

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	21
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
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	45
4.1. Quantenmechanische Zustände	45
4.2. Binäres Modellsystem	45
4.3. Grundannahmen: Thermodynamik und statistische Mechanik	48
4.4. Spinsysteme im thermischen Kontakt	49
5. Thermodynamische Prozesse und Maschinen	53
5.1. Quasistatische Prozesse	53
5.2. Reversible und irreversible Prozesse	54
5.3. Prozesse maximaler Arbeit	56
5.4. Wirkungsgrad von Maschinen	59
5.5. Der Carnot-Zyklus	61

6. Information und Entropie	63
6.1. Begriffe	63
6.2. Mikrokanonische Gesamtheit	64
6.3. Kanonische Gesamtheit	65
6.4. Die großkanonische Gesamtheit	66
7. Erste Anwendungen des großkanonischen Ensembles	69
7.1. Mittlere Energie und Teilchenzahl	69
8. Das ideale Fermi-Gas	71
8.1. Extensive thermodynamische Variable	71
8.2. Klassischer Grenzfall	72
8.3. Quanten-Grenzfall	72
9. Das ideale Bose-Gas	75
9.1. Chemisches Potential	75
9.2. Bose-Einstein-Kondensation	75
10. Quantenstatistik mit Operatoren	77
10.1. Dichtematrix	77
10.2. Satz von Liouville	78
10.3. Thermodynamisches Ensemble	78

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

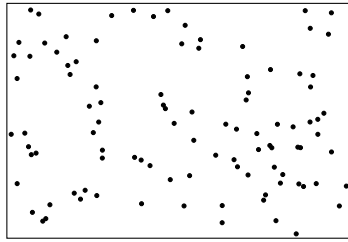


Abb. 1.1.: System mit vielen Teilchen, z. B. ein Gas.

- 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

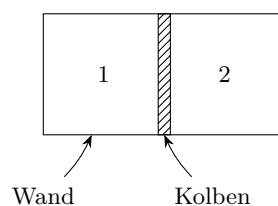


Abb. 1.2.: Zwei Kammern 1 und 2 sind von einer Wand umgeben und durch einen Kolben voneinander getrennt.

1. Grundlagen und Postulate

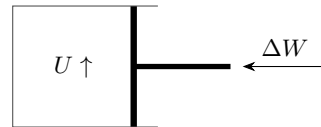


Abb. 1.3.: Ein System kann mechanisch komprimiert werden, sodass sich die innere Energie erhöht. Es wird Arbeit an dem System verrichtet. Der Prozess ist in diesem Fall umkehrbar.

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.

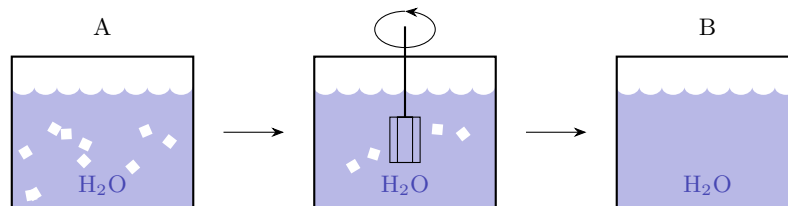


Abb. 1.4.: Ein Gefäß mit Wasser einer bestimmten Temperatur (Zustand A) kann durch Quirlen erwärmt werden (Zustand B). Allerdings ist dieser Vorgang nicht auf mechanische Weise umkehrbar, denn durch Quirlen kann das Wasser nicht abgekühlt werden.

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.

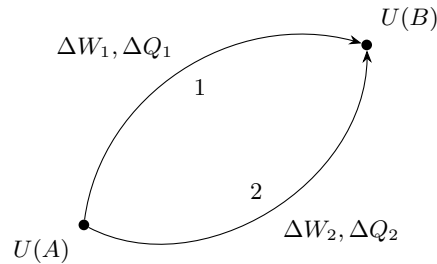


Abb. 1.5.: Die mechanische Arbeit ΔW und die Wärme ΔQ sind keine Zustandsfunktionen. Einem System können verschiedene Verhältnisse $\Delta W_1, \Delta Q_1$ und $\Delta W_2, \Delta Q_2$ zugeführt werden, die zur selben inneren Energie U führen, sodass sich das System im gleichen Zustand befindet.

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 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.

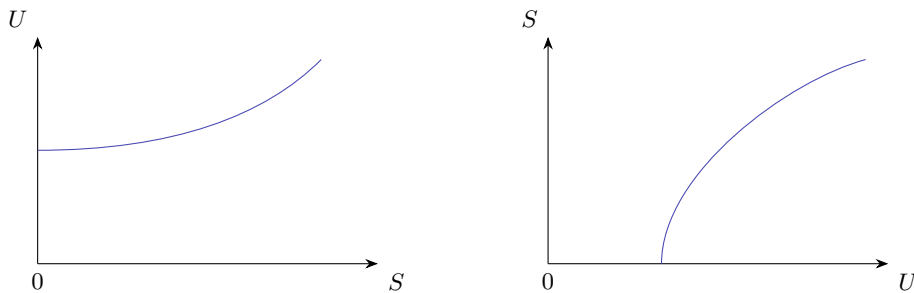


Abb. 1.6.: Schema zur energetischen (links) und entropischen (rechts) Fundamentalbeziehung. Die Entropie S besitzt im Gegensatz zur inneren Energie einen eindeutigen Nullpunkt.

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

Statt die unzähligen einzelnen Koordinaten und Impulse zu betrachten (mikroskopische Größen), werden makroskopische Kenngrößen betrachtet. Dies entspricht sowohl einer räumlichen als auch einer zeitlichen Mittelung. Zu diesen Kenngrößen gehören z. B. Volumen, Druck, Temperatur und Energie.

Wir definieren die Stoffmenge als $n = N/N_A$, also die Teilchenzahl N geteilt durch die Avogadro-Konstante. Weiter wird der Stoffmengenanteil als $x = n/\sum_i n_i$ und das Molvolumen als $V_m = V/\sum_i n_i$ definiert.

Zustandsgrößen beschreiben den Zustand eines Systems, unabhängig von dessen Vorgeschichte (z. B. V , n , T , p). Einige Größen sind aber keine Zustandsgrößen, wie z. B. die Wärme Q und die Arbeit W , denn sie beschreiben nicht eindeutig den Zustand des Systems. Für solche sogenannte Prozessgrößen verwenden wir das unvollständige Differential δ .

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 . Sie ist eine Zustandsgröße.

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 , ...) beschrieben werden können. Innerhalb dieser makroskopischen Beschreibung verhält sich das System mikroskopisch zufällig, denn im Allgemeinen führen viele mikroskopischen Zustände zum gleichen makroskopischen Zustand.

Nach dem Postulat II existiert eine weitere Zustandsfunktion S , die wir Entropie nennen. Entfernt man alle Zwangsbedingungen, so entwickeln sich die extensiven Größen so, dass die Entropie maximiert wird.

Die Entropie ist eine additive Größe und soll stetig, differenzierbar und eine streng monoton ansteigende Funktion der inneren Energie U sein. Diese Eigenschaften werden im Postulat III gefordert. Man kann daraus folgern, dass S eine extensive Größe ist.

Zuletzt beschreibt das Nernst-Postulat (Postulat IV) einen Nullpunkt $S = 0$ bei $T = 0$, der aber nicht praktisch erreicht werden kann.

Außerdem haben wir den ersten Hauptsatz der Thermodynamik kennengelernt: den Energieerhal-

tungssatz. Er besagt, dass sich die innere Energie eines Systems nach der Gleichung

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

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

Verschiedene Zwangsbedingungen bestimmen die Entwicklung eines Systems. Hierbei kann es sich beispielsweise um feste Wände, thermisch isolierende Kolben oder Membranen handeln, die nur für eine Teilchensorte durchlässig sind, für eine andere aber nicht.

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:

- Für quasistatische Prozesse gilt $\delta Q = T dS$ und damit insbesondere $\delta Q > 0$ und ferner $T dS > 0$. Eine Zufuhr von Wärme führt also zu einem Zuwachs der Entropie.
- 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*.

- Betrachten wir die Wärmezufuhr für nicht-quasistatische Prozesse, so heißt das, dass das System keine Gleichgewichtszustände durchläuft, sondern sich im Nichtgleichgewicht entwickelt. Die Entropie nach Postulat II ist für Nichtgleichgewichtszustände kleiner als für Gleichgewichtszustände, sodass $dS > 0$ sein muss, damit ein Gleichgewichtszustand erreicht werden kann. Für ein abgeschlossenes System liegt keine Wärmezufuhr vor. Mit $\delta Q = 0$ folgt dann, dass $dS > 0$. Die Entropie nimmt für sogenannte irreversible¹ Prozesse zu. In nicht abgeschlossenen Systemen, also in Systemen, in denen eine Wärmezufuhr stattfinden kann, nimmt die Entropie für irreversible Prozesse entsprechend

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

zu. Gleichheit gilt dabei ausschließlich für reversible Prozesse. Es sei angemerkt, dass damit ferner folgt, dass die Entropiezunahme auch auf Anteile zurückzuführen ist, die nicht mit der Wärmezufuhr δQ zusammenhängen.

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

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.

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:

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

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

2. Folgerungen und Gleichgewichtsbedingungen

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 folglich 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,

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

2. Folgerungen und Gleichgewichtsbedingungen

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

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

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.

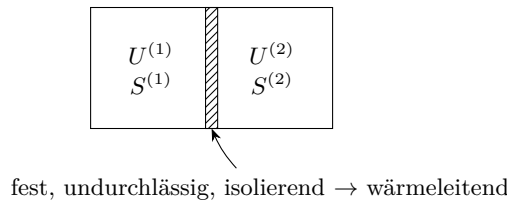


Abb. 2.1.: Abgeschlossenes System aus zwei Untersystemen, die durch eine feste und materieuundurchlässige Wand getrennt sind. Die Wand ist zunächst thermisch isolierend und wird dann wärmeleitend.

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 271,16 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 $T^{(2)} > T^{(1)}$ 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

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

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).

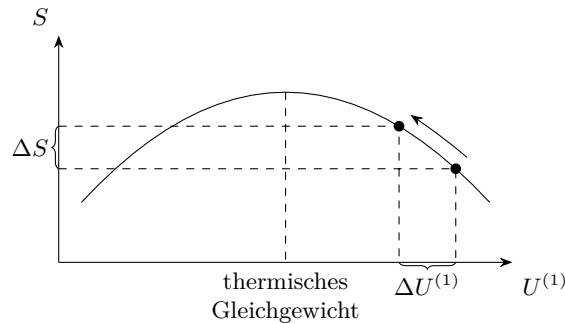
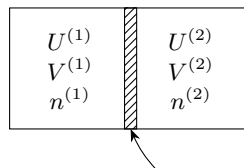


Abb. 2.2.: Entropie über innere Energie: Beim thermodynamischen Gleichgewicht nimmt die Entropie ihr Maximum an. Die Änderung $\Delta U^{(1)}$ ist negativ für $\Delta S > 0$.

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

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

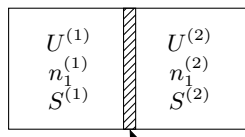
bzw.

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

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

Chemisches Potential 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 \rightarrow durchlässig für Molekülsorte 1, isolierend \rightarrow 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

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

$$n_1^{(1)} + n_1^{(2)} = \text{const}$$

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 (siehe später) und spielt damit eine führende Rolle in der theoretischen Chemie.

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

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

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

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

Analog lässt sich die Entropiedarstellung der Euler-Gleichung herleiten:

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

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

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

Zusammenfassung

Das Differential der inneren Energie setzt sich aus den Differentialen der anderen extensiven Größen zusammen, die jeweils eine intensive Größe als Vorfaktor haben:

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

Alle Summanden beschreiben eine Form von Arbeit, die an dem System verrichtet werden kann und diese sind alle unvollständige Differentiale, da sie Prozessgrößen sind und keine Zustandsgrößen:

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

Wichtig ist dabei, dass dieser Zusammenhang nur für quasistatische Prozesse gilt, also für Prozesse, die so ablaufen, dass sich das System die gesamte Zeit in einem Gleichgewichtszustand befindet (zum Beispiel durch langsame Prozesse realisierbar).

Das Differential δQ ist zwar unvollständig, entspricht aber $T \, dS$, wobei dS ein vollständiges Differential ist. Daher nennt man T hier einen integrierenden Faktor.

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.

Und so haben wir auch gesehen, dass sich die auf abstrakte Weise definierte Temperatur so verhält, wie wir es erwartet haben.

Wir haben dann die Euler-Gleichung in Energie- und Entropiedarstellung kennengelernt:

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

Sie folgt direkt aus der Fundamentalbeziehung $U = U(S, X_1, \dots, X_t)$ bzw. $S = S(U, X_1, \dots, X_t)$ und dessen Homogenität.

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

$$S \, dT + \sum_{j=1}^t X_j \, dP_j = 0$$

hergeleitet. Daraus sehen wir, 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 erarbeiteten 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 für die Größen die Abhängigkeit:

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

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 somit isentropisch sind. Unter den allgemeineren, *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

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

als 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 *Maxwell-beziehungen* 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 Wärmezufuhr. 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

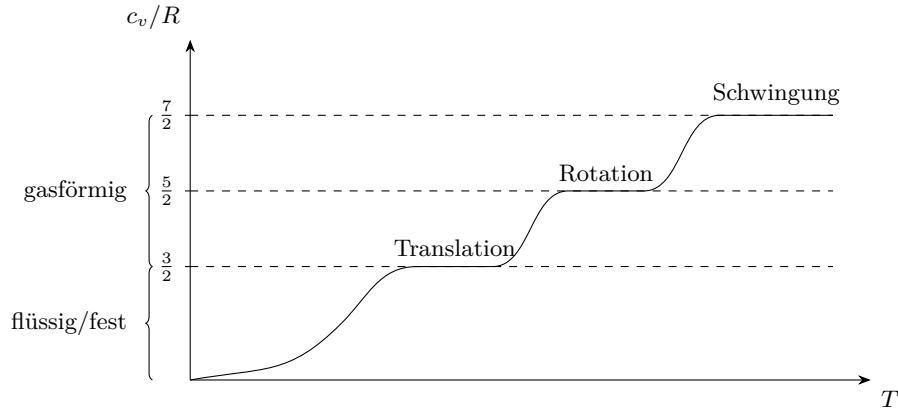


Abb. 3.1.: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme eines idealen Gases zweiatomiger Moleküle.

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.

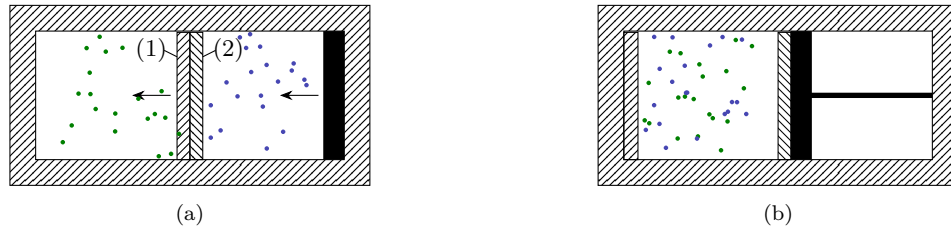


Abb. 3.2.: Darstellung eines Mischapparates

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.

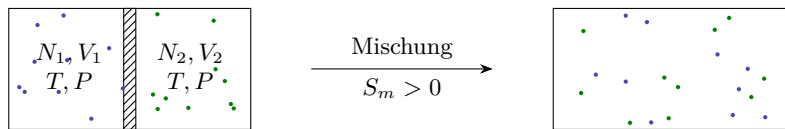


Abb. 3.3.: <caption>

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:

$$\begin{aligned} P_{\text{kin}} v_{\text{eff}} &= RT \\ (P + \frac{a}{v^2})(v - b) &= RT \end{aligned}$$

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 uns verschiedene Koeffizienten – sogenannte Antwortkoeffizienten kennengelernt und untersucht.

4. Mikroskopische Erklärung der Entropie

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

$$M \in \{Nm, (N-1)m, (N-2)m, \dots, -Nm\},$$

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.

4. Mikroskopische Erklärung der Entropie

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:

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

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:

$$\begin{aligned} \ln g(n, N) &\approx \frac{1}{2} \ln \frac{2}{N\pi} + N \ln 2 - \frac{2n^2}{N} \\ g(n, N) &\approx \sqrt{\frac{2}{N\pi}} 2^N e^{-\frac{2n^2}{N}}. \end{aligned}$$

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.

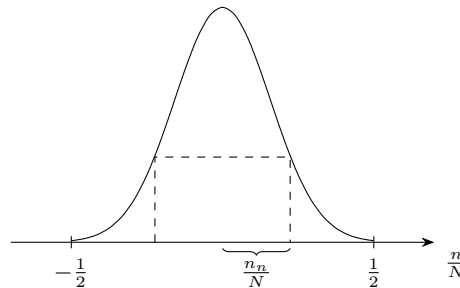


Abb. 4.1.: Entartungsfunktion $g(n, N)$ über n/N von $-1/2$ bis $+1/2$ aufgetragen. Die relative Halbwertsbreite n_n/N ist bei $g(0, N)/e$ markiert.

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:

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,

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

4. Mikroskopische Erklärung der Entropie

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,

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

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

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

4. Mikroskopische Erklärung der Entropie

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) zu

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

und weiter zu

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

umzuformulieren. Es ist 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 überzeugen, dass es sich wirklich um ein Maximum der Funktion $P_n(n_1)$ handelt, denn die zweite Ableitung ist kleiner als 0:

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

Mithilfe von $n_i = -U_i/(2mB)$ kann (4.5) umgeschrieben werden zu

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

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

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

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

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

Diese Gleichung sieht aber (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 $N_1 + N_2 = N$

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

Die Breite dieser Kurve

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.

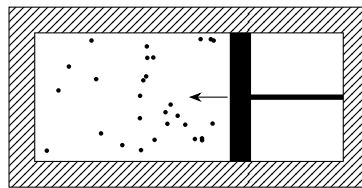


Abb. 5.1.: Adiabatische Kompression eines Gases

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.

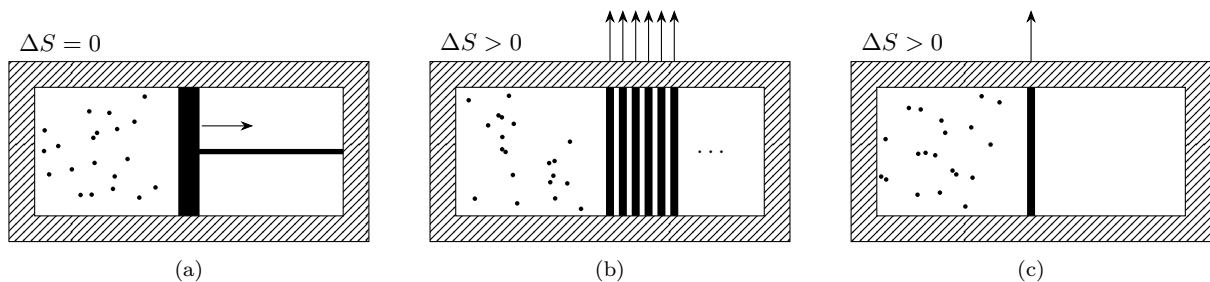


Abb. 5.2.: Vergleich unterschiedlicher Prozessführungen

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.

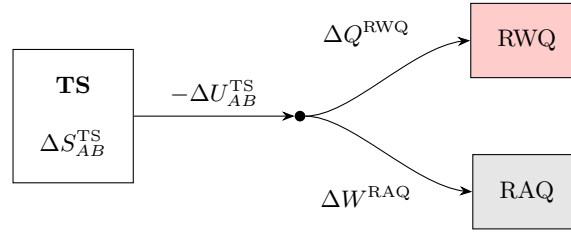


Abb. 5.3.: Kopplung eines Teilsystems mit Wärme- und Arbeitsquelle

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).

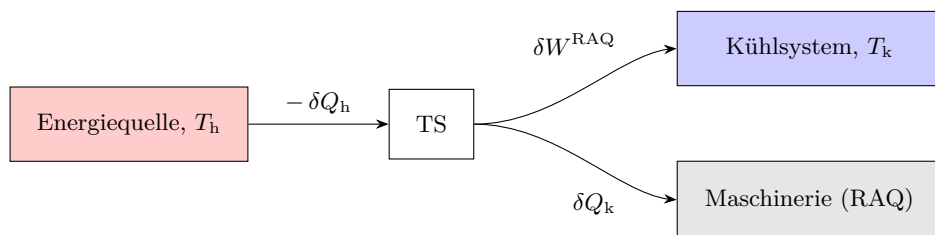


Abb. 5.4.: Allgemeine thermodynamische Maschine: Eine Energiequelle (z.B. ein Ofen oder Dampfkessel) mit Temperatur T_h gibt Wärme an das Hilfssystem TS ab, welches die aufgenommene Energie in Form von Wärme an ein Kühlsystem mit der Temperatur T_k und in Form von mechanischer Arbeit an eine Maschinerie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

$$\eta = \frac{\delta W^{\text{RAQ}}}{-\delta Q_{\text{h}}} = 1 - \frac{T_{\text{k}}}{T_{\text{h}}} = \frac{T_{\text{h}} - T_{\text{k}}}{T_{\text{h}}}.$$

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 $T_{\text{k}} \rightarrow 0$ wird der Wirkungsgrad 1. Dann ist $\delta W^{\text{RAQ}} = -\delta Q_{\text{h}}$. Betrachtet man sich 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 eine Wärme aus einer Wärmequelle 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.

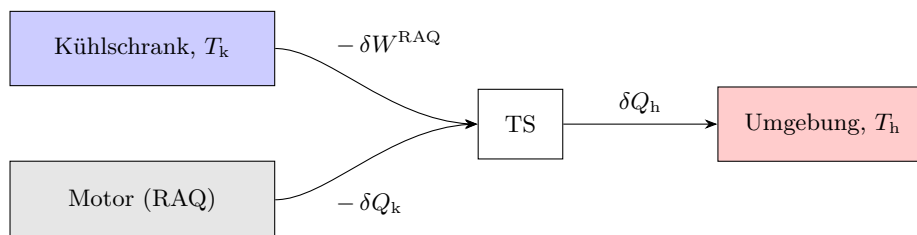


Abb. 5.5.: Prinzip eines Kühlschranks: Einem Kühlschrank wird Wärme entzogen, indem ein Motor (reversible Arbeitsquelle) über ein Hilffsystem TS der Umgebung Wärme zuführt, deren Entropie sich dabei erhöht, sodass sich die Entropie des Kühlschranks verringern muss.

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

$$\eta = \frac{-\delta Q_{\text{k}}}{-\delta W^{\text{RAQ}}} = \frac{T_{\text{k}}}{T_{\text{h}} - T_{\text{k}}}.$$

Ist die Umgebungstemperatur gleich der Kühltankschranktemperatur, 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 Kühltankschrank, nur dass hier statt dem kalten das heiße System betrachtet wird. Der Wärmeleistungskoeffizient 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 Hilfsystem nötig, dessen Aufgabe es ist, eine reversible Verteilung von ΔQ_h auf ΔW^{RAQ} und ΔQ_k zu verwirklichen. Dabei darf sich das Hilfsystem selbst aber netto nicht verändern.

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 $\Delta Q_{AB} = (S_B - S_A)T_h = \Delta S T_h$ ändert. Im Schritt BC wird isentrop expandiert. Es folgt eine isotherme Kompression von C nach D, bei der die Wärme $\Delta Q_{CD} = -\Delta S T_k$ 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

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

und der Wirkungsgrad wie im vorigen Abschnitt beschrieben durch

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

gegeben. In der Realität wird aufgrund von mechanischer Reibung und durch Abweichung von quasi-stationären Zuständen jedoch meist nur ein Wirkungsgrad erzielt, der etwa einem Drittel des idealen Wirkungsgrades entspricht.

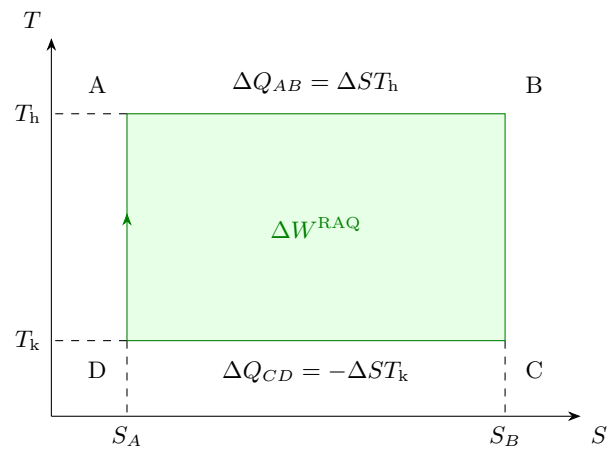


Abb. 5.6.: Der Carnot-Zyklus

6. 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.

6.1. 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 VI (Information sicherer Ereignisse):

Ein sicheres Ereignis s mit Eintrittswahrscheinlichkeit $P(s) = 1$ hat einen leeren Informationsgehalt $I(P(s) = 1) = 0$.

Postulat VII (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 VIII (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.

6. 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 $\{s\}$:

$$\tilde{S} = \langle I(s) \rangle = \sum_S I(s)P(s) = -C \sum_S P(s) \ln P(s). \quad (6.1)$$

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.

6.2. 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 6.1 führt auf

$$S = k_B \ln g,$$

das Grundpostulat der statistischen Mechanik.

6.3. 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.

6.4. 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:

$$\boxed{P(s) = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta(U_s - \mu N_s)} = e^{\beta(\Omega - U_s + \mu N_s)}} \quad (6.2)$$

mit großer Zustandssumme

$$\boxed{Z_G(T, V, \mu) = \sum_s e^{-\beta(U_s - \mu N_s)} = e^{-\Omega/k_B T} = e^{-\beta\Omega} = e^{\beta PV}} \quad (6.3)$$

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.

7. Erste Anwendungen des großkanonischen Ensembles

7.1. 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 (6.3) 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 (6.2) 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.

8. Das ideale Fermi-Gas

Betrachten identische, nicht-wechselwirkende Teilchen mit halbzahligem Spin Bsp.:

8.1. 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:

.

8. 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.

8.2. 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.???

8.3. 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 :

9. 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.

9.1. 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 $T \rightarrow 0$.

9.2. 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

$$\begin{aligned} N_1 &= N - N_e^{\text{max}} \\ &= N \left[1 - \left(\frac{T}{T_{\text{BE}}} \right)^{3/2} \right] \end{aligned}$$

9. Das ideale Bose-Gas

[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.

10. Quantenstatistik mit Operatoren

Wir wollen uns abschließend mit der statistischen Mechanik der Quantenmechanik

10.1. 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)

10. 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.

10.2. 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.

10.3. 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).