \\ \left(\frac{\partial U}{\partial X_j} \right)_{S, \dots, X_{k \neq j}, \dots} &\equiv P_j = P_j(S, X_1, \dots, X_t) \end{aligned}$$

und das Energiedifferential

$$dU = T dS + \sum_{j=1}^t P_j dX_j. \quad (2.7)$$

Diese Abstraktion ermöglicht die Beschreibung viel allgemeinerer Systeme, für welche weiterhin das eingeführte Energie- bzw. Arbeitsdifferential $dU = P_j dX_j$ existiert. Dabei bezeichnen X_j die verallgemeinerten Volumina oder Wege und P_j die Drücke oder Kräfte. Es sei angemerkt, dass wir den Druck folglich einfach nur über eine Energiefunktion, welche von S abhängt, erhalten können.

Betrachtet man ein einkomponentiges System, so liegt die Einführung neuer Größen wie der *molaren inneren Energie* u nahe. Wir führen diese im Folgenden ein:

$$u = \frac{U}{n} = u\left(\frac{S}{n}, \frac{V}{n}, \frac{n}{n}\right) \equiv u(s, v).$$

Sie hängt von der molaren Entropie s und dem Molvolumen v ab. Wir wollen nun das Differential dieser Größe berechnen. Formal schreiben wir

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s dv$$

mit

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_{V, n} = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n} = T$$

und

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s = -P.$$

Das Konstanthalten des Molvolumens ist dabei äquivalent zum Konstanthalten des Volumens und der Stoffmenge. Die partielle Ableitung nach s kann ferner nach S umgeschrieben werden, womit wir die Temperatur T erhalten. Analog betrachten wir die partielle Ableitung nach v und erhalten den negativen Druck P . Insgesamt folgt das Differential

$$du = T ds - P dv.$$

Bei einem einkomponentigem System reicht also die Kenntnis über die molaren Größen, um das gesamte System zu beschreiben.

2.4. Entropiedarstellung

Analog zur Energiedarstellung betrachten wir nun eine verallgemeinerte Entropiedarstellung,

$$S(U, V, n_1, \dots, n_t) \rightarrow S(X_0, X_1, \dots, X_t).$$

Dabei benutzen wir wieder verallgemeinerte, diesmal entropische, extensive Parameter, um die entropische Fundamentalgleichung aufzuschreiben. Analog zur vorigen energetischen Beschreibung erhalten wir das Differential der Form

$$dS = \sum_{j=0}^t F_j dX_j \quad \text{mit} \quad F_j \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial X_j} \right)_{\dots X_{k \neq j}}$$

und mit den entropischen, intensiven Parametern

$$\begin{aligned} F_0 &= \frac{1}{T}(U, X_1, \dots, X_t) \\ F_1 &= \frac{P}{T}(U, X_1, \dots, X_t) \quad (\text{für } X_1 = V) \\ F_k &= -\frac{P_k}{T}(U, X_1, \dots, X_t) \\ F_r &= -\frac{P_r}{T}(U, X_1, \dots, X_t) \quad (\text{für } X_r = n_r). \end{aligned}$$

Die energetische und entropische Beschreibung der Thermodynamik sind äquivalent, jedoch werden wir bei Gleichgewichtsbetrachtungen, die aus dem zweiten Postulat folgen, mit der entropischen Fundamentalbeziehung arbeiten.

2.5. Thermisches Gleichgewicht

Nun soll es darum gehen, den Inhalt der Postulate II und III auszuwerten. Es wird folgen, dass sich T so verhält, wie man es von einer Temperatur erwartet.

Temperatur Wir starten wieder mit einem Modellsystem, das insgesamt abgeschlossen ist und aus zwei Untersystemen (1) und (2) besteht, wie in Abb. 2.1 dargestellt. Die beiden Untersysteme sind durch eine feste Wand getrennt, die zuerst isoliert und dann wärmeleitend wird. Die beiden Systeme werden also in thermischen Kontakt gebracht und tauschen Wärme aus.

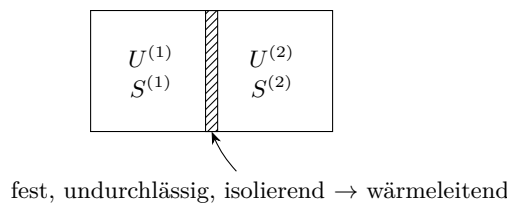


Abb. 2.1.: Abgeschlossenes System aus zwei Untersystemen, die durch eine feste und materieuundurchlässige Wand getrennt sind. Die Wand ist zunächst thermisch isolierend und wird dann wärmeleitend.

Wir erwarten dabei, dass sich die Temperaturen angleichen, $T^{(1)} = T^{(2)}$.

Für ein abgeschlossenes System muss $U^{(1)} + U^{(2)} = \text{const}$ bzw. $dU^{(1)} = -dU^{(2)}$ sein. Das Postulat II besagt jetzt, dass sich $U^{(1)}$ und $U^{(2)}$ so einstellen, dass S ein Maximum annimmt, $dS = 0$. Damit auch das Postulat III erfüllt ist, muss gelten, dass

$$S = S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, n_k^{(1)}) + S^{(2)}(U^{(2)}, V^{(2)}, n_k^{(2)}).$$

Es ist also

$$dS = \frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} dU^{(2)} = \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)},$$

da die Volumina und Stoffmengen konstant sind. Wegen $dU^{(1)} = -dU^{(2)}$ ist dann

$$dS = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} \stackrel{!}{=} 0.$$

Im thermischen Gleichgewicht gilt folglich

$$T^{(1)} = T^{(2)}, \quad (2.8)$$

ganz wie erwartet. Aus dem Postulat III folgt auch, dass die Temperatur positiv ist, denn S soll eine monoton ansteigende Funktion von U sein, sodass $\partial S / \partial U > 0$.

Diese Definition der Temperatur als Inverse der Ableitung der Entropie nach der inneren Energie mag zwar ein wenig abstrakt erscheinen, doch sind andere gleichbedeutende Definitionen der Temperatur nicht weniger abstrakt³.

Es existiert eine absolute Temperaturskala. Eine solche ist die Kelvin-Skala, die so definiert ist, dass der Tripelpunkt, also die Koexistenz von Eis, flüssigem Wasser und Wasserdampf, bei 273,15 K liegt.

Wir haben gesehen, dass die Entropie ein Maximum annimmt. Daraus kann man schließen, dass die zweite Ableitung der Entropie dort kleiner als 0 ist.

Wärmefluss Wir wissen intuitiv, dass die Wärme von Bereichen höherer Temperatur zu Bereichen niedrigerer Temperatur fließt. Startet man bei einem Anfangszustand mit $T^{(1)} > T^{(2)}$ und hebt dann die Zwangsbedingung auf, kommt es zu einem (quasistatischen) Wärmefluss. Wegen des Postulats II ist

$$\Delta S = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) \Delta U^{(1)} > 0.$$

Da aber

$$T^{(1)} > T^{(2)} \Leftrightarrow \frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} < 0$$

ist, muss $\Delta U^{(1)} < 0$ sein.

³ Ein anderer Ansatz wäre, als nullten Hauptsatz die Transitivität der Temperatur zu postulieren [3],

$$T^{(1)} = T^{(2)} \quad \text{und} \quad T^{(1)} = T^{(3)} \Rightarrow T^{(2)} = T^{(3)}.$$

Eine weitere Formulierung, in der $1/T$ als integrierender Faktor festgelegt wird (sodass $dS = \delta Q/T$), wurde von Kelvin und Caradathory vorgeschlagen. Beide Varianten sind in dem hier gewählten Zugang bereits in den Postulaten II und III enthalten.

2. Folgerungen und Gleichgewichtsbedingungen

Der Wärmefluss findet erwartungsgemäß vom System höherer zum System tieferer Temperatur statt, bis sich beide Temperaturen angeglichen haben.

Dann ist das Maximum der Entropie erreicht (siehe Abb. 2.2).

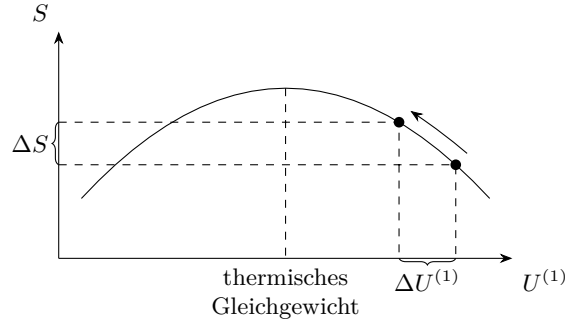
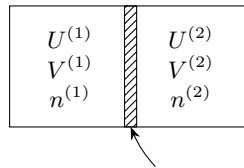


Abb. 2.2.: Entropie über innere Energie: Beim thermodynamischen Gleichgewicht nimmt die Entropie ihr Maximum an. Die Änderung $\Delta U^{(1)}$ ist negativ für $\Delta S > 0$.

2.6. Mechanisches Gleichgewicht



undurchlässig; fest \rightarrow beweglich; isolierend \rightarrow wärmeleitend

Abb. 2.3.: Abgeschlossenes System aus zwei Untersystemen, die durch eine materieundurchlässige Wand getrennt sind. Die Wand ist zunächst fest und isolierend und wird dann beweglich und wärmeleitend.

Als Nächstes soll ein insgesamt abgeschlossenes System aus zwei Untersystemen behandelt werden, bei dem ein materieundurchlässiger Kolben zuerst fest und isolierend, dann aber beweglich und wärmeleitend ist (siehe Abb. 2.3). Da es sich um ein abgeschlossenes System konstanten Gesamtvolumens handelt, ist

$$U^{(1)} + U^{(2)} = \text{const}$$

$$V^{(1)} + V^{(2)} = \text{const.}$$

Nach den Postulaten II und III ist

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}} dV^{(1)} + \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} dU^{(2)} + \frac{\partial S^{(2)}}{\partial V^{(2)}} dV^{(2)} \\ &= \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} + \left(\frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}} \right) dV^{(1)} = 0. \end{aligned}$$

Im mechanischen Gleichgewicht gilt also

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}}, \quad \frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} = \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}},$$

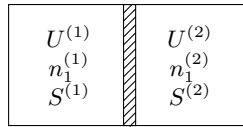
bzw.

$$T^{(1)} = T^{(2)}, \quad P^{(1)} = P^{(2)}.$$

Die hier diskutierten Gleichgewichtsbedingungen mögen trivial erscheinen, doch geht es hier vorrangig um das Testen des Formalismus und dann die anschließende Anwendung auf komplexere Systeme.

2.7. Gleichgewicht bei Materiefluss

Analog zu den vorigen Beispielen wird ein abgeschlossenes System mit zwei Untersystemen betrachtet (siehe Abb. 2.4). Diesmal ist die Wand zwar fest, aber wärmeleitend und durchlässig für eine Molekülsorte.



fest, materieundurchlässig → durchlässig für Molekülsorte 1, isolierend → wärmeleitend

Abb. 2.4.: Abgeschlossenes System aus zwei Untersystemen, die durch eine feste Wand getrennt sind. Die Wand ist zunächst isolierend und undurchlässig und wird dann wärmeleitend und durchlässig für die Molekülsorte 1.

Es gilt

$$\begin{aligned} U^{(1)} + U^{(2)} &= \text{const} \\ n_1^{(1)} + n_1^{(2)} &= \text{const} \end{aligned}$$

und damit

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} - \frac{\mu_1^{(1)}}{T^{(1)}} dn^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)} - \frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}} dn^{(2)} \\ &= \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} - \left(\frac{\mu_1^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}} \right) dn^{(1)} = 0. \end{aligned}$$

Im Gleichgewicht gleichen sich also neben den Temperaturen auch die chemischen Potentiale durch Teilchenaustausch an,

$$T^{(1)} = T^{(2)}, \quad \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}.$$

Es findet jedoch kein Teilchenfluss statt, wenn bereits $\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}$.

Materiefluss Beginnt man bei einem Anfangszustand mit $\mu_1^{(1)} > \mu_1^{(2)}$ und $T^{(1)} = T^{(2)}$ und hebt dann die Zwangsbedingung auf (Wand wird materiedurchlässig), so kommt es zum quasistatischen Materiefluss,

$$\Delta S = \frac{\mu_1^{(2)} - \mu_1^{(1)}}{T} \Delta n_1^{(1)}.$$

Da nach dem Postulat II die Änderung der Entropie nur positiv sein kann und $(\mu_1^{(2)} - \mu_1^{(1)})/T$ nach unserer Festlegung negativ ist, so ist auch $\Delta n_1^{(1)} < 0$.

2. Folgerungen und Gleichgewichtsbedingungen

Ein Materiefluss findet von Gebieten hohen zu Gebieten tiefen chemischen Potentials statt, bis $\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}$.

Das chemische Potential μ ist zentral bei Phasenumwandlungen und chemischen Reaktionen und spielt damit eine führende Rolle in der theoretischen Chemie. Dies wird im weiteren Verlauf des Skripts genauer ausgeführt.

2.8. Folgerungen aus der Homogenität der Fundamentalbeziehung

Allein aus der Forderung, dass die Fundamentalbeziehung homogen ist, lassen sich einige formale Schlüsse folgern, die in diesem Kapitel erläutert werden sollen. Die erste Schlussfolgerung ist die Euler-Gleichung.

Die Euler-Gleichung Die innere Energie U ist eine extensive Größe und damit eine homogene Funktion ersten Grades (Größen wie Volumen und Stoffmengen werden verallgemeinert als X_k geschrieben, um eine kompaktere Notation zu ermöglichen),

$$U(\lambda S, \lambda X_1, \dots, \lambda X_t) = \lambda U(S, X_1, \dots, X_t).$$

Ableiten nach λ liefert

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial \lambda} &= \frac{\partial U}{\partial \lambda S}(\lambda S, \lambda X_1, \dots, \lambda X_t) \frac{\partial \lambda S}{\partial \lambda} + \frac{\partial U}{\partial \lambda X_1}(\lambda S, \lambda X_1, \dots, \lambda X_t) \frac{\partial \lambda X_1}{\partial \lambda} + \dots \\ &= T(\lambda S, \lambda X_1, \dots, \lambda X_t) S + P_1(\lambda S, \lambda X_1, \dots, \lambda X_t) X_1 + \dots \end{aligned}$$

Lässt man nun λ gegen 1 gehen, so erhält man die Euler-Gleichung in Energiedarstellung:

$$U = TS + \sum_{j=1}^t P_j X_j. \quad (2.9)$$

Analog lässt sich die Entropiedarstellung der Euler-Gleichung herleiten:

$$S = \sum_{j=0}^t F_j X_j. \quad (2.10)$$

Für ein einfaches System nimmt sie zum Beispiel die Form (Energiedarstellung)

$$U = TS - PV + \mu_1 n_1 + \dots + \mu_r n_r$$

bzw. (Entropiedarstellung)

$$S = \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V - \sum_{k=1}^r \frac{\mu_k}{T} n_k$$

an.

Gibbs-Duhem-Beziehung Bis jetzt haben wir globale Betrachtungen gemacht, die hauptsächlich extensive Variablen behandeln. Nun soll eine differentielle Behandlung folgen, die auch die intensiven Größen berücksichtigt.

Aus der energetischen Fundamentalbeziehung erhält man durch Differenzieren nach den einzelnen Parametern insgesamt $(t + 1)$ Gleichungen in $(t + 1)$ Variablen:

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T = T(S, X_1, \dots, X_t), \quad \frac{\partial U}{\partial X_k} = P_k = P_k(S, X_1, \dots, X_t),$$

mit $k = 1, \dots, t$. Die durch diesen Prozess gewonnenen Größen T, P_1, \dots, P_t sind intensiv, also homogen vom Grad 0, z. B.

$$T(S, X_1, \dots, X_t) = T(\lambda S, \lambda X_1, \dots, \lambda X_t).$$

Für $\lambda = 1/X_t$ ist dann

$$T = T\left(\frac{S}{X_t}, \frac{X_1}{X_t}, \dots, 1\right), \quad P_k = P_k\left(\frac{S}{X_t}, \frac{X_1}{X_t}, \dots, 1\right).$$

Dieses Gleichungssystem aus $(t + 1)$ Gleichungen enthält jetzt nur noch t Variablen, sodass eine Zustandsgleichung bei der Beziehung zwischen den insgesamt $(t + 1)$ intensiven Variablen redundant ist.

Betrachte als Beispiel ein Einkomponentensystem mit $X_t = n$, molarer Entropie $s = S/n$ und molarem Volumen $v = V/n$. Temperatur, Druck und chemisches Potential hängen jeweils nur von der molaren Entropie und dem molaren Volumen ab,

$$T = T(s, v), \quad P = P(s, v), \quad \mu = \mu(s, v).$$

Man kann jetzt zwei dieser Zusammenhänge invertieren (z. B. $s = s(T, P)$ und $v = v(T, P)$) und in den dritten einsetzen ($\mu = \mu(T, P)$). Diese letzte Gleichung ist damit redundant für die Beschreibung des Systems.

Diese Erkenntnis können wir auch durch einen anderen Zugang erlangen. Durch Differenzieren der Euler-Gleichung erhalten wir

$$\begin{aligned} U &= TS + \sum_j P_j X_j \\ \Rightarrow dU &= T dS + S dT + \sum_j P_j dX_j + \sum_j X_j dP_j. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Andererseits kennen wir aus der Energiedarstellung bereits das Differential der inneren Energie (siehe Gleichung (2.7)) als

$$dU = T dS + \sum_j P_j dX_j. \quad (2.12)$$

Durch Vergleich von (2.11) und (2.12) folgt eine differentielle Beziehung zwischen den intensiven Variablen,

$$\boxed{S dT + \sum_j X_j dP_j = 0}, \quad (2.13)$$

2. Folgerungen und Gleichgewichtsbedingungen

was als Gibbs-Duhem-Beziehung bekannt ist. Im Einkomponentensystem heißt das, dass

$$S \, dT - V \, dP + n \, d\mu = 0.$$

Teilen durch n liefert z. B.

$$d\mu = -s \, dT + v \, dP$$

und Integrieren führt auf das chemische Potential $\mu = \mu(T, P)$.

Wir haben also gesehen, dass stets eine intensive Variable von den anderen abhängt. Das gibt Anlass zu der nachfolgenden Definition:

Die Zahl der unabhängigen intensiven Variablen wird als Zahl der **thermodynamischen Freiheitsgrade** definiert.

Die Gibbs-Duhem-Beziehung kann auch in der Entropiedarstellung formuliert werden,

$$\sum_{j=0}^t X_j \, dF_j = 0$$

und für ein einfaches System ist dann

$$U \, d\left(\frac{1}{T}\right) + V \, d\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_{k=1}^r n_k \, d\left(\frac{\mu_k}{T}\right) = 0. \quad (2.14)$$

2.9. Zusammenfassung der formalen Struktur

Zusammenfassend verknüpft die Euler-Gleichung die eingeführten Fundamentalbeziehungen mit den mit ihnen assoziierten Zustandsfunktionen der extensiven Größen. Damit folgt auch, dass beide Seiten der Gleichung die gesamte thermodynamische Information über das System enthalten.

Im Einkomponentensystem gilt ferner, dass die Kenntnis über Druck und Temperatur bereits ausreichen, um die energetische Fundamentalbeziehung herzuleiten. Dabei wird entweder direkt der Ausdruck für die molare Energie herangezogen, oder explizit mit der Gibbs-Duhem-Beziehung und anschließend mit der Euler-Gleichung gerechnet. Dem zu Grunde liegt die Abhängigkeit der intensiven Variablen, welche bei einem Einkomponentensystem dazu führt, dass das chemische Potential sich bereits aus der Kenntnis der zwei übrigen Variablen, Druck und Temperatur, eindeutig ergibt. Durch die Angabe aller Zustandsfunktionen folgt dann, wie bereits illustriert, auch die gesamte Informationskenntnis über das System und damit die Kenntnis der Fundamentalbeziehung.

Zusammenfassung

- **Quasistatische** Prozesse beschreiben Prozesse, welche über Gleichgewichtszustände ablaufen. In der Regel wird mit ihnen eine langsame Prozessführung assoziiert, welche dies ermöglicht.
- Laufen Prozesse hingegen schnell genug ab, so kann dies zu induzierten Störungen (wie Turbulenzen) führen, welche eine Wärmedissipation verursachen. Bei diesen sogenannten **nicht-quasistatischen** Prozessen befindet sich das System nicht mehr in einer Abfolge von Gleichgewichtszuständen.

Das **unvollständige Differential** ist mathematisch dadurch definiert, dass es ein Differential beschreibt, welches der Integrabilitätsbedingung auf einem einfach zusammenhängenden Definitionsbereich nicht genügt. Ein physikalisches Beispiel dafür sind die Prozessgrößen, wie die...

...quasistatische **Wärmezufuhr** $\delta Q = T dS$. Die Temperatur T wird als sogenannter integrierender Faktor bezeichnet, da er gemeinsam mit dem unvollständigen Differential ein vollständiges Differential definiert. Die Betrachtung der Wärmezufuhr bei quasistatischen und nicht-quasistatischen Prozessen führte zum einen zu der Einsicht, dass die quasistatische Wärmezufuhr, $\delta Q = T dS$, eine Entropiezunahme bei vorliegender Wärmezufuhr zur Folge hat, zum anderen dazu, dass bei nicht-quasistatischen Prozessen

$$dS \geq \frac{1}{T} \delta Q$$

gilt. Die Ungleichheit gilt bei irreversiblen Prozessen (in abgeschlossenen und nicht abgeschlossenen Systemen). Die Gleichheit nur bei nicht abgeschlossenen Systemen und reversiblen Prozessen.

Das **Energiedifferential** der inneren Energie setzt sich aus den Produkten der Differentiale der anderen extensiven Größen und den zu ihnen *konjugierten* intensiven Größen zusammen:

$$dU = T dS - P dV + \sum_{j=1}^r \mu_j dn_j.$$

In allgemeiner Form auch:

$$dU = T dS + \sum_{j=1}^t P_j dX_j.$$

Alle Terme beschreiben eine Form von Arbeit, welche am System verrichtet werden kann und sind damit Prozessgrößen:

$$dU = \delta Q + \delta W_{\text{mech}} + \delta W_{\text{chem}}.$$

Wichtig ist dabei, dass dieser Zusammenhang nur für quasistatische Prozesse gilt. Dabei haben wir nun auch zum ersten mal die quasistatische chemische Arbeit explizit eingeführt.

Für ein einkomponentiges System kann die **molare Energie**, $du(s, v) = T ds - P dv$, eingeführt werden, welche in diesem Fall ausreicht, um das System vollständig zu beschreiben.

Das **Entropiedifferential** lässt sich ebenfalls verallgemeinern:

$$dS = \sum_{j=0}^t F_j dX_j \quad \text{mit} \quad F_0 = \frac{1}{T}, \quad F_1 = \frac{P}{T}, \quad F_i = -\frac{P_i}{T}, \quad F_t = -\frac{\mu_t}{T}.$$

2. Folgerungen und Gleichgewichtsbedingungen

Gleichgewichtszustände: Als Nächstes haben wir die in Kapitel 1 entwickelten Postulate an einfachen Beispielen getestet und mit Erfahrungswerten verglichen. In einem abgeschlossenen Doppelsystem gleichen sich die Temperaturen bei thermischem Kontakt aneinander an. Stehen zwei durch einen beweglichen Kolben getrennte Kammern unter verschiedenen Drücken, so erfordert die Gleichgewichtsbedingung eine Angleichung des Drucks und dasselbe gilt für ungleiche chemische Potentiale, wenn die Zwangsbedingung aufgehoben wird, die einen Teilchenfluss verhindert.

Die Euler-Gleichung in Energie- und Entropiedarstellung,

$$U = TS + \sum_{j=1}^t P_j X_j, \quad S = \sum_{j=0}^t F_j X_j,$$

wurde eingeführt. Sie folgt direkt aus der Fundamentalbeziehung $U = U(S, X_1, \dots, X_t)$ (bzw. $S = S(U, X_1, \dots, X_t)$) und deren Homogenität und charakterisiert die Abhängigkeit der intensiven Variablen.

Zuletzt wurde aus der Euler-Gleichung und dem bereits bekannten Differential der inneren Energie die sogenannte **Gibbs-Duhem-Beziehung**

$$S dT + \sum_{j=1}^t X_j dP_j = 0 \quad \text{bzw.} \quad \sum_{j=0}^t X_j dF_j = 0$$

hergeleitet. Diese illustriert, dass die intensiven Größen eines Systems nicht alle unabhängig sind, sondern dass eine von den anderen abhängt. Die Anzahl der unabhängigen intensiven Parameter definiert die Zahl der **thermodynamischen Freiheitsgrade**.

3. Antwortkoeffizienten und Beispielsysteme

Im Folgenden wollen wir uns mit der Anwendung des bislang hergeleiteten Formalismus der Wärmelehre beschäftigen. Dazu erarbeiten wir uns die Herleitungen verschiedener Antwortkoeffizienten wie der spezifischen Wärme, beleuchten die sogenannten Maxwellbeziehungen und beschreiben das einkomponentige, ideale Gas.

3.1. Antwortkoeffizienten: spezifische Wärme und andere Ableitungen

Die zugrunde liegende Frage, welche die Beschäftigung mit sogenannten *Antwortkoeffizienten* motiviert, ist die Frage nach der Reaktivität eines Systems auf äußere Einflüsse. Dem entstammt auch die Benennung dieser – im Folgenden genauer erörterten – Materialkonstanten als Antwortkoeffizienten. Ein prominentes Beispiel einer solchen Materialkonstante ist die spezifische Wärme, die wir uns ebenfalls im Laufe dieses Unterkapitels näher anschauen wollen.

Ausgangspunkt unserer Betrachtungen bilden die Temperatur T und der Druck P in Energiedarstellung (also als Funktionen von Entropie S und Volumen V), wobei wir annehmen, dass wir mit konstanten Stoffmengen (Molzahlen) arbeiten. Die möglichen Wege im Zustandsraum können wir mit den genannten Größen wie folgt charakterisieren:

Isochore Der Begriff *Isochore* bezeichnet Zustandsänderungen bei gleichbleibenden Volumina. Damit folgt:

$$V = V_0 = \text{const.}$$

Die Größen T und P sind damit nur noch Funktionen von S und so ist $T = T(P)_{V_0}$ bzw. $P = P(T)_{V_0}$ (dazu wird die Entropie S durch Umkehren einer der Zustandsfunktionen T und P und Einsetzen in die andere eliminiert).

Isentrope Analog gehen wir bei der Betrachtung der *Isentrope* vor, welche Zustandsänderungen bezeichnen, bei denen die Entropie gleich bleibt:

$$S = S_0 = \text{const.}$$

Wir motivieren diese Betrachtung durch den Verweis darauf, dass sie bei der Beschreibung der Schallausbreitung essentiell ist. Dies ist dadurch bedingt, dass die dort ablaufenden Kompressionsprozesse derartig schnell verlaufen, dass keine Wärmezufuhr oder -abfuhr stattfinden kann und die Prozesse desweiteren isentropisch sind. Unter den *adiabatischen* Zustandsänderungen versteht man Prozesse, welche ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung ablaufen, $\delta Q = 0$. Isentrope Prozesse sind adiabatisch, der Umkehrschluss gilt jedoch nicht.

3. Antwortkoeffizienten und Beispielsysteme

Wir wollen uns auch weiterhin auf die Zustandsvariablen Temperatur und Druck konzentrieren, wobei wir im Allgemeinen kontrollierbare (bzw. im Experiment kontrollierte) Zustandsvariablen wie diese beiden nun auch als *Koordinaten* bezeichnen werden. Es sei darauf verwiesen, dass die Entropie S keine solche direkt kontrollierbare Größe ist.

Durch Invertierung der energetischen Zustandsfunktionen erhalten wir die neuen Zustandsfunktionen

$$\boxed{S = S(T, P) \quad \text{und} \quad V = V(T, P)}.$$

Erneut wollen wir mögliche Wege im Zustandsraum bei gleichbleibenden Parametern betrachten.

Isotherme Zum einen können wir die Temperatur festhalten – wir sprechen dann von *Isothermen*, für welche

$$T = T_0 = \text{const}$$

gilt.

Isobare Zum anderen können wir den Druck konstant halten – hier sprechen wir von *Isobaren*, für welche wiederum

$$P = P_0 = \text{const}$$

folgt. Wir fragen uns nun, wie Änderungen der Größen T und P auf das Volumen V wirken. Dazu schreiben wir

$$dV(T, P) = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

und erhalten die *relative Volumenänderung*

$$\frac{dV}{V} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \equiv \alpha(T, P) dT - \kappa_T(T, P) dP.$$

Zum einen haben wir den neuen Koeffizienten

$$\boxed{\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P},$$

den *thermischen Ausdehnungskoeffizienten* identifiziert, welcher das Maß der Systemausdehnung mit der Temperatur bei konstantem Druck beschreibt. Zum anderen identifizieren wir die *isotherme Kompressibilität*

$$\boxed{\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T},$$

welche die Reaktion des Systems auf entsprechende Drücke und bei konstanter Entropie¹ charakterisiert.

¹ Hier betrachten wir die Entropie und nicht die Temperatur, da sich letztere bei den schnell ablaufenden Prozessen unvermeidlich verändert. Nichtsdestotrotz bleibt ein Wärmeaustausch aus, die Entropie ist also konstant.

3.1. Antwortkoeffizienten: spezifische Wärme und andere Ableitungen

Nun wollen wir die Materialkonstanten herleiten, welche bei Prozessen mit Entropieänderung relevant sind. Dazu betrachten wir das entropische Differential

$$dS(T, P) = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP$$

und erhalten darüber den *quasistatischen Wärmefluss pro Mol*

$$\frac{T}{n} dS = \frac{\delta Q}{n} = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \equiv c_p(T, P) dT + \dots$$

Wieder identifizieren wir einen neuen Koeffizienten (der nicht ausgeschriebene zweite Term führt hier auf keinen besonderen Koeffizienten): Die *molare spezifische Wärme* bei konstantem Druck

$$c_p = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P.$$

Die Größe δQ ist natürlich eigentlich ein unvollständiges Differential, sodass der letzte Term nur beschränkt gültig ist. Die insgesamt zugeführte Wärme lässt sich darüber nun leicht durch eine Aufintegration der Form

$$Q(T) = \int_{T_0}^T \delta Q = \int_{T_0}^T \tilde{T} dS = \int_{T_0}^T n c_p d\tilde{T}$$

bestimmen.

Es existiert eine weitere Herleitung der spezifischen Wärme, welche kurz skizziert werden soll. Ausgangspunkt bildet das uns inzwischen gut bekannte, unvollständige Differential

$$\delta Q = dU + P dV = d(U + PV)|_{P=\text{const.}}$$

Den letzten Ausdruck erhalten wir unter der Voraussetzung, dass der Druck P konstant ist. Schreiben wir die innere Energie als Funktion der altbekannten extensiven Größen, so wird ersichtlich, dass die innere Energie hier letztlich von den intensiven Größen T und P abhängt:

$$U = U(S(T, P), V(T, P)) = U(T, P).$$

Es sei darauf hingewiesen, dass es sich bei letzterer Formulierung nicht um eine energetische Fundamentalbeziehung handelt, denn die Abhängigkeiten von S und V fehlen.

Wir führen nun das neue *thermodynamische Potential* der *Enthalpie*

$$H = U + PV = H(T, P)$$

ein – wir werden zu einem späteren Zeitpunkt genauer darauf zurückkommen – und schreiben die spezifische Wärme mittels der neuen Größe als

$$c_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P.$$

Eine kleine Randnotiz für den Leser: Die Inhalte, die wir hier erarbeiten, sind in der Regel mathematisch einfach. Entscheidend sind die Überlegungen zur Festlegung und Betrachtung konstanter Größen und der daraus folgenden Zusammenhänge.

3. Antwortkoeffizienten und Beispielsysteme

Wir ändern nun die zu betrachtenden Koordinaten und konzentrieren uns auf Systeme mit kontrollierbarer Temperatur T und kontrollierbarem Volumen V . Analog zu vorigem Vorgehen schreiben wir die Zustandfunktionen

$$S = S(T, V) \quad \text{und} \quad P = P(T, V)$$

in Abhängigkeit der gewählten Koordinaten und schreiben den sich daraus ergebenden Ausdruck für den molaren quasistatischen Wärmefluss

$$\frac{T}{n} dS = \frac{\delta Q}{n} = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \equiv c_v(T, V) dT + \dots$$

Erneut erhalten wir damit einen Ausdruck für die molare spezifische Wärme, diesmal bei konstantem Volumen:

$$c_v = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V,$$

obwohl δQ eigentlich wieder ein unvollständiges Differential ist. Dank der Konstanz des Volumens können wir die Relation $\delta Q = dU$ nutzen und für die spezifische Wärme alternativ

$$c_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

schreiben.

Wir wollen zum Abschluss dieses Unterkapitels die beiden definierten Größen c_p und c_v für die spezifische Wärme noch in Relation setzen. Dazu machen wir folgende Überlegung: Betrachten wir eine Erwärmung bei konstantem Druck P mit c_p , so wird zusätzlich zur Temperaturerhöhung auch mechanische Arbeit zur Ausdehnung des Volumens verrichtet. Mit unseren Definitionen der spezifischen Wärme folgt daraus $c_p > c_v$.

Wir greifen nun auf die bereits eingeführte Integrabilitätsbedingung zurück und erörtern am Beispiel der inneren Energie die Relationen zwischen den zweiten Ableitungen, welche wir auch als *Maxwellbeziehungen* bezeichnen. Fangen wir wieder beim bekannten, vollständigen Energiedifferential

$$dU = T dS - P dV + \mu dn$$

an. Mithilfe der Integrabilitätsbedingung

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}$$

gelangen wir wegen $T = \partial U / \partial S$ und $P = -\partial U / \partial V$ zu folgenden Maxwell-Relationen:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,n} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V,n} = -T \left(\frac{\partial P}{\partial Q} \right)_{V,n}$$

(natürlich ist δQ erneut ein unvollständiges Differential). Dabei charakterisiert der erste Term die Temperaturänderung bei isentropischer Volumenänderung. Der letzte Term definiert die Druckänderung bei isochorem Wärmezufuss. An dieser Stelle wollen wir bereits als Ausblick erwähnen, dass alle bildbaren zweiten Ableitungen der Größen eines betrachteten Systems mittels eines Minimalsatzes dreier Antwortkoeffizienten dargestellt werden können.

Für einfache Einkomponentensysteme gilt folgende Relation für die bisher eingeführten Antwortkoeffizienten (ohne Beweis):

$$c_p = c_v + \frac{TV\alpha^2}{n\kappa_T}.$$

Besonders nützlich ist, dass die Koeffizienten experimentell sehr gut zugänglich sind. Die genaue Herleitung der Relation soll später erfolgen.

3.2. Beispiel: Das einkomponentige ideale Gas

Wir wollen das bisher Erarbeitete nun im Rahmen des Modells der *idealen Gase* anwenden. Ideal heißt in diesem Kontext, dass wir die Annahme machen, Moleküle verhalten sich wie Punktteilchen, ohne – mit Ausnahme von Stößen – miteinander zu wechselwirken. Die Realisierung eines solchen idealen Gases erfolgt durch ausreichende Verdünnung eines tatsächlichen Gases. Welche Zustandsgleichungen gelten nun für dieses ideale Gas? Die prominenteste Gleichung dürfte die *ideale Gasgleichung* sein:

$$PV = nRT. \quad (3.1)$$

Dabei bezeichnet R die *universelle Gaskonstante* und ist das Produkt der *Avogadrokonstante* (welche die Anzahl der Teilchen in einem Mol angibt) und der *Boltzmann-Konstante* (deren Bedeutung wir später noch erörtern werden):

$$R = N_A k_B = 8,314\,462\,618\,153\,24 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

mit $N_A = 6,022\,140\,76 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ und $k_B = 1,380\,648\,52 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$.

Im Allgemeinen gilt unter konstantgehaltener Temperatur das *Boyle-Mariottesche Gesetz*,

$$PV = \text{const.}$$

und unter konstantgehaltenem Druck das *Gay-Lussacsche Gesetz*,

$$\frac{V}{T} = \text{const.},$$

welche beide bekannte Ergebnisse experimenteller Untersuchungen sind. Ferner gibt es die *kalorische Zustandsgleichung*:

$$U = \frac{f}{2}nRT. \quad (3.2)$$

f bezeichnet dabei die Zahl der Freiheitsgrade. Die innere Energie ist also für einfache² ideale Gase proportional zur Temperatur des Systems. Die Gleichung ist ein direktes Ergebnis der statistischen Mechanik und ferner des dort genutzten *Gleichverteilungssatzes*.

² Die Kennzeichnung als „einfaches“ Gas wird im Laufe der nächsten Kapitel näher erläutert. Wir wollen bereits vorgreifen und darauf verweisen, dass damit Zustände mit höheren Quantenzahlen beschrieben werden, welche sich entsprechend „klassisch“ verhalten.

3. Antwortkoeffizienten und Beispielsysteme

Der **Gleichverteilungssatz** der statistischen Mechanik besagt, dass ein System pro Freiheitsgrad f eine molare innere Energie $u = RT/2$ annimmt.

Wir wollen dies am Beispiel eines Atoms illustrieren, welches drei Freiheitsgrade für die Translation im dreidimensionalen Raum besitzt. Für diatomare Moleküle kommen noch weitere Freiheitsgrade hinzu: Zwei für Rotationen entlang der Achsen senkrecht zur Molekülachse und zwei für Schwingungen, bzw. für die gespeicherte potentielle Energie und die vorliegende kinetische Energie des Moleküls. Die das Molekül beschreibende Hamiltonfunktion sieht wie folgt aus:

$$H = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2M} + \frac{p_\phi^2 + p_\psi^2}{2\Theta} + \frac{\mu^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 d^2.$$

Der erste Summand beschreibt die Translation, der zweite die Rotation und die letzten beiden die Schwingung. Der Freiheitsgrad f entspricht hier auch der Zahl der quadratischen Einzelterme der Hamiltonfunktion.

An dieser Stelle machen wir einen kleinen Exkurs in die Quantenmechanik: Nicht alle Freiheitsgrade sind zu einem beliebigen Zeitpunkt in einem System angeregt. Begründen können wir dies mithilfe der Quantelung der Energieeigenwerte in der Quantenmechanik. Für Oszillatoren nehmen die Energieeigenwerte beispielsweise die Werte $E = (n + 1/2)\hbar\omega$ mit $n = 0, 1, 2, \dots$ an, für Rotatoren $E = J(J + 1)\hbar^2/(2\Theta)$ mit $J = 0, 1, 2, \dots$. Bedingt durch diese Quantelungen ist das klassische, kontinuierliche Verhalten von physikalischen Systemen erst bei höheren Temperaturen beobachtbar, nämlich dann, wenn hohe Quantenzahlen vorliegen. Für Oszillatoren und Rotatoren liegen die Größenordnungen bei $k_B T \gg \hbar\omega$, respektive $k_B T \gg \hbar^2/\Theta$. Das dadurch eintretende „Auftauen“ der Freiheitsgrade kann ab entsprechenden Schwellenwerten festgestellt werden. Für unsere zwei Beispiele liegen die Auftaubereiche für Wasserstoff bei über 1000 K für Oszillationen und bei 200 K für Rotationen. Anfangs dominieren also translatorische Prozesse, während mit Zunahme der Temperatur langsam auch der Rotationsbereich und noch später der Schwingungsbereich „auftaut“ (siehe auch Abb. 3.1). Diese Freiheitsgradverteilungen in Abhängigkeit der Temperatur werden wir später mittels der Beschreibung des wärmeabhängigen Verlaufs der spezifischen Wärme illustrieren.

Wir wollen zunächst das Gelernte nutzen, um sowohl das chemische Potential, als auch die Entropie aufzuschreiben. Aus den zwei eingeführten Zustandsgleichungen (3.1) und (3.2) folgt

$$\boxed{\frac{P}{T} = \frac{R}{v} \quad \text{und} \quad \frac{1}{T} = \frac{f}{2} \frac{R}{u}} \quad (3.3)$$

in der Entropiedarstellung. Das chemische Potential bestimmen wir wie folgt über die *Gibbs-Duhem-Gleichung* (2.14) für ein einfaches System

$$\begin{aligned} d\left(\frac{\mu}{T}\right) &= u d\left(\frac{1}{T}\right) + v d\left(\frac{P}{T}\right) \\ &= -\frac{f}{2} \frac{R}{u} du - \frac{R}{v} dv \\ &= \frac{\partial \mu}{\partial u} du + \frac{\partial \mu}{\partial v} dv \end{aligned}$$

un erhalten mit anschließender Integration

$$\frac{\mu}{T} - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 = -\frac{f}{2} R \ln \frac{u}{u_0} - R \ln \frac{v}{v_0}.$$

Wir können dabei μ_0 und v_0 als dem Referenzzustand zugehörige Größen auffassen. Die Integrationskonstante $(\mu/T)_0$ bildet dabei das chemische Potential des Referenzzustandes. Mithilfe der Eulergleichung lässt sich die Entropie S nun als Funktion von innerer Energie U , Volumen V und Stoffmenge n bestimmen. Wir wollen jedoch einen alternativen Weg einschlagen und die molare Entropie mittels des Differentials

$$\begin{aligned} ds &= \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv \\ &= \frac{f}{2} \frac{R}{u} du + \frac{R}{v} dv \end{aligned}$$

bestimmen. Dabei haben wir im letzten Schritt die kürzlich hergeleiteten Beziehungen (3.3) genutzt. Wir integrieren und erhalten analog zu voriger Vorgehensweise für die beiden nicht gemischten Terme

$$s = s_0 + \frac{f}{2} R \ln \frac{u}{u_0} + R \ln \frac{v}{v_0}. \quad (3.4)$$

Noch ist die Entropie jedoch nicht vollständig, da die unbestimmte Integrationskonstante s_0 vorliegt. Wir wissen jedoch, dass die Entropie – bedingt durch den absoluten Temperaturnullpunkt – ebenfalls einen absoluten Nullpunkt bei $T = 0$ haben muss. Die statistische Mechanik berücksichtigt diesen Zusammenhang und liefert eine Vervollständigung des Entropieausdrucks für monoatomare ideale Gase in Form der *Sackur-Tetrode-Formel*, welche jedoch hier nicht weiter ausgeführt werden soll.

Wir wenden uns den Antwortkoeffizienten für das einkomponentige ideale Gas zu. Bereits kennengelernt haben wir die isotherme Kompressibilität

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{P}$$

und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T},$$

wobei wir uns die ideale Gasgleichung $PV = nRT$ zunutze gemacht haben, um die partiellen Ableitungen auszuschreiben. Aus der Maxwell-Relation folgt für die spezifischen Wärmekoeffizienten

$$c_p = c_v + \frac{TV\alpha^2}{n\kappa_T}.$$

Setzen wir die eben formulierten Koeffizienten ein, erhalten wir für das ideale Gas die Relation

$$c_p = c_v + R.$$

Dabei bezeichnet der Koeffizient

$$c_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{f}{2} R$$

den spezifischen Wärme-Antwortkoeffizienten des idealen Gases bei konstantem Volumen und

$$c_p = \frac{f+2}{2} R$$

den Antwortkoeffizienten bei konstantem Druck. Die Ausdrücke erhalten wir jeweils mithilfe der kalorischen Zustandsgleichung. Das Verhältnis

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{f+2}{f} = \gamma$$

3. Antwortkoeffizienten und Beispielsysteme

der beiden Koeffizienten bezeichnet man als *Adiabatene exponent*. Je größer f , die Zahl der Freiheitsgrade, desto weniger weicht der Exponent von eins ab. Er spielt vor allem für die Beschreibung der Wege im Zustandsraum eine wichtige Rolle, welche wir nun näher beleuchten wollen.

Wir betrachten vorerst isentrope ($s = \text{const}$) Prozesse: Aus der Umstellung von (3.4) nach $e^{(s-s_0)/R}$ folgt für diese Prozesse die Konstanz des Terms $u^{(f/2)}v$. Mit den Relationen

$$u \propto T \quad \text{und} \quad \frac{f}{2} = \frac{1}{\gamma - 1} \quad \rightarrow \quad TV^{\gamma-1} = \text{const}$$

und der Beziehung $T \propto PV$ der idealen Gasgleichung folgt ferner die Konstanz

$$\boxed{PV^\gamma = \text{const}}.$$

Alternativ kann diese Gleichung mit $V \propto T/P$ auch als

$$P^{1-\gamma}T^\gamma = \text{const}$$

geschrieben werden. Die drei vorgestellten Ausdrücke charakterisieren alle eine äquivalente Quantifizierung isentroper Prozesse. Für $\gamma = 1$, also für Systeme großer Freiheitsgrade bzw. Dimensionen, erhalten wir den Grenzfall der bekannten idealen Gasgleichung. Analog können die Quantifizierungen

- isochorer Prozesse: $P/T = \text{const}$,
- isobarer Prozesse: $V/T = \text{const}$ und
- isothermer Prozesse $PV = \text{const}$

hergeleitet werden.

Wir wollen uns nun überlegen, ob wir auch einen alternativen Zugang zur Beschreibung der inneren Energie finden können, welcher nicht der statistischen Mechanik und ihrer Beziehung

$$U = \frac{f}{2}nRT$$

entspringt, sondern phänomenologischer Natur ist. Dabei steht uns die messbare Relation $PV = nRT$ der idealen Gasgleichung zur Verfügung. In der Experimentalphysik begegnet uns der *Gay-Lussacsche Überstromversuch*. Dieser isoliert ein zu untersuchendes Gas in einer Hälfte eines zweigeteilten Kastens. Im nächsten Schritt öffnen wir einen begrenzten Bereich der Trennwand und ermöglichen dadurch die freie Expansion des Gases in die zweite Hälfte. Nun beobachten wir, dass die Temperatur des Systems konstant bleibt. Aufgrund der Isolation des Systems bleibt dessen innere Energie erhalten und es gilt:

$$du(T, V) = 0 = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv.$$

Ferner folgt mit unserem Experimentablauf und der beobachteten Konstanz der Temperatur

$$dv \neq 0, \quad dT = 0 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0$$

und führt uns somit zu der Einsicht

$$\boxed{u = u(T)}.$$

Die innere Energie eines abgeschlossenen Systems eines allgemeinen idealen Gases ist ausschließlich von dessen Temperatur abhängig.

Damit folgt auch, dass die spezifische Wärme c_v – wie erwartet – ausschließlich temperaturabhängig ist³,

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = c_v(T),$$

und wir erhalten zum Abschluss unserer Betrachtungen die molare innere Energie über Aufintegration der inneren Wärme der Form:

$$u = u_0 + \int_{T_0}^T c_v(\tilde{T}) d\tilde{T}.$$

Invertieren wir die gefundene Darstellung der inneren Energie, können wir mittels der Entropiedarstellung

$$\frac{1}{T} = f(u) = \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_v$$

schreiben. Die ideale Gasgleichung führt uns bekanntermaßen auf

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v} = \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_u.$$

Damit haben wir zwei Zustandsgleichungen gefunden, welche von unseren extensiven Größen abhängen. Wir können diese nun nutzen, um die molare Entropie mittels Integration aufzuschreiben:

$$s = s_0 + \int_{u_0}^u \frac{1}{\tilde{T}}(u') du' + R \ln \frac{v}{v_0} \quad \text{mit} \quad du' = c_v(\tilde{T}) d\tilde{T},$$

wobei mit $du = c_v(T) dT$ abschließend

$$s = s_0 + \int_{u_0}^u \frac{c_v(\tilde{T})}{\tilde{T}} d\tilde{T} + R \ln \frac{v}{v_0}$$

folgt. Dabei handelt es sich um eine parametrische Darstellung der entropischen Fundamentalgleichung.

Wir wollen nun ein konkretes Beispiel für den Verlauf der spezifischen Wärme c_v geben und betrachten dazu ein aus zweiatomigen Molekülen bestehendes ideales Gas. Für dieses gilt, wie wir bereits erläutert haben,

$$u = \frac{f}{2} RT \quad \text{mit} \quad f = 7 \quad \rightarrow \quad c_v = \frac{f}{2} R = \frac{7}{2} R,$$

sodass der spezifische Wärmeverlauf in Abhängigkeit der Temperatur T wie in Abbildung Abb. 3.1 aussieht.

Die angekündigten, von der Besetzbarkeit der Zustände abhängigen, Auftaubereiche der Freiheitsgrade schlagen sich wie erwartet hier in der spezifischen Wärme nieder. Wir beobachten ferner, dass für

³ Wir erinnern an dieser Stelle an den gemachten Vorgriff bezüglich der „Auftaubereiche“ der Freiheitsgrade, welche im quantenmechanischen Formalismus verankert sind

3. Antwortkoeffizienten und Beispielsysteme

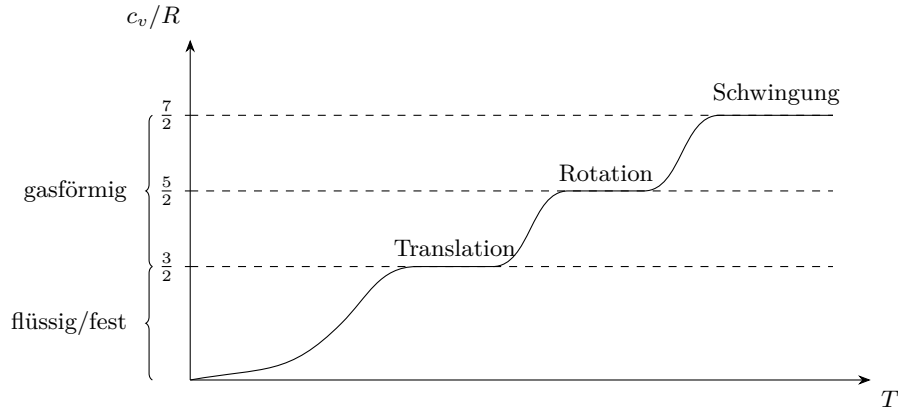


Abb. 3.1.: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme eines idealen Gases zweiatomiger Moleküle.

Festkörper ein zu T^3 proportionaler Verlauf vorliegt, welcher durch die Anschauung von Phononen und ihren Schwingungen plausibilisiert werden kann – darauf wollen wir im Rahmen der statistischen Mechanik erneut zu sprechen kommen.

Wir wollen uns nun erweiterte Systeme vorstellen, in denen eine Mischung einfacher idealer Gase vorliegt. Es stellt sich uns die Frage, wie die Fundamentalgleichungen aussehen, die dieses neue System beschreiben. Für die innere Energie,

$$U = \left(\sum_j \frac{f_j}{2} n_j \right) RT,$$

ist die Herleitung naheliegend, da wir die neuen, unterschiedlichen Freiheitsgrade und Stoffmengen in die altbekannte Fundamentalgleichung einsetzen können und über die hinzukommenden Terme nur summieren müssen (dies ist uns deshalb erlaubt, da wir für ideale Gase davon ausgehen, dass keine Wechselwirkungen zwischen den Gasmolekülen vorliegen). Auch die entropische Fundamentalgleichung ergibt sich als Summation über die Einzelentropien der unterschiedlichen Gase:

$$S = \sum_j n_j s_j = \sum_j n_j \left(s_{j0} + \frac{f_j}{2} R \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{n_j v_0} \right)$$

(wieder charakterisieren die Größen T_0, v_0, s_{j0} den Referenzzustand). Dies ist eine Konsequenz des additiven Charakters der Entropie und wird durch das *Gibbs'sche Theorem* beschrieben:

$$S(\text{Mischung idealer Gase}) = \sum_j S_j(\text{Einzelgase bei } V, T).$$

Das **Gibb'sche Theorem** besagt, dass sich die Gesamtentropie eines Systems gemischter idealer Gase als die Summe der Einzelentropien der Gase schreiben lässt.

Veranschaulichen können wir es, indem wir uns einen sogenannten *Mischapparat* vorstellen, welcher zwei unterschiedliche Gase bei gleichem Druck $P = P_1 = P_2$ und gleicher Temperatur $T = T_1 = T_2$ und zwei semipermeable Membranen beinhaltet, die für je eine Gassorte durchlässig sind.

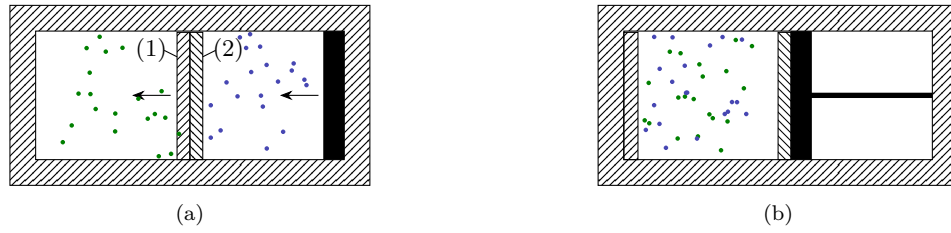


Abb. 3.2.: Darstellung eines Mischapparates

Wir stellen uns vor, dass die Ausgangssituation der Abb. 3.2a entspricht – Membran (1) ist nur für das erste Gas durchlässig, Membran (2) nur für das zweite, sodass beide Gase noch in getrennten Kammern vorliegen. Nun kann der Kolben gemeinsam mit Membran (1) quasistatisch bewegt werden, bis die Gase – immer noch je im selben Volumen enthalten – vollständig miteinander vermischt sind (Abb. 3.2b). Es ist ersichtlich, dass dieser Vorgang ohne weitere Prozesse abläuft, Volumina V_1, V_2 , Stoffmengen n_1, n_2 , Druck P_1, P_2 und Temperatur T_1, T_2 also durchweg konstant bleiben und letztlich auch die innere Energie U erhalten wird. Folglich ist auch die Gesamtentropie S vor und nach der Mischung hier gleich groß.

Wir wollen darauf verweisen, dass *Mischentropien* sehr wohl existieren, d. h., dass Mischprozesse einen Zuwachs der Entropie verursachen können. Dies setzt jedoch einen anderen Versuchsaufbau voraus, für welchen beispielsweise keine Erhaltung der Volumina V_1, V_2 gilt.

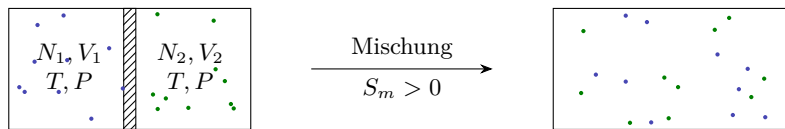


Abb. 3.3.: Versuchsaufbau mit Mischentropie

Das simpelste Beispiel wird durch eine Kammer beschrieben, welche durch eine Trennwand geteilt wird. Links und rechts der Trennwand befinden sich bei gleicher Temperatur T und Druck,

$$P \propto \frac{n_1}{V_1} = \frac{n_2}{V_2} = \frac{n}{V} = \frac{n_1 + n_2}{V_1 + V_2},$$

zwei unterschiedliche Gase. Wird die Trennwand nun gemäß Abb. 3.3 entfernt, so unterscheiden sich die anfangs eingenommenen Volumina der Gase, V_1 , respektive V_2 , von dem zuletzt eingenommenen Gesamtvolumen $V_1 + V_2$. Wir wollen die Entropie des Endzustandes beschreiben und mit der Entropie vor Mischung in Relation setzen. Dazu schreiben wir zuerst die Zustandsgleichung

$$S = \sum_j n_j s_j = \sum_j n_j \left(s_{j0} + \frac{f_j}{2} R \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{n_j v_0} \right)$$

auf. Wir wollen nun den letzten Term wie folgt umschreiben:

$$\ln \frac{V}{n_j v_0} = \ln \frac{V}{n v_0} - \ln \frac{n_j}{n} \quad \text{mit} \quad \frac{n_j}{n} = x_j \quad \text{und} \quad n = \sum_j n_j.$$

Nach Einsetzen erhalten wir

$$\begin{aligned} S &= \sum_j n_j \left(s_{j0} + \frac{f_j}{2} R \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{n v_0} \right) - n R \sum_j x_j \ln x_j \\ &= \sum_j S_j + S_m \end{aligned}$$

3. Antwortkoeffizienten und Beispielsysteme

Dies entspricht der Entropie des Systems vor Mischung (die Einzelgase bei Temperatur T und Druck $P \propto n_j/v_j = n/V$) und einem zusätzlichen positiven Term für die Mischungsentropie S_m .

Gibbs'sches Paradoxon Wir haben bislang jedoch noch eine Anwendung des Theorems übersehen, die zum Widerspruch führt und auch als *Gibbs'sches Paradoxon* bekannt ist. Betrachten wir einmal den Grenzfall gleicher Gaskomponenten – wir werden feststellen müssen, dass dies beim beschriebenen Mischprozess zu einer unsinnigen Entropiezunahme führt. Schließlich können wir uns vorstellen, die Trennwand zu einem beliebigen Zeitpunkt wieder einzusetzen und damit die Anfangsbedingungen wieder hergestellt zu haben – für die natürlich die anfängliche Entropie vorherrscht. Vertrauen wir der Herleitung des positiven Mischterms der Entropie bedingungslos, so haben wir gerade einen simplen Prozess der Entropieverringerung beschrieben, welcher sich äußerst unphysikalisch anfühlt.

Die Quantenmechanik hilft uns hier glücklicherweise das Paradoxon begründet aufzulösen: Die Systeme vor und nach der Trennung unterscheiden sich physikalisch nicht (natürlich setzen wir erneut gleiche Anfangstemperaturen und Drücke voraus). Alle Gasmoleküle werden als zueinander identisch angesehen, sodass keine zusätzlichen Systemkonfigurationen bei Mischung vorliegen, weshalb auch der Entropie-Mischterm plausiblerweise in diesem Fall null bleibt.

3.3. Das Van-der-Waals-Gas

Wir wollen uns jetzt ausgehend von den idealen Gasen den realen Gasen und der Van-der-Waals-Gleichung zuwenden.

Die Wechselwirkungen der Atome und Moleküle idealer Gase sind aufgrund ihrer großen mittleren Abstände verschwindend gering und werden deshalb nicht betrachtet. Anders verhält es sich bei realen Gasen. Tragen wir das Wechselwirkungspotential in Abhängigkeit der Abstände wie in [Abb??] auf, so erkennen wir in unmittelbarer Radiusgrößenordnung starke Abstoßungen; bei größeren Abständen hingegen Anziehung (auch Kohäsion genannt).

Für reale Gase beobachten wir zwei wesentliche Effekte: Zum einen die sogenannte Volumenreduktion, welche das effektiv vom Gas einnehmbare Volumen, $v_{\text{eff}} = v - b$, beschreibt (v bezeichnet das Behältervolumen und b das Eigenvolumen eines Moles der Gasmoleküle). Zum anderen liegt eine Druckkorrektur, $P = P_{\text{kin}} - a/v^2$, vor. Der erste Term beschreibt den kinetischen Druck, der der thermischen Bewegung entspringt, der zweite die intermolekulare Anziehung, welche den Druck auf die Behälterwand reduziert. Da letztere Anziehung von den Molekülwechselwirkungen abhängt, ist sie proportional zur Molekülpaaranzahl ($\propto N^2/V^2$).

Wir setzen die für das reale Gas diskutierten Größen in die ideale Gasgleichung ein:

$$P_{\text{kin}} v_{\text{eff}} = RT$$
$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

und erhalten die sogenannte *Van-der-Waals-Gleichung*,

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

(in der statistischen Mechanik lässt sich diese Gleichung ebenfalls herleiten). Da a und b empirische Konstanten sind, liefert die Gleichung keine strenge quantitative Beschreibung realer Gase. Sie erlaubt jedoch eine qualitative Beschreibung ihrer Eigenschaften und der gas-flüssig Phasenübergänge.

Bevor wir zum nächsten Unterkapitel übergehen, wollen wir (ohne Beweis) noch zwei interessante Zusammenhänge für reale Gase vorstellen. Zum einen gilt für die Ableitung der inneren molaren Energie nach dem molaren Volumen unter konstanter Temperatur:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2} > 0.$$

Wird das Volumen verringert, so nehmen die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und damit die innere Energie zu. Ferner folgt aus dieser Beziehung überraschenderweise, dass die spezifische Wärme volumenunabhängig ist, $c_v = c_v(T)$, denn es gilt

$$\frac{\partial c_v}{\partial v} = \frac{\partial}{\partial v} \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{a}{v^2} = 0.$$

Zusammenfassung

In diesem Kapitel haben wir die sogenannten Antwortkoeffizienten, das einkomponentige und mehrkomponentige ideale Gas und das Van-der-Waals-Gas kennengelernt und untersucht.

Die **Antwortkoeffizienten** beschreiben die Reaktion eines Systems unter festgelegten Zustandsänderungen. Dabei unterscheidet man die **isochoren** ($V = \text{const}$, $P/T = \text{const}$), **isothermen** ($T = \text{const}$, $PV = \text{const}$), **isobaren** ($P = \text{const}$, $V/T = \text{const}$) und **isentropen** ($S = \text{const}$, $PV^\gamma = \text{const}$) Zustandsänderungen. Adiabatische Zustandsänderungen sind solche, die ohne Wärmeaustausch stattfinden. Nicht jeder adiabatische Prozess ist isentrop, die Umkehrung ist allerdings immer der Fall.

Die Beschreibung der relativen Volumenänderung eines Systems mit Kontrolle über Temperatur und Druck führt auf den **thermischen Ausdehnungskoeffizienten** α und die **isotherme Kompressibilität** κ_T :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

Die Beschreibung der Entropieänderung bzw. des molaren quasistatischen Wärmeflusses eines Systems lässt auf die **isobare molare spezifische Wärme** c_p ,

$$c_p = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P,$$

schließen. Analog lässt sich unter Kontrolle von Temperatur und Volumen die **isochore molare spezifische Wärme** c_v definieren:

$$c_v = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V.$$

Dabei wurde die **Enthalpie** als thermodynamisches Potential wie folgt eingeführt:

$$H = U + PV = H(T, P).$$

Die Antwortkoeffizienten werden über

$$c_p = c_v + \frac{TV\alpha^2}{n\kappa_T}$$

3. Antwortkoeffizienten und Beispielsysteme

verknüpft. Der **Adiabatexponent** γ bildet das Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitätskoeffizienten ab und geht für große Systeme mit entsprechend großen Freiheitsgraden f gegen 1:

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{f+2}{f}.$$

Die **Maxwell-Beziehungen** beschreiben unter Nutzung der Integrabilitätsbedingung die Relationen zwischen den zweiten Ableitungen der inneren Energie mit:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,n} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,n} = -T\left(\frac{\partial P}{\partial Q}\right)_{V,n}.$$

Wir haben ferner das **ideale Gas** eingeführt. Dessen Idealisierung besteht dabei in der Vernachlässigung der räumlichen Ausdehnung der – und Wechselwirkungen zwischen den – Gasteilchen. Das einkomponentige ideale Gas lässt sich mittels der **idealen Gasgleichung**

$$PV = nRT$$

beschreiben. $R = 8,3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bezeichnet dabei die universelle Gaskonstante.

Aus diesem Gesetz kann für konstante Temperatur das **Boyle-Mariottesche-Gesetz** ($PV = \text{const}$), respektive das **Gay-Lussacsche-Gesetz** ($VT^{-1} = \text{const}$) für konstanten Druck, abgeleitet werden. Ebenso grundlegend ist die **kalorische Zustandsgleichung**,

$$U = \frac{f}{2}nRT,$$

welche sich aus dem **Gleichverteilungssatz** der statistischen Mechanik für die Beschreibung der Energien pro Freiheitsgrad f ergibt:

$$u = \frac{1}{2}RT.$$

Die innere Energie eines Gases ist nur von dessen Temperatur abhängig. Dies kann mittels des **Gay-Lussacschen-Überstromversuchs** demonstriert werden, welcher in einem abgeschlossenen System einen Gasstrom unter konstantbleibender Temperatur erzeugt.

Die Freiheitsgrade eines Systems tauen in Folge der in der Quantenmechanik verwurzelten (Energie-)Quantelung nur stückweise auf.

Wir haben einen Ausdruck für die molare Entropie eines einkomponentigen idealen Gases mittels Integration hergeleitet:

$$s = s_0 + \frac{f}{2}R \ln \frac{u}{u_0} + R \ln \frac{v}{v_0}.$$

Durch Einsetzen der idealen Gasgleichung erhalten wir die expliziten Ausdrücke für die Antwortkoeffizienten:

$$\alpha = \frac{1}{T}, \quad \kappa_T = \frac{1}{P}, \quad c_v = \frac{f}{2}R, \quad \text{und} \quad c_p = c_v + R = \frac{f+2}{2}R$$

Beim Übergang zu einem *mehrkomponentigen* idealen Gas greift das **Gibbs'sche Theorem**, welches besagt, dass die Gesamtentropie des Gasmisches der Summe der Einzelgasentropien

entspricht (Voraussetzung ist natürlich die Konstanz der Zustandsgroßen Temperatur, Volumen und Druck). Bleiben eine oder mehrere Größen über den Mischprozess hinweg nicht erhalten (ändert sich z.B. das Volumen der Einzelgase), so ergibt sich eine positive **Mischentropie** $\Delta S_m > 0$. Das **Gibbs'sche Paradoxon** beschreibt den scheinbaren Widerspruch, der sich aus der Anwendung des Theorems auf gleiche Gaskomponenten ergibt. Hier entsteht jedoch – entsprechend der physikalischen Intuition – keine Mischentropie, da die Gasteilchen im quantenmechanischen Sinne als identisch betrachtet werden und somit keine neuen Systemkonfigurationen unter Mischung eingeführt werden.

Das **Van-der-Waals-Gas** ist eine Erweiterung des idealen Gases, da es die Wechselwirkungen zwischen den Gasteilchen (Kohäsion und Abstoßung) und das effektive Volumen (unter Einberechnung der räumlichen Ausdehnung der Gasteilchen: $v_{\text{eff}} = v - b$), als auch den effektiven Druck (mittels Einberechnung der Kohäsion: $P = P_{\text{kin}} - a/v^2$) berücksichtigt. Es verhält sich entsprechend

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2},$$

der sogenannten **Van-der-Waals-Gleichung**.

4. Mikroskopische Erklärung der Entropie

Wir wollen in diesem Kapitel die Bedeutung der Entropie und ihrer Zunahme im mikroskopischen Kontext nachvollziehen und modellieren.

4.1. Quantenmechanische Zustände

Die Systeme, die in der Thermodynamik und der statistischen Physik betrachtet werden, bestehen i.d.R. aus einer großen Zahl von Teilchen. Aus quantenmechanischer Sicht bedeutet das auch einen hohen Entartungsgrad der Energie. Dieser lässt sich mit der Entropie ins Verhältnis setzen, was in diesem Kapitel erfolgen soll.

Zunächst führen wir eine Bezeichnung für die Energie eines Zustands ein,

$$U_s(N)$$

mit Quantenzahlen s und Teilchenzahlen N .

4.2. Binäres Modellsystem

Das Ziel soll es sein, eine Grundlage für die Beschreibung der Entropie auszuarbeiten. Dazu werden mikroskopische Zustände abgezählt, wobei zur Vereinfachung nur binäre Zustände verwendet werden. Als Modell werden N unabhängige Elementarmagnete (Spins) gewählt, die zwei mögliche Zustände, \uparrow (up, $+m$) und \downarrow (down, $-m$) annehmen können.

Aus den N unabhängigen Spins wird dann ein Vielteilchenzustand nach der Art $\uparrow_1\downarrow_2\uparrow_3\uparrow_4\downarrow_5 \dots \downarrow_N$ gebildet, bei dem alle Spins nummeriert sind, sodass insgesamt 2^N verschiedene Zustände möglich sind.

Magnetisches Moment Bei einer makroskopischen Messung werden nicht die einzelnen Spins, sondern ein magnetisches Gesamtmoment

$$M = m(N_{\uparrow} - N_{\downarrow})$$

gebildet. Dabei bezeichnet N_{\uparrow} die Anzahl der Spins mit Zustand \uparrow , N_{\downarrow} die Anzahl der Spins mit Zustand \downarrow und m das elementare magnetische Moment. Das Gesamtmoment M hat, wie man sich leicht überzeugen kann, einen Wertebereich von

$$M \in \{Nm, (N-2)m, (N-4)m, \dots, -Nm\},$$

4. Mikroskopische Erklärung der Entropie

kann also $(N + 1)$ Werte annehmen. Dabei können aber 2^N mikroskopische Zustände angenommen werden. Für ein großes System $N \gg 1$ ist $2^N \gg N + 1$, die Anzahl der möglichen makroskopischen Zustände ist damit wesentlich geringer. Folglich gibt es i.d.R. mehrere mikroskopische Zustände, die zum gleichen makroskopischen Zustand führen. Wie viele das sind, wird durch die Entartungsfunktion beschrieben.

Entartungsfunktion Wir wählen ohne Beschränkung der Allgemeinheit N gerade. Wir führen zwei neue Größen ein, mithilfe derer die Verteilung beschrieben werden soll:

$$\left. \begin{aligned} N_{\uparrow} &\equiv \frac{1}{2}N + n \\ N_{\downarrow} &\equiv \frac{1}{2}N - n \end{aligned} \right\} \leftrightarrow \begin{cases} N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow} \\ 2n = N_{\uparrow} - N_{\downarrow} \end{cases}.$$

N ist wie gehabt die Gesamtzahl der Spins und wir nennen $2n$ den *Spinüberschuss*. Der letztere bestimmt allein das makroskopische Gesamtmoment

$$M = 2n \cdot m.$$

n liegt im Wertebereich $n \in \{-\frac{1}{2}N, -\frac{1}{2}N + 1, \dots, \frac{1}{2}N\}$. Im Falle einer Gleichverteilung, $N_{\uparrow} = N_{\downarrow}$ ist $n = 0$.

Wir wollen nun untersuchen, wie viele Zustände auf den gleichen Spinüberschuss n führen – das entspricht genau der Entartungsfunktion $g(n, N)$. Die exakte Lösung liefert die Kombinatorik:

$$g(n, N) = \binom{N}{N_{\uparrow}} = \binom{N}{N_{\downarrow}} = \frac{N!}{N_{\uparrow}! \cdot N_{\downarrow}!} = \frac{N!}{\left(\frac{1}{2}N + n\right)! \cdot \left(\frac{1}{2}N - n\right)!}. \quad (4.1)$$

Summiert man über alle Zustände, so findet man für die Normierung

$$\sum_{n=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} g(n, N) = 2^N.$$

Eigenschaften der Entartungsfunktion für große Systeme Für die Thermodynamik und statistische Physik sind vor allem Systeme mit $N \gg 1$ relevant. Dann ist im Allgemeinen $|n| \ll N$ und $g \gg 1$. Mithilfe eines Tricks kann die Entartungsfunktion, wie in Gleichung (4.1) beschrieben genähert werden, was eine wesentlich bessere Handhabung ermöglicht.

Wir nehmen zunächst den natürlichen Logarithmus von (4.1)

$$\ln g(n, N) = \ln \left(\frac{N!}{\left(\frac{1}{2}N + n\right)! \cdot \left(\frac{1}{2}N - n\right)!} \right) = \ln(N!) - \ln \left(\frac{N}{2} + n \right)! - \ln \left(\frac{N}{2} - n \right)!$$

und wenden die Stirling-Näherung für große Argumente N

$$\ln(N!) \approx \left(N + \frac{1}{2} \right) \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi)$$

an:

$$\ln g(n, N) \approx \frac{1}{2} \ln \frac{2}{N\pi} + N \ln 2 - \frac{2n^2}{N}$$

$$g(n, N) \approx \sqrt{\frac{2}{N\pi}} 2^N e^{-\frac{2n^2}{N}}.$$

Der Vorfaktor entspricht $g(0, N)$, sodass

$$g(n, N) \approx g(0, N) e^{-\frac{2n^2}{N}}, \quad g(0, N) = \sqrt{\frac{2}{N\pi}} 2^N. \quad (4.2)$$

Die Funktion ist gerade eine Gaußverteilung mit der Normierung

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(n, N) dn = 2^N$$

(n/N ist aufgrund der großen N praktisch kontinuierlich und eine Integration bis unendlich statt bis $\pm 1/2$ trägt nur einen verschwindend geringen Fehler bei). Außerdem ist die Breite (für einen Abfall auf $g(0, N)/e$) n_n durch $\sqrt{N/2}$ gegeben und die relative Breite durch

$$\frac{n_n}{N} = \frac{1}{\sqrt{2N}}. \quad (4.3)$$

In Abb. 4.1 ist die Entartungsfunktion $g(n, N)$ relativ (über n/N) aufgetragen.

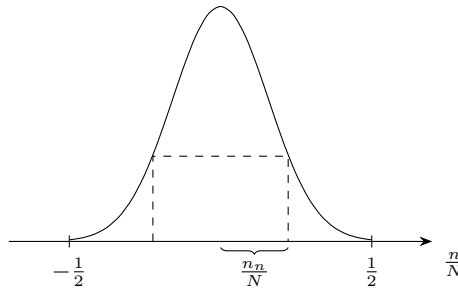


Abb. 4.1.: Entartungsfunktion $g(n, N)$ über n/N von $-1/2$ bis $+1/2$ aufgetragen. Die relative Halbwertsbreite n_n/N ist bei $g(0, N)/e$ markiert.

Für $N = 10^{22}$ ist die relative Halbwertsbreite bereits sehr schmal ($n_n/N \approx 10^{-11}$), sodass sich ein sehr scharfer Peak um $n = 0$ (bzw. $M = 0$) ausbildet. Insgesamt kann man für große Systeme sagen:

- Spins sind gleichverteilt.
- Es wird ein eindeutiger Zustand mit $n = 0$ bzw. $M = 0$ angenommen mit kaum wahrnehmbaren Fluktuationen.
- Das System hat wohldefinierte physikalischen Eigenschaften.

Dies gilt insbesondere im thermodynamischen Grenzwert $N \rightarrow \infty$.

Die Tatsache, dass sich aus dem Aufaddieren vieler Teilzustände eine Gaußsche Normalverteilung ergibt, ist auch Gegenstand des zentralen Grenzwertsatzes der Statistik:

4. Mikroskopische Erklärung der Entropie

Zentraler Grenzwertsatz:

Bei der Summation sehr vieler unabhängiger Zufallsvariablen ergibt sich eine Normalverteilung (Gauß-Funktion).

Energie im Magnetfeld Ein Einzelspin hat die Energie $U = -mB$, ein System aus N Spins also

$$U(n) = -MB = -2nmB \Leftrightarrow n = -\frac{U}{2mB}.$$

Dabei ist der Abstand zwischen zwei Niveaus äquidistant,

$$\Delta U = U(n) - U(n+1) = 2mB.$$

Aus (4.2) folgt, dass die Entartungsfunktion für U

$$g(U, N) = g(0, N) e^{-\frac{U^2}{2m^2 B^2 N}} \quad \text{mit} \quad g(0, N) = \sqrt{\frac{2}{N\pi}} 2^N$$

ist.

4.3. Grundannahmen: Thermodynamik und statistische Mechanik

Postulate und Bemerkungen Wir definieren zunächst einen makroskopischen Gleichgewichtszustand:

Ein makroskopischer Gleichgewichtszustand entspricht vielen mikroskopischen (Quanten-) Zuständen, die alle mit seinen Kenngrößen (z. B. Energie, Teilchenzahl, Volumen, Magnetisierung usw.) verträglich sind. Diese nennen wir auch zugängliche Zustände.

Bei dem zuvor betrachteten Spinsystem legt beispielsweise $g(U, N)$ die Zahl der zugänglichen Zustände bei festem N und $U \propto M \propto 2n$ fest. Die letzteren sind dabei die makroskopischen Kenngrößen.

Wie aber sind diese mikroskopischen Zustände selbst besetzt? In der statistischen Mechanik verwendet man als Grundannahme die Ergodenhypothese, die besagt, dass alle diese Zustände gleich wahrscheinlich sind:

Postulat V (Ergodenhypothese):

Ein abgeschlossenes System wird (in der Messzeit) in jedem ihm zugänglichen mikroskopischen Zustand mit gleicher Wahrscheinlichkeit angetroffen.

Es gibt auch nicht-ergodische Systeme, für die zugängliche mikroskopische Zustände in der Messzeit nicht angenommen werden oder ungleiche Besetzungswahrscheinlichkeiten besitzen. Für ergodische Systeme gilt jedoch, dass das Zeitmittel äquivalent zum Scharmittel ist:

Zeitlich versetzte Messungen der durchlaufenen mikroskopischen Zustände (*zeitliches Nacheinander*) werden in der statischen Mechanik durch ein Ensemble von Kopien des Einzelsystems ersetzt (*räumliches Nebeneinander*).

Jedes Ensemblemitglied befindet sich genau in einem mikroskopischen Zustand. Für g Zustände gibt es also g Ensemblemitglieder.

Wahrscheinlichkeit Für ergodische Systeme mit g erreichbaren Zustände ist die Wahrscheinlichkeit eines einzelnen Zustands s sehr leicht zu bestimmen,

$$P(s) = \frac{1}{g}$$

und es gilt die Normierung

$$\sum_{s=1}^g P(s) = 1.$$

Das entspricht genau der Ergodenhypothese. Der Zeitmittelwert als Ensemblemittelwert der physikalischen Messgröße $X(s)$ ist

$$\langle X \rangle = \sum_s P(s) X(s) = \sum_s \frac{X(s)}{g}.$$

Beispiel: Ensemble eines Spinsystems Für $N = 4$ und einen Spinüberschuss $2n = 0$, also auch $U = 0$ und $M = 0$ ist die Entartungsfunktion durch

$$g(n = 0, N = 4) = \frac{4!}{2! \cdot 2!} = 6$$

gegeben. Das Ensemble besteht aus den möglichen Mikrozuständen

$$\{\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow, \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow\downarrow\uparrow, \downarrow\uparrow\uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow\downarrow\uparrow, \downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\}.$$

4.4. Spinsysteme im thermischen Kontakt

Wir betrachten nun zwei Spinsysteme mit den Kenngrößen $N_1, U_1 \propto n_1$ bzw. $N_2, U_2 \propto n_2$, die in thermischen Kontakt gebracht werden (also Energie austauschen können). Das Gesamtsystem ist insgesamt thermisch isoliert, sodass $U = U_1 + U_2 = \text{const.}$ Wir wollen untersuchen, welche Aufteilung in U_1 und U_2 die wahrscheinlichste ist und welche Eigenschaften das gekoppelte System aufweist.

Wahrscheinlichste Konfiguration Wir definieren zunächst einige Größen, die das Gesamtsystem beschreiben, nachdem beide Untersysteme in Kontakt gebracht wurden,

$$\begin{aligned} N &= N_1 + N_2 \\ n &= n_1 + n_2 \\ U(n) &= U_1(n_1) + U_2(n_2) = -2mB(n_1 + n_2) = -2mnB. \end{aligned}$$

4. Mikroskopische Erklärung der Entropie

Vorher sind n_1 und n_2 fest und es gibt $g_1(n_1, N_1) \cdot g_2(n_2, N_2)$ erreichbare Zustände. Nach dem Zusammenbringen ist $n = n_1 + n_2$ fest und n_1 bzw. n_2 sind variabel. Die Anzahl der möglichen Zustände ist allerdings sehr viel größer. Die Entartungsfunktion ist jetzt durch

$$g(n, N) = \sum_{n_1 = -\frac{N_1}{2}}^{\frac{N_1}{2}} g_1(n_1, N_1) g_2(n - n_1, N_2)$$

gegeben, während die Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Spinüberschuss n_1

$$P_n(n_1) = \frac{g_1(n_1, N_1) g_2(n - n_1, N_2)}{g(n, N)}$$

beträgt. Der wahrscheinlichste Spinüberschuss n_1 liegt beim Maximum dieser Funktion,

$$d(g_1(n_1, N_1) g_2(n_2, N_2)) \stackrel{!}{=} 0. \quad (4.4)$$

Da nun $g_1 \cdot g_2$ strikt größer als 0 ist und ferner $dn_1 = -dn_2$, kann ein kleiner Trick angewandt werden, um (4.4) als

$$\frac{d(g_1 \cdot g_2)}{g_1 \cdot g_2} = d(\ln(g_1 \cdot g_2)) \stackrel{!}{=} 0$$

und weiter als

$$d(\ln g_1) + d(\ln g_2) = \frac{\partial \ln g_1}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial \ln g_2}{\partial n_2} dn_2 = \left(\frac{\partial \ln g_1}{\partial n_1} - \frac{\partial \ln g_2}{\partial n_2} \right) dn_1 \stackrel{!}{=} 0$$

zu schreiben. Es gilt also

$$\boxed{\frac{\partial \ln g_1}{\partial n_1} = \frac{\partial \ln g_2}{\partial n_2}}. \quad (4.5)$$

Setzen wir nun die bereits bestimmten Funktionen $g_i = g_i(0, N_i) e^{-2n_i^2/N_i}$ mit $i \in \{1, 2\}$ ein und benennen ferner die wahrscheinlichsten Spinüberschüsse mit \hat{n}_1 und \hat{n}_2 , so erhalten wir

$$\frac{\hat{n}_1}{N_1} = \frac{\hat{n}_2}{N_2}.$$

Am Maximum ist der relative Spinüberschuss demzufolge für beide Systeme gleich. Man kann sich leicht überzeugen, dass es sich wirklich um ein Maximum der Funktion $P_n(n_1)$ handelt, denn die zweite Ableitung,

$$\frac{\partial^2 \ln(g_1 \cdot g_2)}{\partial^2 n_1} = -4 \left(\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2} \right) < 0,$$

ist kleiner als 0. Mithilfe von $n_i = -U_i/(2mB)$ kann (4.5) umgeschrieben werden:

$$\boxed{\frac{\partial \ln g_1}{\partial U_1} = \frac{\partial \ln g_2}{\partial U_2}}. \quad (4.6)$$

Doch wohin führt uns diese Gleichung? In Kapitel 2.5 haben wir gesehen, dass für Gleichgewichtszustände

$$dS = \frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} dU^{(2)} \stackrel{!}{=} 0$$

gilt. Wegen $dU^{(1)} = -dU^{(2)}$ ist also

$$\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} = \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}}.$$

Diese Gleichung sieht (4.6) sehr ähnlich und es liegt nahe, die Identifizierung $S^{(i)} \propto \ln g_i$ zu machen.

Schärfe des Maximums An dieser Stelle soll ein kurzer Einschub zu der Schärfe des soeben berechneten Maximums erfolgen.

Die maximale Zustandszahl wird – wie im vorigen Abschnitt bestimmt – bei \hat{n}_1 bzw. \hat{n}_2 erreicht und beträgt

$$(g_1 g_2)_{\max} = g_1(\hat{n}_1, N_1) g_2(n - \hat{n}_1, N_1) = g_1(0, N_1) g_2(0, N_2) e^{-\frac{2\hat{n}_1^2}{N_1} - \frac{2\hat{n}_2^2}{N_2}},$$

bzw. mit $\hat{n}_1 + \hat{n}_2 = n$ und $N_1 + N_2 = N$:

$$(g_1 g_2)_{\max} = g_1(0, N_1) g_2(0, N_2) e^{-\frac{2n^2}{N}}.$$

Schwankungen um \hat{n}_i mit $n_i = \hat{n}_i + \delta$ führen wieder auf eine Gaußverteilung mit:

$$g_1(\hat{n}_1 + \delta, N_1) g_2(\hat{n}_2 + \delta, N_2) = (g_1 g_2)_{\max} e^{-2\delta^2(\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2})}.$$

Die Halbwertsbreite dieser Kurve beträgt:

$$\frac{\delta_h}{N_1 + N_2} = \frac{1}{N_1 + N_2} \sqrt{\frac{N_1 N_2}{2(N_1 + N_2)}}.$$

Für große Systeme ergibt sich damit, wie bereits erläutert, eine sehr scharfe Verteilung mit kleiner Halbwertsbreite (für $N_1 = N_2 = 10^{22}$ ist $\delta_h \approx 10^{11}$ und damit $\frac{\delta_h}{N_i} = 10^{-11}$). Um ein noch besseres Gefühl für die Verteilungsfunktion in der genannten Größenordnung zu bekommen, schätzen wir die Zustandswahrscheinlichkeit eines Zustandes $g_1 g_2$, welcher mit $\delta = 10^{12}$ vom Maximum bei \hat{n}_1 abweicht ab:

$$\begin{aligned} P_n(n_1) &\propto \frac{g_1 g_2}{(g_1 g_2)_{\max}} = e^{-2\delta^2(\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2})} \\ &= e^{-400} = 10^{-174}, \end{aligned}$$

er wird somit praktisch nicht realisiert.

Die Anzahl aller möglichen Realisierungen eines Systemzustandes mit einem konstantem Spinüberschuss n im gekoppelten System der Größe N ergibt sich nach Integration über alle möglichen Terme,

$$\begin{aligned} g(n, N) &= \int_{-\infty}^{\infty} g_1(\hat{n}_1 + \delta, N_1) g_2(\hat{n}_2 + \delta, N_2) d\delta \\ &= (g_1 g_2)_{\max} \sqrt{\frac{\pi}{2} \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}}, \end{aligned}$$

und lässt sich in Abhängigkeit der maximalen Zustandszahl ausdrücken. Die letzte Gleichheit folgt aus der maximalen Zustandszahl mit Normierungsfaktor der Form:

$$(g_1 g_2)_{\max} = \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{1}{N_1 N_2}} 2^N e^{-2n^2/N}.$$

Die Wahrscheinlichkeit für den maximalen Spinüberschusszustand beträgt:

$$P(\hat{n}_1) = \frac{(g_1 g_2)_{\max}}{g(n, N)} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt{\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2}} \stackrel{N_i=N/2}{\approx} \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

4. Mikroskopische Erklärung der Entropie

Die letzte Näherung folgt aus der Annahme, N_i entspräche $N/2$. Die Wahrscheinlichkeit ist also vergleichsweise sehr klein. Da die Verteilungsfunktion jedoch sehr stark gepeakt ist, folgt, dass in einer kleinen Umgebung δ_h um das Maximum herum die Wahrscheinlichkeitsnormierung,

$$1 = \int_{\delta_h} P_n(\hat{n}_1 + \delta) d\delta,$$

erhalten ist. Betrachtet man das Verhältnis des Logarithmus des Maximums der Entartungsfunktion zum Logarithmus der Entartungsfunktion¹,

$$\frac{\ln(g_1 g_2)_{\max}}{\ln g(n, N)} \approx 1 - \mathcal{O}\left(\frac{\ln N}{N}\right) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 1,$$

wird wieder ersichtlich, dass die wahrscheinlichste Konfiguration den Term dominiert, denn der Ausdruck geht für den thermodynamischen Limes gegen 1. Das thermodynamische System wird folglich durch seine wahrscheinlichsten Mikrozustände, welche sich im Spinüberschuss nur leicht voneinander unterscheiden, dominiert.

4.5. Thermisches Gleichgewicht und Entropie

Grundpostulat der statistischen Mechanik Wir wollen nun den verallgemeinerten Fall zweier Untersysteme im thermischen Kontakt betrachten. Die Zahl der Zustände der Untersysteme wird mit $g_i(U_i, N_i, \dots)$ gekennzeichnet und hängt von der inneren Energie und Teilchenzahl des Systems (sowie gegebenenfalls weiteren Variablen) ab. Die Entartungsfunktion des Gesamtsystems setzt sich (unter der Bedingung, dass die Gesamtenergie des Systems erhalten bleibt) als Summe über alle möglichen Produkte der Entartungsgrade der Untersysteme zusammen:

$$g(U, N) = \sum_{U_1+U_2=U} g_1(U_1, N_1) g_2(U_2, N_2).$$

Der größte Summand kann analog zum Vorgehen mit Spinsystemen mittels des Differentials wie folgt ermittelt werden:

$$\begin{aligned} d(g_1 g_2) &= g_2 dg_1 + g_1 dg_2 \\ &= \left(\frac{\partial g_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} g_2 dU_1 + \left(\frac{\partial g_2}{\partial U_2}\right)_{N_2} g_1 dU_2 = 0. \end{aligned}$$

Aufgrund der Nebenbedingung, dass die Gesamtenergie des Systems erhalten bleibt, gilt für die Energieänderungen der Teilsysteme $dU_1 = -dU_2$. Damit ergibt sich

$$\frac{1}{g_1} \left(\frac{\partial g_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} = \frac{1}{g_2} \left(\frac{\partial g_2}{\partial U_2}\right)_{N_2}$$

als thermische Gleichgewichtsbedingung, aus welcher ferner auch

$$\boxed{\left(\frac{\partial \ln g_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \ln g_2}{\partial U_2}\right)_{N_2}}$$

folgt.

¹ Warum betrachten wir erneut den Logarithmus? Wir haben bereits einen Zusammenhang zwischen diesem und der Entropie motiviert und zeichnen weiter vor, wie sich dieser Vergleich bewähren kann.

Postulat VI (Grundpostulat der statistischen Mechanik):

Das Grundpostulat der statistischen Mechanik ordnet einem System eine Entropie zu, welche mit der Zahl der erreichbaren Zustände, $g(U, N)$ zusammenhängt. Dabei sind jene Zustände erreichbar, welche für das System unter Einhaltung der makroskopischen Zustandsgrößen (U , N und gegebenenfalls weitere) zugänglich sind.

$$S(U, N) = k_B \ln g(U, N)$$

Die auftretende Boltzmannsche Konstante, $k_B = R/L$, kann durch die ideale Gasgleichung in der statistischen Mechanik hergeleitet werden.

Mikroskopische Erklärung der Entropiezunahme Wir wollen nun auf mikroskopischer Ebene erörtern, weshalb die Entropie eines Systems bei Lösen seiner Zwangsbedingungen zunimmt (Postulat II).

Vor dem thermischen Kontakt gilt für zwei Teilsysteme mit inneren Energien $U = U_1^0 + U_2^0$:

$$(g_1 g_2)_{\text{Zwang}} = g_1(U_1^0, N_1) g_2(U_2^0, N_2).$$

Nach thermischem Kontakt hingegen folgt für den wahrscheinlichsten Zustand mit \hat{U}_1 :

$$(g_1 g_2)_{\text{max}} = g_1(\hat{U}_1, N_1) g_2(\hat{U}_2 = U - \hat{U}_1, N_2)$$

Die relativen Fluktuationen um diesen Zustand herum sind minimal:

$$\frac{\Delta U_1}{U} = \frac{U_1 - \hat{U}_1}{U} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Das System hat nach Lösen der Zwangsbedingungen viel mehr Konfigurationsmöglichkeiten und befindet sich in jenen Zuständen, welche am wahrscheinlichsten sind – also in denjenigen, welche den höchsten Entartungsgrad besitzen. Damit und aufgrund der Schärfe der Verteilungsfunktion (Fluktuationen sind minimal), folgt, dass die Zahl der Zustände vor thermischem Kontakt, $(g_1 g_2)_{\text{Zwang}}$, in der Regel wesentlich kleiner ist als die Zahl der Zustände $(g_1 g_2)_{\text{max}}$ nach thermischem Kontakt. Dies entspricht nach Postulat VI der Entropiemaximierung.

Auch die Additivität der Entropie kann über die Zustandszahlen hergeleitet werden. Im thermodynamischen Limes wird das System durch die wahrscheinlichste Konfiguration eindeutig beschrieben, womit

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln (g_1 g_2)_{\text{max}} \\ &= k_B \ln g_1(\hat{U}_1, N_1) + k_B \ln g_2(\hat{U}_2, N_2) \\ &= S_1(\hat{U}_1, N_1) + S_2(\hat{U}_2, N_2) \end{aligned}$$

gilt und die Additivität der Entropie der Teilsysteme hergeleitet werden kann.

Irreversible Prozesse: Betrachten wir zum Schluss dieses Kapitels noch die irreversiblen Vorgänge: Nach Newton sind Prozesse, welche zu einer Verringerung der Entropie führen, aufgrund der Zeitumkehrinvarianz von $\mathbf{F}(\mathbf{r}) = d\mathbf{p}/dt$ prinzipiell erlaubt. Sie sind allerdings aufgrund der soeben

4. Mikroskopische Erklärung der Entropie

erarbeiteten Zustandszahlen höchst unwahrscheinlich. Die Kombination dieser beiden Aussagen führt auf den Poincaréschen Wiederkehrrsatz.

Poincaréscher Wiederkehrrsatz: Jedes noch so große endliche System nimmt nach der Wiederkehrzeit τ seinen Anfangszustand in periodischen Abständen wieder ein.

Abschätzungen von τ für Systeme der Teilchengröße $N = 10^{23}$ führen jedoch auf Zeiten, welche viel größer sind als das Erdzeitalter. Der Wiederkehrvorgang findet somit auf unvorstellbar großen Zeitskalen jenseits unserer Erfahrungsmöglichkeiten statt.

Zusammenfassung

Wir haben in diesem Kapitel die **Zustandszahlen** eines Systems kennengelernt und sie mit der **Entropie** in Relation gesetzt:

Ausgangspunkt bildete die Betrachtung eines großen binären Modellsystems mit hohem Entartungsgrad (beispielsweise ein Modell, welches einzelne Spinzustände beschreibt). Ein solches System hat 2^N mögliche mikroskopische Konfigurationen, jedoch – bezogen auf die makroskopische physikalische Größe – nur $N + 1$ unterscheidbare Zustände. Letzteres folgt aus der einfachen Beschreibung des magnetischen Gesamtmoments des Systems,

$$M = (N_{\uparrow} - N_{\downarrow})m = 2nm,$$

welches bei einer makroskopischen Messung ermittelt wird und lediglich Werte zwischen Nm und $-Nm$ annehmen kann. $2n$ entspricht dem eingeführten Spinüberschuss des Systems.

Somit ist offensichtlich, dass sich viele mögliche mikroskopische Zustände auf wenige makroskopische Zustände des Systems verteilen. Die Anzahl der möglichen mikroskopischen Zustände eines makroskopischen Zustandes werden durch den **Entartungsgrad**

$$\begin{aligned} g(n, N) &= \frac{N!}{N_{\uparrow}! - N_{\downarrow}!} \\ &\approx g(0, N) e^{-\frac{2n^2}{N}} \\ &= \sqrt{\frac{2}{N\pi}} 2^N e^{-\frac{2n^2}{N}} \end{aligned}$$

in Abhängigkeit von Spinüberschuss und Systemgröße beschrieben. Die beschriebene Entartungsfunktion entspricht einer Gauß-Verteilung mit Normierung 2^N und relativer Breite $n_n/N = 1/\sqrt{2N}$. (Sie kann auch mittels der Relation $U = -MB = -2nmB$ in Abhängigkeit der inneren Energie angegeben werden.)

Diese Verteilung deckt sich auch mit dem **zentralen Grenzwertsatz**: Bei Summation vieler unabhängiger Zufallsvariablen ergibt sich eine Normalverteilung der Wahrscheinlichkeiten.

Die Verteilung der Entartungsfunktion besitzt folglich für große Systeme ein scharfes Maximum. Daraus folgt, dass diese einen eindeutigen makroskopischen Zustand mit gleichverteilten Spins und minimalen Fluktuationen (bei $n = 0$ und $M = 0$) annehmen und wohldefinierte physikalische Eigenschaften besitzen. Die wahrscheinlichste makroskopische Konfiguration (die Konfiguration mit dem größten Entartungsgrad) bestimmt die Mittelwerte aller physikalischen Größen des Systems vollkommen. Kleine Systeme hingegen haben große Fluktuationen und lassen sich nicht analog zu

den großen Systemen durch die wahrscheinlichste makroskopische Konfiguration modellieren. Im thermodynamischen Limes (unendliche Teilchenzahl bzw. Systemgröße) geht die Entartungsfunktion in eine scharfe Linie mit verschwindender Halbwertsbreite über.

Allgemein gilt die **Ergodenhypothese**. Diese besagt, dass sich ein abgeschlossenes System mit gleicher Wahrscheinlichkeit in jedem ihm zugänglichen (sich mit den makroskopischen Größen deckenden) mikroskopischen Zustand befindet.

Die statistische Mechanik führt in diesem Kontext das sogenannte **Ensemble** ein. Dabei wird das zeitliche Nacheinander von mikroskopischen Konfigurationen durch ein räumliches Nebeneinander an Systemkopien ersetzt. Jedes Ensemblemitglied entspricht dabei einer zugänglichen mikroskopischen Konfiguration des Systems. Der Zeitmittelwert einer physikalischen Messgröße eines ergodischen Systems entspricht damit seinem Ensemblemittelwert.

Wir haben auch **zwei große Spinsysteme im thermischen Kontakt** (mit Energiefluss zwischen den Systemen) betrachtet. Die folgenden Einsichten lassen sich auch für beliebige abgeschlossene Systeme und ihre makroskopischen Größen im thermischen Kontakt verallgemeinern:

Vor Kontakt sind die einzelnen wahrscheinlichsten Spinüberschüsse der Teilsysteme festgelegt und die Zustandszahlen des Gesamtsystems ergeben sich als Produkt der einzelnen Zustandszahlen der Teilsysteme. Nach dem thermischen Kontakt sind die einzelnen Spinüberschüsse variabel und der Gesamtspinüberschuss fest. Die **Entartungsfunktion des zusammengesetzten Systems** ist dann über

$$g(n, N) = \sum_{n_1 = -\frac{N_1}{2}}^{\frac{N_1}{2}} g_1(n_1, N_1) g_2(n - n_1, N_2),$$

die Summation über alle möglichen Spinüberschusskombinationskonfigurationen der Teilsysteme gegeben. Letztere nehmen dann die Teilzustände an, welche die wahrscheinlichste Konfiguration des Gesamtsystems konstituieren. Dies liegt vor, wenn die relativen Spinüberschüsse beider Teilsysteme gleich sind und kann auch durch folgende **Gleichgewichtsbedingung** zusammengefasst werden:

$$\frac{\partial \ln g_1}{\partial U_1} = \frac{\partial \ln g_2}{\partial U_2}. \quad (4.7)$$

Wir haben beobachtet, dass dieser Zusammenhang die Identifizierung von $\ln g_i$ mit der Entropie $S^{(i)}$ der Teilsysteme nahelegt.

Das **Grundpostulat der statistischen Mechanik** beschreibt diese Relation zwischen Entropie und Entartungsfunktion über:

$$S(U, N) = k_B \ln g(U, N).$$

Eben diese Relation liefert auch eine mikroskopische Erklärung für die Entropiezunahme von Systemen, deren Zwangsbedingungen gelöst werden. Das Lösen der Zwangsbedingungen führt zu einer Zunahme an Konfigurationsmöglichkeiten für das System. Es befindet sich dann in aller Regel in einem sehr wahrscheinlichen Zustand (also entsprechend der Zustandsverteilung in einem Zustand mit hohem Entartungsgrad), der den vorigen Entartungsgrad des eingenommenen Zustandes und damit dessen Entropie übersteigt.

Im Zusammenhang mit dieser Beobachtung steht auch die Begründung für die Unwahrscheinlichkeit irreversibler Prozesse. Obwohl diese nach Newton nicht ausgeschlossen werden können und

4. Mikroskopische Erklärung der Entropie

dem **Poincaréschen Wiederkehrsatz** zufolge nach einer Wiederkehrzeit τ , welche ein System in periodischen Abständen in ihren Anfangszustand zurückführt, erfolgen, sind sie unvorstellbar unwahrscheinlich und τ jenseits der erfahrbaren Zeitskalen.

5. Thermodynamische Prozesse und Maschinen

Im Laufe dieses Kapitels wollen wir uns mit unterschiedlichen thermodynamischen Prozessen und Maschinen auseinandersetzen. Ein Beispiel für letztere sind Wärmekraft- und Carnot-Maschinen, welche deshalb für uns interessant sind, weil die Entwicklung des Entropiebegriffes historisch durch ihre Beschreibung begründet wurde. Die Realisierung thermodynamischer Maschinen baut auf zwei wesentlichen Prinzipien auf: der Energieerhaltung (und den damit verbundenen physikalischen Gesetzen der Mechanik) und der Monotonie der Entropiezunahme ($\Delta S \geq 0$) in abgeschlossenen Systemen. Wir wollen zunächst mit einigen Charakterisierungen thermodynamischer Prozesse anfangen.

5.1. Quasistatische Prozesse

Die quasistatischen Prozesse sind uns mittlerweile sehr gut bekannt. Sie bilden Prozessführungen, welche zu jedem Zeitpunkt Gleichgewichtszustände des Systems beschreiben.

Der thermodynamische Konfigurationsraum Wir wollen zur Veranschaulichung und Charakterisierung allgemeiner Prozesse den sogenannten thermodynamischen Konfigurationsraum einführen. Dieser wird durch die extensiven Variablen eines betrachteten Systems aufgespannt und ist exemplarisch in Abb. [Abb][Ref] dargestellt. Die Menge aller Gleichgewichtszustände eines quasistatischen Prozesses liegen im Konfigurationsraum auf einer Hyperfläche $S = S(U, V, X_j)$, die der Beziehung

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, X_j} = \frac{1}{T} > 0$$

(welche aus Postulat III folgt) unterliegt. Wir können auch zusammengesetzte, abgeschlossene Systeme leicht im Konfigurationsraum darstellen, da sich die extensiven Größen eines Teilsystemes aus der Additivität und der Kenntnis der Größen des anderen Teilsystems ergeben. Formal ist die Beschreibung der Hyperfläche durch $S = S(U^{(1)}, X_j^{(1)}, U^{(2)}, X_j^{(2)})$ in diesem Fall also zu

$$\begin{aligned} S &= S(U^{(1)}, X_j^{(1)}, U = U^{(1)} + U^{(2)}, X_j = X_j^{(1)} + X_j^{(2)}) \\ &= S(U^{(1)}, X_j^{(1)}, U, X_j) \end{aligned}$$

äquivalent. Nichtgleichgewichtszustände hingegen haben, bedingt durch ihre Dynamik, viel mehr Dimensionen und spannen einen bedeutend größeren Raum auf. Dieser beinhaltet z. B. Inhomogenitäten, Turbulenzen, Flussfelder und viele mehr.

Reale und quasistatische Prozesse Wir wissen, dass es sich bei der quasistatischen Prozessführung um eine Idealisierung handelt, welche reale Elemente - wie Geschwindigkeiten, Flüsse, Raten und weitere - vernachlässigt. Nichtsdestotrotz ist diese Idealisierung für uns nützlich, da die Thermodynamik

5. Thermodynamische Prozesse und Maschinen

sehr genaue (Vor-)Aussagen über nur eben solche Prozessführungen erlaubt. Für die Abbildung realer Prozesse müssen wir die Diskrepanz zur Idealisierung jedoch berücksichtigen. (I. d. R. liegen für reale Prozesse wie in Abb. [Abb](??) [Ref] illustriert ein Anfangszustand A und ein Endzustand Z auf der Hyperfläche vor, welche über einen beliebigen Weg im Konfigurationsraum (über Nichtgleichgewichtszustände) miteinander verbunden sind). Eine mögliche Annäherung, welche den Übergang von Idealisierung zu Realität überbrückt, ist die Darstellung realer Prozesse als dichte Abfolge von Gleichgewichtszuständen über Nichtgleichgewichtszustände. Anschaulich gesprochen entspricht dies einer Abfolge von Zuständen auf einer Hyperfläche S im Konfigurationsraum, die über Wege - welche nicht auf der Hyperfläche selbst liegen - miteinander verbunden sind. Auch dies haben wir in Abb. [Abb2 neben Abb1][Ref](??) illustriert.

Reale Prozesse entwickeln sich i. d. R. ausgehend von einem Punkt A auf der Hyperfläche S über Nichtgleichgewichtszustände des Konfigurationsraumes (außerhalb von S) zu einem Endzustand Z , welcher wiederum als Gleichgewichtszustand in S liegt.

Quasistatische (auch quasistationäre) Prozesse entwickeln sich über eine dichte Abfolge von Gleichgewichtszuständen in S , welche über Nichtgleichgewichtszustände verbunden sind.

Zeitkonstanten Nach Erläuterung dieser Näherung stellt sich uns die Frage, durch welche quantitative Größe quasistatische Prozesse von nicht-quasistatischen Prozessen unterschieden werden können. Wir wollen dies anhand eines Beispiels erörtern.

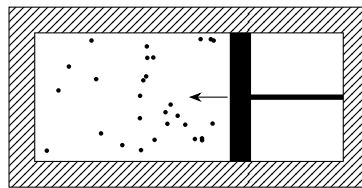


Abb. 5.1.: Adiabatische Kompression eines Gases

In Abb. 5.1 haben wir eine adiabatische Gaskompression mittels eines Kolbens in einer Kammer abgebildet. Drücken wir den Kolben schnell genug ein, so entstehen Verwirbelungen des Gases, für welche wir die folgende Vereinfachung treffen: Sie breiten sich vom Kolben über die gesamte Kammerlänge l bis zur gegenüberliegenden Kammerwand mit Schallgeschwindigkeit c aus. Damit folgt für die „Lebensdauer“ dieser Störung $\tau = l/c$. (Um ein Gefühl für die Größenordnung zu gewinnen, können wir eine Kammerlänge $l = 1$ m einsetzen und erhalten $\tau = 0,003$ s.) Wollen wir den Kolben also quasistatisch eindrücken, so muss für die Laufzeit $\Delta t \gg \tau$ gelten.

Quasistatische Prozesse werden über die Beziehung $\Delta t \gg \tau$ charakterisiert: Ihre Prozesszeiten Δt , welche zwischen Gleichgewichtszuständen liegen, müssen wesentlich größer als die charakteristischen Relaxationszeiten τ der Systemstörungen sein. Es gilt $\Delta S \geq \Delta Q_{\text{mess}}/T$.

5.2. Reversible und irreversible Prozesse

Definitionen und Bemerkungen Wir wollen im Folgenden eine genaue Unterscheidung reversibler und irreversibler Prozesse geben. Dazu betrachten wir ein abgeschlossenes, zusammengesetztes System, welches durch die Lockerung einer Zwangsbedingung von Zustand A in Zustand B übergeht. Dem

Postulat III zufolge ist die Entropie des Endzustandes größer als die Entropie des Anfangszustandes. Folglich ist der umgekehrte, spontane Übergang von B nach A „verboten“ und wir bezeichnen den Zustandsübergang von A nach B als irreversibel. Nicht-quasistatische Prozesse sind im Folgeschluss immer irreversibel, der Umkehrschluss gilt nicht. Reversible Prozesse hingegen sind umkehrbare Prozesse, d. h. die mit ihnen verknüpfte Entropieänderung ist gleich null. Sie sind quasistatisch, wobei der Umkehrschluss im Gegenzug wieder nicht immer gilt.

Ein **reversibler Prozess** ist ein quasistatischer Prozess, welcher keine Entropieänderung verursacht ($\Delta S = 0$) und damit auch umkehrbar ist. Ein **irreversibler Prozess** ist ein Prozess, welcher bedingt durch eine Entropiezunahme ($\Delta S > 0$) in abgeschlossenen Systemen nicht umkehrbar ist. Nicht-quasistatische Prozesse sind immer irreversibel, aber auch quasistatische Prozesse können irreversibel sein.

Wir wollen die eingeführten Begriffe anhand einiger Beispielprozesse veranschaulichen: Ausgangspunkt bildet in allen Fällen ein *thermisch isolierter* Kasten, in dessen linken Hälfte sich ein Gas befindet. Damit sind alle Ausgangszustände identisch.

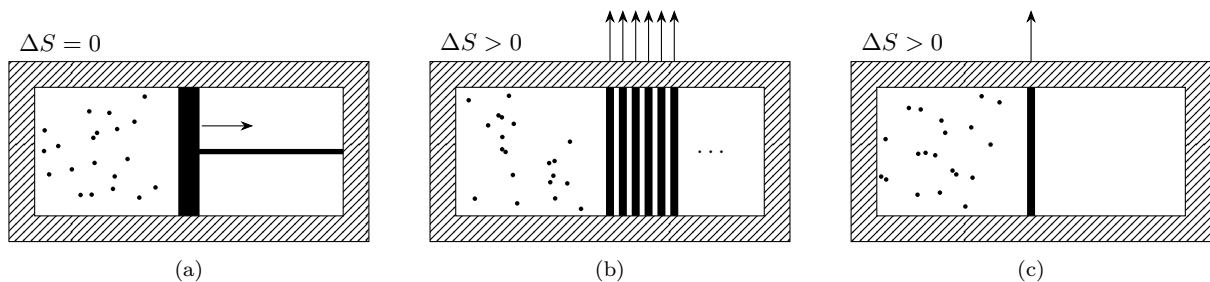


Abb. 5.2.: Vergleich unterschiedlicher Prozessführungen

Reversibel und quasistatisch Im ersten Aufbau, Abb. 5.2a, wird der Kasten durch einen Kolben geteilt, welcher frei beweglich ist. Es läuft eine quasistatische, adiabatische Gasexpansion ab, welche den Kolben verschiebt. Die Verrichtung dieser mechanischen Arbeit führt zur Verringerung der inneren Energie und damit auch der Temperatur des Systems. Die Entropie hat sich insgesamt jedoch nicht verändert.

Irreversibel und quasistatisch Im zweiten Aufbau, Abb. 5.2b, wird der Kasten durch viele dicht beieinander liegende, entfernbare Trennwände geteilt. Wir können durch sukzessives Entfernen der Wände eine quasistatische Prozessführung anleiten, jedoch ist diese mit einer Entropiezunahme verbunden - der Prozess ist irreversibel.

Irreversibel und nicht-quasistatisch Im dritten Aufbau, Abb. 5.2c, wird der Kasten durch eine einzige entfernbare Trennwand geteilt. Ziehen wir diese heraus, so findet eine nicht-quasistatische Zustandsänderung statt. Zwar gelangen wir zum selben Endzustand wie beim vorigen Experiment, jedoch laufen wir aufgrund der entstehenden Strömungen keinen Weg innerhalb der definierten Hyperfläche S im Konfigurationsraum ab. Auch hier handelt es sich folglich um einen irreversiblen Prozess, welcher mit einer zu 5.2b identischen Entropiezunahme verknüpft ist.

Es sei angemerkt, dass wir irreversible Prozesse durch die Ankopplung eines weiteren Systemes (also in offenen Systemen) realisieren können. Dazu muss die Entropie in Form eines Wärmeflusses vom Teilsystem abgegeben und vom angekoppelten System aufgenommen werden. Ein Beispiel einer derartigen offenen Systemkopplung ist die Erde. Sie beherbergt Prozesse, welche mit einer Entropieabnahme (geordneten Lebensformen) verbunden sind. Jedoch wird zugleich Entropie in Form von Wärme an ihre Umgebung abgegeben.

Reversible Quellen und Reservoirs Wir wollen einige weitere nützliche idealisierte Bausteine einführen, die uns später bei der Beschreibung kontrollierter Systemparameter, der Charakterisierung neuer thermodynamischer Potentiale sowie der Erarbeitung der Ensembletheorie der statistischen Mechanik helfen werden.

- **Reversible Arbeitsquelle (RAQ):** Ein idealisiertes System, mit welchem (mechanische) Arbeit reversibel ($\Delta S = \Delta Q/T = 0$) ausgetauscht werden kann, nennt man eine *reversible Arbeitsquelle*, kurz *RAQ*. Eine derartige Arbeitsquelle/-senke ist also vollständig wärmeisoliert und hat eine konstante Entropie $S^{\text{RAQ}} = \text{const.}$ Ein Beispiel für eine RAQ ist ein mechanisches System ohne Reibung.
- **Reversible Wärmequelle (RWQ):** Ein idealisiertes System, mit welchem Wärme reversibel ausgetauscht werden kann, nennt man eine *reversible Wärmequelle*, kurz *RWQ*. Eine derartige Wärmequelle/-senke ist von starren Wänden umgeben (keine mechanische Arbeit kann daran verrichtet werden). Für die Änderung ihrer inneren Energie gilt: $dU^{\text{RWQ}} = \delta Q^{\text{RWQ}} = T dS = c(T) dT$.
- **Volumenreservoir:** Eine sehr große RAQ, deren Druck P unabhängig von Volumen- und innerer Energieänderung konstant bleibt, bezeichnen wir als *Volumenreservoir*.¹
- **Wärmereservoir:** Eine sehr große RWQ, deren Temperatur T unabhängig von Änderungen der inneren Energie konstant bleibt, bezeichnen wir als *Wärmereservoir*.²

Ein Beispiel für ein Wärme- und Volumenreservoir ist die Atmosphäre (in bestimmten änderungsfreien Zeitabschnitten). Bedingt durch ihre Größenordnung wirken sich lokale Temperatur- und Druckänderungen auf der Erde nicht messbar auf sie aus.

5.3. Prozesse maximaler Arbeit

Welche Arbeitsleistung kann nun maximal von einem System verrichtet werden, wenn es von einem Zustand in einen anderen übergeht? Um diese Frage zu beantworten nutzen wir die eingeführten, reversiblen Quellen und betrachten Arbeit- und Wärmefluss separat.

Das Theorem maximaler Arbeit In Abb. 5.3 veranschaulichen wir die (insgesamt abgeschlossene) Kopplung des Teilsystems TS mit einer RWQ und einer RAQ. Die Änderung der inneren Energie des

¹ Mathematisch beschreiben wir mit $(\partial P/\partial U)_{V,N_i} = (\partial P/\partial V)_{U,N_i} = 0$ eine homogene Funktion -1 -ten Grades ($\partial P/\partial \lambda U = \lambda^{-1} \partial P/\partial U$), welche für unendlich groß-dimensionierte Systeme ($\lambda \rightarrow \infty$) somit gegen 0 strebt.

² Analog zum Volumenreservoir beschreibt $(\partial T/\partial U)_{V,N_i} = 0$ eine homogene Funktion -1 -ten Grades.

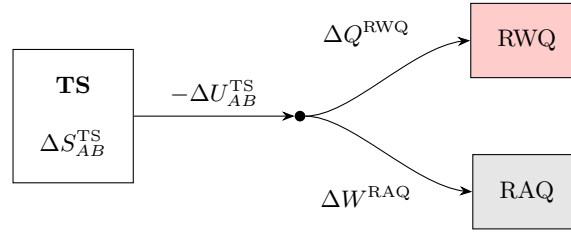


Abb. 5.3.: Kopplung eines Teilsystems mit Wärme- und Arbeitsquelle

Teilsystems beim Zustandsübergang ($\Delta U_{AB}^{\text{TS}} = U_B^{\text{TS}} - U_A^{\text{TS}}$) wird in Form von Wärme (ΔQ^{RWQ}) an die RWQ und in Form von Arbeit (ΔW^{RAQ}) reversibel an die RAQ abgegeben. (Positive Änderungsterme kennzeichnen hier Größenzunahmen.) Wir fassen das Ganze entsprechend dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik (1.4) zusammen:

$$-\Delta U_{AB}^{\text{TS}} = \Delta Q^{\text{RWQ}} + \Delta W^{\text{RAQ}} \quad (5.1)$$

Für reversible und irreversible Prozesse des Systems ergeben sich folgende Größenbilanzen:

- **Entropie (der RWQ):** Bei reversiblen Prozessen innerhalb eines abgeschlossenen Systems ist die Gesamtentropie erhalten ($\Delta S^{\text{Ges}} = 0$). Die Entropieänderung des Teilsystems entspricht $\Delta S_{AB}^{\text{TS}}$. Da die RAQ per Definition keine Entropieänderung erfährt, schließen wir daraus, dass $\Delta S^{\text{RWQ}} = -\Delta S_{AB}^{\text{TS}}$ ist.

Für irreversible Prozesse verhalten sich das Teilsystem und die RAQ gleich. (Wir gehen hier von irreversiblen Prozessen aus, die den selben Anfangs- und Endzustand, A und B , wie die dazu verglichenen reversiblen Prozesse haben.) Die Gesamtentropie nimmt in diesem Fall jedoch mit $\Delta S^{\text{Ges}} > 0$ zu, sodass für die RWQ $\Delta S^{\text{RWQ}} = -\Delta S_{AB}^{\text{TS}} + \Delta S^{\text{Ges}}$ folgt. (Der Vergleich ist in Tabelle 5.1 noch einmal zusammengefasst.)

Die Entropiezunahme der RWQ ist folglich für reversible Prozesse kleiner als für irreversible:

$$\Delta S_{\text{rev}}^{\text{RWQ}} < \Delta S_{\text{irr}}^{\text{RWQ}}.$$

- **Wärme (der RWQ):** Bekanntermaßen gilt für die RWQ

$$\Delta U^{\text{RWQ}} = \Delta Q^{\text{RWQ}} = \int_{\Delta S^{\text{RWQ}}} T^{\text{RWQ}} dS^{\text{RWQ}},$$

womit für die Wärmeaufnahmen

$$\Delta Q_{\text{rev}}^{\text{RWQ}} < \Delta Q_{\text{irr}}^{\text{RWQ}}$$

Tab. 5.1.: Entropiebilanz eines abgeschlossenen gekoppelten Systems

	Reversibel	Irreversibel
Gesamtsystem	$\Delta S^{\text{Ges}} = 0$	$\Delta S^{\text{Ges}} > 0$
Teilsystem TS	$\Delta S_{AB}^{\text{TS}}$	$\Delta S_{AB}^{\text{TS}}$
RAQ	0	0
RWQ	$-\Delta S_{AB}^{\text{TS}}$	$-\Delta S_{AB}^{\text{TS}} + \Delta S^{\text{Ges}}$

5. Thermodynamische Prozesse und Maschinen

folgt. Die Wärmezunahme der RWQ ist (analog zur Entropiezunahme) für reversible Prozesse kleiner als für irreversible Prozesse.

- **Arbeit (der RAQ):** Über Umstellen von 5.1,

$$\Delta W^{\text{RAQ}} = -\Delta U_{\text{AB}}^{\text{TS}} - \Delta Q^{\text{RWQ}},$$

schließen wir somit auch darauf, dass die Arbeitsaufnahme für reversible Prozesse größer ist als für irreversible:

$$\boxed{\Delta W_{\text{rev}}^{\text{RAQ}} > \Delta W_{\text{irr}}^{\text{RAQ}}}.$$

Theorem maximaler Arbeit: Der Arbeitsübertrag auf die RAQ ist für reversible Zustandsänderungen maximal, der Wärmefluss in die RWQ zugleich minimal.

Die mechanische Energieausbeute eines Prozesses lässt sich wie erwartet über die Minimierung von Wärmeverlusten maximieren. Idealisierte, reversible Prozesse gleicher Anfangs- und Endzustände realer Prozesse liefern dabei deren gültige Schranken. Bei irreversiblen Prozessen dissipiert ein Teil der möglichen Arbeitsleistung in Form von Wärme (beispielsweise über Reibung).

Eine *Wärmepumpe* ist eine Maschine, welche Arbeit verrichtet ($\Delta W^{\text{RAQ}} < 0$) um Wärme der RWQ ins System zu pumpen ($\Delta Q^{\text{RWQ}} < 0$). Für die Wärme- und Entropiebilanz folgt damit:

$$\boxed{\begin{array}{l} -\Delta Q_{\text{rev}}^{\text{RWQ}} > -\Delta Q_{\text{irr}}^{\text{RWQ}} \\ -\Delta W_{\text{rev}}^{\text{RAQ}} < -\Delta W_{\text{irr}}^{\text{RAQ}} \end{array}}.$$

Für reversible Prozesse ist die Wärmeeaufnahme aus der RWQ also maximal und die Arbeit der RAQ minimal.

Spezialfall Für ein Teilsystem TS, das die Wärme ΔQ^{RWQ} aus der reversiblen Wärmequelle zugeführt bekommt und an das keine reversible Arbeitsquelle gekoppelt ist, lässt sich der zweite Hauptsatz der Thermodynamik ableiten. Im reversiblen Ablauf ändert sich die Entropie nämlich mit

$$\Delta S^{\text{TS}} = \int dS^{\text{TS}} = - \int dS^{\text{RWQ}} = - \int \frac{\delta Q^{\text{RWQ}}}{T} = \int \frac{\delta Q_{\text{rev}}^{\text{TS}}}{T}.$$

Ohne das Teilsystem TS ist dann

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}, \quad (5.2)$$

was dem ersten Teil des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik entspricht (Gleichheit).

Im irreversiblen Ablauf ist dagegen

$$\Delta S^{\text{TS}} = \int dS^{\text{TS}} = - \int dS^{\text{RWQ}} + \Delta S = - \int \frac{\delta Q^{\text{RWQ}}}{T^{\text{RWQ}}} + \Delta S = \int \frac{\delta Q_{\text{irr}}^{\text{TS}}}{T^{\text{RWQ}}} + \Delta S$$

mit $\Delta S > 0$. Insgesamt ist dann

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T}, \quad (5.3)$$

was dem zweiten Teil des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik entspricht (strenge Ungleichheit).

Kombiniert man die Gleichungen (5.2) und (5.3) und verwendet, dass $\delta Q = dU - \delta W_{\text{mech}} - \delta W_{\text{chem}}$, so erhält man die Grundrelation der Thermodynamik:

$$\boxed{T dS \geq dU - \delta W_{\text{mech}} - \delta W_{\text{chem}}} . \quad (5.4)$$

5.4. Wirkungsgrad von Maschinen

Eine thermodynamische Maschine besteht i.d.R. aus einem Teilsystem TS (später auch Hilfssystem genannt), das an zwei reversible Wärmereservoirs angekoppelt wird – ein heißes (h) und ein kaltes (k) – sowie an eine reversible Arbeitsquelle RAQ. TS könnte z.B. ein Kolben sein.

Insgesamt ist das System idealerweise nach außen hin abgeschlossen, $dU = 0$. Ferner soll sich der Zustand des Teilsystems TS nach einem vollständigen Arbeitszyklus nicht geändert haben.

Nach dem ersten Hauptsatz gilt ($dU = 0$)

$$\delta Q_h + \delta Q_k + \delta W^{\text{RAQ}} = 0 \quad (5.5)$$

und nach dem zweiten für einen reversiblen Ablauf

$$dS_h + dS_k = 0 \Leftrightarrow \frac{\delta Q_h}{T_h} + \frac{\delta Q_k}{T_k} = 0. \quad (5.6)$$

Dabei ist natürlich $\delta Q_h = -\delta Q_{\text{TS}}$ u.s.w.

Thermodynamische Maschine Bei einer thermodynamischen Maschine wird allgemein Wärme δQ_h aus einer Energiequelle (z.B. ein Ofen oder Dampfkessel) mit hoher Temperatur T_h über das Teilsystem (z.B. ein Kolben) in Form von Arbeit δW^{RAQ} an die Maschinerie und in Form von Wärme δQ_k an ein Kühlsystem mit niedrigerer Temperatur abgegeben (siehe Abb. 5.4).

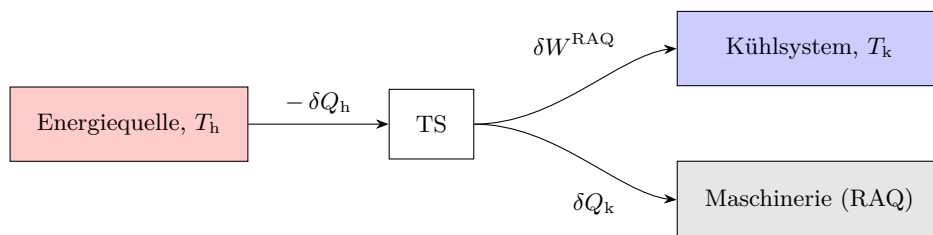


Abb. 5.4.: Allgemeine thermodynamische Maschine: Eine Energiequelle (z.B. ein Ofen oder Dampfkessel) mit Temperatur T_h gibt Wärme an das Hilfssystem TS ab, welches die aufgenommene Energie in Form von Wärme an ein Kühlsystem mit der Temperatur T_k und in Form von mechanischer Arbeit an eine Maschinerie verteilt.

Nach Gleichung (5.6) gilt für den reversiblen Ablauf

$$\delta Q_k = \frac{T_k}{T_h} (-\delta Q_h)$$

und nach Gleichung (5.5)

$$\delta W^{\text{RAQ}} = \left(1 - \frac{T_k}{T_h}\right) (-\delta Q_h).$$

5. Thermodynamische Prozesse und Maschinen

Der Wirkungsgrad η beschreibt das Verhältnis der Energie, die in Arbeit (i. d. R. mechanische) umgesetzt wird:

$$\eta = \frac{\delta W^{\text{RAQ}}}{-\delta Q_h} = 1 - \frac{T_k}{T_h} = \frac{T_h - T_k}{T_h}.$$

Dieser Wirkungsgrad ist unabhängig von dem genauen Ablauf des Prozess und daher universell gültig.

Der Wirkungsgrad wird verbessert, wenn die Temperatur T_h des heißen Wärmereservoirs hoch und die Temperatur T_k des kalten Reservoirs niedrig ist. Für $T_k \rightarrow 0$ wird der Wirkungsgrad 1. Dann ist $\delta W^{\text{RAQ}} = -\delta Q_h$. Betrachtet man die Gleichung (5.6), so sieht man, dass für Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt nur wenig Wärme in das kalte Wärmereservoir fließen muss, damit die Entropieänderung des heißen Wärmereservoirs kompensiert wird (die gesamte Entropieänderung muss durch das kalte Wärmereservoir aufgenommen werden, da die Maschinerie als reversible Arbeitsquelle keine Wärme und damit auch keine Entropie aufnimmt).

Sind die Temperaturen T_h und T_k gleich, so ist der Wirkungsgrad 0.

Ein Prozess, dessen einziges Resultat ist, dass Wärme aus einer Wärmequelle vollständig in mechanische Arbeit umgewandelt wird, ist nicht möglich. Es gibt folglich kein Perpetuum mobile zweiter Art.

Im irreversiblen Fall ist der Umsatz in mechanische Arbeit sogar noch schlechter,

$$\Delta W_{\text{rev}}^{\text{RAQ}} > \Delta W_{\text{irr}}^{\text{RAQ}}$$

und damit der Wirkungsgrad kleiner als im reversiblen Fall,

$$\eta_{\text{rev}} > \eta_{\text{irr}}.$$

Kühlschrank Beim Kühlschrank wird das oben beschriebene Prinzip der thermodynamischen Maschine umgekehrt. Mithilfe eines Motors wird über das Hilffsystem TS der Umgebung Wärme zugeführt. Dabei erhöht sich aber die Entropie der Umgebung. Für einen reversiblen Ablauf muss sich daher die Entropie und somit die Temperatur des ebenfalls an das Hilffsystem gekoppelten Kühlschranks verringern.

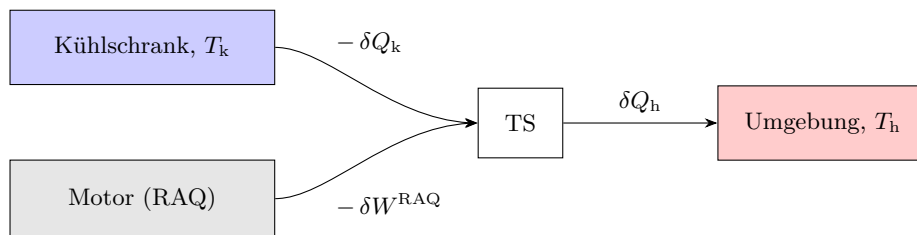


Abb. 5.5.: Prinzip eines Kühlschranks: Einem Kühlschrank wird Wärme entzogen, indem ein Motor (reversible Arbeitsquelle) über ein Hilffsystem TS der Umgebung Wärme zuführt, deren Entropie sich dabei erhöht, sodass sich die Entropie des Kühlschranks verringern muss.

Idealerweise wird $-\delta Q_k$ maximal und $-\delta W^{\text{RAQ}}$ minimal (wegen der Stromrechnung). Der Wirkungsgrad der Kühlleistung ist gegeben durch

$$\eta = \frac{-\delta Q_k}{-\delta W^{\text{RAQ}}} = \frac{T_k}{T_h - T_k}.$$

Ist die Umgebungstemperatur gleich der Kühlschranktemperatur, so geht die Effizienz gegen unendlich, da überhaupt keine Kühlleistung nötig ist. Für $T_k \rightarrow 0$ geht η gegen 0, sodass der absolute Nullpunkt T_k nicht erreicht werden kann.

Beim irreversiblen Ablauf ist wiederum

$$\eta_{\text{rev}} > \eta_{\text{irr}}.$$

Wärmepumpe Eine Wärmepumpe hat genau die gleiche Funktionsweise wie ein Kühlschrank, nur dass hier statt dem kalten das heiße System betrachtet wird. Der Wrmeleistungskoeffizient ist analog zum vorigen Abschnitt durch

$$\eta = \frac{T_h}{T_h - T_k}$$

gegeben, wobei jetzt im Zähler aber T_h anstelle von T_k steht.

5.5. Der Carnot-Zyklus

Wir haben gesehen, dass eine thermodynamische Maschine Energie in Form von Wärme und Arbeit zwischen verschiedenen Wärmereservoirs und Arbeitsquellen transportiert. Dazu ist i. d. R. ein Hilfssystem nötig, dessen Aufgabe es ist, eine reversible Verteilung von ΔQ_h auf ΔW^{RAQ} und ΔQ_k zu verwirklichen. Dabei darf sich das Hilfssystem selbst aber netto nicht verändern.

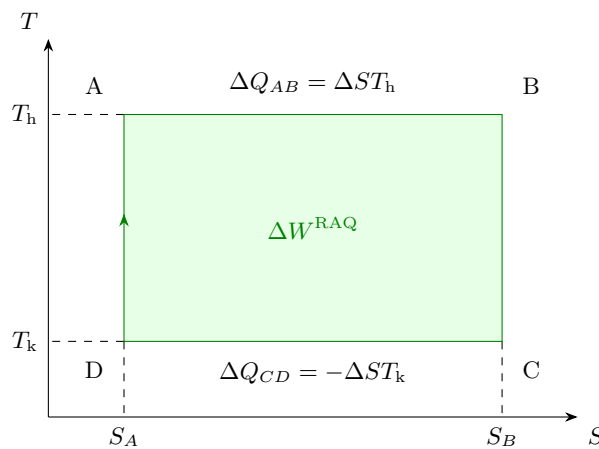


Abb. 5.6.: T-S-Diagramm des Carnot-Zyklus

Dies wird durch Kreisprozesse wie den Carnot-Zyklus realisiert. In Abb. 5.6 ist für diesen das Indikatordiagramm als Temperatur über die Entropie dargestellt. Im Schritt AB findet eine isotherme Expansion statt, in der sich die Wärme um $\Delta Q_{AB} = T_h(S_B - S_A) = T_h\Delta S$ ändert. Im Schritt BC wird isentrop expandiert. Es folgt eine isotherme Kompression von C nach D, bei der die Wärme $\Delta Q_{CD} = -T_k\Delta S$ abgegeben wird und zuletzt eine isentrope Kompression von D zurück nach A. Dabei wird ständig an die reversible Arbeitsquelle gekoppelt (Volumenarbeit durch Expansion und Kompression).

Die verrichtete Arbeit ist nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik durch

$$\Delta W^{\text{RAQ}} = \Delta Q_{AB} + \Delta Q_{CD} = (T_h - T_k)\Delta S$$

5. Thermodynamische Prozesse und Maschinen

und der Wirkungsgrad wie im vorigen Abschnitt beschrieben durch

$$\eta_M = \frac{\Delta W^{\text{RAQ}}}{\Delta Q_{AB}} = \frac{T_h - T_k}{T_h} \quad (5.7)$$

gegeben. In der Realität wird aufgrund von mechanischer Reibung und durch Abweichung von quasistationären Zuständen jedoch meist nur ein Wirkungsgrad erzielt, der etwa der Hälfte des idealen Wirkungsgrades entspricht.

Die Carnot-Maschine kann mit Hilfe eines idealen Gases realisiert werden. Wir beschreiben den geschlossenen Prozess unter Zuhilfenahme eines PV-Diagrammes (Abb. 5.7): Im ersten Schritt (von A

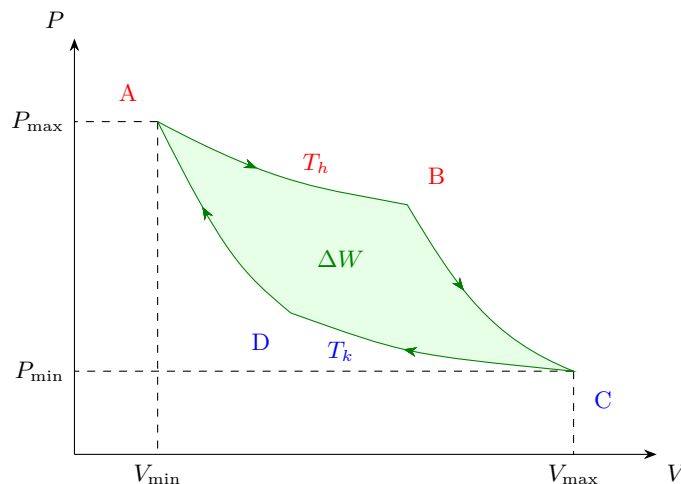


Abb. 5.7.: P-V-Diagramm des Carnot-Zyklus

nach B) findet die isotherme Gasexpansion statt. Der Druck nimmt entsprechend der kennengelernten Gasgleichung mit V^{-1} ab. Für die isentrope Expansion (von B nach C) folgt eine stärkere Druckabnahme, welche der Relation $P \propto V^{-\gamma}$ folgt.³ Im Anschluss erfolgen wieder eine isotherme (unter Ankopplung der Wärmequelle) und isentrope (unter Abkopplung der Wärmequelle) Kompression. Die eingeschlossene Fläche entspricht erneut der Arbeit, die der Prozess leistet.

Zum Abschluss dieses Kapitels wollen wir einen kurzen Exkurs in die Geschichte machen und zusätzlich zwei interessante Nebenbemerkungen hinzufügen:

- Clausius erkannte, dass für geschilderte ideale Kreisprozesse das Kreisintegral über die Größe $\delta Q/T$ null sein musste. Er entdeckte damit das totale Differential einer neuen Zustandsfunktion, einer bislang unbekannten Größe, die das System charakterisiert: die Entropie S .
- Interessant ist die Beobachtung, dass eine thermodynamische Maschine der Messung von Temperatur dienen kann. Über den Wirkungsgrad der Maschine kann nämlich das Verhältnis der absoluten Temperaturen des Systems bestimmt werden. Durch Festlegung eines Referenzpunktes (des Tripelpunktes von Wasser) kann die damit erhaltene Temperaturskala in die absolute Kelvinskala überführt werden.
- Da die Entropieänderung dem Produkt aus Wärmeänderung und Temperatur entspricht, kann nach Messung der Temperatur auch die Entropie ermittelt werden. Der Referenzpunkt der Entropie liegt nach dem Nernst-Postulat beim absoluten Temperaturnullpunkt.

³ Es sei an $\gamma = (f + 2)/f > 1$, den eingeführten Adiabatenexponenten erinnert.

Zusammenfassung

Begriffe und Konzepte

- Der **thermodynamische Konfigurationsraum** erlaubt es Prozessführungen in Abhängigkeit der beteiligten extensiven Größen zu charakterisieren und zu veranschaulichen. Gleichgewichtszustände liegen in ihm auf einer Hyperfläche $S(U, X_i)$. Während quasistatische Prozesse derart eingeführt wurden, dass sie Wege auf dieser Hyperfläche beschreiben, sind **reale Prozesse** oftmals dadurch charakterisiert, dass ihr Anfangs- und Endpunkt auf der Hyperfläche liegen und der Weg zwischen ihnen beliebig im Konfigurationsraum verläuft. Die Beschreibung realer Prozesse über eine dichte Abfolge von Gleichgewichtszuständen, welche durch beliebige Wege im Konfigurationsraum miteinander verbunden sind, überbrückt diese Diskrepanz und wird als quasistatisch bzw. quasistationär bezeichnet.
- Der entscheidende **Unterschied zwischen quasistatischen und nicht-quasistatischen Prozessen** wird quantitativ durch das Verhältnis der **Relaxationszeit** τ zur Prozesszeit Δt beschrieben: Ist $\Delta t \gg \tau$, so handelt es sich um einen quasistatischen Prozess.
- **Reversible Prozesse** beschreiben Prozesse, welche keine Entropieänderung verursachen: $\Delta S = 0$. Ist ein Prozess reversibel, so ist er auch quasistatisch - der Umkehrschluss gilt nicht.
- **Irreversible Prozesse** beschreiben Prozesse, welche eine Entropiezunahme verursachen: $\Delta S > 0$. Ist ein Prozess nicht-quasistatisch, so ist er auch irreversibel - der Umkehrschluss gilt wieder nicht. (Es gibt auch irreversible quasistatische Prozesse.)
- Eine **reversible Arbeitsquelle (RAQ)** ist ein thermisch isoliertes System, welches Arbeit reversibel verrichtet (oder an welchem Arbeit reversibel verrichtet werden kann). Ihre Entropie ist konstant.
- Eine **reversible Wärmequelle (RWQ)** ist ein mechanisch isoliertes System, zu oder von welchem Wärmeflüsse reversibel fließen können. Die Änderung der inneren Energie der RWQ entspricht also den Wärmeflüssen.
- Das **Volumenreservoir** ist eine sehr große RAQ, deren Druck folglich konstant bleibt.
- Das **Wärmereservoir** ist eine sehr große RWQ, deren Temperatur folglich konstant bleibt.

Wann generieren thermodynamische Prozesse maximale Arbeit? In einem Teilsystem, welches an eine RAQ und eine RWQ gekoppelt ist gilt das **Theorem maximaler Arbeit**. Der Arbeitsübertrag auf die RAQ ist für reversible Zustandsänderungen maximal, der Wärmefluss in die RWQ zugleich minimal.

Eine **thermodynamische Maschine** besteht in der Regel aus einem Hilfssystem, zwei reversiblen Wärmereservoirs (ein heißes und ein kaltes) und einer RAQ. In einem Arbeitszyklus wird Wärme des heißen Reservoirs in mechanische Arbeit umgesetzt und das System durch das kalte Reservoir gekühlt. Das Hilfssystem ist am Ende des Zyklus wieder in seinem Anfangszustand. Sie hat einen **Wirkungsgrad** $\eta = \frac{T_h - T_k}{T_h}$.

Ein **Kühlschrank** beschreibt die Umkehrung dieses Prinzips mit **Wirkungsgrad** $\eta = \frac{T_k}{T_h - T_k}$.

Eine **Wärmepumpe** ist eine zum Kühlschrank analoge Maschinerie, wobei der Wärmefluss vom

warmen ins kalte Reservoir erfolgt. Sie hat einen **Wirkungsgrad** $\eta = \frac{T_h}{T_h - T_k}$.

Der **Carnot-Zyklus** beschreibt eine abstrakte Realisierung einer thermodynamischen Maschine, welche auf der Grundlage eines Kreisprozesses fundiert ist: Ein Hilfssystem wird zuerst an ein Wärmereservoir gekoppelt, sodass dieses isotherm expandiert, anschließend wird das Reservoir abgekoppelt, sodass das System nunmehr isentrop expandiert und abkühlt. Nun findet eine isotherme Kompression durch Ankopplung eines anderen Wärmereservoirs statt und im Anschluss nach dessen Abkopplung wieder eine isentrope Kompression. Die durch das System verrichtete Arbeit entspricht: $\Delta W^{\text{RAQ}} = (T_h - T_k)\Delta S$. Der **Wirkungsgrad** entspricht $\eta = \frac{\Delta W^{\text{RAQ}}}{\Delta Q_{\text{AB}}} = \frac{T_h - T_k}{T_h}$.

6. Das Prinzip minimaler Energie und thermodynamische Potentiale

In diesem Kapitel wollen wir das Extremalprinzip der inneren Energie herleiten und den Formalismus der Thermodynamik weiter ausführen. Bisher haben wir stets entweder in der Energie- oder in der Entropiedarstellung gearbeitet. Technisch kann vor allem die Entropie allerdings nur schlecht kontrolliert und nicht gemessen werden. Dagegen lassen sich beispielsweise Temperatur und Druck sehr einfach kontrollieren und messen. Vor diesem Hintergrund werden nun neue thermodynamische Potentiale eingeführt, welche an die experimentell handhabbaren Anforderungen angepasst sind. Außerdem wird die Frage behandelt, wie sich das Extremalprinzip der Entropie (Postulat II) auf andere thermodynamische Potentiale übertragen lässt.

6.1. Das Prinzip der minimalen Energie

Der Auftakt dieses Kapitels bildet das Extremalprinzip der inneren Energie. Wir wollen zeigen, wie dieses aus dem Extremalprinzip der Entropie folgt. Zur Wiederholung erinnern wir an das Postulat II:

Bei konstanter innerer Energie eines System ist der Wert einer ungehemmten (frei einstellbaren) Variablen X im Gleichgewichtszustand durch ein Maximum der Entropie ausgezeichnet:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U < 0. \quad (6.1)$$

Alternativ kann nun auch Folgendes gesagt werden:

Bei konstanter Entropie eines Systems ist der Gleichgewichtswert einer ungehemmten internen Variablen X durch ein Minimum der inneren Energie ausgezeichnet:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S > 0.$$

Wir wollen den Beweis für diese Energieminimierung liefern. Der Ausdruck 6.1 bildet unseren Ausgangspunkt. Wir ziehen den naheliegenden Ausdruck für die Änderung der inneren Energie,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_X dS + \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S dX,$$

6. Das Prinzip minimaler Energie und thermodynamische Potentiale

sowie der Entropie,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_X dU + \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_U dX,$$

zur Hilfe. Einsetzen führt auf den folgenden Ausdruck:

$$0 = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_X \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_X - 1 \right] dU + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_S + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_X \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_U \right] dX,$$

Da die Entropie- und Energieänderungen für die Beschreibung beliebiger Prozesse variabel (unabhängig) festgelegt werden können, sollen die einzelnen Terme vor den Differentialen null ergeben. Daraus ergeben sich die zwei nützlichen Relationen:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_X = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_X^{-1}$$

und für die Änderung der inneren Energie unter konstanter Entropie und Variation von X

$$P = \left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_S = - \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_X \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_U = -T \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_U = -T \cdot 0 = 0.$$

Damit ist die zu zeigende Aussage, dass dieser Ausdruck ein Extremum der Energie beschreibt, bewiesen. Es bleibt zu beweisen, dass es sich dabei um ein Minimum handelt. Dieses wird leicht über die zweite Ableitung,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2} \right)_S &= \left(\frac{\partial P}{\partial X} \right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_X \left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_S + \left(\frac{\partial P}{\partial X} \right)_U \\ &= \frac{\partial}{\partial X} \left[-T \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_U \right]_U = -T \left(\frac{\partial T}{\partial X} \right)_U > 0, \end{aligned}$$

nachgewiesen.

Wir kennen also zwei Wege, die zu einem Gleichgewichtszustand führen:

- Die *Entropiemaximierung*, welche beispielsweise bei einem System stattfindet, welches thermisch isoliert ist und konstante innere Energie besitzt, in welchem jedoch durch Lösen von Zwangsbedingungen die Entropie zunimmt.
- Die *Energieminimierung*, welche beispielsweise bei einem System stattfindet, welches thermisch isoliert und an eine RAQ gekoppelt ist. Diese nimmt Energie in Form von geleisteter mechanischer Arbeit (beispielsweise durch einen Kolben) auf, wobei die Entropie des Systems konstant bleibt.

6.2. Legendre Transformationen

Bisher haben wir mit zwei Fundamentalbeziehungen extensiver Variablen gearbeitet: der Entropie und Energie. Zu diesen kanonisch konjugiert sind die intensiven Variablen (die über Ableitung erhalten werden und abhängig sind). In der Praxis sind die intensiven Variablen (Temperatur und Druck) wesentlich leichter zu kontrollieren und zu messen, weswegen die Fundamentalbeziehungen umformuliert werden sollen. Die neuen Beziehungen sollen von den intensiven Variablen abhängen und den gesamten Informationsgehalt erhalten.

Wir nähern uns dieser Aufgabe indem wir zu aller erst das Differential der inneren Energie aufschreiben:

$$dU(S, V, N) = T(S, V, N) dS + P(S, V, N) dV + \mu(S, V, N) dN \quad (6.2)$$

Die Idee besteht darin, die Entropie als unabhängige Variable in der energetischen Fundamentalgleichung durch die Temperatur auszutauschen, indem $S = S(T, V, N)$ in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt wird. Damit folgt für die innere Energie:

$$U(S(T, V, N), V, N) = U(T, V, N).$$

Es stellt sich jedoch die Frage, ob dieser Ausdruck den vollständigen Informationsgehalt enthält, also ob $S(T, V, N)$ beispielsweise über die Ableitung der Funktion zurückgewonnen werden kann. Das prüfen wir wie folgt: Wir bilden das Differential der Entropie und setzen es in 6.2 ein.

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial V} dV + \frac{\partial S}{\partial N} dN$$

Aus

$$\begin{aligned} dU &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} dT - \left[P - T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} \right] dV + \left[\mu + T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,V} \right] dN \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} dT - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} dN \end{aligned}$$

folgt, dass ein Informationsverlust vorliegt, denn S ist nicht eindeutig bestimmt. Der Ausweg bildet eine neue Fundamentalbeziehung, die *freie Energie*:

$$\boxed{F(T, V, N) = U(S(T, V, N), V, N) - TS(T, V, N)}.$$

Bei näherer Betrachtung stellen wir nämlich fest, dass

$$\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial T} - S - T \frac{\partial S}{\partial T} = -S,$$

die Entropie also als Ableitung der freien Energie nach der Temperatur erhalten wird. Das Differential der freien Energie lautet:

$$\boxed{dF = \frac{\partial F}{\partial T} dT + \frac{\partial F}{\partial V} dV + \frac{\partial F}{\partial N} dN = -S dT - P dV + \mu dN}.$$

Die Umkehrung der Beziehung erfolgt über

$$\boxed{U(S, V, N) = F(T(S, V, N), V, N) + ST(S, V, N)}.$$

Geometrischer Hintergrund Wir wollen kurz die geometrische Bedeutung dieser Transformation betrachten.

Es sei für den eindimensionalen Fall eine Funktion $y = y(x)$ gegeben, wobei y als die innere Energie U und x als die Entropie S gedeutet werden kann. $p(x) = dy/dx$ bezeichnet die Ableitung von y nach x an der Stelle x (und kann als unsere Temperatur interpretiert werden). Über die Umkehrung kann $x = x(p)$ in Abhängigkeit von p dargestellt werden. Wird diese in die ursprüngliche Funktion eingesetzt erhalten wir $y = y(x(p)) = y(p)$.

6. Das Prinzip minimaler Energie und thermodynamische Potentiale

Charakterisiert diese Funktion ein eindeutiges $y(x)$? Nein! Der entstandene Informationsverlust wird besonders ersichtlich, wenn wir die Abb[Abb][ref] betrachten. Der Rückgewinn von $x(p)$ ist anhand der Steigung p nicht eindeutig möglich, da $y(p)$ eine sogenannte Kurvenschar $y_i(x)$ als Lösung von $dy/dx = p(y)$ erzeugt. Eine Möglichkeit, den Informationsgehalt wieder herzustellen, ist die Angabe des Ordinatenabschnittes $\psi(p)$, denn die Angabe einer Tangentenschar entspricht der Charakterisierung von $y(x)$ über ihre Einhüllende.

Die Legendre-Transformation ergibt sich aus der formalen Beschreibung dieser Lösung.

$$p = \frac{y - \psi}{x}$$

entspricht der Darstellung der Tangente. Die *Legendre-Transformierte* zu $y(x)$ ist damit:

$$\boxed{\psi(p) = y(p) - px(p)}.$$

Ihr Differential $d\psi = dy - p dx - x dp$ führt ferner auf:

$$\boxed{x = -\frac{d\psi}{dp}}$$

und die Umkehrung erfolgt mittels $y(x) = \psi(p(x)) + xp(x)$.

Wir können eine Verallgemeinerung für beliebige Fundamentalbeziehungen $y(x_0, \dots, x_t)$ und ihre kanonisch konjugierten Variablen $p_k = (\partial y / \partial x_k)(x_0, \dots, x_t)$ vornehmen. Daraus folgt das allgemeine Differential $dy = \sum_{i=0}^t p_i dx_i$.

Die Legendre-Transformation zu p_k als unabhängige Variable mit $x_k = x_k(p_0, \dots, p_t)$ und vollem Informationsgehalt nimmt die Form

$$\boxed{\psi(p_0, \dots, p_t) = y(x_k(p_j)) - \sum_{i=0}^t p_i x_i(p_j)}$$

an. Das Differential lautet:

$$\boxed{d\psi = \sum_{i=0}^t x_i dp_i \quad \text{mit} \quad -x_i = \frac{\partial \psi}{\partial p_i}}.$$

Kommentar: Eine teilweise Legendre-Transformation der Art $\psi = \psi(p_0, p_1, \dots, p_r; x_{r+1}, \dots, x_t)$ ist ebenfalls möglich und wird uns auf weitere TD-Potentiale führen.

Zur Verinnerlichung des Vorgehens wollen wir ein Beispiel aus der Mechanik betrachten. Als Fundamentalbeziehung betrachten wir die Lagrangefunktion $L = L(q_i, v_i, t)$ mit generalisierter Geschwindigkeit $v_i = \dot{q}_i$. Der Impuls soll nun die generalisierte Geschwindigkeit ersetzen und entspricht der neuen unabhängigen konjugierten Variable:

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial v_i}$$

Mit der Legendre-Transformation folgt:

$$-H = L - \sum_i p_i v_i,$$

der Ausdruck für die Hamiltonfunktion. Die Rückgewinnung der Geschwindigkeit v_i erfolgt über die Ableitung der Form

$$\dot{q}_i = v_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

und bildet mit

$$\dot{p}_i = \frac{\partial H}{\partial q_i}$$

die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen.

6.3. Thermodynamische Potentiale

Wir beschränken uns im Folgenden auf einkomponentige Systeme und wollen die Legendre-Transformierten der energetischen Fundamentalbeziehung vorstellen. Die Anwendungen dieser Potentiale werden später genauer erörtert.

Vorweg ein kurzer Kommentar zur Notation: Die eckigen Klammern kennzeichnen die ausgetauschte intensive Variable der Transformierten.

(Helmholtzsche) Freie Energie: $F = U [T]$

Die bereits kennengelernte freie Energie beschreibt die Legendre-Transformierte, welche die Entropie durch die Temperatur ersetzt und wird gegeben durch:

$$F(T, V, N) = U - TS.$$

Die Rückgewinnung der Entropie erfolgt mittels der Ableitung nach der Temperatur:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

und ihr Differential ist gegeben durch

$$dF = -S dT - P dV + \mu dN.$$

Enthalpie: $H = U [P]$

Die Enthalpie beschreibt die Legendre-Transformierte, welche Volumen durch Druck ersetzt und wird beschrieben durch:

$$H(S, P, N) = U + PV.$$

6. Das Prinzip minimaler Energie und thermodynamische Potentiale

Die Rückgewinnung des Volumens erfolgt mittels der Ableitung nach dem Druck:

$$V = \frac{\partial H}{\partial P}$$

und ihr Differential lautet

$$dF = T dS + V dP + \mu dN.$$

Freie Enthalpie (Gibbs-Potential): $G = U [T, P]$

Die freie Enthalpie beschreibt die Legendre-Transformierte, welche sowohl Entropie, als auch Volumen durch die zu ihnen konjugierten Variablen ersetzt und wird beschrieben durch:

$$G(T, P, N) = U - TS + PV = \mu N.$$

Die letzte Gleichheit folgt aus der wohlbekannten Euler-Gleichung. Die Rückgewinnung der Größen erfolgt mittels der Ableitungen:

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T} \quad \text{und} \quad V = \frac{\partial G}{\partial P}.$$

Ihr Differential ist gegeben durch

$$dG = -S dT + V dP + \mu dN.$$

Eine mögliche zusammenfassende Visualisierung dieser Potentiale liefert uns das Merkdigramm in Abb. 6.1. Die Potentiale liegen auf den Kanten und ihre zugehörigen unabhängigen Variablen an den

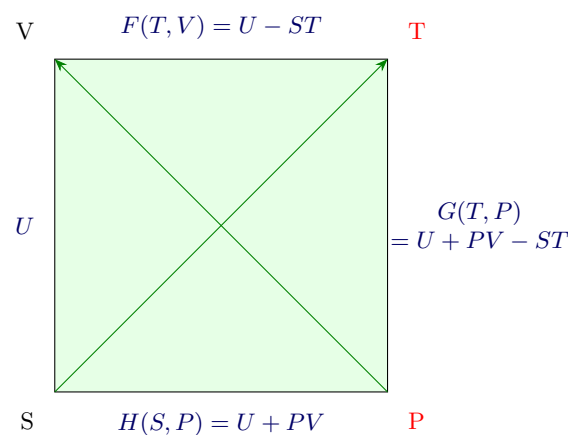


Abb. 6.1.: Merkdigramm der thermodynamischen Potentiale, ohne N

inzidenten Ecken. Die kanonisch konjugierten intensiven Variablen sind jeweils auf der rechten Seite des Diagrammes und die Pfeile kennzeichnen das umgekehrte Vorzeichen des zusätzlichen Terms im entsprechenden Potential.

Wir haben bei den eingeführten Potentialen keine Rücksicht auf die Teilchenzahl genommen. Allerdings kann auch das chemische Potential experimentell über Teilchenreservoirs oder Teilchenaustausch kontrolliert und gemessen werden, sodass entsprechende Transformationen unter Austausch dieser Variable im Folgenden ebenfalls betrachtet werden sollen:

Großes Potential: $\Omega = U [T, \mu]$

Diese Legendre-Transformierte ersetzt sowohl die Entropie, als auch die Teilchenzahl durch die zu ihnen konjugierten Variablen Temperatur und chemisches Potential und wird charakterisiert durch:

$$\Omega(T, V, \mu) = U - TS - \mu N = -P(T, V, \mu)V.$$

Die letzte Gleichheit folgt wieder aus der Euler-Gleichung. Das große Potential ist vor allem auch in der statistischen Mechanik bei der Beschreibung schwarzer Strahler relevant. Die Rückgewinnung der Größen erfolgt mittels der Ableitungen:

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} \quad \text{und} \quad N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}.$$

Ihr Differential ist bestimmt durch:

$$d\Omega = -S dT - P dV - N d\mu.$$

Vollkommen Transformierte: $U [T, P, \mu]$

Diese Legendre-Transformierte ersetzt alle extensiven Variablen durch die zu ihnen konjugierten Variablen und wird gegeben durch:

$$U(T, P, \mu) = U - TS + PV - \mu N = 0.$$

Sie hat damit keinen vollständigen Informationsgehalt (z.B. geht die Information über die Größe des Systems verloren). Dies ist dadurch bedingt, dass die intensiven Variablen voneinander abhängig sind.

Zusammenfassung

Wir haben in diesem Kapitel zu allererst das *Extremalprinzip der inneren Energie* aus dem Extremalprinzip der Entropie hergeleitet: Bei konstanter Entropie nimmt die innere Energie eines Systems mit Bezug auf die ungehemmten Variablen ein Minimum an.

Im zweiten Teil haben wir die *Legendre-Transformation* kennengelernt und mit ihr weitere thermodynamische Potentiale eingeführt. Letztere werden dadurch motiviert, dass sie von einfach kontrollierbaren und messbaren Systemgrößen (wie der Temperatur, dem Druck oder dem chemischen Potential) abhängen.

Die Legendre-Transformation ist dadurch gekennzeichnet, dass sie den Informationsgehalt der ursprünglichen Fundamentalbeziehung, die sie transformiert, erhält. Wie funktioniert sie?

Der einfache Austausch einer extensiven Größe durch die zu ihr konjugierte intensive Größe führt dazu, dass die neu erhaltene Relation keinen eindeutigen Rückschluß mehr auf die extensive Größe zulässt.

Geometrisch kann der Austauschvorgang wie folgt veranschaulicht werden: Die von der extensiven Variable abhängige intensive Variable entspricht einer Ableitung bzw. Steigung. Diese erlaubt lediglich die Charakterisierung einer Kurvenschar, nicht aber einer eindeutigen Kurve. Ein Ausweg bietet die Hinzunahme des Ordinatenabschnittes, welcher eine einzelne Kurve der Kurvenschar auszeichnet. Eine Kurve wird nun also nicht mehr in Abhängigkeit der extensiven Variable, sondern der Steigung (der intensiven Variable) und des Ordinatenabschnittes ψ charakterisiert. Dies wird durch

$$p = \frac{y - \psi}{x} \quad \text{bzw.} \quad \psi(p) = x(p)p - y(p)$$

beschrieben und entspricht der Legendre-Transformation. Dass der Informationsgehalt dabei tatsächlich erhalten wird, kann leicht mittels des Differentials überprüft werden. Die extensive Größe wird über folgende Ableitung zurückgewonnen:

$$x = -\frac{d\psi}{dp}.$$

Wir haben nun diverse Potentiale mithilfe verschiedener Legendre-Transformationen eingeführt:

- **(Helmholtzsche) Freie Energie:** $F = U[T]$

Diese wird charakterisiert durch:

$$F(T, V, N) = U - ST \quad \text{und} \quad dF = -S dT - P dV + \mu dN.$$

- **Enthalpie:** $H = U[P]$

Für diese gilt:

$$H(S, P, N) = U - PV \quad \text{und} \quad dH = T dS + V dP + \mu dN.$$

- **Freie Enthalpie:** $G = U[T, P]$

Sie wird beschrieben durch:

$$G(T, P, N) = U - ST + PV \quad \text{und} \quad dG = -S dT + V dP + \mu dN.$$

- **Großes Potential:** $\Omega = U[T, \mu]$

Für dieses gilt:

$$\Omega(T, P, \mu) = U - TS - \mu N \quad \text{und} \quad d\Omega = -S dT - P dV - N d\mu.$$

Kommentar zur Notation: Die eckigen Klammern kennzeichnen die ausgetauschten intensiven Größen. Es gibt auch die vollkommen Transformierte (alle extensiven Variablen werden durch ihr konjugierten intensiven Variablen ausgetauscht), jedoch hat diese keinen vollständigen Informationsgehalt (beispielsweise geht die Systemgröße verloren), da die intensiven Variablen alle voneinander abhängig sind. Letzteres ist bereits durch die Gibbs-Duhem-Beziehung aufgezeigt worden.

7. Extremalprinzipien und Bedeutung der thermodynamischen Potentiale

Wir wollen uns nun mit den jüngst eingeführten Potentialen beschäftigen und untersuchen, ob für diese ebenfalls ein Extremalprinzip gilt. Zudem werden wir chemische Prozesse aus thermodynamischer Sicht untersuchen.

7.1. Freie Energie

Es sei daran erinnert, dass die freie Energie das Potential ist, welches die Temperatur als Kontrollvariable besitzt: $F = U - TS$.

Man betrachte ein abgeschlossenes System mit konstanter innerer Energie. Es ist aus zwei Teilsystemen, welche mechanisch isoliert sind, und einem Wärmereservoir zusammengesetzt. Bei thermischem Kontakt sind die Temperaturen aller Komponenten gleich. Man hemme nun eine Variable X (beispielsweise V_1), sodass sich ein Gleichgewichtszustand des Systems in Bezug auf diese Variable bei X_0 einstellt und die Entropie maximal ist. Wird das System nun um ΔX ausgelenkt, so folgt, dass dies mit einer Änderung der Entropie ΔS einhergeht. Dieser Term setzt sich additiv aus den einzelnen Entropieänderungen aller Einzelkomponenten des Systems zusammen: $\Delta S_G = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_R$ und ist negativ, da die Entropie zuvor im Gleichgewicht ihr maximum angenommen hat. Für die innere Energie des Gesamtsystems gilt natürlich:

$$\begin{aligned}\Delta U_G &= \Delta U + \Delta U_R = \Delta U + \Delta Q_R \\ &= \Delta U + T\Delta S_R = 0.\end{aligned}$$

Damit folgt für die Entropiezunahme des Reservoirs die Relation: $\Delta S_R = -\Delta U/T$. Das Einsetzen dieser Relation in die Entropierelation führt auf:

$$\Delta U - T\Delta S = \Delta F > 0.$$

Die Gleichheit folgt aus dem Differential der freien Energie: $dF = dU - T dS - S dT$ und der Tatsache, dass die Temperatur des Gesamtsystems und aller Komponenten durch das Wärmereservoir konstant bleibt (damit fällt der letzte Term des Differentials weg). Das bedeutet, dass die freie Energie zunimmt, wenn eine Auslenkung aus dem Gleichgewichtszustand erfolgt. Dies lässt auf das Folgende schließen:

Die freie Energie im Gleichgewichtszustand eines Systems konstanter Temperatur ist minimal. Der Gleichgewichtswert einer ungehemmten internen Variable wird also durch dieses Minimum gegeben.

Wir betrachten nun eine einfache Anwendung dessen im beschriebenen System. Diesmal sind die zwei Teilsysteme über einen beweglichen Kolben verbunden. Wir werden zeigen, dass die Minimierung der

7. Extremalprinzipien und Bedeutung der thermodynamischen Potentiale

freien Energie auf die erwartete Einstellung eines Druckgleichgewichts zwischen den zwei Teilsystemen führt. Wir beginnen wie so oft mit der formalen Beschreibung der Rahmenbedingungen: $\Delta V_1 = -\Delta V_2$ mit $V_1 + V_2 = \text{const.}$ Da lediglich das Volumen variiert wird und die freie Energie sich additiv verhält ($F = F_1 + F_2$) gilt für das angestrebte Gleichgewicht:

$$\begin{aligned} dF(T, V, N) &= dF_1(T, V_1, N) + dF_2(T, V_2, N) \\ &= \frac{\partial F_1}{\partial V_1} dV_1 + \frac{\partial F_2}{\partial V_2} dV_2 \\ &= -P_1 dV_1 - P_2 dV_2 \\ &= -(P_1 - P_2) dV_1 = 0. \end{aligned}$$

Daraus folgt das erwartete Druckgleichgewicht, welches den Rückschluss auf V_1 und V_2 ermöglicht.

Die freie Energie als Arbeitspotential Wir betrachten ein System, welches wieder aus einem Wärmereservoir und zwei Teilsystemen, welche durch eine Zwangsbedingung voneinander getrennt sind, besteht. An die Zwangsbedingung ist nun eine reversible Arbeitsquelle angeschlossen. Welche Arbeit kann durch das Lösen der Zwangsbedingung von den beiden Teilsystemen an der Arbeitsquelle verrichtet werden?

- **Reversible Prozesse:** Für diese gilt, dass die Änderung der inneren Energie des Gesamtsystems exakt der Summe von Wärmefluss zu Wärmereservoir und an der Arbeitsquelle verrichteter mechanischer Arbeit entspricht ($-\Delta U = \Delta W_{\text{RAQ}} + \Delta Q^{\text{R}}$). Da die Wärmequelle reversibel ist, entspricht der Wärmefluss $-T\Delta S$. Damit folgt, dass die verrichtbare Arbeit,

$$\Delta W_{\text{RAQ}} = -(\Delta U - T\Delta S) = -\Delta F,$$

der Abnahme der freien Energie entspricht.

- **Irreversible Prozesse:** Für diese gilt, dass die verrichtbare Arbeit nur kleiner als die Abnahme der freien Energie sein kann, da Energieanteile dissipieren.

Arbeitspotential F : Die isotherme Abnahme der freien Energie entspricht der maximal möglichen thermischen Arbeitsleistung eines an ein Wärmereservoir gekoppeltes, abgeschlossenes Systems:

$$\Delta W_{\text{RAQ}} \leq -\Delta F.$$

Eine Anwendung dessen bietet die osmotische Maschine. [Einfügen einer Versuchsbox?] Bei einem thermisch isolierten System entspricht die verrichtbare Arbeit natürlich exakt der Abnahme der inneren Energie, da kein Wärmefluss zu bzw. von einem Wärmereservoir vorliegt.

7.2. Enthalpie

Die Enthalpie ist das Potential, welches den Druck als Kontrollvariable besitzt: $H = U + PV$.

Man betrachte ein abgeschlossenes System mit konstanter Entropie. Es ist aus zwei Teilsystemen und einem Volumenreservoir zusammengesetzt. Wieder wird eine Variable X (beispielsweise V_1) gehemmt, sodass sich ein Gleichgewichtszustand des Systems mit minimaler innerer Energie in Bezug auf diese Variable einstellt. Wird das System nun um ΔX ausgelenkt, so folgt für die Änderung der inneren Energie des Gesamtsystems:

$$\begin{aligned}\Delta U_G &= \Delta U + \Delta U_R = \Delta U - P\Delta V_R \\ &= \Delta U + P\Delta V > 0.\end{aligned}$$

Umstellen und identifizieren der Enthalpie führt auf die Relation:

$$\boxed{\Delta H = \Delta U + P\Delta V > 0}.$$

Wird ein System konstanter Entropie mittels eines Volumenreservoirs auf konstantem Druck gehalten, so ist der Gleichgewichtswert einer ungehemmten Variable X durch ein Minimum der Enthalpie ausgezeichnet.

Es bleibt zu berücksichtigen, dass die Nebenbedingung der Entropiekonstanz schwer zu realisieren ist. Eine Anwendung besteht im Joule-Thomson-Versuch. [Einfügen einer Versuchsbox?]

Arbeits- und Wärmeeigenschaft Wir betrachten ein System, welches wieder aus einem Volumenreservoir und zwei Teilsystemen, welche durch eine Zwangsbedingung voneinander getrennt sind, besteht. An die Zwangsbedingung ist nun eine reversible Arbeitsquelle angeschlossen. Welche Arbeit kann hier durch das Lösen der Zwangsbedingung von den beiden Teilsystemen an der Arbeitsquelle verrichtet werden? Wieder setzt sich die Änderung der inneren Energie des Gesamtsystems aus der Summe von verrichteter Volumenarbeit am Reservoir und mechanischer Arbeit an der Arbeitsquelle zusammen. Damit folgt:

$$\Delta W_{\text{RAQ}} = -(\Delta U + P\Delta V) = -\Delta H.$$

Allgemein gilt für Systeme in Kontakt mit Reservoirren der extensiven Variablen X_1, X_2, \dots bei reversiblen Prozessen:

$$\Delta W_{\text{RAQ}} = -\Delta U [P_1, P_2, \dots].$$

$U [P_1, P_2, \dots]$ kennzeichnet die entsprechenden Legendre-Transformationen.

Wird ein System an ein Volumenreservoir und an eine reversible Wärmequelle gekoppelt, dann folgt mit $dH = d(U + PV) = dU + P dV + V dP$ und der Voraussetzung, dass Druck und Teilchenzahl nicht varriieren:

$$(dH)_{P,N} = T dS = \delta Q.$$

Die Enthalpie entspricht dem Wärmehalt eines Systems, welches von konstantem Druck und weiteren konstanten extensiven Variablen charakterisiert wird.

Ist statt des Drucks das Volumen konstant folgt die bereits bekannte und analoge Relation: $\delta Q = (dU)_{V,N}$.

7.3. Freie Enthalpie

Die freie Enthalpie bezeichnet das Potential, welches sowohl Temperatur, als auch Druck als Kontrollvariablen besitzt: $G = U - TS + PV$.

Diesmal betrachten wir also ein abgeschlossenes Gesamtsystem, welches aus zwei Teilsystemen, daran gekoppelt einem Volumenreservoir und einem Wärmereservoir besteht. Wieder beobachten wir, was mit dem System geschieht, wenn eine Auslenkung ΔX aus dem Gleichgewichtszustand erfolgt. Zum einen nimmt die Entropie mit $\Delta S_G = \Delta S + \Delta S_R$ ab, zum anderen führt die Erhaltung der inneren Energie ($\Delta U_G = \Delta U + T\Delta S_R - P\Delta V_R = 0$) auf:

$$\Delta U - T\Delta S + P\Delta V = \Delta G > 0.$$

Die freie Enthalpie strebt bei isotherm-isobaren Prozessen einem Minimum zu.

Analog charakterisiert das Potential wieder ein Arbeitspotential, diesmal für isotherm-isobare Prozesse und es gilt für beliebige Prozesse die naheliegende Relation:

$$\Delta W_{\text{RAQ}} \leq -\Delta G.$$

Mit der Eulergleichung folgt zudem für einkomponentige Systeme der Zusammenhang $G = U - TS + PV = \mu N$ und damit ein Ausdruck für die *molare freie Enthalpie*:

$$\mu = \frac{G}{N}.$$

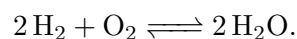
In vielkomponentigen Systemen hingegen gilt $G = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 + \dots$ und unter Berücksichtigung von $N = N_1 + N_2 + \dots$ und mit dem Molbruch $x_i = N_i/N$:

$$\frac{G}{N} = x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2 + \dots$$

7.4. Chemische Reaktionen

Abschluss dieses Kapitels sollen die Grundlagen zu chemischen Reaktionen aus thermodynamischer Sicht bilden.

Wir betrachten ein bekanntes Beispiel - die Knallgasreaktion:



Die Molzahländerungen einer Reaktion sind miteinander verknüpft und deren Verhältnis wird durch das Verhältnis der Stöchiometrie-Koeffizienten bestimmt:

$$\Delta N_{H_2} : \Delta N_{O_2} : \Delta N_{H_2O} = -2 : -1 : 2.$$

Die Reaktionsprodukte sind also durch positive stöchiometrische Koeffizienten und die Reaktanten durch negative Koeffizienten gekennzeichnet. Wir führen die sogenannte Reaktionsvariable a ein, welche die Reaktion wie folgt formal charakterisiert:

$$dN_{H_2} = -2 da \quad dN_{O_2} = -da \quad dN_{H_2O} = 2 da.$$

Allgemein gilt mit dem Stöchiometrie-Koeffizienten ν_k (hier also jeweils -2 , -1 und 2):

$$0 \Longleftrightarrow \sum_{k=1}^r \nu_k A_k.$$

Die *Molzahländerung* ist gegeben durch $dN_k = \nu_k da$, sie ist also mit der Reaktions- bzw. Einstellvariable und dem stöchiometrischen Koeffizienten verknüpft.

Bei der betrachteten Reaktion handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion, d.h. es finden zwar kontinuierlich Hin- und Rückreaktionen statt, doch diese bleiben gleichverteilt, sodass makroskopisch ein Gleichgewichtszustand vorliegt. Dieses makroskopische Gleichgewicht kann nun auch aus thermodynamischer Sicht beschrieben und das Prinzip der minimalen freien Enthalpie angewandt werden:

$$(dG)_{T,P} = 0 = \sum_{k=1}^r \mu_k dN_k = \sum_{k=1}^r (\mu_k \nu_k) da,$$

woraus für das chemische Gleichgewicht

$$\sum_{k=1}^r \mu_k \nu_k = 0$$

folgt. Darüber lassen sich im chemischen Gleichgewicht auch die Molbrüche x_k bestimmen.

Massenwirkungsgesetz für ideale Gasgemische Das MWG für ideale Gasgemische chemischer Gleichgewichtsreaktionen beschreibt das Reaktionsgleichgewicht und lautet:

$$\prod_{k=1}^r x_k^{\nu_k} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{-\sum \nu_k} K(T),$$

mit Gleichgewichts- bzw. Massenwirkungskonstante K . Es ist auch für verdünnte Lösungen anwendbar.

Reaktionswärme Die Reaktionswärme beschreibt die bei einer Reaktion freiwerdende Energie. Wir wollen nun also die Enthalpie als eingeführten Wärmehalt betrachten um die Reaktionswärme im oder nahe dem chemischen Gleichgewicht zu bestimmen: Bereits bekannt ist das Differential,

$$dH = dU + P dV + V dP = T dS + V dP + \sum_k \nu_k dN_k,$$

7. Extremalprinzipien und Bedeutung der thermodynamischen Potentiale

welches mittels der geltenden Relationen im Gleichgewicht ($dP = 0$ und $\sum_k \mu_k \nu_k = 0$) auf die Reaktionswärme

$$\boxed{dH = T dS = \delta Q}$$

im chemischen Gleichgewicht führt. Wir wollen nun auch die Reaktionswärme pro Mol Reaktionsschritte a bestimmen. Dazu betrachten wir das Entropiedifferential:

$$dS = -\frac{\partial}{\partial a} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) da = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial a} \right) da = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_k \mu_k \nu_k \right) da$$

wobei die Entropie als Ableitung der freien Enthalpie nach der Temperatur ausgedrückt wurde. Dies führt auf den gesuchten allgemeinen Ausdruck für die Reaktionswärme:

$$\boxed{\left(\frac{\partial H}{\partial a} \right)_{T,P} = -T \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_k \mu_k \nu_k \right)}.$$

Man unterscheidet mit Hilfe dieses Ausdrucks zwei Fälle, welche eine Reaktion genauer charakterisieren.

- $\left(\frac{\partial H}{\partial a} \right) > 0$ charakterisiert *endotherme* Reaktionen, welche eine Wärme- oder Energiezufuhr benötigen.
- $\left(\frac{\partial H}{\partial a} \right) < 0$ charakterisiert *exotherme* Reaktionen, welche eine Wärme- oder Energieabgabe verursachen.

Unser ursprünglich eingeführtes Beispiel, die Knallgasreaktion, ist exotherm. Wieder können die Reaktionen in idealen Gasgemischen betrachtet werden und eine entsprechende Reaktionswärme,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial a} \right)_{T,P} = RT^2 \frac{d}{dT} \ln K(T),$$

die van t'Hoff-Beziehung formuliert werden.

Zusammenfassung

Wir haben festgestellt, dass für die neu eingeführten Potentiale ebenfalls Minimierungsprinzipien gelten.

- Die **freie Energie** nimmt in einem System konstanter Temperatur (also für isotherme Prozesse) ihr Minimum an.
Die isotherme Abnahme der freien Energie entspricht der maximal möglichen Arbeitsleistung des Systems. Deswegen wird die freie Energie auch als **Arbeitspotential** bezeichnet.
- Die **Enthalpie** nimmt in einem System konstanten Drucks (also für isobare Prozesse) ein Minimum an.
Sie bezeichnet den **Wärmeinhalt** eines Systems, welches unter konstantem Druck steht.
Die **molare freie Enthalpie** für einkomponentige Systeme entspricht $G/N = \mu$, für mehrkomponentige: $G/N = \sum_i x_i \mu_i$.
- Die **freie Enthalpie** strebt bei isotherm-isobaren Prozessen einem Minimum zu.

Allgemein gilt für Systeme in Kontakt mit Reservoiren der extensiven Variablen X_i bei reversiblen Prozessen: $\Delta W_{\text{RAQ}} = -\Delta U [P_i]$, dass die Abnahme der entsprechenden Legendre-Transformierten der verrichtbaren Arbeit entspricht.

Zu den Grundlagen chemischer Reaktionen: Grundlegend sind die **stöchiometrischen Faktoren** ν_k , welche über das selbe Verhältnis mit den Molzahländerungen, dN_k , einer Reaktion zusammenhängen. Die **Reaktionsvariable** a entspricht einem Reaktionsschritt und formalisiert die **Molzahländerungen** mittels der stöchiometrischen Koeffizienten ($dN_k = \nu_k A_k$). Eine Gleichgewichtsreaktion, ist eine Reaktion, welche einen dynamischen, makroskopischen Gleichgewichtszustand von Reaktanten und Produkten erzeugt. Dieser kann mittels der freien Enthalpie und ihrer Minimierung beschrieben werden: $(dG)_{T,P} = 0 = \sum_{k=1}^r (\mu_k \nu_k) da$. Wir haben das **Massenwirkungsgesetz für ideale Gasgemische**,

$$\prod_{k=1}^r x_k^{\nu_k} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{-\sum \nu_k} K(T),$$

eingeführt. Die Reaktionswärme einer Reaktion wird über die Enthalpie beschrieben. Da der Druck konstant und die Summe über die Produkte aller stöchiometrischen Koeffizienten und der zugehörigen chemischer Potentiale im Gleichgewichtszustand gleich null ist, folgt die Relation: $dH = T dS$. Wir können ferner die **Reaktionswärme pro Mol Reaktionsschritte** definieren:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial a}\right)_{T,P} = -T \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_k \mu_k \nu_k\right).$$

Diese Größe erlaubt es uns zwischen **endothermen** ($\frac{\partial H}{\partial a} > 0$) und **exothermen** ($\frac{\partial H}{\partial a} < 0$) Reaktionen zu unterscheiden. Erstere benötigen eine Energiezufuhr, letztere setzen Energie frei.

Die **van t'Hoff-Beziehung** beschreibt die Größe für Reaktionen idealer Gasgemische:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial a}\right)_{T,P} = RT^2 \frac{d}{dT} \ln K(T).$$

8. Maxwellbeziehungen und Antwortkoeffizienten

Wir haben die Maxwellbeziehungen bereits in Kapitel 3 eingeführt. Sie beschreiben die Relationen zwischen den zweiten Ableitungen der inneren Energie. Die Vielzahl thermodynamischer Variablen führt natürlich dazu, dass es eine Vielzahl an bildbaren Ableitungen (welche voneinander abhängen) und mit ihnen charakterisierbare Antwortkoeffizienten gibt. Dass sie voneinander abhängen erleichtert wiederum ihren Zugang, da die Messung einiger Antwortkoeffizienten den Rückschluss auf andere erlauben. Zudem folgen sie einem Minimalsatz, den wir später noch kennenlernen werden.

8.1. Maxwell-Beziehungen

Wir schreiben zur Erinnerung noch einmal alle vollständigen Differentiale der eingeführten Potentiale auf:

$$\begin{aligned}dU &= T dS - P dV + \mu dN & dF &= -S dT - P dV + \mu dN \\dH &= T dS + V dP + \mu dN & dG &= -S dT + V dP + \mu dN\end{aligned}$$

Die Integrabilitätsbedingung gilt für alle Potentiale, d.h. die gemischten zweiten Ableitungen sind identisch und werden durch die Maxwell-Beziehungen beschrieben.

Wir illustrieren dies anhand zweier Beispiel-Relationen:

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N} = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N}$$

Die negative Druckänderung pro Wärmeeinheit entspricht damit der Temperaturänderung pro Volumeneinheit unter Konstanz der übrigen extensiven Variablen. Eine zweite Relation illustriert den Zusammenhang zwischen dem Inversen der isothermen Volumenzunahme pro Wärmeeinheit und der isochoren Druckänderung pro Temperatureinheit, wieder unter Voraussetzung der Konstanz der übrigen extensiven Größe, der Teilchenzahl:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{\partial}{\partial V} \left(-\frac{\partial F}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{\partial F}{\partial V}\right) = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}.$$

8.2. Ableitungen in einkomponentigen Systemen

Wir wollen nun Ableitungen in einkomponentigen Systemen unter der Prämisse betrachten, dass die Teilchenzahl konstant bleibt ($N = \text{const}$). Gegeben sind unterschiedliche extensive und intensive Größen, welche verschiedene Ableitungen erlauben. Einige dieser Ableitungen haben eine naheliegende experimentelle Relevanz, beispielsweise die Temperaturänderung pro Druckeinheit: $dT = (\partial T / \partial P)_V dP$.

8. Maxwellbeziehungen und Antwortkoeffizienten

Andere wiederum haben eine weniger ersichtliche Bedeutung. So ist beispielsweise $(\partial P/\partial U)_G$ bildbar, doch dessen experimentelle Relevanz vorerst nicht ersichtlich.

Aus dieser Unterscheidung der Ableitungen heraus entsteht die Suche nach einem Ordnungsprinzip, welches die Bildung der Ableitungen und deren Zusammenhänge strukturiert.

Einführung eines Ordnungsprinzips Alle exemplarisch eingeführten Ableitungen können durch drei Basisableitungen ausgedrückt werden.

Wir wollen dies mittels der zweiten Ableitungen der molaren freien Enthalpie, $g = G/N$, und anhand der bereits eingeführten Antwortkoeffizienten illustrieren:

- Die isobare spezifische Wärme ist gegeben durch:

$$c_P = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_P.$$

- Der isobare thermische Ausdehnungskoeffizient wird beschrieben durch:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{v} \frac{\partial^2 g}{\partial T \partial P}.$$

- Die isotherme Kompressibilität wird charakterisiert durch:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial P^2} \right)_T.$$

Diese Koeffizienten sind allesamt experimentell leicht zugänglich und bestimmen die freie Enthalpie bis auf eine Konstante.

Das Postulat des Ordnungsprinzips, demzufolge nun alle Ableitungen mittels der drei beschriebenen Antwortkoeffizienten gebildet werden können, bleibt zu beweisen. Dieser Beweis soll nur abstrakt skizziert werden: Im ersten Schritt ist zu zeigen, dass die Antwortkoeffizienten durch die Menge der zweiten Ableitungen $\{\partial^2 U/\partial S^2, \partial^2 U/\partial S \partial V, \partial^2 U/\partial V^2\}$ ausgedrückt werden können (und umgekehrt). Anschließend wird gezeigt, dass jede bildbare Ableitung mittels dieser Menge zweiter Ableitungen dargestellt werden kann (und damit auch mittels der Antwortkoeffizienten). Tritt im Verlauf des Beweises μ auf, so wird dies mittels der Gibbs-Duhem-Beziehung ($d\mu = -s dT + v dP$) eliminiert.

Beispiel einer Relation zwischen Ableitung und Antwortkoeffizienten Wir werden diesem Vorgehen nun für ein Beispiel exemplarisch folgen. Wir wollen

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$$

mittels der zweiten Ableitung der inneren Energie ausdrücken.

Zu allererst bilden wir das Differential der betrachteten Größe $T(P, V)$:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV. \quad (8.1)$$

Wir identifizieren innerhalb dieser Gleichung die partielle Ableitung, welche betrachtet wird und ersetzen den Variablensatz der Größe, (P, V) , mittels einer Transformation mit dem Variablensatz der inneren Energie, (S, V) . Dazu bilden wir das einzusetzende Differential von $P(S, V)$,

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S dV,$$

und setzen es in Gleichung 8.1 ein:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V dS + \dots dV = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V + \dots dV.$$

Der zweite Term ist für uns jeweils unerheblich, da wir nur die Koeffizienten vor dS vergleichen wollen. Mit den bekannten Relationen $T = \partial U / \partial S$ und $P = -\partial U / \partial V$ gelangen wir entsprechend zu der Gleichung:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)}{-\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}}.$$

Damit haben wir den zweiten Beweisschritt exemplarisch vollzogen und können nun im nächsten Schritt auch eine Beziehung zu den Antwortkoeffizienten herstellen.

Alternativ können wir auch zeigen, dass die Ableitung über die Antwortkoeffizienten ausgedrückt werden kann. Dazu müssen die Variablen P, V durch T und P ersetzt werden. Wir überlegen uns also, wie V in Abhängigkeit dieser Variablen ausgedrückt werden kann:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP.$$

Das weitere Vorgehen ist uns natürlich bekannt, wir setzen wieder in Gleichung 8.1 ein:

$$0 = \left\{ \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right\} dP + \left\{ \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - 1 \right\} dT.$$

Beide Differential-Koeffizienten werden mit null gleichgesetzt und die erhaltenen Relationen ineinander eingesetzt. Dies führt abschließend auf die gesuchte Beziehung zu den Antwortkoeffizienten:

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = \frac{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}{\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P} = \frac{\kappa_T}{\alpha}}.$$

Verallgemeinerung und Rechenregeln Wir wollen abschließend die erarbeitete Vorgehensweise verallgemeinert darstellen. Dazu betrachten wir drei Variablen, welche voneinander abhängen (z.B. P, T, V):

$$X = X(Y, Z) \leftrightarrow Y = Y(X, Z) \leftrightarrow Z = Z(X, Y).$$

Als erstes wird das Differential der betrachteten Größe aufgeschrieben:

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z dY + \left(\frac{\partial X}{\partial Z} \right)_Y dZ. \quad (8.2)$$

Dann soll eine Transformation des Variablensatzes von Y, Z nach X, Z erfolgen. Wir schreiben also das Differential der zu transformierenden Größe wie folgt:

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial X} \right)_Z dX + \left(\frac{\partial Y}{\partial Z} \right)_X dZ.$$

8. Maxwellbeziehungen und Antwortkoeffizienten

Einsetzen des Differentialen in Gleichung 8.2 führt auf die bekannte Form:

$$0 = \left\{ -1 + \left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial X} \right)_Z \right\} dX + \left\{ \left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Z} \right)_X + \left(\frac{\partial X}{\partial Z} \right)_Y \right\} dZ.$$

Dies führt bedingt durch die unabhängige Variation von X und Z auf die zwei Relationen:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z = \left(\frac{\partial Y}{\partial X} \right)_Z^{-1} \quad \left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z = - \frac{\left(\frac{\partial X}{\partial Z} \right)_Y}{\left(\frac{\partial Y}{\partial Z} \right)_X}.$$

Erste beschreibt die Gleichheit zur Inversen der umgekehrten Ableitung und letztere beschreibt eine zur Kettenregel ähnliche Relation und illustriert, dass zweidimensionale Flächen lokal durch zwei Steigungen bzw. Ableitungen festgelegt werden.

Als nächstes betrachten wir eine Situation, in welcher eine Variable Y durch eine neue Variable $W(Y, Z)$ (beispielsweise μ) ersetzt werden soll. Für diesen Fall gilt: $X = X(Y, Z) = X(W(Y, Z), Z)$. Die Ableitungen werden mit Hilfe der Kettenregel wie folgt berechnet:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z = \left(\frac{\partial X}{\partial W} \right)_Z \left(\frac{\partial W}{\partial Y} \right)_Z = \frac{\left(\frac{\partial X}{\partial W} \right)_Z}{\left(\frac{\partial Y}{\partial W} \right)_Z}$$

einerseits und andererseits

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Z} \right)_Y = \left(\frac{\partial X}{\partial Z} \right)_W + \left(\frac{\partial X}{\partial W} \right)_Z \left(\frac{\partial W}{\partial Z} \right)_Y.$$

Ein wichtiges Beispiel für die Anwendung der letzteren Regel bildet die spezifische Wärme mit $c_P = c_V + \frac{TV\alpha^2}{N\kappa}$.

Zusammenfassung

Im hiesigen Kapitel wurden die bereits eingeführten Antwortkoeffizienten auch mit den neuen thermodynamischen Potentialen charakterisiert. Da die Potentiale allesamt der Integrabilitätsbedingung genügen, sind viele zweite Ableitungen und sich daraus ergebende Maxwellbeziehungen bildbar.

Alle zweiten Ableitungen können durch drei Basisableitungen und damit durch die drei Antwortkoeffizienten, α , κ_T und c_P , charakterisiert werden.

9. Stabilität thermodynamischer Systeme

Bislang haben wir die Gleichgewichtsbedingung im Sinne der Entropiemaximierung nur in Bezug auf die erste Ableitung betrachtet ($dS = 0$), nun soll auch die zweite Ableitung, $d^2S < 0$, genutzt werden, um Rückschlüsse auf die Materialkonstanten zu ziehen. Es wird sich zeigen, dass beispielsweise die isochore spezifische Wärme größer als null ist, da die Temperaturzunahme proportional zur Wärmezufuhr ist. Auch die isotherme Kompressibilität ist größer null, da das negative Volumen sich proportional zum Druck verhält. Diese Zusammenhänge sind anschaulich erfassbar, folgen jedoch auch formal aus den aufgestellten Relationen. Die Entropiemaximierung wird uns darüber hinaus einen Zugang zur Beschreibung von Phasenübergängen liefern. Letztere sind ein sehr grundlegender Teilbereich der Thermodynamik.

9.1. Entropische Fundamentalbeziehung und intrinsische Stabilität

Wir beginnen mit einem einfachen Gedankenexperiment: Es sei ein Gesamtsystem gegeben, welches aus zwei identischen, voneinander komplett getrennten Teilsystemen besteht. Der Entropieverlauf der identischen Teilsysteme soll nun, wie in Abb ([ref][Abb]) dargestellt, eine positive Krümmung aufweisen. Dies hat zur Folge, dass bei einem Energieübertrag von ΔU von einem Teilsystem ins andere die Gesamtentropie zunimmt. Dies ist graphisch ebenfalls leicht nachzuvollziehen, da $1/2 [S(U + \Delta U) + S(U - \Delta U)] > S(U)$ gilt und damit offenkundig:

$$S(U + \Delta U) + S(U - \Delta U) > 2S(U).$$

Wird die Wand plötzlich wärmeleitend, so erfolgt ein spontaner Energiefluss von einem Teilsystem zum anderen, da dies der soeben festgestellten Entropiezunahme folgt. Da die Teilsysteme ursprünglich in jederlei Hinsicht identisch waren, hat dies zur Folge, dass in jedem Teilsystem Inhomogenitäten ausgebildet werden. Die Inhomogenitäten spielen ferner für die sogenannten Phasenübergänge, welche wir später genauer betrachten wollen, eine wichtige Rolle. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das System bei einem derartigen Entropieverlauf intrinsisch nicht stabil ist.

Stabilitätsbedingungen Wir können aus diesen Betrachtungen sogenannte Stabilitätsbedingungen für thermodynamische Systeme ableiten. Es lässt sich zum einen die

- *globale Stabilität* definieren. Für diese gilt konsequenterweise für alle Energieänderungen ΔU :

$$S(U + \Delta U, V, N) + S(U - \Delta U, V, N) \leq 2S(U, V, N). \quad (9.1)$$

Dies entspricht einem konkaven Verlauf der Entropie. Zum anderen lässt sich die

- *lokale Stabilität* definieren. Hier betrachten wir den Grenzfall, in dem die Energieänderung infinitesimal klein wird ($\Delta U \rightarrow 0$), die Evaluation also lokal erfolgt. Die Taylorentwicklung der

Form

$$S(U \pm \Delta U) = S(U) \pm \frac{\partial S}{\partial U} \Delta U + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \Delta U^2$$

führt bei Einsetzen in 9.1 auf die Krümmung:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V,N} \leq 0. \quad (9.2)$$

Dabei handelt es sich natürlich um eine schwächere Bedingung als bei der globalen Stabilität.

Geometrische Deutung Wir wollen dazu übergehen, dem Erörterten auch eine geometrische Deutung zu geben. Dazu legen wir eine allgemeine Variable X_j als Kontrollvariable fest. Wir nehmen an, dass die Funktion $S(\dots, X_j, \dots)$ bekannt ist (beispielsweise wird sie mit Hilfe der statistischen Mechanik berechnet). Ein exemplarischer Funktionsverlauf ist in Abb.[Ref][Abb] dargestellt. Der Entropieverlauf, welcher zwischen B und F vorliegt, hat eine positive Krümmung, ist also konvex (und führt in der physikalischen Deutung zu einem instabilen System). Damit entspricht die Bedingung der globalen Stabilität (ein konkaver Funktionsverlauf) dem graphischen Äquivalent, dass die Tangenten an die Fundamentalbeziehung immer über der Kurve liegen. Offenkundig wird damit auch, dass die Bereiche zwischen A und B und zwischen F und G diese Bedingung erfüllen und folglich das System in diesen Bereichen stabil ist.

Wir wollen uns nun der Frage widmen, was in den instabilen Bereichen passiert. Dazu ersetzen wir den konvexen Funktionsverlauf zwischen B und F mit der Tangente BHF , welche die Gleichung

$$(1 - c)S(\dots X_j^B \dots) + cS(\dots X_j^F \dots) > S(\dots X_j^0 \dots)$$

mit $0 \leq c \leq 1$ erfüllt. Es folgt daraus, dass das System in diesem Bereich in Gebiete mit Zuständen B , respektive F zerfällt. Dies entspricht der im nächsten Kapitel eingeführten, sogenannten Phasenseparation bzw. dem Phasenübergang. Während also der Bereich zwischen B und F global instabil ist, sind die Bereiche zwischen B und C und E und F lokal stabil (hier ist die Bedingung $\partial^2 S / \partial X_j^2 \leq 0$) erfüllt.

Verallgemeinerung der Stabilitätsbedingungen Wir versuchen eine Verallgemeinerung vorzunehmen, welche für alle Energieänderungen ΔU und alle Volumenänderungen ΔV gültig ist. Wieder ergeben sich die zwei vorgestellten Stabilitätsbedingungen:

- *Globale Stabilität:* Es gilt die bekannte, diesmal allgemeinere, Bedingung für den konkaven Verlauf der Fundamentalbeziehung,

$$S(U + \Delta U, V + \Delta V, N) + S(U - \Delta U, V - \Delta V, N) \leq 2S(U, V, N). \quad (9.3)$$

- *Lokale Stabilität:* Für den Fall, dass nur eine Energieänderung bzw. nur eine Volumenänderung vorliegt, führt auch hier eine Taylorentwicklung auf die jeweils geltenden lokalen Relationen:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right) \leq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right) \leq 0.$$

Die Form der Fundamentalbeziehung muss bezüglich beider Größen (innere Energie und Volumen) also konkav sein. Weiterhin gilt für den Fall, dass sowohl ΔU , als auch ΔV ungleich null sind die Gleichung:

$$\boxed{\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \cdot \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right)^2 \geq 0} . \quad (9.4)$$

Diese folgt aus Gleichung 9.3 und den Taylorentwicklungstermen zweiter Ordnung nach dem Muster:

$$\begin{pmatrix} \Delta U \\ \Delta V \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} S_{uu} & S_{uv} \\ S_{vu} & S_{vv} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \Delta U \\ \Delta V \end{pmatrix} \leq 0,$$

wobei $S_{uu} = \partial^2 U / \partial U^2$ usw. ist. (Die Terme nullter Ordnung gleichen sich mit dem Term auf der rechten Seite der Ungleichung aus und die Terme erster Ordnung heben sich gegenseitig auf.) Diese Ungleichung gilt dann, wenn alle Eigenwerte der Matrix kleiner gleich null sind. Die notwendige Bedingung dafür wiederum ist eine positive Determinante der Matrix, welche letztlich dem Ausdruck in Gleichung 9.4 entspricht.

Geometrisch entspricht die globale Stabilitätsbedingung der Veranschaulichung, dass die Tangenten (nun als Tangentialebene) über der Fundamentalbeziehung, der Entropiefläche $S(U, V, \dots)$, liegen.

Dies lässt sich natürlich auch in höherdimensionale Konfigurationsräume mit Variablensatz ($S, X_0 = U, X_1, \dots, X_r$) verallgemeinern, für welche dann gilt, dass die Tangentialhyperebenen oberhalb der Entropiefläche $S(X_0, \dots, X_r)$ liegen.

Antwortkoeffizienten Die Antwortkoeffizienten (auch Materialkonstanten) können ebenfalls innerhalb des Kontexts der Stabilitätsbedingungen näher charakterisiert werden. Da die Fundamentalbeziehung für stabile Systeme eine negative Krümmung aufweist, folgt:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V,N} = \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{1}{T} \right)_{V,N} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_{V,N} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)^{-1} = -\frac{1}{T} \frac{1}{N c_V} \leq 0$$

und damit also die Relation:

$$\boxed{c_V \geq 0} .$$

Im anschaulichen Sinne bedeutet das, dass ein Wärmefluss ins System zu einer Temperaturerhöhung des Systems führt.

9.2. Stabilitätsbedingung für thermodynamische Potentiale

Wir wollen nun die Stabilitätsbedingung für thermodynamische Potentiale diskutieren. Wir fangen mit der inneren Energie an.

9. Stabilität thermodynamischer Systeme

Innere Energie Für diese gilt das Energieminimums-Postulat. Dieses führt auf eine formal analoge globale Stabilitätsbedingung bezüglich der inneren Energie, jedoch mit dem entscheidenden Unterschied, dass Konvexität (und nicht Konkavität) von der Fundamentalbeziehung gefordert wird. Wir beschreiben diese Bedingung mittels der Gleichung:

$$U(S + \Delta S, V + \Delta V, N) + U(S - \Delta S, V - \Delta V, N) \geq 2U(S, V, N) .$$

Für die lokale Stabilität gilt einerseits

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{\partial T}{\partial S} = \frac{T}{N_{cV}} \geq 0$$

und andererseits

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = -\frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{\frac{1}{V}}{\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{S,N}} = \frac{1}{V \kappa_S} \geq 0,$$

mit der adiabatischen Kompressibilität κ_S . Physikalisch bedeutet dies, dass die Druckzunahme in einem System eine Volumenabnahme zur Folge hat. Die Relation charakterisiert maßgeblich die Schallausbreitung. Ebenso gilt, wie für die entropische Fundamentalbeziehung eine Stabilitätsbedingung, welche Entropieänderungen und Volumenänderungen zur selben Zeit berücksichtigt:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 \geq 0$$

Verallgemeinerung für beliebige thermodynamische Potentiale Für ein thermodynamisches Potential $U[P]$ (welches einer Legendretransformierten der inneren Energie nach P entspricht) gilt ein Minimumsprinzip bezüglich der extensiven Variable. Was gilt nun bezüglich einer intensiven Variable, $P = \partial U / \partial X$? Wir wissen, dass

$$X = -\frac{\partial U[P]}{\partial P},$$

die kanonisch konjugierte extensive Variable der negativen Ableitung der Transformierten nach der konjugierten Variable entspricht. Damit folgt auch:

$$\frac{\partial^2 U[P]}{\partial P^2} = -\frac{\partial X}{\partial P} = -\frac{1}{\frac{\partial P}{\partial X}} = -\frac{1}{\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}} \leq 0.$$

Die letzte Gleichheit folgt aus der eingeführten Bedingung, dass die innere Energie konvex bezüglich ihrer extensiven Variablen verläuft.

Die innere Energie und ihr Legendretransformierten sind

- *konvex* bezüglich ihrer extensiven Variablen und
- *konkav* bezüglich ihrer intensiven Variablen.

Anwendung Wenden wir diese Erkenntnisse zusammenfassend für die thermodynamischen Potentiale an, so gelten die Relationen:

- Freie Energie:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N} \leq 0, \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} \geq 0$$

- Enthalpie:

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_{S,N} \leq 0, \quad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_{P,N} \geq 0$$

- freie Enthalpie:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{P,N} \leq 0, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_{T,N} \geq 0$$

9.3. Physikalische Konsequenzen

Wieder haben die Relationen auch eine Bedeutung für die Antwortkoeffizienten, welche wir kurz darstellen werden.

Isotherme Kompressibilität Für die isotherme Kompressibilität folgt aus:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{\frac{1}{V}}{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}} = \frac{1}{V\kappa_T} \geq 0$$

die Relation:

$$\boxed{\kappa_T \geq 0}.$$

Spezifische Wärme Damit folgt für die isobare spezifische Wärme:

$$\boxed{c_P = c_V + \frac{TV\alpha^2}{N\kappa_T} \geq c_V \geq 0}.$$

Die Relation zur isochoren spezifischen Wärme folgt aus der strikt positiven Größe des zweiten Summandes. Die Zufuhr von Wärme erhöht folglich die Temperatur eines stabilen Systems. Es sei daran erinnert, dass die isobare spezifische Wärme größer als die isochore spezifische Wärme ist, da sie noch die Volumenarbeit beinhaltet.

Kompressibilitäten Die Kompressibilitäten und spezifischen Wärmen stehen im gleichen Verhältnis,

$$\boxed{\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{c_V}{c_P}},$$

zueinander. Da die isobare spezifische Wärme größer als die isochore ist, folgt auch für die Kompressibilitäten die Relation:

$$\boxed{\kappa_T \geq \kappa_S \geq 0}.$$

Physikalisch bedeutet dies, dass eine Expansion (Volumenzunahme) den Druck in einem stabilen System senkt (denn es gilt die Relation: $dP = -1/V \kappa_{T,S} dV$). Die isotherme Kompressibilität ist größer als die isentrope, da sie eine Wärmezufuhr zum System voraussetzt.

9.4. Die Prinzipien von Le Châtelier und Braun

Wir widmen uns nun zum Abschluss des Kapitels phänomenologischen Sätzen, welche in Übereinstimmung mit der Intuition Folgerungen der Stabilitätsbedingungen beschreiben. Sie treffen Aussagen über die Antwort eines thermodynamischen Systems auf zufällige oder gezielte Störungen.

Le Châtelier: Jede Fluktuation oder (lokale) Auslenkung aus dem Gleichgewicht führt zu einem spontanen Prozess, der dieses Gleichgewicht wiederherstellt.

Beispiel Illustrieren wir dies mit einem Beispiel: Man betrachte ein System, welches an ein Wärmereservoir und über einen Kolben an ein Volumenreservoir gekoppelt ist. Der Druck des Wärmereservoirs wird mit P_R bezeichnet, die Temperatur des Reservoirs mit T_R . Wir gehen davon aus, dass natürliche Fluktuationen von Druck und Temperatur im System vorliegen. Findet nun eine spontane isotherme Expansion des Kolbens um ΔV statt, so folgt daraus ein Druckabfall $\Delta P = -\frac{1}{V \kappa_T} (\Delta V)_T = P - P_R < 0$. Dieser neue (isotherme) Systemzustand kann mit Hilfe der inneren Energie charakterisiert werden, welche bei konstanter Temperatur ihr Minimum anstrebt. Die daraus folgende Änderung der inneren Energie, $\Delta F = -(P - P_R) \Delta V_{\text{neu}} < 0$, muss also negativ sein, woraus folgt, dass die neue Volumenänderung ΔV_{neu} ebenfalls negativ ist. Die Fluktuation wird also rückgängig gemacht.

Le Châtelier-Braun: Durch eine Fluktuation ausgelöste Sekundärprozesse stellen ebenfalls das Gleichgewicht wieder her.

Beispiel Wir wollen auch diesen Satz illustrieren: Wieder betrachten wir das beschriebene System. Diesmal findet jedoch eine adiabatische Expansion statt, d.h., es liegt kein instantaner, kompensierender Wärmefluss vom Wärmereservoir vor. Damit folgt für die Druckänderung (nun mit adiabatischer Kompressibilität):

$$\Delta P = -\frac{1}{V \kappa_S} (\Delta V) = P - P_R < 0.$$

In dessen Folge entsteht eine Temperaturänderung der Form:

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \Delta V = -\frac{T \alpha}{N c_V \kappa_T} \Delta V$$

Die zweite Gleichung folgt aus den für die Antwortkoeffizienten charakterisierenden Relationen. Der Ausdehnungskoeffizient α kann sowohl positiv als auch negativ (z.B. bei der Wasserschmelze, bei der das Volumen mit steigender Temperatur abnimmt) sein. Wir wollen nun jedoch annehmen, dass α positiv ist. Dann folgt, dass die Temperaturänderung negativ ist. Dies hat wiederum zur Folge, dass ein isochorer, positiver Wärmeffluss ($\Delta Q > 0$) vom Reservoir die Temperaturabnahme kompensieren muss. Dieser Wärmeffluss erhöht nun wiederum den Kolbendruck um:

$$\Delta P_Q = \left(\frac{dP}{\delta Q} \right) (\Delta Q)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V (\Delta Q)_V = \frac{\alpha}{N_{CV} \kappa_T} (\Delta Q)_V.$$

Die letzte Gleichheit folgt aus den Maxwell-Beziehungen. Das bedeutet, dass ein Teil des Druckabfalles durch diese Sekundärreaktion des Systems teilweise kompensiert wird.

Prinzip vom kleinsten Zwang: Übt man auf ein System im Gleichgewicht einen Zwang aus, so verschiebt sich das Gleichgewicht derart, dass es dem Zwang ausweicht.

Statt Fluktuationen werden nun äußere Kräfte betrachtet. Das Prinzip wurde 1888 von Le Châtelier und Braun formuliert.

Beispiel Wir wollen mehrere Beispiele dieser Aussage betrachten:

- Dies erfolgt zum einen bei mechanisch ausgeübten Druck auf Eis. Dieser führt dazu, dass das Eis oberflächlich schmilzt. Grund dafür ist die Druckreduktion, welche durch die vom Schmelzen verursachte Volumenreduktion erzielt wird.
- Wir können auch eine exotherme chemische Gleichgewichtsreaktion betrachten, bei welcher Wärme durch die Hinreaktion freigesetzt wird. Hier führt die, durch letztere bedingte, Temperaturerhöhung zu vermehrten Rückreaktionen und einer temperaturabhängigen Verschiebung des (Reaktions-)Gleichgewichts.

Zusammenfassung

Wir haben in diesem Kapitel die *Stabilität* thermodynamischer Systeme und ihre Bedingungen diskutiert.

Die Entropie unterliegt dem Maximumsprinzip. Daraus folgt bei näherer Betrachtung der Stabilitätsbedingungen thermodynamischer Systeme, dass die entropische Fundamentalbeziehung in einem stabilen System konkav ist. Dies wird durch die globale Stabilitätsbedingung beschrieben:

$$S(U + \Delta U, V + \Delta V, N) + S(U - \Delta U, V - \Delta V, N) \leq 2S(U, V, N).$$

Geometrisch gedeutet ist der konkave Kurvenverlauf äquivalent zu der Beobachtung, dass alle Tangenten über der Kurve liegen. Lokal gilt eine schwächere Bedingung:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right) \leq 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right) \leq 0,$$

der Entropieverlauf besitzt eine negative Krümmung. Im Falle unabhängiger Änderung von innerer Energie und Volumen gilt noch eine dritte Bedingung:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \cdot \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right)^2 \geq 0.$$

Die Definition stabiler bzw. instabiler Systembereiche ist für Phasenseparation und Phasenübergänge von Bedeutung.

Eine Konsequenz der Stabilitätsbedingungen, ist die folgende Relation für die isochore spezifische Wärme in stabilen Systemen:

$$c_V \geq 0.$$

Ein Wärmefluss ins System hinein führt also zu einer Temperaturerhöhung des Systems.

Für die innere Energie und deren Legendretransformierten gelten analoge Stabilitätsbedingungen. Jedoch unterliegen diese einem Minimumsprinzip, weshalb sich hier die Relationen folgendermaßen umkehren:

- Globale Stabilitätsbedingung:

$$U(S + \Delta S, V + \Delta V, N) + U(S - \Delta S, V - \Delta V, N) \geq 2U(S, V, N).$$

- Lokale Stabilitätsbedingung:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right) \geq 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right) \geq 0.$$

- Die dritte Bedingung bleibt jedoch identisch:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 \geq 0.$$

Die innere Energie und ihre Legendretransformierten sind demnach konvex bezüglich ihrer extensiven Variablen und konkav bezüglich ihrer intensiven Variablen.

Wieder lassen sich für stabile Systeme daraus Schlussfolgerungen auf die Antwortkoeffizienten ziehen:

$$\kappa_T \geq 0, \quad c_P > c_V > 0, \quad \frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{c_V}{c_P}, \quad \text{und} \quad \kappa_T \geq \kappa_S \geq 0.$$

Eine Systemexpansion führt also zu einer Druckabnahme im System und die spezifischen Wärmen stehen im selben Verhältnis zueinander wie die Kompressibilitäten.

Zuletzt wurden phänomenologische Prinzipien eingeführt, welche die Reaktion eines Systemes im Gleichgewicht auf Störungen beschreiben.

- *Le Châtelier*: Jede Fluktuation oder (lokale) Auslenkung aus dem Gleichgewicht führt zu einem spontanen Prozess, der dieses Gleichgewicht wiederherstellt.
- *Le Châtelier-Braun*: Durch eine Fluktuation ausgelöste Sekundärprozesse stellen ebenfalls das Gleichgewicht wieder her.
- *Prinzip vom kleinsten Zwang*: Übt man auf ein System im Gleichgewicht einen Zwang aus, so verschiebt sich das Gleichgewicht derart, dass es dem Zwang ausweicht.

10. Phasenübergänge

Als Phasenübergang wird die Umwandlung einer Phase in eine andere bezeichnet. Ein typisches Beispiel ist der Wechsel zwischen Aggregatzuständen, z. B. Verdampfung oder Kondensation. In Abb. 10.1 sind zwei Phasendiagramme für die Phasen fest, flüssig und gasförmig dargestellt. Markiert sind jeweils der Tripelpunkt und der kritische Punkt. Kurven stellen Phasenkoexistenzlinien dar, bei der zwei Phasen (beispielsweise die feste und die flüssige) gleichzeitig vorhanden sind. Am Tripelpunkt treffen sich die Phasenkoexistenzlinien und alle drei Phasen liegen zugleich vor. Der kritische Punkt liegt am Ende der Koexistenzlinie von flüssiger und gasförmiger Phase. Hier geht der Dichteunterschied der beiden Phasen gegen null und Phasenübergänge zweiter Ordnung finden statt. Rechts wird das Phasendiagramm von Wasser gezeigt – hier offenbart sich eine Anomalie: unter höheren Druck sinkt die Schmelztemperatur.

Phasenübergänge werden in zwei Kategorien eingeteilt: Phasenübergänge erster und zweiter Ordnung.

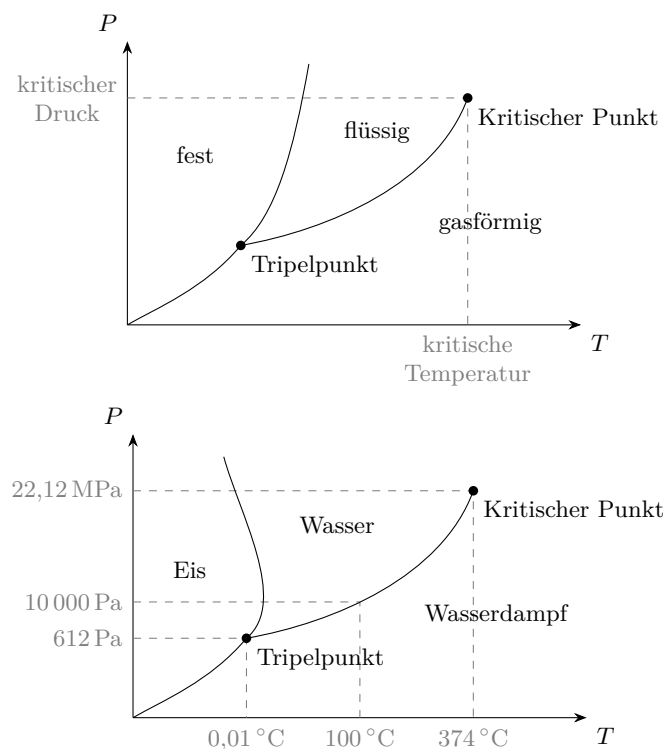


Abb. 10.1.: Phasendiagramme ohne (oben) und mit Anomalie (unten).

10.1. Übergänge erster Ordnung in Einkomponentensystemen

Beispiele für Phasenübergänge erster Ordnung sind Unstetigkeiten in der Dichte oder dem Molvolumen sowie latente Wärme.

Wir wollen zuerst eine exemplarische Diskussion anhand der Van-der-Waals-Zustandsgleichung machen.

Van-der-Waals-Zustandsgleichung Wir haben das Van-der-Waals-Gas bereits in Kapitel 3.3 kennengelernt und die Zustandsgleichung

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (10.1)$$

$$\Leftrightarrow P = \frac{NRT}{V - Nb} - \frac{N^2a}{V^2}, \quad (10.2)$$

die es beschreibt. Für konstante Temperatur erhalten wir aus (10.1)

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)v^2 + \frac{a}{P}v - \frac{ab}{P} = 0. \quad (10.3)$$

Die Gleichung hat entweder drei Lösungen (für kleinere T) oder eine (siehe Abb. 10.2).

Am kritischen Punkt $\{T_k, P_k, v_k\}$ ist $\partial P / \partial v = 0$ und $\partial^2 P / \partial v^2 = 0$ und somit

$$T_k = \frac{8a}{27Rb}, \quad P_k = \frac{a}{27b^2}, \quad v_k = 3b.$$

Diese Relationen verwenden wir, um die Van-der-Waals-Gleichung in reduzierten Größen $p = P/P_k$, $t = T/T_k$ und $\tilde{v} = v/v_k$ zu formulieren:

$$\left(p + \frac{3}{\tilde{v}^2}\right)(3\tilde{v} - 1) = 8t. \quad (10.4)$$

Dies ist eine universelle Gleichung, denn sie hängt nicht von den Gasparametern a und b und damit dem Gas selbst ab. Folglich verhält sich der flüssig-gasförmig-Übergang bei allen Gasen ähnlich, was auch als Ähnlichkeitsgesetz bekannt ist und empirisch semi-quantitativ bestätigt wurde.

Stabilität und Phasentrennung Wir betrachten nun einzelne Isotherme $T < T_k$, also solche mit drei Nullstellen, wie beispielhaft in Abb. 10.3 (links) dargestellt. Rechts ist der Zusammenhang von p und v invertiert. Man sieht sofort, dass $v(P)$ im Bereich von B bis R nicht eindeutig ist und es stellt sich die Frage, welcher Wert dort nun wirklich angenommen wird.

Auch ist bemerkenswert, dass im roten Bereich MLKJF die Stabilitätsbedingung

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T > 0 \Leftrightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T < 0$$

verletzt ist (positive Steigung). Ein Teil der Isotherme ist also unphysikalisch und das System nicht stabil. Hier findet die Phasentrennung in eine Phase mit kleinem Volumen (flüssige Phase) und großen Volumen (gasförmige Phase) statt.

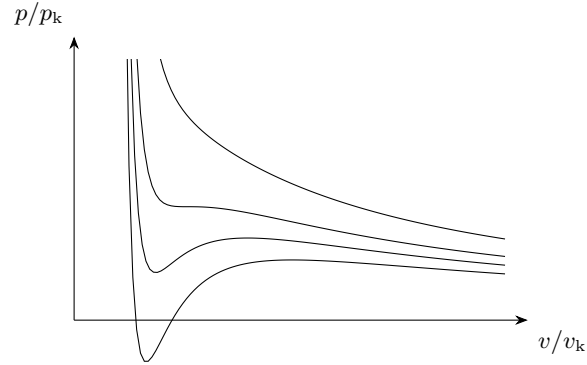


Abb. 10.2.: Verschiedene Isotherme bei unterschiedlichen Temperaturen T im v/v_k - p/p_k -Diagramm nach der (universellen) Van-der-Waals-Gleichung.

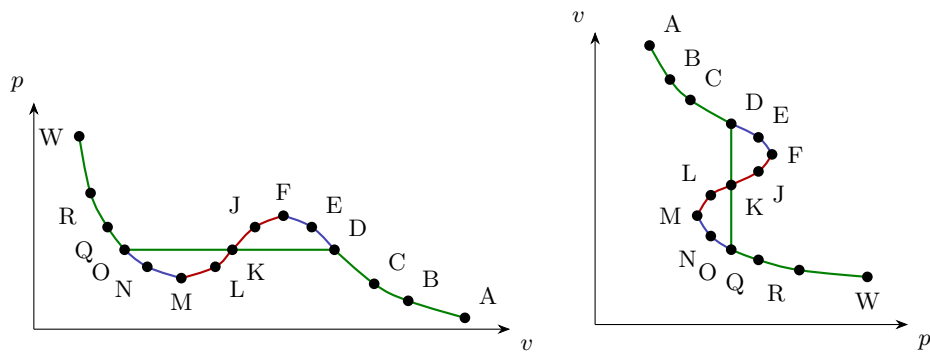


Abb. 10.3.: Links: Schematische Isotherme im P - v -Diagramm zur Darstellung eines Phasenübergangs unterhalb des kritischen Punktes. Rechts: Gleiche Isotherme im invertierten v - P -Diagramm. Einzelne Punkte auf der Isotherme sind mit Buchstaben benannt. Die Lösungen der Gleichung (10.3) entsprechen den Punkten O, K und D. Die physikalische Isotherme ist in grün gekennzeichnet, während instabile Bereiche in rot und metastabile in blau markiert sind.

Chemisches Potential Wir wollen als nächstes die Gibbs-Duhem-Beziehung (2.13)

$$d\mu = -s dT + v dP = \frac{1}{N} dG$$

anwenden, um das chemische Potential zu untersuchen. Integration entlang der Isotherme ($dT = 0$) liefert

$$\mu(T = \text{konst}, P) = \int v dP + \phi(T)$$

mit unbekannter aber hier nicht relevanter Integrationskonstante $\phi(T)$. Der Verlauf von μ ist in Abb. 10.4 abgebildet.

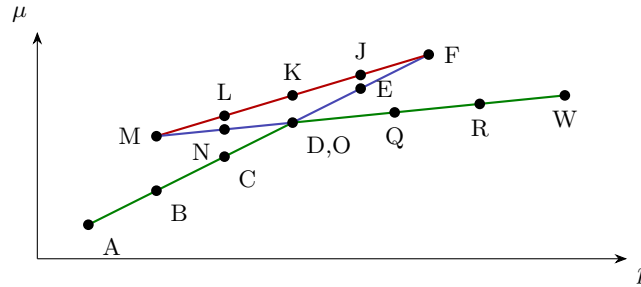


Abb. 10.4.: Schematische Isotherme aus Abb. 10.3 im p - μ -Diagramm. Wieder ist in grün die physikalisch realisierte Isotherme markiert. Im Punkt D,O weist diese einen Knick auf, da hier beide Phasen koexistieren und auf den anderen Zweig gewechselt wird.

Das thermische Gleichgewicht wird durch das Minimum von $\mu = G/N$ bestimmt. Das sind dann die stabilen Zustände. Damit gibt es einen Knick von $\mu(P)$ bei $\mu(D) = \mu(O)$ und auch eine Unstetigkeit in $v = (\partial\mu/\partial P)_T$. In dem fraglichen Bereich koexistieren zwei Phasen (hier Gas und Flüssigkeit) mit unterschiedlicher Dichte und Molvolumen.

Phasenverhalten Koppeln wir nun das System an ein Wärme- und ein Volumenreservoir, halten die Temperatur T konstant und erlauben P sich quasistatisch zu verändern.

Im ersten Bereich $P < P_B$ ist das Molvolumen v eindeutig. Im Bereich $P_B < P < P_D$ ist $v(C) > v(L) > v(N)$. Wir wissen, dass der Zustand L instabil ist, da $\partial v/\partial P > 0$. Das Potential $\mu(C)$ ist kleiner als $\mu(N)$ und C ist im thermischen Gleichgewicht der realisierte Zustand. N ist zwar ebenfalls nicht instabil, aber entspricht nicht dem Minimum von G und ist daher metastabil.

Für $P_D = P_K = P_O$ ist $\mu(D) = \mu(O)$. Hier wird der Zweig gewechselt und zwei Phasen koexistieren (jeweils mit $v(D)$ und $v(O)$). Die übrigen Bereiche werden analog zu den ersten beiden behandelt. Die physikalische Isotherme ist folglich die grüne Kurve in den Abbildungen Abb. 10.3 und Abb. 10.4.

Koexistenzpunkt Die genaue Lage des Koexistenzpunktes lässt sich mithilfe der Bedingung $\mu(O) = \mu(D)$ bestimmen:

$$\begin{aligned} \mu(O) - \mu(D) &= \int_D^O v(P) dP \stackrel{!}{=} 0 \\ &= \int_D^F v dP + \int_F^K v dP + \int_K^M v dP + \int_M^O v dP = 0 \\ \Rightarrow \int_D^F v dP - \int_K^F v dP &= \int_M^K v dP - \int_M^O v dP. \end{aligned}$$

Maxwell-Konstruktion: Die Fläche unterhalb der grünen Gerade in Abb. 10.3 zu der Isothermen von O bis K entspricht der Fläche oberhalb der grünen Geraden zur Isothermen von K bis D.

Die Bedingung $\mu(O) = \mu(D)$ ist auch sinnvoll, denn an dem Phasenkoexistenzpunkt werden Teilchen zwischen zwei Phase/Systemen ausgetauscht. Damit dies aber im thermodynamischen Gleichgewicht geschieht, muss das chemische Potential gleich sein.

Diskussion des Phasenübergangs Betrachten wir nun wieder das Molvolumen (siehe Abb. 10.3). Für $P < P_D = P_O$ ist $v(P)$ groß und für $P > P_O = P_D$ klein. Es kommt zu einem Volumensprung am Koexistenzpunkt, denn

$$v = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T$$

ist dort unstetig. Wir sehen, dass ein Volumensprung einer Unstetigkeit der ersten Ableitung von $\mu = G/N$ entspricht. Aus den gewonnenen Erkenntnissen leiten wir folgende Bezeichnungen ab:

- Ein unstetiger Wechsel von Eigenschaften entspricht dem Übergang zwischen zwei Phasen
- Ein Phasenübergang erster Ordnung entspricht einer Unstetigkeit in der ersten Ableitung eines geeigneten thermodynamischen Potentials (z. B. $G = \mu N$).

Die Zweige im μ - P -Diagramm stellen Phasen im Phasendiagramm dar. Der Schnittpunkt der Zweige ist ein Phasenübergang.

Auch die isotherme Kompressibilität, welche proportional zu $|\partial v / \partial P|$ ist, ist bei $P < P_D$ groß und bei $P > P_O$ klein (besser in Abb. 10.2 zu sehen, die Kurven verlaufen links vom Koexistenzpunkt steil und rechts flach), was unseren Vorstellungen von einem Gas (hohe Kompressibilität) und einer Flüssigkeit (geringe Kompressibilität) entspricht.

Ab dem kritischen Punkt (bei Temperaturen $T > T_K$ bzw. Drücken $P > P_K$) liegt allerdings kein Volumensprung mehr vor (nur eine Lösung von Gleichung (10.3)). Wird der Prozess so gewählt, dass der Übergang bei T_K stattfindet, so handelt es sich um einen Phasenübergang zweiter Ordnung, der im nächsten Kapitel behandelt wird. Es ist aber auch ein Weg denkbar, bei dem zuerst die Temperatur auf über T_K erhöht wird, dann das Volumen vergrößert oder verkleinert wird und die Temperatur anschließend wieder auf ihren Ursprungswert abgesenkt wird. In diesem Fall findet kein Phasenübergang statt, denn die Koexistenzlinie endet im kritischen Punkt.

Entropiesprung Auch die Entropie muss bei einem Phasenübergang erster Ordnung einen Sprung aufweisen, da sie ebenfalls eine Ableitung des unstetigen chemischen Potentials ist: $s = -(\partial \mu / \partial T)_P$. Wir wollen diesen Entropiesprung berechnen:

$$\Delta s = s_D - s_O = \int_D^O \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv = \int_{O \rightarrow D} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_T dv,$$

wobei im ersten Schritt verwendet wurde, dass $dT = 0$ und im zweiten Schritt die Maxwellbeziehungen angewandt wurden. Die Ableitung lässt sich herausziehen und als

$$\Delta s = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta T} \int_{O \rightarrow D} \{P(T + \Delta T, v) - P(T, v)\} dv.$$

10. Phasenübergänge

schreiben. Wegen der Maxwellkonstruktion ist das Integral von P entlang der realen Isotherme gleich dem entlang der van-der-Waals-Isotherme:

$$\int_{O \rightarrow D} P \, dv = \int_{OMKFD} P \, dv.$$

Unter Zuhilfenahme der van-der-Waals-Zustandsgleichung (10.2) kann Δs direkt berechnet werden:

$$\Delta s = \int_{v_O}^{v_D} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv = \int_{v_O}^{v_D} \frac{R}{v-b} dv = R \ln \left(\frac{v_D - b}{v_O - b} \right) > 0. \quad (10.5)$$

Wegen $\Delta s > 0$ nimmt die Entropie beim Übergang von der flüssigen zur gasförmigen Phase sprunghaft zu.

Latente Wärme Bei dem Übergang von O nach D (flüssig nach gasförmig) muss Wärme aufgenommen werden. Dabei wird aber nicht die Temperatur erhöht, sondern der zuvor behandelte Entropiesprung erreicht. Dies wird als latente Wärme bezeichnet. Pro mol wird die Wärme

$$\Delta q = T \Delta s = T(s_D - s_O) = \Delta h \quad (10.6)$$

aufgenommen. Sie ist hier gleich der molaren Enthalpie $\Delta q = \Delta h = T \, ds + v \, dP$, da $P = \text{const.}$

Innere Energie Die molare innere Energieänderung, welche beim Phasenübergang vorliegt entspricht:

$$\Delta u = T \Delta s + P \Delta v.$$

Hebelgesetz Das Molvolumen der koexistierenden Phasen an einem beliebigen Punkt Y des instabilen Bereiches setzt sich wie folgt zusammen:

$$v_Y = x_O v_O + x_D v_D$$

mit den jeweiligen Molbrüchen der Phasen:

$$x_O = \frac{N_O}{N_O + N_D}, \quad x_D = \frac{N_D}{N_O + N_D} \quad \text{wobei} \quad N_O + N_D = 1.$$

Das sogenannte **Hebelgesetz** beschreibt die daraus folgende Gleichheit zwischen dem umgekehrt proportionalem Verhältnis der Molbruchphasenanteile und der Isothermenstrecken $|YD|$ und $|OY|$. Die Relation wird auch als Hebelgleichgewicht bezeichnet:

$$\boxed{\frac{x_O}{x_D} = \frac{v_D - v_Y}{v_Y - v_O} = \frac{|YD|}{|OY|}}.$$

Zusammenfassung Durch die Integration des chemischen Potentials entlang der Isothermen, haben wir die Phasenübergänge näher charakterisiert. Alternativ kann auch die freie Energie betrachtet werden:

$$df = -s dT - P dv.$$

Die Isotherme führt auf:

$$f(T = \text{const}, v) = - \int P dv + \phi_2(T).$$

Die Extrema von $-P(v)$ sind in dieser Darstellung Wendepunkte der freien Energie, denn es gilt:

$$\frac{\partial(-P)}{\partial v} = 0 = \frac{\partial^2 f}{\partial v^2}.$$

Der instabile und metastabile Bereich nimmt damit eine konkave Form an (siehe Abb. [Abb] [Ref]), welche physikalisch durch die anliegende Sekante (ebenfalls Tangente der Isothermen) ersetzt wird und die freie Energie minimiert. Die metastabilen Zustände sind dadurch gekennzeichnet, dass sie lokal stabil sind. Die Beschreibung über die freie Energie ist konsistent mit dem vorherigen Zugang, da sie auf dieselben Koexistenzpunkte wie das chemische Potential führt.

Spinodale und Binodale Weitere grundlegende Begriffe bilden die Spinodale und Binodale. Sie sind in Abb. [Abb] [Ref] abgebildet. Die *Spinodale* beschreibt die Fläche, welche von der Kurve eingeschlossen wird, welche durch alle Extrema der Isothermen im P - v -Diagramm verläuft. Damit beschreibt die Spinodale alle instabilen Bereiche.

Die *Binodale* beschreibt die Fläche, welche von der Kurve eingeschlossen wird, die durch alle Koexistenzpunkte der Isothermen im P - v -Diagramm verläuft, abzüglich der Spinodalen. Diese Fläche umfasst also alle metastabilen Bereiche.

Metastabilität Metastabile Bereiche können durch vorsichtige Kompression (Übersättigung) eines Gases oder durch Expansion einer Flüssigkeit (entlang der Isothermen) erreicht werden. Dann führen Störungen in aller Regel dazu, dass Phasenübergänge in Form von Kondensation oder Verdampfung stattfinden. Gewöhnlich bilden lokale Dichteschwankungen (oder allgemeiner: Inhomogenitäten) Keime für Phasenübergänge. Diese können durch Druckvariationen im Medium verursacht werden. Derartige Keime können natürlich auch durch äußere Einflüsse induziert werden, beispielsweise durch Schall, welcher als Dichtewelle propagierend Dichteschwankungen im Medium verursacht. Ein weiteres Beispiel sind ionisierende Teilchen in der Nebelkammer, welche Kondensation induzieren.

Betrachten wir nicht nur Isotherme, so ist auch die Temperatur natürlich eine wesentliche Kontrollvariable der Phasenübergänge. Überhitzung kann jedoch unter Umständen zu Siedeverzug (oder Unterkühlung zum Kondensationsverzug) führen, falls keine phasenübergangsinduzierende Störungen auftreten.

10.2. Thermodynamische Beschreibung des Phasenüberganges 1. Ordnung im einkomponentigen System

Wir wollen die Phasenübergänge wieder etwas allgemeiner, unabhängig vom Kontext der Van-der-Waals-Gleichung betrachten.

Modellvorstellung Wir betrachten ein System, welches Untersysteme verschiedener Phasen beinhaltet, welche wiederum an ein Volum- und Wärmereservoir angeschlossen sind. Die Phasen sind durch wärmeleitende, bewegliche und materiedurchlässige Flächen getrennt (beispielsweise einer Flüssigkeitsoberfläche).

Zwei-Phasen-Koexistenz Nehmen wir an, es gäbe nur zwei Untersysteme, also zwei zu betrachtende Phasen. Betrachten wir die freie Enthalpie des Gesamtsystems (da T und P die Kontrollgrößen des Systems sind, ist dies naheliegend), so setzt diese sich additiv aus der freien Enthalpie der einzelnen Teilsysteme zusammen:

$$G(T, P, N_1, N_2) = G_1(T, P, N_1) + G_2(T, P, N_2) = N_1\mu_1(T, P) + N_2\mu_2(T, P).$$

Da Druck und Temperatur dank der Reservoirs konstant gehalten sind, nimmt die freie Enthalpie ein Minimum an, sodass ihre Ableitung gleich null ist und unter Zuhilfenahme der Relation $N_2 = N - N_1$ gilt:

$$dG = \frac{\partial G}{\partial N_1} dN_1 + \frac{\partial G}{\partial N_2} dN_2 = [\mu_1(T, P) - \mu_2(T, P)] dN_1 = 0.$$

Daraus folgt die Gleichheit der chemischen Potentiale. Die durch $\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$ beschriebene Phasenkoexistenz entspricht dem Schnitt zweier (Hyper-)Flächen. Dieser Schnitt charakterisiert die Koexistenzlinie $P = P(T)$.

Drei-Phasen-Koexistenz Analog können wir ein Modellsystem mit drei Untersystemen verschiedener Phasen betrachten, dann folgt:

$$G(T, P, N_1, N_2, N_3) = N_1\mu_1(T, P) + N_2\mu_2(T, P) + N_3\mu_3(T, P)$$

und ferner wieder mit $N_1 + N_2 + N_3 = N = \text{const}$ und der Konstanz von Temperatur und Druck:

$$dG = \mu_1(-dN_2 - dN_3) + \mu_2 dN_2 + \mu_3 dN_3 = 0.$$

Auch hier folgt wieder die erwartete Gleichheit der chemischen Potentiale $\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P) = \mu_3(T, P)$ als Schnitt dreier Flächen. Dieser charakterisiert entsprechend keine Koexistenzlinie, sondern einen Koexistenzpunkt, den bereits eingeführten Tripelpunkt.

Beispiel Der Tripelpunkt von Wasser liegt beispielsweise bei 273,16 Kelvin und 0.006 atm.

Im Allgemeinen gibt es keine Quadrupelpunkte für einkomponentige Systeme, da für diese (drei Gleichungen und zwei Unbekannte) keine Lösung bestimmt werden kann.

10.3. Phasendiagramme einkomponentiger Systeme

Wir wollen zu der Van-der-Waals-Beschreibung zurückkehren und mit ihr die weiteren Phasenübergänge diskutieren. Wieder dienen die Isothermen als Ausgangspunkt und das Vorgehen nach der Maxwellkonstruktion führt auf die Koexistenzpunkte $P_{\text{Koex}}(T)$ der unterschiedlichen Phasen. Es ergibt sich ein P - v -Diagramm der Form: [Abb]. Erkennbar sind die Isothermen und ihre Phasenübergangsbereiche. Der Tripelpunkt ist eingezeichnet und durch eine Isobare repräsentiert, welche einen

Berührungspunkt mit jeder Phase hat. Eine weitere Darstellungsform bietet das klassische (P - T -) Phasendiagramm ([Abb][Ref]). Es stellt alle Koexistenzkurven in Abhängigkeit der Temperatur dar. Wir fassen die wichtigsten Begriffe zusammen, welche hier zur Beschreibung der Kurven notwendig sind:

- Die *Sublimation* stellt die Koexistenzdrücke des *fest-gasförmigen* Phasenübergangs dar.
- Das *Schmelzen*, welches durch die *Gefrierdruckkurve* repräsentiert wird, beinhaltet alle Koexistenzdrücke des *fest-flüssigen* Phasenübergangs.
- Das *Sieden*, welches durch die *Dampfdruckkurve* repräsentiert wird, beinhaltet alle Koexistenzdrücke des *flüssig-gasförmigen* Phasenübergangs. Die Kurve endet im *kritischen Punkt*, ab welchem die Dichte des Gases und der Flüssigkeit nicht mehr unterscheidbar sind.
- Alle drei Kurven treffen sich im *Tripelpunkt*.

Clausius-Clapeyron-Gleichung Gegeben sei nun eine Zwei-Phasen-Koexistenzkurve $P(T)$. Entlang dieser gilt:

- Es liegen Entropiesprünge $\Delta s = s_2 - s_1$ vor, welche durch die latente Wärme (Sublimations-, Schmelz- oder Verdampfungswärme) induziert werden.
- Es liegen Volumensprünge $\Delta v = v_2 - v_1$ vor.
- Es liegen allerdings keine Sprünge im chemischen Potential vor: $\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = 0$.

Für jede Phase i gilt die Gibbs-Duhem-Gleichung der Form:

$$d\mu_i = -s_i dT + v_i dP.$$

Da entlang der Koexistenzkurve keine Änderung des chemischen Potentials erfolgt, gilt auch:

$$d\Delta\mu = 0 = -\Delta s dT + \Delta v dP = \left(-\Delta s + \Delta v \frac{dP}{dT}\right) dT.$$

Da beliebige Temperaturänderungen physikalisch erlaubt sind folgt ferner:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v}.$$

Mit Einsetzen der Relation für die Wärmezufuhr erhalten wir schließlich die Clausius-Clapeyron-Gleichung:

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta q}{T\Delta v} = \frac{\Delta Q}{T\Delta V}}.$$

Die Gleichung ermöglicht folglich mittels der Kenntnis der Wärmezufuhr und der Volumenänderung die Koexistenzkurve zu erschließen und gilt für alle Koexistenzkurven. Im Allgemeinen nimmt beim fest-flüssig-Phasenübergang die Entropie und das Volumen zu, sodass auch die Koexistenzkurve eine positive Steigung hat. Ausnahme zu dieser Regel bildet Wasser, dessen Kristallstruktur im festen Zustand für ein größeres Volumen sorgt als im flüssigen Zustand (die höchste Dichte liegt bei 4°C). Die praktischen Folgen dieser Anomalie sind nicht unerheblich - zum einen führt dies dazu, dass Eis und damit ganze Eisberge schwimmen, dass Seen von oben nach unten gefrieren, dass Eis eine enorme Sprengkraft besitzt, usw.

10.4. Phasenübergänge 1. Ordnung in Mischungen

Natürlich können wir auch mehrkomponentige Systeme betrachten. Zum Beispiel können wir Salz oder Ammoniak in Wasser lösen oder Alkohol-Wasser-Mischungen herstellen, deren Gefrierpunkt niedriger ist als bei reinem Wasser. Wir wollen derartige Systeme auch aus thermodynamischer Sicht modellieren.

Modellvorstellung Wieder betrachten wir ein aus mehreren Untersystemen bestehendes System, welches an Wärme- und Volumenreservoir gekoppelt ist. Betrachten wir M Phasen im Gleichgewicht, so werden diese mit M Untersystemen repräsentiert. Jedes Untersystem hat wiederum unterschiedliche Komponenten (r Stück), sodass jede Phase α die Einstellkomponenten $N_1^\alpha, \dots, N_r^\alpha$ besitzt.

Die in einer Phase vorliegende Gesamtanzahl entspricht natürlich der Summe über alle Einzelanzahlen, $N^\alpha = \sum_{k=1}^r N_k^\alpha$. Die Gesamtanzahl einer einzelnen Komponente im Gesamtsystem entspricht natürlich der Summe über alle Untersysteme: $N_k = \sum_{\alpha=1}^M N_k^\alpha$. Ein einzelner Molbruch einer chemischen Komponente entspricht:

$$x_k^\alpha = \frac{N_k^\alpha}{N^\alpha} \quad \text{mit} \quad \sum_{k=1}^r x_k^\alpha = 1.$$

Liegen insgesamt keine chemischen Reaktionen vor, so sind die Gesamtanzahlen konstant. Damit folgt für die einzelnen Molbruchänderungen einer Komponente:

$$\sum_{\alpha=1}^M N_k^\alpha = 0.$$

Da Temperatur und Druck die Kontrollvariablen des Systems sind, betrachten wir die freie Enthalpie:

$$G = \sum_{\alpha=1}^M G^\alpha \quad \text{mit} \quad G^\alpha(T, P, N_1^\alpha, \dots, N_r^\alpha) = \sum_{k=1}^r \mu_k^\alpha N_k^\alpha.$$

Die letzte Gleichheit folgt aus der Euler-Gleichung. Es stellt sich die Frage, welche die relevanten Variablen sind. Zwar gilt

$$\mu_k^\alpha = \mu_k^\alpha(T, P, N_1^\alpha, \dots, N_r^\alpha),$$

jedoch kann durch Rausziehen der Gesamtanzahl N^α eine Darstellung in Abhängigkeit der Molbrüche erzeugt werden:

$$\mu_k^\alpha = \mu_k^\alpha(T, P, x_1^\alpha, \dots, x_{r-1}^\alpha, N_r^\alpha).$$

Nun kann die letzte Variable, N_r^α , durch $1 - \sum_{k=1}^{r-1} x_k^\alpha$ ersetzt werden.

Diese Darstellung ist damit nur noch von $(r-1)M + 2$ *inneren* intensiven Variablen abhängig und ermöglicht eine vollständige qualitative Beschreibung der Phasenübergänge.

Die quantitativ exakte Beschreibung erfordert $rM + 2$ *äußere* Variablen.

Phasen-Gleichgewicht Im Gleichgewicht nimmt das System ein Minimum bezüglich der freien Enthalpie an ($(dG)_{T,P} = 0$), also gilt:

$$(dG)_{T,P} = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{k=1}^r \mu_k^{\alpha} dN_k^{\alpha} = \sum_{k=1}^r \sum_{\alpha=2}^M \left(\mu_k^{\alpha} - \mu_k^1 \right) dN_k^{\alpha} = 0.$$

Die zweite Gleichheit folgt aus der Stoffmengenkonstanz des Gesamtsystems. Aus dieser Relation folgt letztlich wieder die Gleichheit der chemischen Potentiale einer Komponente:

$$\boxed{\mu_k^1 = \mu_k^2 = \dots = \mu_k^M}. \quad (10.7)$$

Dies gilt jeweils für alle Komponenten $k = 1, \dots, r$ und ist dadurch physikalisch begründbar, dass die Stoffe zwischen den Phasen übertreten können.

Wir wollen uns nun der Frage widmen, wie viele Freiheitsgrade f im Phasen-Gleichgewicht vorliegen. Dazu müssen wir die Frage beantworten, wie viele Parameter notwendig sind, um die Phasen und ihre Phasenkoexistenz zu beschreiben.

Gibbs'sche Phasenregel Diese Motivation führt uns zur Betrachtung einkomponentiger und mehrkomponentiger Systeme unter diesem Gesichtspunkt:

- *Einkomponentige Systeme* haben nur eine Komponente ($r = 1$) und damit zwei $((r - 1) M + 2)$ innere intensive Variablen, nämlich P und T . Im Phasendiagramm lassen sich die Freiheitsgrade sehr leicht ablesen. Für alle Phasenbereiche sind die zwei Variablen unabhängig voneinander wählbar, es folgt der Freiheitsgrad $f = 2$. Auf den Koexistenzlinien ($P(T)$) beschränkt sich der Freiheitsgrad auf eine Variable. Im Drei-Phasenkoexistenzpunkt ist der Freiheitsgrad natürlich: $f = 0$.
- *Mehrkomponentige Systeme* haben r Komponenten und damit ganz allgemein $(r - 1) M + 2$ innere Variablen. Der Freiheitsgrad ergibt sich hier mittels der Verallgemeinerung der Beobachtung am einkomponentigen System als Differenz der Zahl der inneren Variablen und der vorliegenden Bestimmungsgleichungen $r (M - 1)$:

$$f = [(r - 1) M + 2] - [r (M - 1)].$$

Der zweite Term folgt daraus, dass pro betrachtete Komponente im System exakt $M - 1$ Gleichungen für die chemischen Potentiale der Komponente in den M unterschiedlichen Phasen vorliegen (Vergleich Gleichung 10.7).

Aus dieser Verallgemeinerung folgt die

Gibbs'sche Phasenregel:

$$\boxed{f = r - M + 2}.$$

Sie beschreibt die Zahl der thermodynamischen Freiheitsgrade eines Systems im Phasen-Gleichgewicht und entspricht der Zahl der frei wählbaren intensiven Variablen. Es lässt sich daraus folgern, dass maximal $M \leq r + 2$ Phasen koexistieren können.

Ein einfacher Weg sich die Phasenregel zu merken besteht in der Veranschaulichung, dass $r + 2$ die intensiven Variablen $T, P, \mu_1, \dots, \mu_r$ beschreibt und die Gibbs-Duhem-Gleichung für jede Phase zu einer Reduktion um eine Variable beiträgt.

10.5. Phasendiagramme binärer Mischungen

Wir betrachten nun ein System mit zwei Komponenten ($r = 2$). Dabei kann es sich zum Beispiel um Metalllegierungen, Flüssigkristalle oder Flüssigkeitsgemische handeln.

Ein- und Zweiphasengebiete Wir üben zuerst die Anwendung der Phasenregel. Betrachten wir das System

- im Einphasenraum mit $M = 1$, so folgt mit der Gibbs'schen Phasenregel ein Freiheitsgrad $f = 3$. Die frei wählbaren Größen sind T, P, x_1 .
- Entlang der Phasenkoexistenzebene ($M = 2$) existiert ein Freiheitsgrad $f = 2$ mittels der Größen T und P . Die dritte Variable x_1 ist hier durch die geltende Gleichheit der chemischen Potentiale ($\mu_i^1 = \mu_i^2$) festgelegt.
- Koexistieren drei Phasen entlang einer Kurve ($M = 3$), so reduziert sich der Freiheitsgrad wieder auf $f = 1$ mit der freien Variable T .
- Der Quadrupelpunkt mit $M = 4$ hat einen Freiheitsgrad $f = 0$.

Phasendiagramm Wir wollen uns nun zwei exemplarische Phasenübergänge genauer ansehen.

Im T - x_1 -Diagramm [Abb][ref] ist der gas-flüssig-Übergang eines binären Gemisches bei konstantem Druck dargestellt. Wieder wird ein Koexistenzbereich charakterisiert, der die Phasenübergänge vorgibt. Betrachtet man einen Destillationsprozess, so beobachtet man, dass die Temperaturerhöhung bis zum Koexistenzbereich und der anschließende Phasenübergang in die gasförmige Phase dazu führen, dass die Stoffmengenkonzentration x_1 abnimmt. Auf diese Phasenübergangseigenschaft beruht der Destillationsprozess.

Im nächsten T - x_1 -Diagramm ([abb][ref]) ist ein fest-flüssig-Übergang schematisch dargestellt. Wieder definieren die markierten Bereiche die Koexistenzbereiche verschiedener Phasen; diesmal gibt es auch einen Koexistenzbereich zweier fester Phasen unterschiedlicher Stoffmengen Zusammensetzungen (α, β).

Wird beispielsweise der feste Zustand β erhitzt und in den flüssigen Zustand überführt, so hat sowohl der flüssige Zustand, als auch das ursprünglich erhitzte feste Medium eine andere stoffliche Zusammensetzung, sodass der Verflüssigungsprozess entlang der Koexistenzkurven nach unten abrutscht - Ausnahme bildet der eutektische Punkt. Dieser verbindet alle drei Phasen über eine Isotherme und ist im eigentlichen Sinne eine Kurve (wenn die Abhängigkeit vom Druck mitberücksichtigt wird). Der fest-flüssig-Phasenübergang am eutektischen Punkt stellt sicher, dass die Zusammensetzungen der flüssigen und festen Phasen an diesem Punkt gleich bleiben und kontrollierbarer ist.

Zusammenfassung

Es gibt Phasenübergänge erster und zweiter Ordnung. Erstere werden zum Beispiel durch Unstetigkeiten in der Dichte oder dem Molvolumen oder durch latente Wärme gebildet.

Phasenübergänge erster Ordnung in Einkomponentensystemen In einem Van-der-Waals-

Gas gilt die reduzierte, universelle Van-der-Waals-Zustandsgleichung:

$$\left(p + \frac{3}{\tilde{v}^2}\right)(3\tilde{v} - 1) = 8t$$

mit den reduzierten Größen:

$$p = \frac{P}{P_k}, \quad t = \frac{T}{T_k}, \quad \tilde{v} = \frac{v}{v_k},$$

wobei die Größen am kritischen Punkt mit k denotiert sind. Bedingt durch die Unabhängigkeit der Zustandsgleichung von den Gasparametern a und b , verhalten sich alle Gase beim flüssig-gasförmig-Übergang gleich. Dies wird als das *Ähnlichkeitsgesetz* bezeichnet. Die Zustandsgleichung beschreibt verschiedene Isotherme. Jene für welche $T < T_k$ gilt, besitzen ein ausgezeichnetes Minimum und Maximum. Zwischen diesen ist die Stabilitätsbedingung,

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T > 0 \quad \leftrightarrow \quad \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T < 0,$$

allerdings verletzt. Damit ist ein Teil der Isotherme unphysikalisch und das System instabil. Es erfolgt dort eine Phasentrennung, bei der die zwei Zustände (flüssig und gasförmig, welche links und rechts der Extrema vorliegen) in verschiedenen Verhältnissen entlang einer Isobaren mit unerschiedlichen Dichten und Molvolumina koexistieren.

Betrachtet man das chemische Potential, welches die Isotherme charakterisiert und das thermische Gleichgewicht durch ihr Minimum bestimmt, so beobachtet man eine Unstetigkeit im Molvolumen $v = (\partial\mu/\partial P)_T$ dort, wo die stabile Phase des Systems jeweils endet.

Für die Bereiche, in denen $v(P)$ nicht mehr eindeutig ist, gilt zusammenfassend:

- Der physikalische Zustand ist instabil, sobald $\partial v/\partial P > 0$ gilt.
- Das Minimum des chemischen Potentials charakterisiert immer den realisierten Zustand.
- Nicht instabile Zustände, welche ein größeres chemisches Potential haben als stabile Zustände, nennt man metastabil.
- An dem Punkt, an dem ein Knick im chemischen Potential der Isothermen vorliegt, findet ein Zweigwechsel statt und zwei Phasen koexistieren mit unterschiedlichen Molvolumina.

Dieser Koexistenzpunkt lässt sich mittels der Gleichheit der chemischen Potentiale in diesem Punkt bestimmen. Die Gleichheit ist auch physikalisch gedeutet naheliegend, da an diesem Punkt ein Gleichgewichtszustand zweier koexistenter Phasen vorliegt. Diese Bedingung führt auf die sogenannte Maxwellkonstruktion,

$$\int_D^F v \, dP - \int_K^F v \, dP = \int_M^K v \, dP - \int_M^O v \, dP.$$

Sie besagt, dass die durch die Isotherme und die Isobare des Überganges von stabilem zu metastabilem Bereich eingeschlossenen Flächen gleich groß sind. Am Koexistenzpunkt findet nun bedingt durch die Unstetigkeit im Molvolumen auch ein Volumensprung statt. Verallgemeinert gilt:

- Ein unstetiger Wechsel von Eigenschaften entspricht dem Übergang zwischen zwei Phasen.

- Ein Phasenübergang erster Ordnung entspricht einer Unstetigkeit in der ersten Ableitung eines geeigneten thermodynamischen Potentials (z. B. $G = \mu N$).

Auch die Kompressibilität erfährt aufgrund ihrer Proportionalität zur Ableitung des Molvolumens einen Sprung. Entsprechend unserer Intuition, ist sie für Gase groß und für Flüssigkeiten klein.

Ab dem kritischen Punkt findet kein Volumensprung mehr statt. Findet ein Übergang bei der kritischen Temperatur T_k statt, so ist dies ein Übergang zweiter Ordnung.

Auch die Entropie, $s(T, v) = -(\partial\mu/\partial T)_P$, weist durch ihre Abhängigkeit vom Molvolumen einen Sprung auf. Dies führt zu einer sprunghaften Zunahme der Entropie beim Phasenübergang von flüssig zu gasförmig.

Als *latente Wärme* wird die Wärme bezeichnet, welche aufgenommen wird und den Entropiesprung zu ermöglichen (diese Wärme erhöht die Temperatur nicht!). Pro Mol wird die Wärme

$$\Delta q = T\Delta s = T(s_D - s_O) = \Delta h$$

aufgenommen. Sie entspricht der molaren freien Enthalpie, da der Druck konst ist. Die Energieänderung entspricht:

$$\Delta u = T\Delta s + P\Delta v.$$

11. Phasenübergänge zweiter Ordnung

Wir wollen uns nun weiter mit den Phasenübergängen zweiter Ordnung auseinandersetzen.

11.1. Klassifikation

Die Einteilung in Übergänge erster und zweiter Ordnung wird nach Ehrenfest wie folgt definiert:

Phasenübergänge erster Ordnung sind dadurch ausgezeichnet, dass sie eine Unstetigkeit in der *ersten* Ableitung eines geeigneten Potentials aufweisen. So haben wir im vorherigen Kapitel Sprünge in der Entropie oder im Molvolumen konstatiert.

Phasenübergänge zweiter Ordnung sind hingegen dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Unstetigkeit in der *zweiten* Ableitung des thermodynamischen Potentials besitzen. Das heißt, dass diese Übergänge keine latente Wärme aufnehmen (oder abgeben).

Die zweiten Ableitungen sind mit verallgemeinerten Suszeptibilitäten (wie der spezifischen Wärme) verknüpft. Deren Divergenzen werden mit kritischen Exponenten beschrieben, welche wiederum kritische Phänomene charakterisieren.

Die Unstetigkeiten haben zur Folge, dass das thermodynamische Potential keine analytische Funktion eines Kontrollparameters des Phasenübergangs ist, also keine Potenzreihenentwicklung für das Potential existiert.

Wir wollen die Phasenübergänge zweiter Ordnung nun an einem einführenden Beispiel illustrieren.

11.2. Flüssig-Gas-Übergang

Wir fangen mit der Betrachtung eines Systems an, welches von einem Volumen- und Wärmereservoir umgeben ist. Dieses beinhaltet ein Mol eines Stoffes mit Molvolumen v . Diese soll in unserem Gedankenexperiment die Zwangsvariable, bzw. den sogenannten Ordnungsparameter des Systems darstellen. Ferner unterliegt es möglichen Fluktuationen. Die molare freie Enthalpie wird somit ebenfalls von der Zwangsvariablen abhängen: $g(T, P, v)$. Stellt sich ein ungehemmtes Gleichgewicht ein, so nimmt die molare freie Enthalpie ihr Minimum an:

$$\frac{\partial g}{\partial v} = -\Delta P = -(P_S - P) = 0.$$

Wobei P_S den Systemdruck bezeichnet. Daraus folgt die erwartete Druckgleichheit $P_S = P$ und ferner gilt: $\partial^2 g / \partial v^2 > 0$.

11. Phasenübergänge zweiter Ordnung

Es stellt sich nun die Frage, wie der Verlauf der molaren freien Enthalpie in Abhängigkeit des eingeführten Kontrollparameters aussieht. [Abb][ref] Wir betrachten verschiedene Punkte des bekannten P - T -Diagrammes und skizzieren den Verlauf von g in Abhängigkeit von v : Nahe der Koexistenzkurve zeichnen sich die Minima der Molvolumina der flüssigen und gasförmigen Phase ab. Global minimal ist dasjenige, welches die Phase des betrachteten Punktes beschreibt und durch das chemische Potential festgelegt wird (das andere Minimum kennzeichnet den metastabilen Zustand). Auf der Koexistenzlinie selbst, sind beide Minima gleich groß. Nähert man sich dem kritischen Punkt entlang der Koexistenzkurve, so nimmt sowohl die Barriere zwischen den zwei Minima, als auch deren Molvolumendifferenz ab. Im kritischen Punkt selbst liegt nur noch ein breites Minimum vor. Die Breite des Minimums folgt aus der zweiten Ableitung $\partial^2 g / \partial v^2 = -\partial \Delta P / \partial v$, welche (aufgrund von natürlichen Fluktuationen nur ungefähr) null ist. Daraus folgt wiederum die Divergenz der isothermen Kompressibilität:

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial \Delta P} \rightarrow \infty.$$

Wir haben dies bereits bei der Van-der-Waals-Zustandsgleichung beobachtet, deren Isotherme im kritischen Punkt einen Sattelpunkt hat. Diese Divergenz führt dazu, dass bereits kleinste Druckänderungen zu großen Volumenänderungen innerhalb des Mediums führen, insgesamt also starke Volumenfluktuationen vorliegen. Dieses Phänomen wird auch als *kritische Opaleszenz* bezeichnet, bei welcher Flüssigkeit aufgrund der Lichtstreuungen an Dichtefluktuationen trüb erscheint.

11.3. Landautheorie

Wir wollen nun eine sehr grundlegende klassische Theorie zur Beschreibung von Phasenübergängen zweiter Ordnung einführen: die *Landautheorie*. Sie ist zwar unvollständig und nur beschränkt gültig, ist jedoch ein wertvolles Werkzeug in der Auseinandersetzung mit den Phasenübergängen.

Para-Ferromagnetischer-Übergang Wir beginnen mit einem generischen Beispiel und führen eine neue Variable ein: Das molare magnetische Moment m , welches eine verallgemeinerte Wegvariable beschreibt. Mit der neu eingeführten Kontrollvariable folgt für die molare freie Enthalpie:

$$dg = -s dT + v dP + \mu_0 H dm.$$

Der letzte Term beschreibt das magnetische Arbeitsdifferential, dessen verallgemeinerte Kraft durch das (äußere) Magnetfeld gegeben ist.

Wir können nun das Magnetfeld über die Temperatur auftragen und das Verhalten der neuen Kontrollvariable beobachten: [Abb] [ref]. Das Vorzeichen des wirkenden Magnetfelds bestimmt das Vorzeichen des magnetischen Moments. Die Koexistenzlinie dieser dadurch unterschiedenen Phasen liegt auf der T -Achse und endet im kritischen Punkt. Analog zum kritischen Punkt im P - T -Diagramm, beschreibt dieser Punkt den Ort, ab welchem das magnetische Moment null ist und die zwei Phasen damit nicht mehr unterscheidbar sind.

Das molare magnetische Moment m wirkt hier als sogenannter *Ordnungsparameter*, welcher in der Hochtemperaturphase den Wert null annimmt und in der Tieftemperaturphase ungleich null ist.

Betrachten wir genauer, was in der Nähe des kritischen Punktes passiert: Das Magnetfeld ist gleich null. Da m nun klein ist, nehmen wir eine Taylornäherung vor:

$$g(T, P, m) = g_0(T, P) + am^2 + bm^4.$$

Die Form folgt aus den folgenden Kriterien: 1. Es gilt offenkundig eine Symmetrie der Form $g(m) = g(-m)$, dies lässt darauf schließen, dass m^n mit $n = 2, 4, \dots$ gilt. 2. Ferner gilt für m gegen $\pm\infty$ Stabilität, denn g hat bei endlichem m sein Minimum, sodass $b > 0$ folgt.

Mit der Taylornäherung um T_{kr} folgt $a = a_0(T - T_{\text{kr}})$ und damit ferner:

$$g = g_0(T, P) + a_0(T - T_{\text{kr}})m^2 + bm^4.$$

Dies ist die **generische Form der freien molaren Enthalpie** und sie reicht für wesentliche Aussagen über die Phasenübergänge.

Wir wollen den Verlauf der Funktion anhand dreier Beispiele diskutieren:

- $T > T_{\text{kr}}$: Für diesen Fall ist $a > 0$, sodass das Minimum von g nicht sehr breit ist.
- $T = T_{\text{kr}}$: Für diesen Fall ist $a = 0$, sodass das Minimum von g sehr breit ist.
- $T < T_{\text{kr}}$: Für diesen Fall ist $a < 0$, sodass g zwei Minima und ein Maximum besitzt.

Für ein Minimum von g (im Gleichgewichtszustand) gilt:

$$\frac{\partial g}{\partial m} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 g}{\partial m^2} > 0.$$

Die Minimierung der freien Enthalpie führt damit auf den realisierten Verlauf des magnetischen Moments:

$$m(T) = \begin{cases} 0, & T > T_{\text{kr}} \\ \pm \sqrt{\frac{a_0}{2b}} (T_{\text{kr}} - T)^\beta & \text{mit } \beta = \frac{1}{2}, \quad T \leq T_{\text{kr}} \end{cases}.$$

Wobei β den kritischen Exponenten bezeichnet und das Minimum für $T = T_{\text{kr}}$ auch bei null liegt. In Abb. [Ref][Abb] ist der Verlauf vom Ordnungsparameter m skizziert - er ist kontinuierlich und verläuft ohne Sprung.

Wir wollen uns nun den kritischen Exponenten widmen und ihre Bedeutung untersuchen.

Kritische Exponenten und zweite Ableitungen Die kritischen Exponenten sind in der Regel mit den zweiten Ableitungen nahe dem bzw. am kritischen Punkt verknüpft.

Die spezifische Wärme und α Ein Beispiel dafür bildet die spezifische Wärme, $c_P = -T (\partial^2 g / \partial T^2)_P$, für welche bei Einsetzen der erarbeiteten generischen Formen von g und $m(T)$ folgt:

$$\Delta c_P = c_P - c_P^0 = \begin{cases} 0, & T > T_{\text{kr}} \\ -T_{\text{kr}} \frac{a_0^2}{b}, & T < T_{\text{kr}} \end{cases}. \quad (11.1)$$

11. Phasenübergänge zweiter Ordnung

Es liegt also ein Sprung der zweiten Ableitung bei der kritischen Temperatur vor. Die Entropie selbst (als erste Ableitung) hingegen ist stetig.

Eine wichtige Verallgemeinerung für die Änderung der spezifischen Wärmekapazität bildet die folgende Form:

$$\Delta c_P \propto \begin{cases} (T - T_{\text{kr}})^{-\alpha'}, & T > T_{\text{kr}} \\ (T_{\text{kr}} - T)^{-\alpha}, & T < T_{\text{kr}} \end{cases}. \quad (11.2)$$

Für die Landautheorie sind die kritischen Exponenten α und α' gleich null, da für diese die zuvor in Gleichung 11.1 eingeführte Unstetigkeit mit den konstanten Beträgen gilt. Im allgemeinen - in realen Systemen - sind diese Exponenten jedoch ungleich null.

Die molare Suszeptibilität und γ Ein weiteres Beispiel ist die molare Suszeptibilität χ mit $\chi^{-1} = (\partial H / \partial m)_{T,P}$, welche sich wie folgt als zweite Ableitung schreiben lässt:

$$\chi^{-1} = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial m^2} \right)_{T,P}.$$

Dabei wird vorausgesetzt, dass das Differential der molaren freien Enthalpie mit dem magnetischen Arbeitsdifferential ergänzt wird und $\mu_0 = 1$ gilt. Für Temperaturen $T > T_{\text{kr}}$ gilt $m = \chi H$.

Wieder kann eine verallgemeinerte Form für die Suszeptibilität aufgestellt werden:

$$\chi^{-1} = \begin{cases} 2a_0 (T - T_{\text{kr}})^{\gamma'}, & T > T_{\text{kr}} \\ 4a_0 (T_{\text{kr}} - T)^{\gamma}, & T < T_{\text{kr}} \end{cases}.$$

Im Rahmen der Landautheorie gilt: $\gamma = \gamma' = 1$. Das heißt, dass die Suszeptibilität für Temperaturen $T \rightarrow T_{\text{kr}}$ divergiert. Das System reagiert damit sehr sensibel auf das Magnetfeld (analog zur Divergenz der isothermen Kompressibilität, welche zu großer Sensibilität des Systems bezüglich Druckänderungen führt).

Ableitung des Magnetfelds und δ am kritischen Punkt Der letzte kritische Exponent, den wir nun einführen wollen hängt mit dem Magnetfeld am kritischen Punkt, $H = \left(\frac{\partial g}{\partial m} \right)_{T_{\text{kr}},P}$, zusammen. Für den Ordnungsparameter folgt damit die Form:

$$m = \pm \left(\frac{1}{4b} \right)^{1/3} |H|^{1/\delta}.$$

Aus der Landautheorie folgt $\delta = 3$. Die Terme erster und zweiter Ordnung in m treten nicht auf, da am kritischen Punkt $a = 0$ gilt. Für die Temperatur T_{kr} ist m also nicht proportional zum Magnetfeld.

Wir wollen zum Abschluss des Kapitels noch ein paar kontextualisierende Bemerkungen machen und den Kreis schließen, indem wir einen Vergleich des soeben Erarbeiteten mit einem Phasenübergang einer Van-der-Waals-Flüssigkeit nahe dem kritischen Punkt machen:

- Die Landautheorie stimmt mit den experimentellen Werten nicht überein. Dies liegt daran, dass es sich bei der Theorie um eine sogenannte Mean-Field-Theorie handelt, welche die einzelnen

mikroskopischen Freiheitsgrade und Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Molekülen nicht berücksichtigt. Über Mittelungen Aussagen treffend, kann sie auch die Fluktuationen der Ordnungsparameter nicht beschreiben, doch eben jene Fluktuationen können aufgrund kritischer Phänomene eine wichtige Rolle in der Nähe des kritischen Punktes spielen. Die Theorie betrachtet zudem ausschließlich Bereiche nahe des Phasenüberganges und ist begrenzt oder nicht gültig für andere Bereiche.

- Die kritischen Exponenten weisen eine Universalität auf. Sie sind ausschließlich von der Dimension des Raumes und des Ordnungsparameters abhängig. Der Ursprung ihrer Universalität bildet der Umstand, dass sie eine Mittelung über atomare Details dadurch rechtfertigen, dass weitreichende Korrelationen zwischen Fluktuationen der Ordnungsparameter vorliegen.
- Eine genauere Berechnung der Exponenten erlaubt die Theorie der Renormierungsgruppen nach Wilson, Kadanoff und Fischer.

Van-der-Waals-Flüssigkeit nahe dem T_{kr} Wir ersetzen jetzt den Ordnungsparameter m wieder durch den Dichteunterschied der Phasen, Δv und das Magnetfeld durch den Druck. Für den Dichteunterschied folgt entlang der Phasenkoexistenzkurve hin zum kritischen Punkt:

$$\Delta v = v_g - v_{\text{fl}} \propto (T_{\text{kr}} - T)^{1/2}$$

mit kritischem Exponenten $\beta = 1/2$. Für die isotherme Kompressibilität gilt:

$$\Delta \kappa_T^{-1} = -v \frac{\partial P}{\partial v} \propto (T_{\text{kr}} - T)$$

mit kritischem Exponenten $\gamma = \gamma' = 1$. Am kritischen Punkt selbst gilt:

$$v - v_{\text{kr}} \propto (P_{\text{kr}})^{1/3}$$

mit kritischem Exponenten $\delta = 3$.

Es ergeben sich also die selben Exponenten der Landautheorie wie für den Ordnungsparameter m .

Zusammenfassung

Die **Klassifikation von Phasenübergängen** unterteilt sich in die

- **Phasenübergänge erster Ordnung**, welche durch eine Unstetigkeit in der ersten Ableitung eines thermodynamischen Potentials gekennzeichnet sind, und die
- **Phasenübergänge zweiter Ordnung**, welche durch eine Unstetigkeit in der zweiten Ableitung eines thermodynamischen Potentials charakterisiert werden. Diese Übergänge verursachen bzw. nehmen im Gegensatz zu ersteren keine latente Wärme auf.

Zur Charakterisierung eines Phasenüberganges wurde der **Ordnungsparameter** eingeführt. Dieser ändert sich in Abhängigkeit der Phase und des Phasenüberganges und kann ferner ein Maß für die Ordnung eines Systems sein. Ein Beispiel dafür ist das magnetische Moment, welches bei einem para-ferromagnetischen Phasenübergang ab kritischer (Curie-)Temperatur gleich null ist.

Wir haben die **freie molare Enthalpie** - genauer gesagt ihre **generische Form**

$$g(T, P) = g_0(T, P) + a(T - T_{\text{kr}})m^2 + bm^4$$

und ihren Verlauf an bestimmten Punkten des Phasendiagramms und bei verschiedenen Temperaturen betrachtet.

Im kritischen Punkt nimmt sie ein breites Minimum an, d.h. die zweite Ableitung $\partial^2 g / \partial v^2 = -\partial P / \partial v$ ist gleich null, das Inverse ist proportional zur Kompressibilität, sodass diese am kritischen Punkt divergiert.

Ein daraus folgendes physikalisches Phänomen ist die **kritische Opaleszenz**: Da durch kleine Druckänderungen bereits große Volumenänderungen erzeugt werden, wird Licht an den daraus resultierenden Dichtefluktuationen gestreut und die Flüssigkeit erscheint trüb.

Der realisierte Verlauf des magnetischen Moments folgt aus dem Minimum der freien Enthalpie mit:

$$m(T) = \begin{cases} 0, & T > T_{\text{kr}} \\ \pm \sqrt{\frac{a_0}{2b}} (T_{\text{kr}} - T)^\beta & \text{mit } \beta = \frac{1}{2}, \quad T \leq T_{\text{kr}} \end{cases}$$

und **kritischem Exponenten** β .

Analog kann ein kritischer Exponent α für die Änderung der spezifischen Wärme, $c_P = -T(\partial^2 g / \partial T^2)_P$, hergeleitet werden:

$$\Delta c_P \propto \begin{cases} (T - T_{\text{kr}})^{-\alpha'}, & T > T_{\text{kr}} \\ (T_{\text{kr}} - T)^{-\alpha}, & T < T_{\text{kr}} \end{cases}.$$

Auch die Beschreibung der molaren Suszeptibilität mit $\chi^{-1} = (\partial H / \partial m)_{T,P} = (\partial^2 g / \partial m^2)_{T,P}$ führt auf einen kritischen Exponenten γ :

$$\chi^{-1} = \begin{cases} 2a_0 (T - T_{\text{kr}})^{\gamma'}, & T > T_{\text{kr}} \\ 4a_0 (T_{\text{kr}} - T)^\gamma, & T < T_{\text{kr}} \end{cases}.$$

Ein weiterer kritischer Exponent, δ , folgt aus der Betrachtung des Magnetfelds am kritischen Punkt:

$$m = \pm \left(\frac{1}{4b} \right)^{1/3} |H|^{1/\delta}.$$

Die **Landautheorie** zur Beschreibung der Phasenübergänge zweiter Ordnung wurde eingeführt. In dieser sind α und α' gleich null, $\gamma = \gamma' = 1$ und $\delta = 3$.

Dieselben kritischen Exponenten ergeben sich auch aus der Betrachtung des Dichteunterschieds der Phasen, Δv , und des Drucks P . Es gelten die Relationen:

- $\Delta v = v_g - v_{\text{fl}} \propto (T_{\text{kr}} - T)^{1/2}$ mit $\beta = 1/2$.
- $\Delta \kappa_T^{-1} = -v \frac{\partial P}{\partial v} \propto (T_{\text{kr}} - T)$ mit $\gamma = \gamma' = 1$.
- $v - v_{\text{kr}} \propto (P_{\text{kr}})^{1/3}$ mit $\delta = 3$.

12. Das Nernst-Postulat

Das Nernst-Postulat VI ist uns bereits in Kapitel 1.6 in der Formulierung nach Planck begegnet. Wir wollen es nun etwas weiter vertiefen und die sich daraus ergebenden Folgerungen ausarbeiten.

12.1. Formulierung und Interpretation

Wir rekapitulieren die Formulierung nach Planck:

Nernst-Postulat nach Planck Für jeden Variablensatz $\{V, N_1, \dots, N_k\}$ existiert genau ein Punkt, für welchen gilt:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_k} = 0 \quad \text{und} \quad S = 0.$$

Mit der eingeführten Definition der Entropie, $S = k_B \ln g(U, V, N_k) \geq 0$, folgt:

Es existiert eine Grundzustandsenergie U_0 mit Besetzungszahl $g(U, V, N_k) = 1$, der bei $T = 0$ angenommen wird. Die Entropie dieses nicht entarteten Grundzustandes ist null.

Diese Aussage wird in der Quantenmechanik etwas abgeschwächt,

12.2. Folgerungen für zweite Ableitungen

Wir wollen nun die Konsequenzen dieser Aussage anhand verschiedener zweiter Ableitungen diskutieren:

Spezifische Wärme: Für diese gilt aufgrund des Nernst-Postulates und dessen Konsequenz, dass die Entropie proportional mit T^α wächst (wobei $\alpha > 0$ gilt) mit abnehmender Temperatur $T \rightarrow 0$:

$$c_V = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_V \rightarrow 0 \quad \text{und} \quad c_P = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P \rightarrow 0.$$

Weitere zweite Ableitungen: Wir werden nun unter anderem neue Koeffizienten einführen, welche in Relation mit den bereits eingeführten Antwortkoeffizienten stehen.

- **Isochorer Spannungskoeffizient:** Mit der Maxwellbeziehung der freien Energie,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \rightarrow 0, \quad T \rightarrow 0,$$

führen wir einen neuen Koeffizienten ein:

$$\beta(T, V) = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{P\kappa_T} \rightarrow 0, \quad T \rightarrow 0.$$

Für $T \rightarrow 0$ folgt auch $\beta \rightarrow 0$.

- **Thermischer Ausdehnungskoeffizient:** Analog folgt aus der Betrachtung der Maxwellbeziehung der freien Enthalpie,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten,

$$\alpha(T, P) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \rightarrow 0, \quad T \rightarrow 0,$$

dass dieser für $T \rightarrow 0$ gegen null geht.

- Daraus folgt nunmehr, dass auch der Term

$$\frac{c_P - c_V}{T} = \frac{v\alpha^2}{\kappa_T} \rightarrow 0, \quad T \rightarrow 0$$

gegen null geht für $T \rightarrow 0$. Ausnahme bildet natürlich das ideale Gas, für welches $c_P - c_V = R$ gilt.

Weitere Folgerungen Im Limes $T \rightarrow 0$ sind die freie und die innere Energie natürlich gleich. Für die Ableitungen gilt:

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V &= - \lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \\ &= \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) - \lim_{T \rightarrow 0} \left(T \frac{\partial S}{\partial T}\right) - \lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \end{aligned}$$

Die zwei letzten Terme der letzten Zeile sind gleich null, da der erste proportional zur spezifischen Wärme ist und für den zweiten dies offensichtlich folgt. Damit gilt:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 0.$$

Schematisch sehen die Kurvenverläufe der freien und inneren Energie wie in Abb. [Abb][Ref] dargestellt aus.

12.3. Zur Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts

Aus dem Nernst-Postulat folgt auch:

Die $(T = 0)$ -Isotherme fällt mit der $(S = 0)$ -Adiabate zusammen. Das führt dazu, dass der absolute Temperatur- und Entropienullpunkt mit reversiblen, adiabatischen Prozessen nicht erreicht wird.

Startet man nämlich bei einem Punkt für den $T \neq 0 \neq S$ gilt, so findet man keinen Schnittpunkt entlang dessen Adiabate oder Isentrope mit der $(T = 0)$ -Isotherme.

Die Abkühlung eines Systems durch Wärmeentzug scheitert aufgrund der Abhängigkeit des Wärmeentzugs von der spezifischen Wärme, welche im Laufe der Abkühlung immer stärker gegen null geht. Eine alternative Kühlmethode bietet die *adiabatische Entmagnetisierung*. Bei dieser werden Spins entlang eines Feldes ausgerichtet und das Feld im Anschluss adiabatisch wieder so gesenkt, dass eine Abkühlung des Systems zur Erhaltung der Ausrichtungsordnung erzeugt wird. Dieser Ansatz wird durch das innere Feld selbst, also die Wechselwirkung zwischen den einzelnen magnetischen Momenten begrenzt, hat allerdings Temperaturen von $15 \mu K$ realisieren können.

Eine weitere Alternative ist die *Laserkühlung*. Diese hat 2003 eine Temperatur von $0,5 \text{ nK}$ erzeugt. Dabei bremst ein Laserstrahl ein Atom welches sich auf diesen zubewegt mittels Impulsübertrag ab. Gesteuert wird die Abbremsung mit Hilfe des Dopplereffektes, welcher eine kontrollierte Absorption durch die Atome ermöglicht, welche sich auf den Strahl zubewegen, sodass insgesamt die mikroskopische kinetische Energie des Mediums und damit dessen Temperatur abnehmen kann.

Zusammenfassung

Das **Nernst-Postulat** nach Planck besagt, dass für jeden Variablensatz genau ein Punkt existiert für welchen

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_k} = 0 \quad \text{und} \quad S = 0.$$

gilt. Dieser Grundzustand ist folglich nicht entartet.

Das Postulat impliziert auch das Verhalten der Antwortkoeffizienten bei abnehmender Temperatur $T \rightarrow 0$:

- Die spezifische Wärme geht entsprechend

$$c_V = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_V \rightarrow 0 \quad \text{und} \quad c_P = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P \rightarrow 0$$

gegen null.

- Der thermische Ausdehnungskoeffizient gegen ebenfalls gegen null:

$$\alpha(T, P) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \rightarrow 0, \quad T \rightarrow 0.$$

- Der neu eingeführte **isochore Spannungskoeffizient** geht ebenfalls mit

$$\beta(T, V) = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha}{P\kappa_T} \rightarrow 0$$

gegen null.

- Dies gilt auch für den Term:

$$\frac{c_P - c_V}{T} = \frac{v\alpha^2}{\kappa_T} \rightarrow 0.$$

Der absolute Nullpunkt wird in der Realität nicht erreicht. Wird zum Beispiel ein System durch Wärmeabfuhr gekühlt, welche proportional zur spezifischen Wärme ist, so nimmt entsprechend der beobachteten Abnahme der spezifischen Wärme mit abnehmender Temperatur auch der Wärmefluss ab, sodass eine absolute Kühlung zum Grundzustand nicht erreicht wird. Alternative Kühlmethoden (welche den absoluten Nullpunkt ebenfalls nicht erreichen, doch näher an ihn ran-kommen) sind:

- Die **adiabatische Entmagnetisierung**
- und die **Laserkühlung**.

Teil II.

Statistische Physik

13. Gesamtheiten

14. Die kanonische Gesamtheit

15. Information und Entropie

Die *Informationstheorie*, welche ursprünglich auf den Mathematiker Claude Shannon zurückgeht, behandelt unter anderem die Informationsübertragung, Datenkompression und Kodierung. Sie führt die Größen der Information und Entropie zusammen und bildet einen populären Zugang zur Ensembletheorie. Auch wir wollen im Verlauf dieses Kapitels durch sie eine neue Perspektive darauf eröffnen.

15.1. Begriffe

Information Wir können uns dem Begriff der *Information* im Allgemeinen auf sehr unterschiedliche Weise nähern. Die Informationstheorie als mathematischer Teilbereich versucht dies durch eine quantitative Beantwortung der folgenden Frage: Wie groß ist der Informationsgehalt $I(s)$ eines Ereignisses s mit Eintrittswahrscheinlichkeit $P(s)$?¹

Wir können a priori folgende Postulate für die Information eines Ereignisses formulieren:

Postulat VII (Information sicherer Ereignisse):

Ein sicheres Ereignis s mit Eintrittswahrscheinlichkeit $P(s) = 1$ hat einen leeren Informationsgehalt $I(P(s) = 1) = 0$.

Postulat VIII (Antikorrelation von Information und Wahrscheinlichkeit):

Der Informationsgehalt $I(P(s))$ fällt monoton in $P(s)$. D.h., je unwahrscheinlicher ein Ereignis, desto mehr Information enthält es.

Postulat IX (Additivität des Informationsgehaltes):

Für zwei unabhängige Ereignisse s_1 und s_2 gilt bekannterweise: $P(s_1 \wedge s_2) = P(s_1) \cdot P(s_2)$. Für ihre Informationsgehalte gilt Additivität: $I(s_1 \wedge s_2) = I(s_1) + I(s_2)$.

Diese Postulate werden durch eine Größe der Form

$$I(P(s)) = -C \ln P(s)$$

mit $C > 0$ erfüllt. Dabei wird die Einheit der Information durch die Konstante C bestimmt. Zudem sei darauf hingewiesen, dass $I(s) \in [0, \infty]$.

¹ Beispiel für ein Ereignis s ist ein gedruckter Text, dessen Wahrscheinlichkeit $P(s)$ aus den Einzelwahrscheinlichkeiten der Wort- und Silbenkombinationen berechnet werden kann.

15. Information und Entropie

Der Informationsbegriff findet sehr konkrete Anwendungen in Bereichen der Nachrichtenübertragung und Datenspeicherung, welche um eine Informationsmaximierung bemüht sind.

Grad der Unbestimmtheit Wir widmen uns nun der Anwendung des Informationsbegriffes auf die Ensembletheorie. Der *Grad der Unbestimmtheit* definiert den mittleren Informationsgehalt (den Erwartungswert) eines Ensembles von $\{s\}$:

$$\tilde{S} = \langle I(s) \rangle = \sum_S I(s)P(s) = -C \sum_S P(s) \ln P(s). \quad (15.1)$$

Entsprechend ist der Grad der Unbestimmtheit für ein s mit $P(s) = 1$ gleich null.

Entropie der Thermodynamik Setzen wir $C = k_B$, erhalten wir unter der Annahme, dass die Entropie dem maximalen Grad der Unbestimmtheit entspricht

$$S = \max \tilde{S} = \max \left(-k_B \sum_S P(s) \ln P(s) \right).$$

Dies impliziert eine Maximierung unter Nebenbedingung (die Entropie strebt stets unter normierten Wahrscheinlichkeiten $P(s)$ ihr Maximum an), welche wir im Folgenden für das mikrokanonische Ensemble überprüfen möchten.

15.2. Mikrokanonische Gesamtheit

Wir haben bereits erwähnt, dass die Normiertheit der Wahrscheinlichkeiten, $\sum_S P(s) = 1$, eine Nebenbedingung darstellt. Wir erörtern nun unter welcher Wahrscheinlichkeit \tilde{S} maximiert wird und schreiben die Variation von \tilde{S} unter gegebener Nebenbedingung wie folgt:

$$\begin{aligned} 0 &= \delta[\tilde{S} - \lambda k_B \sum_S P(s)] \\ &= -k_B \sum_S \delta[P(s) \ln P(s)] - \lambda k_B \sum_S \delta P(s) = -k_B \sum_S (\ln P(s) \delta P(s) + \delta P(s)) - \lambda k_B \sum_S \delta P(s) \\ &= -k_B \sum_S \delta P(s) [\ln P(s) + 1 + \lambda] = -k_B \sum_S \delta P(s) \cdot 0 \end{aligned}$$

λk_B bezeichnet den Lagrange-Parameter. Die letzte Gleichheit folgt zwangsläufig aus der Beliebigkeit von $\delta P(s)$. Damit nehmen alle Einzelwahrscheinlichkeiten eine Konstante der Form $P(s) = \exp(-(1 + \lambda))$ an. Da alle gleich sind, folgt ferner unter der Wahrscheinlichkeitsnormiertheit:

$$P(s) = \frac{1}{g},$$

wobei g die Anzahl der Zustände bezeichnet. Dies deckt sich mit der Ergodenhypothese (Postulat V). Einsetzen der Wahrscheinlichkeit in 15.1 führt auf

$$S = k_B \ln g,$$

das Grundpostulat der statistischen Mechanik.

15.3. Kanonische Gesamtheit

Bedingt durch das Wärmebad gilt für die kanonische Gesamtheit eine zusätzliche makroskopische Nebenbedingung:

$$U = \langle U_S \rangle = \sum_S P(s) U_S.$$

Die innere Energie ist von Fluktuationen betroffen, wodurch lediglich der Energieerwartungswert festgelegt ist. Wir ergänzen diese Nebenbedingung in der Variationsrechnung:

$$0 = \delta[\tilde{S} - \lambda k_B \sum_S P(s) - \beta k_B \sum_S P(s) U_S].$$

Analog zur Rechnung für das mikrokanonische Ensemble führt diese Gleichung auf

$$0 = \ln P(s) + 1 + \lambda + \beta U_S$$

und damit auch auf

$$P(s) = \frac{1}{Z} e^{-\beta U_S},$$

wobei Z die Zustandssumme $Z := \exp(1 + \lambda) = \sum_S \exp(-\beta U_S)$ bezeichnet. Der Faktor $\beta = (k_B T)^{-1}$ ist uns aus der statistischen Mechanik bekannt.

Wir wollen die Voraussagen dieser Zwischenergebnisse auf ihre Vereinbarkeit mit der statistischen Mechanik im Folgenden überprüfen.

Entropie Für die Entropie folgt:

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_S P(s) \ln P(s) \\ &= -k_B \sum_S \frac{1}{Z} e^{-\beta U_S} (-\ln Z - \beta U_S) \\ &= k_B \ln Z + k_B \beta U. \end{aligned}$$

Die Gleichheit der letzten beiden Zeilen folgt aus der Wahrscheinlichkeitsnormiertheit.

Temperatur Unter Zuhilfenahme des Entropieausdrucks folgt für die Temperatur:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{\partial S}{\partial U} \\ &= k_B \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} + U \right) \frac{\partial \beta}{\partial U} + \beta k_B \\ &= k_B \left(\sum_S (-U_S) P(s) + U \right) \frac{\partial \beta}{\partial U} + \beta k_B \\ &= k_B \cdot 0 \cdot \frac{\partial \beta}{\partial U} + \beta k_B. \end{aligned}$$

Mittels Umstellung erhalten wir den erwarteten Faktor $\beta = (k_B T)^{-1}$.

Freie Energie Auch die freie Energie,

$$F = U - TS = -k_B T \ln Z,$$

entspricht dem erwarteten Ausdruck.

15.4. Die großkanonische Gesamtheit

Wir wollen uns nun dem großkanonischen Ensemble zuwenden. Wir betrachten darin ein System, welches nicht nur an ein Wärmebad (Vergleich zum kanonischen Ensemble), sondern auch an ein sogenanntes Teilchenbad gekoppelt ist. Dadurch können Teilchen zwischen dem Teilchenbad und dem System ausgetauscht werden. Wir führen diesen Umstand formal durch eine neue makroskopische Nebenbedingung ein:

$$N = \langle N_s \rangle = \sum_s P(s) N_s,$$

welche die absolute Teilchenmenge durch eine mittlere Teilchenmenge ersetzt. Analog zu unserer vorherigen Variationsrechnung und unter Berücksichtigung des weiteren Lagrange-Parameters γk_B erhalten wir für die Einzelwahrscheinlichkeiten der Ensemblemitglieder den Ausdruck

$$P(s) = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta U_s - \gamma N_s}.$$

Dabei bezeichnet

$$Z_G := e^{1+\lambda} = \sum_s e^{-\beta U_s - \gamma N_s}$$

die groß(kanonisch)e Zustandssumme. Wir interessieren uns wieder für die Faktoren β und γ und untersuchen die relevanten Größen.

Entropie Für die Entropie erhalten wir analog zu vorigem Ausdruck:

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_s P(s) \ln P(s) \\ &= k_B \ln Z_G + k_B \beta U + k_B \gamma N, \end{aligned}$$

wobei β und γ von U und N abhängen können.

Temperatur Auch hier erhalten wir analog zum Vorgehen beim kanonischen Ensemble den Faktor $\beta = (k_B T)^{-1}$.

Chemisches Potential Berechnen wir das chemische Potential über:

$$-\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N},$$

erhalten wir den zweiten Faktor

$$\gamma = -\frac{\mu}{k_B T} = -\beta \mu.$$

Großes Potential Das großkanonische Potential können wir wie folgt schreiben:

$$\begin{aligned}\Omega &= U - TS - \mu N \\ &= -k_B T \ln Z_G \\ &= -PV.\end{aligned}$$

Die letzte Zeile folgt bekanntermaßen mit der Euler-Gleichung. Für die Einzelwahrscheinlichkeiten folgt damit:

$$\boxed{\begin{aligned}P(s) &= \frac{1}{Z_G} e^{-\beta(U_s - \mu N_s)} \\ &= e^{\beta(\Omega - U_s + \mu N_s)}\end{aligned}} \quad (15.2)$$

mit großer Zustandssumme

$$\boxed{\begin{aligned}Z_G(T, V, \mu) &= \sum_s e^{-\beta(U_s - \mu N_s)} \\ &= e^{-\Omega/k_B T} = e^{-\beta\Omega} = e^{\beta PV}\end{aligned}} \quad (15.3)$$

und sogenanntem Gibbs-Faktor $\exp(-\beta(U_s - \mu N_s))$.

Alternativ kann die Wahrscheinlichkeit auch mittels einer Taylorentwicklung von S_R , der Reservoir-entropie, hergeleitet werden.

16. Erste Anwendungen des großkanonischen Ensembles

16.1. Mittlere Energie und Teilchenzahl

Bislang haben wir das chemische Potential μ pro Mol betrachtet und mit $N = \langle N_s \rangle$ die mittlere Molzahl bezeichnet. Jetzt soll μ das chemische Potential pro Teilchen (μ/L) und $N = \langle \nu \rangle$ die mittlere Teilchenzahl (NL) kennzeichnen.¹ Bezeichnet $s(\nu)$ einen Zustand s mit Teilchenzahl ν , so können wir die große Zustandssumme (15.3) wie folgt schreiben:

$$\begin{aligned} Z_G(T, V, \mu) &= \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{s(\nu)} e^{\beta(\mu\nu - U_{s(\nu)})} \\ &= e^{-\beta\Omega(T, V, \mu)}. \end{aligned}$$

Für die Einzelwahrscheinlichkeiten (15.2) ergibt sich analog die äquivalente Formulierung:

$$P(s(\nu)) = \frac{1}{Z_G} e^{\beta(\mu\nu - U_{s(\nu)})}.$$

Alle großen S durch kleine s ersetzen!

¹ $L = 6 \cdot 10^{23}$ bezeichnet hier die Avogadro-Konstante.

17. Das ideale Fermi-Gas

Betrachten identische, nicht-wechselwirkende Teilchen mit halbzahligem Spin Bsp.:

17.1. Extensive thermodynamische Variable

Zustandsdichte Wir wollen ebene Wellen betrachten, welche eine Energie

haben. Diese ist durch den Wellenvektor charakterisiert. Damit folgt für die Zustandsdichte:

Großkanonisches Potential Wir haben das große Potential bereits als Summe über diskrete Zustände formuliert. Nun schreiben wir es als Integral über kontinuierliche Zustände als:

$$\begin{aligned}\Omega &= -k_B T \int_0^\infty \ln [1 + e^{\beta(\mu - \epsilon)}] D(\epsilon) d\epsilon \\ &= -k_B T D_0 \int_0^\infty \ln [1 + e^{\beta(\mu - \epsilon)}] \sqrt{\epsilon} d\epsilon.\end{aligned}$$

Mittlere Teilchenzahl Wir erinnern an die mittlere Besetzungszahl eines Zustandes k mit der Energie ϵ_k :

$$N_k^{FD} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} + 1}.$$

Wir charakterisieren die mittlere Besetzungszahl für eine kontinuierliche Energieverteilung mit Hilfer der Fermi-Verteilungsfunktion:

$$f(\epsilon).$$

Damit folgt für die Besetzungszahl

beide Gleichungen.

Innere Energie Für die mittlere innere Energie $U = \langle \epsilon \rangle$ ergibt sich mit der mittleren Besetzungszahl:

17. Das ideale Fermi-Gas

Wir wollen das große Potential ausgehend von der inneren Energie berechnen. Dazu integrieren wir partiell mit zugehörigen Faktoren

$$\begin{aligned}a(\epsilon) &= \epsilon^{3/2} \\ b'(\epsilon) &= \\ b(\epsilon) &=: \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}U &= D_0 a(\epsilon) b(\epsilon) \Big|_0^\infty + \frac{3}{2} D_0 \int \sqrt{\epsilon} \frac{1}{\beta} \ln \left[e^{\beta(\mu - \epsilon)} + 1 \right] d\epsilon \\ &= 0 - \frac{3}{2} \Omega\end{aligned}$$

Nach dem großen Potential umgestellt erhalten wir

$$\Omega = -\frac{2}{3}U = -PV$$

und damit

$$P = \frac{2}{3} \frac{U}{V},$$

die Zustandsgleichung für das Fermigas. Wir vergleichen das Ergebnis mit den klassischen idealen Gasen, für welche

$$PV = Nk_B T$$

gilt. Diese Gleichung wird durch $Nk_B T = 2U/3$ eingeschlossen.

17.2. Klassischer Grenzfall

Im klassischen Grenzfall ist die Fugazität $e^{\beta\mu}$ sehr viel kleiner als eins. Die Erklärung dieses Tatbestandes folgt später. Damit folgt für die Verteilungsfunktion ein neuer Ausdruck:

$$,$$

die korrigierte Boltzmann-Statistik. Arbeiten wir mit der korrigierten Boltzmann-Statistik folgt für die mittlere Teilchenzahl

$$.$$

mit der de-Broglie'schen Wellenlänge λ_B . Damit beschreibt λ_B^3 im übertragenen Sinne das Volumen, welches ein Teilchen einnimmt. Die Quantenkonzentration $n_Q = \lambda_B^{-3}$ Kriterium für den klassischen Grenzfall: Wenn die Dichte n sehr viel kleiner ist als n_Q spüren die Teilchen ihren Quantencharakter nicht.???

17.3. Quanten-Grenzfall

Den Quanten-Grenzfall beispielsweise das entartete Elektronengas verhält sich anders als das ideale Gas. Für das Elektron gibt es zwei Einstellungsmöglichkeiten: [F] und eine Dichte:[F] Diese seien feste

Parameter. Das Fermi-Gas bei $T = 0$ Für $T = 0$ läuft β gegen unendlich. Um die Verteilungsfunktion für diesen Fall auszuwerten nehmen wir eine Fallunterscheidung vor:

Zustände mit $\mu > \epsilon$ sind vollständig besetzt, alle anderen Zustände mit $\epsilon > \mu$ sind nicht besetzt. Für $T = 0$ sind also alle Zustände bis $\epsilon_F = \mu(T = 0, N, V)$ mit maximal einem Teilchen pro Zustand besetzt. Alle Zustände darüber sind unbesetzt, weshalb $\epsilon_F = \mu$ auch als Fermienergie oder Fermikante bezeichnet wird.

Wir wollen μ berechnen. Ausgehend von der Teilchenzahl erhalten wir:

$$\begin{aligned} N &= \int_0^{\mu_0} D(\epsilon) d\epsilon \\ &= \frac{2V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\mu_0} \sqrt{\epsilon} d\epsilon \\ &= \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mu_0^{3/2} \end{aligned}$$

mit $n = N/V$ folgt damit für μ_0 :

$$\mu_0 =: \epsilon_F =: k_B T_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 n \right)^{2/3}.$$

Wir illustrieren dies durch folgendes Beispiel. Mit für Elektronen typischen Werten erhalten wir eine Fermi-Temperatur von $T_F \approx 10^5 \text{K}$.

Berechnen wir die Teilchenzahl in Abhängigkeit von μ , so können wir μ in Abhängigkeit einer Teilchendichte ($n = N/V$) schreiben.

$$N$$

Entwickeln wir nach T/T_F erhalten wir zwei neue Ausdrücke für μ und U :

18. Das ideale Bose-Gas

Viele nicht-klassische Effekte können auf die Bose-Einstein-Kondensation zurückgeführt werden. Dazu gehören Suprafluidität von ^4He und Supraleitung durch Cooper-Paare. Das erste Bose-Einstein-Kondensat wurde jedoch erst 1995 realisiert. Der Nobelpreis dafür wurde 2001 an Cornell, Wiemann und Ketterle vergeben.

18.1. Chemisches Potential

Für das Kondensat gilt $\mu < 0$, denn die gegensätzliche Annahme impliziert auf Grund des Ausdruck $N_k = \dots$ die Möglichkeit einer unphysikalischen unendlichen Besetzungszahl N_k . Die Fugazität ξ liegt zwischen null und eins. Für ξ gegen 1 Wir nehmen eine Besetzungszahl des Grundzustandes an, welche viel größer als eins ist. Damit folgt für $N_1 = -k_B T / \mu$ und

$$\mu(T) = -\frac{k_B T}{N_1}$$

geht gegen null für $T \rightarrow 0$.

18.2. Bose-Einstein-Kondensation

Wir wollen eine mittlere Besetzungszahl berechnen und nutzen die Zustandsdichten mittels

$$N_e = \int_0^\infty \dots$$

Taylor-Entwickeln wir diesen Ausdruck in ξ weiter erhalten wir

...

mit Potenzreihe

...

..... Die Besetzung des Grundzustandes in Abhängigkeit der Temperatur sieht wie folgt aus: Ist die Temperatur T größer T_{BE} , so ist der Grundzustand näherungsweise unbesetzt. Für Temperaturen, welche T_{BE} untertreffen wird die Besetzungszahl durch

$$\begin{aligned} N_1 &= N - N_e^{\text{max}} \\ &= N \left[1 - \left(\frac{T}{T_{\text{BE}}} \right)^{3/2} \right] \end{aligned}$$

[Grafik] Für $T = T_{\text{BE}}$ setzt die Kondensation in den Grundzustand an und ist für $T = 0$ mit einer vollständigen Grundbesetzung abgeschlossen. Soll T_{BE} nach oben verschoben werden, kann dies durch Kompression des Bose-Gases Volumen mittels Abkühlung erreicht werden. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass T_{BE} zur Dichte des Gases proportional ist. Die Abweichungen der theoretischen Vorhersage von T_{BE} für ${}^4\text{He}$ ist auf die Vernachlässigung der Ww zurückzuführen. Werte einfügen Die (${}^4\text{He}$ -)Suprafluidität, ein Zustand verschwindender Viskosität, wird dadurch bedingt, dass die (${}^4\text{He}$ -)Atome einen kohärenten Quantenzustand einnehmen. Bei der praktischen Kühlung eines Rb^{87} -Bose-Teilchen-Gases wurde eine signifikante Ansammlung der Teilchen im Grundzustandsenergiebereich ab 170nK beobachtet.

19. Quantenstatistik mit Operatoren

Wir wollen uns abschließend mit der statistischen Mechanik der Quantenmechanik

19.1. Dichtematrix

Die Energie von Zuständen können als Eigenwerte des Hamiltonoperators ermittelt werden. Wir betrachten nun ein Ensemble von quantenmechanischen Zuständen mit einer Entropie

...

wobei die innere Energie und die mittlere Teilchenzahl kennzeichnet. Wir wollen eine kurze Gegenüberstellung der klassischen und Quanten-Mechanik vornehmen: [Tabelle] Die Zustandsbeschreibung erfolgt zum einen durch ein Systempunkt im Phasenraum zum anderen durch ein Zustandsvektor im Hilbert-Raum. Messungen erfolgen durch Funktionen über den Phasenraum oder Anwendung von Operatoren. Die Beschreibung der statistischen Gesamtheit folgt einer Wahrscheinlichkeitsdichte im Phasenraum oder einer Wahrscheinlichkeitsverteilung im Hilbert-Raum. Die Mittelwerte im Ensemble werden durch Phasenraum-Mittelung oder Zustandsmittelung gebildet. Wir definieren eine Dichtematrix

...

Es handelt sich dabei um einen statistischen Operator für (statistische) Ensemble. Die Zustandsvektoren dieses Ausdrucks bilden ein vollständiges Orthonormalsystem. Wir berechnen den gesuchten Mittelwert nun durch eine Anwendung

...

der Dichtematrix. Dabei haben wir die grundlegenden Postulate der Quantenmechanik (Normiertheit/1 und Orthogonalität einfügen) genutzt. Dies entspricht der Spurbildung, auch trace genannt (Summieren über alle Diagonalelemente des Operators bezüglich der Basis s). Bildlich gesprochen wird der zur Observablen gehörige Operator und anschließend die Dichtematrix angewandt, welche die (zu den Zuständen gehörigen) Zustandswahrscheinlichkeiten ermittelt. Anschließend wird über alle zugehörigen Diagonalelemente (Eigenwerte) summiert. Aus der Normiertheit (...) des Operators folgt für die Spur wie im Klassischen:

...

Es gilt für zweifache Anwendung der Dichtematrix??? umformulieren

...

Jeder positive semi-definite Operator mit Spur gleich eins ist als Dichtematrix geeignet. Da er die Bedingungen, welche wir an die Zustandswahrscheinlichkeiten stellen (Normiertheit und Postivität)

19. Quantenstatistik mit Operatoren

erfüllt. Reine Zustände bezeichnen Ensemble mit einem ausgezeichneten Zustand m , welcher mit absoluter Wahrscheinlichkeit ($P(s) = \delta_{sm} \rightarrow P(m) = 1$) vorliegt. Formal beschreiben wir derartige Zustände mit einem Dichteoperator der Form

...

Analog zum klassischen Nernst'schen Postulat beobachten wir für ein quantenmechanisches Ensemble: Geht T gegen null, so geht das System in einen eindeutigen Grundzustand über, sodass die Dichtematrix und die mittlere Abweichung (?) ein Zustand minimaler Entropie vorliegt.

....

folgt.

19.2. Satz von Liouville

Wir wollen die Zeitentwicklung der Dichtematrix außerhalb eines thermodynamischen Gleichgewichts beschreiben. Unter Zuhilfenahme der Schrödinger-Gleichung und ihrer Adjungierten:

...

können wir für $\hat{\rho}$ folgende Entwicklung beobachten:

...

Diese Gleichung wird als von-Neumann Gleichung bezeichnet. Wir bemerken, dass der Kommutator-abhängige Ausdruck analog zu seinem klassischen Gegenstück (..), der Liouville-Gleichung formalisiert ist.

19.3. Thermodynamisches Ensemble

Ein mikrokanonisches Ensemble folgt der bekannten Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(s) = 1/g$, damit folgt für den quantenstatistischen Formalismus eine Dichtematrix

...

Ein kanonisches Ensemble folgt hingegen der Verteilung

$$P(s) =$$

Die Zustandssumme lässt sich wie folgt schreiben:

...

Dies entspricht der eingeführten Definition der Spurbildung. Die Anwendung des Ausdrucks erlaubt die Berechnung der freien Energie,

...

Für das großkanonische Ensemble erinnern wir an die Wahrscheinlichkeit

...

Analog zu vorigem Vorgehen können wir den quantenstatistischen Formalismus um

$$\rho$$

und

$$Z_G$$

erweitern. Dabei haben wir einen neuen Operator, den Teilchenzahloperator \hat{N} eingeführt. Dieser nimmt beispielsweise für den harmonischen Oszillator die Form

$$\hat{N} = \sum_i a_i^\dagger a_i$$

an. Die Summanden geben die Anzahl der Schwingungsquanten an.

Literaturverzeichnis

- [1] Nist: *Loschmidt constant*, physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?n0std (abgerufen am 20.4.2022).
- [2] C. Lexikon: *Loschmidt-Konstante*, chemie.de/lexikon/Loschmidt-Konstante (abgerufen am 20.4.2022).
- [3] W. Nolting: *Grundkurs Theoretische Physik 4/2: Thermodynamik* (Springer Spektrum, Berlin, 2016).