

# Thermodynamik

Prof. Dr. G. Blatter

2007

**Achtung:** Dieses Dokument basiert auf den Aufzeichnungen von Prof. Blatter, die in den Vorlesungen verteilt werden. Die Übertragung in elektronische Form führt zu einer Anhäufung von Druckfehlern. Wer sich an der Fehlersuche beteiligen möchte, einen typographischen, grammatikalischen, stilistischen oder sonstwie gearteten Fehler als solchen identifiziert und Korrekturen an [mitschriften@vmp.ethz.ch](mailto:mitschriften@vmp.ethz.ch) meldet, vermeidet Mehraufwand und verdient sich die **Achtung** aller Leser.

# Inhaltsverzeichnis

<b>0</b>	<b>Literatur</b>	<b>1</b>
<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Zum idealen Gas</b>	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>Erster Hauptsatz der Thermodynamik</b>	<b>15</b>
<b>4</b>	<b>Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik</b>	<b>21</b>
4.1	Carnot'scher Kreisprozess . . . . .	22
4.2	Bedeutung der Entropie als thermodynamisches Potential . .	29
4.3	Gehemmte Gleichgewichte, Gleichgewicht und Stabilität . . .	32
4.4	Mehrkomponenten- und Mehrphasensysteme . . . . .	36
<b>5</b>	<b>Thermodynamische Potentiale</b>	<b>39</b>
5.1	Freie Energie . . . . .	40
5.2	Enthalpie . . . . .	41
5.3	Gibbs'sches Potential . . . . .	42
5.4	Grosses Potential . . . . .	42
5.5	Maxwell-Relationen . . . . .	43
5.6	Homogenität und Gibbs-Duhem-Gleichung . . . . .	43
5.7	Zusammenfassung . . . . .	44
5.8	Experimentelle Bestimmung der Potentiale . . . . .	46
<b>6</b>	<b>Dritter Hauptsatz der Thermodynamik</b>	<b>47</b>
6.1	Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten . . . . .	47

6.2	Spezifische Wärmen . . . . .	48
6.3	Ideales Gas . . . . .	48
6.4	Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes . . . . .	48
6.5	Gläser . . . . .	49
<b>7</b>	<b>Phasenübergänge und Phasengleichgewichte</b>	<b>51</b>
7.1	Gibbs'sche Phasenregel und Phasendiagramme . . . . .	52
7.2	Van der Waals Gas . . . . .	59
7.3	Das Eis-Wasser-Dampf-System . . . . .	66
7.4	Nukleation in Phasenübergängen erster Ordnung . . . . .	69
<b>8</b>	<b>Mischungen</b>	<b>75</b>
<b>9</b>	<b>Thermodynamik irreversibler Prozesse / Transport</b>	<b>81</b>
<b>10</b>	<b>Statistische Beschreibungen</b>	<b>87</b>
<b>11</b>	<b>Kinetische Gastheorie</b>	<b>91</b>
11.1	Erhaltungssätze und H-Theorem (Boltzmann) . . . . .	95
11.2	Fermionen und Bosonen . . . . .	100
11.3	Alternative Herleitung von $f_{MB}$ . . . . .	100
11.4	Approximationen zur Boltzmanngleichung . . . . .	103
11.4.1	Linearisierung . . . . .	104
11.4.2	Variationsprinzip . . . . .	106
11.4.3	Relaxationszeitapproximation . . . . .	107
<b>12</b>	<b>Hydrodynamik</b>	<b>113</b>
12.1	Nullte Ordnung, Euler-Gleichung . . . . .	115
12.2	Erste Ordnung, Navier-Stokes-Gleichung . . . . .	117
12.3	Anwendungen . . . . .	119
12.3.1	Hydrostatik . . . . .	120
12.3.2	Bernoulli's Gesetz . . . . .	122
12.3.3	Nichtrotierende Strömungen . . . . .	123
12.3.4	Inkompressible Fluida und Potentialströmung . . . . .	126
12.3.5	Schallwellen . . . . .	127

<b>13 Klassische statistische Mechanik</b>	<b>131</b>
<b>14 Quanten-Statistische Mechanik</b>	<b>133</b>
<b>15 Anwendungen</b>	<b>135</b>
<b>16 Fermionen</b>	<b>137</b>
<b>17 Bosonen</b>	<b>139</b>
<b>18 Magnetische Ordnung</b>	<b>141</b>
<b>19 Yang-Lee-Theorem</b>	<b>143</b>
<b>20 Kritische Phänomene</b>	<b>145</b>



# Kapitel 0

## Literatur

- K. Huang**, *Statistical Mechanics*, (John Wiley & Sons, New York, 1987), generell.
- A. Sommerfeld**, *Thermodynamik und Statistik*, (Vorlesungen über theoretische Physik. Band V, Harri Deutsch, 1977), generell.
- L. E. Reichl**, *A Modern Course in Statistical Physics*, (E. Arnold (Publishers), 1980, 1987), generell.
- D. Chandler**, *Introduction to Modern Statistical Physics*, (Oxford University Press, New York, 1987), generell.
- H. Smith, H. Jensen**, *Transport Phenomena*, (Clarendon Press, Oxford, 1989), Transportphänomene.
- N. Straumann**, *Thermodynamik*, (Lecture Notes in Physics, Springer, Berlin, 1986), Thermodynamik.
- S. K. Ma**, *Statistical Mechanics*, (World Scientific, Singapore, 1985), Statistische Mechanik.
- R. P. Feynman**, *Statistical Mechanics, a set of lectures*, (Frontiers in Physics, Benjamin/Cummings, Reading, Massachusetts, 1982), Pfadintegrale.
- N. Goldenfeld**, *Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group*, (Frontiers in Physics, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1994), Phasenübergänge.
- M. Plischke, B. Bergersen**, *Equilibrium Statistical Mechanics*, (Prentice-Hall, 1989), Phasenübergänge.
- S. K. Ma**, *Modern Theory of Critical Phenomena*, (Frontiers in Physics, Benjamin/Cummings, Reading, Massachusetts, 1976), Phasenübergänge.

- P. Chaikin, T. Lubensky**, *Principles of Condensed Matter Physics*, (Cambridge University Press, 1995), Phasenübergänge.
- P. W. Anderson**, *Basic Notions of Condensed Matter Physics*, (Frontiers in Physics, Benjamin/Cummings, Reading, Massachusetts, 1984), Phasenübergänge.
- N. G. van Kampen**, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, (North-Holland, Amsterdam, 1992), Stochastische Prozesse.
- U. Weiss**, *Quantum Dissipative Systems*, (World Scientific, Singapore, 1993), Dissipative Systeme.



# Kapitel 1

## Einführung

Die Thermodynamik (TD) befasst sich mit den *makroskopischen* Eigenschaften eines Vielteilchensystems (typischerweise  $\approx 10^{23}$  Teilchen) im *thermodynamischen Gleichgewicht*. Letzteres können wir operativ definieren, indem wir das interessierende System sich selbst überlassen und (genügend lange) warten. Das thermodynamische Gleichgewicht "stellt sich ein". Die Aufgabe der kinetischen Gastheorie, statistischen Mechanik und stochastischen Prozesse wird es sein, die TD mikroskopisch zu begründen und zu erweitern. Erweiterungen betreffen Phänomene nahe am Gleichgewicht, Fluktuationen und Transport in kleinen Kraftfeldern. Werden die Kräfte gross, so treten Nichtgleichgewichtseffekte auf (z.B. Nichtlinearitäten im Transport) und wir verlassen das Gebiet der traditionellen TD/SM. Werkzeuge der TD sind die *thermodynamischen Zustandsgrössen*, z.B. einfache, direkt messbare Zustandsgrössen wie

- Druck  $p$
- Volumen  $V$
- Temperatur  $T$
- Magnetfeld  $H$
- Magnetisierung  $M$
- chemisches Potential  $\mu$
- Teilchenzahl  $N$
- ...

Abgeleitete Zustandsgrössen folgen aus den thermischen Zustandsgrössen:

- innere Energie  $U$

- Entropie  $S$

Es gibt auch noch die kalorischen Zustandsgrößen

- freie Energie  $F$
- Gibbs'sche freie Energie  $G$
- Enthalpie  $H$
- thermodynamisches Potential  $\Omega$

Die verschiedenen Zustandsgrößen sind natürlich nicht unabhängig. Betrachten wir zum Beispiel ein (ideales) Gas, so kann dessen thermodynamischer Gleichgewichts-Zustand durch zwei der drei Größen  $p$ ,  $V$ ,  $T$  vollständig beschrieben werden. Die restlichen Zustandsgrößen werden durch die *thermische Zustandsgleichung* (thZG)

$$f(p, V, T, \dots) = 0 \quad (1.1)$$

und durch die *kalorische Zustandsgleichung* (kZG)

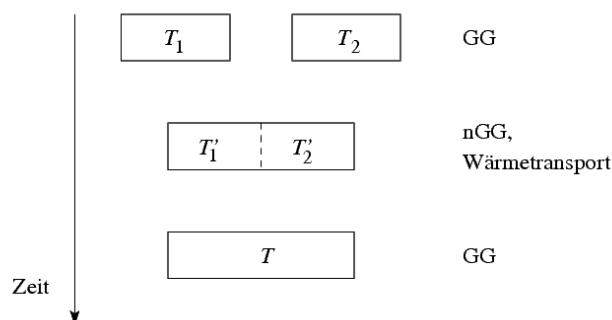
$$U = U(T, V) \quad (1.2)$$

festgelegt. Natürlich können wir in der kZG ein beliebiges Paar von *thermodynamischen Parametern/Variablen* wählen,  $U(p, T)$  oder  $U(p, V)$ . Beispiele für die thZG und die kZG sind die wohlbekannten Beziehungen für das ideale Gas,

$$pV = n_{mol} R_{Gas} T \quad \text{und} \quad U = \frac{3}{2} n_{mol} R_{Gas} T.$$

Wir unterscheiden oft zwischen *intensiven Variablen* wie  $p$ ,  $T$ ,  $\mu$ ,  $H$ ,  $\dots$  und den dazu (kanonisch) konjugierten *extensiven Variablen* wie  $V$ ,  $S$ ,  $N$ ,  $M$ . Erstere sind typische Gleichgewichtsparameter, z.B. charakterisiert  $T$  ein bestimmtes Gleichgewicht (GG) dahingehend, dass zwei isolierte Systeme je im Gleichgewicht bei  $T_1$  und  $T_2$  nach thermischem Kontakt einem neuen GG bei  $T$ ,  $T_1 < T < T_2$ , zustreben: Ein Gradient in  $T$ ,  $\vec{\nabla} T \neq 0$ , erzeugt Wärmetransport, ein Gradient in  $\mu$ ,  $\vec{\nabla} \mu$ , erzeugt Teilchentransport, ein Gradient in  $p$ ,  $\vec{\nabla} p$ , erzeugt mechanischen Transport. Wir sehen, dass das Gleichgewicht durch die *minimale Information* (z.B.  $T = const$ ,  $\mu = const$ ,  $p = const$ ) beschrieben wird. Die extensiven Variablen skalieren mit der Systemgröße und -menge.

Wir sehen damit, dass sich die Thermodynamik technisch mit mehreren Variablen und damit mit Funktionen mehrerer Variabler abgeben muss. Betrachten wir zwei Zustände  $A$  und  $B$ , z.B. charakterisiert durch  $p_{A,B}$  und  $T_{A,B}$ . Eine Zustandsgröße  $Z$  besitzt die charakterisierende Eigenschaft, dass

Abb. 1.1: Gleichgewichtsparameter  $T$ 

sie nur vom Zustand (z.B.  $A$  oder  $B$ ) abhängt, *nicht* aber von der Art und Weise, wie dieser Zustand erreicht wurde. Es gilt also

$$Z_B = Z_A + \int_{\gamma_1} dZ = Z_A + \int_{\gamma_2} dZ$$

oder für  $\gamma = \gamma_1 - \gamma_2$

$$\int_{loop \gamma} dZ = 0 \quad (1.3)$$

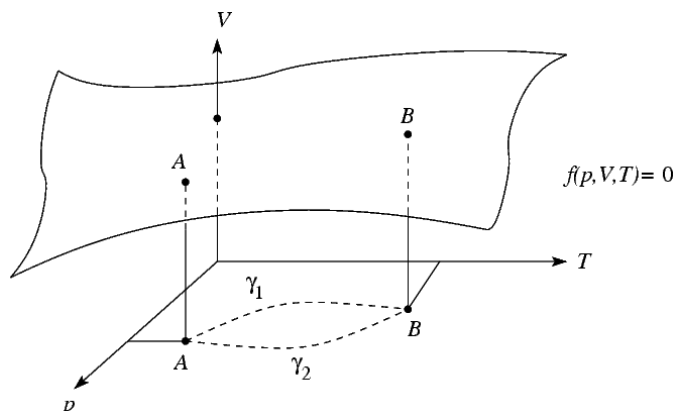
(offensichtlich ist  $V$  eine Zustandsgrösse). Wir können die scheinbar triviale Aussage machen, dass  $Z$  eine Zustandsgrösse ist, falls eine Funktion existiert, so dass  $Z = Z(\text{gewählter Satz unabhängiger Variablen})$  ist. In der TD werden wir vielen Quantitäten begegnen, welche keine Zustandsgrößen darstellen. Wir begegnen ihnen zumeist in differentieller Form, z.B., die am System geleistete Arbeit  $\delta W = -pdV$  oder die dem System zugeführte Arbeit  $\delta Q$ . Es gibt demnach keine Zustandsgrösse, welche die dem System insgesamt zugeführte mechanische Arbeit beschreibt!

Obige Diskussion veranlasst uns, Funktionen mehrerer Variablen und ihre Differentiale etwas genauer zu betrachten. Sei  $Z(x, y)$  eine Zustandsgrösse,  $x$  und  $y$  die gewählten unabhängigen Zustandsvariablen. Dann ist

$$\begin{aligned} dZ &= Xdx + Ydy \\ X &= \left. \frac{\partial Z}{\partial x} \right|_y, \quad Y = \left. \frac{\partial Z}{\partial y} \right|_x \\ \frac{\partial X}{\partial y} &= \frac{\partial Y}{\partial x} \end{aligned} \quad (1.4)$$

Letztere Relation ist notwendig und hinreichend für die Integrabilität des vollständigen Differentialen  $Xdx + Ydy$ . Zu (1.4) äquivalent ist die integrale Bedingung

$$\oint dZ = 0. \quad (1.5)$$

Abb. 1.2: Zwei mögliche Wege des Prozesses  $A \rightarrow B$ .

Bei zwei unabhängigen Variablen  $x$  und  $y$  kann jedes Differential  $Xdx + Ydy$  durch Multiplikation mit einem integrierenden Faktor vollständig gemacht werden. Die Integrabilität einer  $n$ -Form  $\sum_k^n X_k dx_k$  erfordert, dass die  $n(n-1)/2$  Bedingungen  $\partial X_i / \partial x_k = \partial X_k / \partial x_i$  erfüllt sind. Kurz lassen sich diese Bedingungen als das Verschwinden der  $n$ -dimensionalen Rotation des Vektorfeldes  $\vec{Z}(\vec{x}) = \vec{X}$  formulieren,  $\vec{\nabla} \times \vec{Z} = 0$ . Die Integrabilität von  $\sum_{k=1}^3 X_k dx_k$  mit  $\vec{\nabla} \times \vec{Z} \neq 0$  via integrierendem Faktor verlangt, dass die Bedingung

$$\vec{Z} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{Z} = 0 \quad (1.6)$$

erfüllt ist, d.h.  $\vec{Z} \perp \vec{\nabla} \times \vec{Z}$ . Das vollständige Differential  $\sum_k^n X_k dx_k$  nennt man auch *Pfaff'sches Differential*.

Nebst obigem Sachverhalt benötigen wir oft folgende Beziehungen zwischen Differentialquotienten: Betrachte die Größen  $x, y, z$ , welche die Restriktion  $f(x, y, z) = 0$  erfüllen. Dann gilt für  $x(y, z)$ ,  $dx = \frac{\partial x}{\partial y}|_z dy + \frac{\partial x}{\partial z}|_y dz$  und für  $dx = 0$ ,  $x = \text{const}$  findet man die Kettenregel

$$\frac{\partial x}{\partial y}\bigg|_z \frac{\partial y}{\partial z}\bigg|_x \frac{\partial z}{\partial x}\bigg|_y = -1 \quad (1.7)$$

Dabei haben wir zusätzlich benutzt, dass die Inversion gilt,

$$\frac{\partial z}{\partial x}\bigg|_y = \frac{1}{\frac{\partial x}{\partial z}\bigg|_y}, \quad (1.8)$$

was aus  $z(x, y = \text{const})$  via  $dz = \frac{\partial z}{\partial x}|_y dx$ ,  $1 = \frac{\partial z}{\partial x}|_y \frac{\partial x}{\partial z}|_y$  folgt. Schliesslich betrachten wir noch zusätzlich die Funktion  $w(x, y)$ . Wir können dann die Funktionen  $x(y, w)$  und  $y(z, w)$  konstruieren mit den Differentialen

$$dx = \frac{\partial x}{\partial y}\bigg|_w dy + \frac{\partial x}{\partial w}\bigg|_y dw, \quad dy = \frac{\partial y}{\partial z}\bigg|_w dz + \frac{\partial y}{\partial w}\bigg|_z dw.$$

Bei konstantem  $w$  erhalten wir durch Einsetzen  $dx = \frac{\partial x}{\partial y}\bigg|_w \frac{\partial y}{\partial z}\bigg|_w dz$  und damit die Kettenregel für  $w$ ,

$$\frac{\partial x}{\partial y}\bigg|_w \frac{\partial y}{\partial z}\bigg|_w = \frac{\partial x}{\partial z}\bigg|_w. \quad (1.9)$$

Wie bereits früher bemerkt, sind Zustandsänderungen ein wesentliches Element der TD. Man unterscheidet zwischen *reversiblen* und *irreversiblen* Prozessen (Zustandsänderungen). In einem reversiblen Prozess werden die Kontrollparameter langsam verändert, dergestalt, dass bei Umkehrung der KP der Prozess umgekehrt werden kann. Während dieses quasi-statischen Prozesses bleibt das System zu jeder Zeit im thermodynamischen Gleichgewicht. Es folgt, dass der Prozess selbst durch Angabe weniger Parameter zu jedem Zeitpunkt vollständig charakterisiert ist (gesteuerter Prozess). Natürlicher sind die irreversiblen Prozesse - das System verlässt die Mannigfaltigkeit  $\text{tdyn GG-Zustände}$  und erreicht den Endzustand via Relaxation aus einem  $\text{nGG-Zustand}$ . Entsprechend kann der Prozess nicht durch wenige Parameter beschrieben und daher auch nicht umgedreht werden. Typische Beispiele sind die reversible und freie isotherme Expansion eines Gases. Im reversi-

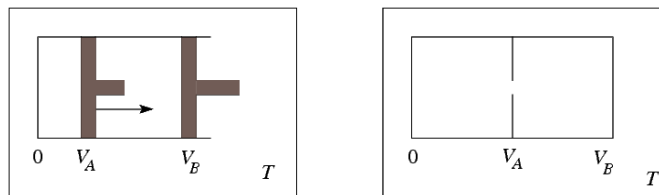


Abb. 1.3: Isotherme Expansion: reversibel (links) und frei (rechts)

blen Prozess wird die Expansion durch die Position des Kolbens kontrolliert - Umdrehung der Kolbenbewegung dreht den Prozessablauf um. Im irreversiblen Prozess strömt das Gas durch das Loch - eine Umdrehung des Prozesses erfordert Umdrehung von  $\approx 10^{23}$  Teilchen. Beide Prozesse führen aber für  $t \rightarrow \infty$  zum selben Endzustand! Wollen wir also berechnen, wie sich der Zustand  $B$  vom Zustand  $A$  unterscheidet, so müssen wir die Evolution des Systems von  $A$  nach  $B$  durch einen reversiblen Prozess beschreiben (sonst haben wir keine Chance!). Weiter werden Prozesse oft unter Restriktionen wie  $T = \text{const}$ ,  $p = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$  durchgeführt - man spricht von *isothermen*, *isobaren* und *isochoren* Zustandsänderungen. Isoliert man das System bezüglich Wärmeaustausch mit der Umgebung, so heisst der Prozess *adiabatisch*. Will man einen Prozess isotherm oder isobar ablaufen lassen, so braucht man *Reservoir*. Z.B. vermag ein Wärmereservoir der Temperatur  $T$  dem betrachteten System beliebig Wärme abzugeben/zu entziehen, ohne dass sich deshalb die Temperatur des Wärmereservoirs ändern würde. Der Kontakt mit einem Wärmereservoir erlaubt daher die Ausführung eines

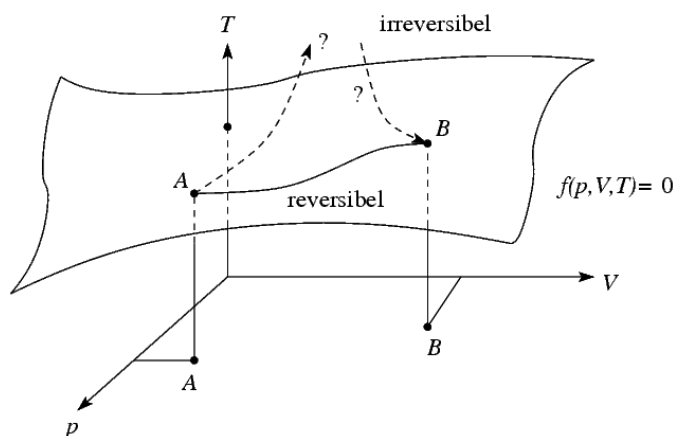


Abb. 1.4: Der irreversible Prozess verlässt die Fläche  $f(p, V, T) = 0$ .

isothermen Prozesses. Oft gebraucht wird das Teilchenreservoir. Der  $T$  entsprechende GG-Parameter des Teilchenreservoirs ist das chemische Potential  $\mu$ . Ebenso wird das Druckreservoir durch den GG-Parameter  $p$  = Druck charakterisiert.

Von besonderer Wichtigkeit in der TD sind die Begriffe Wärme und Arbeit (TD ist die Theorie der Dampf- und Wärmekraftmaschinen). Der Begriff der Arbeit ist aus der Mechanik bekannt,  $\delta W = F dx$ . Mit  $p$ -Fläche = Kraft erhalten wir daraus

$$\delta W = p \mathcal{F} dx = p dV \quad (1.10)$$

Wir schreiben hier " $\delta$ "  $W$  um anzudeuten, dass  $p dV$  kein vollständiges Differential darstellt; da  $dV$  vollständig ist, können wir  $p$  als "des"-integrierenden Faktor interpretieren. Der Wärmebegriff ist schwieriger zu definieren. Wiederum ist Wärme keine Zustandsgrösse - es gibt keinen für den jeweiligen Zustand charakteristischen Wärmehalt des Systems (Wärme ist kein Stoff - das Phlogiston existiert nicht). Man definiert daher die auf das System übertragene Wärmemenge  $\delta Q$  indirekt via der resultierenden Temperaturerhöhung  $dT$ ,

$$\delta Q = c dT. \quad (1.11)$$

Der Koeffizient  $c$  heisst spezifische Wärme. Dabei soll keine Arbeit am System geleistet werden, d.h.  $V = \text{const.}$  Als weiteres Charakteristikum bemerken wir, dass Arbeit in Wärme umgewandelt werden kann (der inverse Prozess ist nicht trivial). Das bringt uns auf das Thema *Einheiten*: Wir messen

**die Temperatur  $T$** 

in  $^{\circ}C$  oder  $^{\circ}K$ ,

$$\begin{aligned} \Delta T|_{Schmelzen}^{Sieden}(H_2O) &= 100^{\circ}C \text{ oder } = 100^{\circ}K \\ T_0 = T|_{Schmelzen}(H_2O) &= 273.15^{\circ}K \text{ oder } = 0^{\circ}C; \end{aligned} \quad (1.12)$$

**den Druck  $p$** 

in  $Torr$ ,  $atm$ ,  $bar$ ,  $Pa$ ,

$$\begin{aligned} 1atm(\text{Atmosphäre}) &= 760Torr(760mmHg) \\ 1at(\text{techn. Atmosphäre}) &= 9.81 \cdot 10^4 N/m^2 (\approx 10m H_2O) = 0.981bar, \\ 1bar &= 10^5 N/m^2 = 10^5 Pa (\text{Pascal}); \end{aligned} \quad (1.13)$$

**die Wärmemenge  $\delta Q$** 

in  $cal$  (Kalorien),  $kcal$ ,  $J$ ,  $erg$ ,  $Ws$ ,

$$\begin{aligned} 1kcal &= \delta Q(\Delta T|_{14.5^{\circ}C}^{15.5^{\circ}C}(H_2O) \text{ Normaldruck}) = 4187J, \\ 1J &= 1 \frac{m^2 kg}{s^2} = 1Ws = 10^7 erg; \end{aligned} \quad (1.14)$$

**die Stoffmenge  $n$** 

in  $Mol$ ,  $g$ ,

$$1mol \text{ Stoff} \approx \sum_{\text{Atome im Stoff}} \text{Atomgewicht} \cdot (\text{Gramm-Mol: } g),$$

Zum Beispiel

$$\begin{aligned} 1Mol H_2O &\approx 2 \cdot 1(H) + 1 \cdot 16(O) = 18g \\ 1Mol &= 6.022 \cdot 10^{23} \text{ Moleküle/mol} \\ 1Mol^{12}C &= 6.022 \cdot 10^{23} \cdot 12 \cdot 1.66044 \cdot 10^{-24} g = 12g, \end{aligned} \quad (1.15)$$

wo  $1.66044 \cdot 10^{-24}g$  einem Zwölftel eines  $^{12}C$ -Atoms entspricht. Schliesslich führen wir noch einige oft benutzte Verknüpfungen zwischen  $p$ ,  $T$  und  $V$

ein,

$$\begin{aligned}
 \text{den Ausdehnungskoeffizienten} \quad \alpha &= \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p, \\
 \text{den Spannungskoeffizienten} \quad \beta &= \left. \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V, \\
 \text{die (isotherme) Kompressibilität} \quad \kappa_T &= - \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T, \\
 \text{und die (adiabatische) Kompressibilität} \quad \kappa_S &= - \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \right|_S. \quad (1.16)
 \end{aligned}$$

Diese Quotienten sind experimentell einfach zugänglich und deshalb geeignete Parameter in der Darstellung vieler Ergebnisse.

Die Thermodynamik ist eine *axiomatische Theorie*. Sie beruht auf drei einfach zu formulierenden Hauptsätzen, welche von weitreichender Bedeutung sind:

- 1.HS:** Jedes thermodynamische System besitzt eine für dasselbe charakteristische Zustandsgrösse, die *Energie*. Sie wächst nach Massgabe der zugeführten Wärme  $\delta Q$  und nimmt ab um die vom System nach aussen geleistete Arbeit  $\delta W$ . Für ein abgeschlossenes System gilt der Satz von der Erhaltung der Energie.
- 2.HS:** Jedes thermodynamische System besitzt eine Zustandsgrösse, "Entropie" genannt. Man berechnet sie, indem man das System aus einem willkürlich gewählten Anfangszustand in den jeweiligen Zustand des Systems durch eine Folge von Gleichgewichtszuständen überführt, die hierbei schrittweise zugeführte Wärme  $\delta Q$  bestimmt, letztere durch die erst bei dieser Gelegenheit zu definierende "absolute Temperatur"  $T$  dividiert, und sämtliche Quotienten summiert. Bei den wirklichen Vorgängen nimmt die Entropie eines nach aussen abgeschlossenen Systems zu.
- 3.HS:** Beim absoluten Nullpunkt nähert sich die Entropie eines vom Druck, Aggregatzustand, usw. unabhängigen Wert  $S_0$ . Ohne Beschränkung der Allgemeinheit ist  $S_0 = 0$ .

Im folgenden werden wir die drei Hauptsätze diskutieren, begründen, ... und ihre Konsequenzen aufzeigen. Im Verlauf dieser Betrachtungen entwickeln wir die Thermodynamik als ein Beziehungsgewebe zwischen den Zustandsgrössen. Zur historischen Entwicklung der Thermodynamik und der statistischen Mechanik sei auf die folgenden Tabellen verwiesen.



Galileo Galilei (1564-1642)	um 1600	Thermometer
Robert Boyle (1672-1691)		
Richard Townley (17. Jahrh.)	1661-76	Gesetz von Boyle-Mariotte
Edmé Mariotte (1620-1684)		
Gabriel Daniel Fahrenheit (1686-1736)	1714/1715	Temperaturskala
René Antoine Réaumur (1683-1787)	1730	Temperaturskala
Anders Celsius (1701-1744)	1742	Temperaturskala
Daniel Bernoulli (1700-1782)	1738	”Hydrodynamica”: Kinetische Gastheorie
Joseph Black (1728-1799)	1760	Kalorimetrie,
	1762	Entdeckung der latenten Wärme
Benjamin Thomson (Graf von Rumford) (1753-1814)	1798	Kanonrohrversuche

John Dalton (1766-1844)	1801 1808-1827	Dalton'sches Partialdruckgesetz Entwicklung der chem. Atomtheorie
Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850)	1802	Gesetz von Gay-Lussac
Pierre Louis Dulong (1785-1838)	um 1819	Dulong-Petit'sches Gesetz
Alexis Thérèse Petit (1791-1820)		
Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832)	1824	Theorie der Wärmekraftmaschinen
Benoît Pierre Émile Clapeyron (1799-1864)	1834	Wärmekraftmasch., Verd.wärme
Robert Brown (1773-1858)	1828	Entd. Brown'sche Bewegung
Julius Robert Mayer (1814-1878)	um 1850	Energiesatz
James Prescott Joule (1818-1889)		
Hermann von Helmholtz (1821-1894)		
Rudolf Clausius (1822-1888)	um 1850 1865	2.HS, Beitr. kinet. Wärmelehre Einführung des Entropiebegriffs
William Thomson (Lord Kelvin of Largs) (1824-1907)	1850 1852	Def. der abs. Temperatur Zweiter Hauptsatz
Walter Nernst (1864-1941)	1906	Dritter Hauptsatz
James Clerk Maxwell (1831-1879)	1860	Maxwell'sche Geschw.vert.
Ludwig Boltzmann (1844-1906)	1877	$S = k \ln W$
Joseph Stefan (1835-1893)	1879	Stefan-Boltzmann-Gesetz
Wilhelm Karl Werner Wien (1864-1928)	1893/94 1896	Wien'sches Verschiebungsgesetz Wien'sches Strahlungsgesetz
Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858-1947)	1900	Planck'sches Strahlungsgesetz
Josiah Willard Gibbs (1893-1903)	1870 1902	Gibbs'sche Phasenregel "El. Principles in Stat. Mechanics"
Albert Einstein (1879-1955)	1905	Erklärung Brown'sche M.bewegung
Peter Josephus Wilhelmus Debye (1884-1966)	1912	Th. spez. Wärme fester Körper

## Kapitel 2

# Zum idealen Gas

Ein reales Gas approximiert das ideale Gas umso besser, je tiefer sein Siedepunkt ist. Bei  $760\text{Torr}$  findet man

Gas	<i>He</i>	<i>H<sub>2</sub></i>	<i>N<sub>2</sub></i>	<i>O<sub>2</sub></i>	<i>CO<sub>2</sub></i>	<i>H<sub>2</sub>O</i>
$T_S [^\circ\text{C}]$	-269	-259	-210	-218	-78.5	100

Nach Boyle-Mariotte gilt

$$pV|_T = \text{const.} \quad (2.1)$$

und Gay-Lussac findet

$$pV = cT. \quad (2.2)$$

Damit findet man sofort die Koeffizienten aus (1.16) zu

$$\alpha = \beta = \frac{1}{T}, \quad \kappa = \frac{1}{p}. \quad (2.3)$$

Die mit (2.2) eingeführte Temperatur ist die *Gastemperatur*. Passt man die Skaleneinteilung von  $T$  der Centigradeinteilung an (siehe (1.12)), so ist

$$T = T_0 + t \quad (2.4)$$

mit  $T_0 = 273.15^\circ\text{C}$  und  $t$  der Celsiustemperatur. Schliesslich findet Avogadro, dass alle Gase unter gleichen Bedingungen von  $p$  und  $T$  im gleichen Volumen  $V$  die gleiche Anzahl Moleküle enthalten. Daraus findet man das Molvolumen

$$V_{\text{Mol}}|_{p=760\text{Torr}, t=0^\circ\text{C}} = 22.4 \cdot 10^{-3} \text{m}^3. \quad (2.5)$$

Mit dieser Information ergibt sich die Gaskonstante zu

$$\begin{aligned} pV_{\text{Mol}} &= RT \\ R &= 8.314 \frac{\text{J}}{\text{Grad Mol}} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Mit der Anzahl der Mole  $n$  erhalten wir die *Zustandsgleichung des idealen Gases*

$$pV = nRT \quad (2.7)$$

Wir erwähnen noch die Gaskonstante pro Teilchen,

$$k_B = \frac{R}{L} = 1.381 \cdot 10^{-23} J/Grad, \quad \text{mit } L = 6.022 \cdot 10^{23} / Mol. \quad (2.8)$$

## Kapitel 3

# Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Sei  $\delta Q$  die dem System in einer beliebigen Zustandsänderung zugefügte Wärme und  $\delta W$  die vom System geleistete Arbeit. Dann ändert sich die im System enthaltene *innere Energie*  $U$  um das vollständige Differential

$$dU = \delta Q - \delta W, \quad (3.1)$$

d.h.  $dU$  ist unabhängig vom Weg der Zustandsänderung und es gilt damit

$$\oint dU = 0 \quad (3.2)$$

für jeden Kreisprozess. Auf die Masseneinheit eines homogenen Fluids bezogen können wir mit den spezifischen Grössen  $u$ ,  $q$  und  $v$  schreiben

$$du = \delta q - p dv \quad (3.3)$$

Wir betrachten folgende experimentelle Versuchsanordnung (Gay-Lussac, Joule): Sei  $T_1$  die Anfangstemperatur (Gas in  $V_1$ ) und  $T_2$  die Endtemperatur (Gas in  $V_1 + V_2$ ). Man findet experimentell  $T_1 \approx T_2$ , für ein ideales Gas  $T_1 = T_2$ . Damit lässt sich schliessen, dass das Gas während der Expansion der Umgebung keine Wärme entzogen hat,  $\delta Q = 0$ . Da weiter auch  $\delta W = 0$  (es wurde keine Arbeit geleistet) schliessen wir, dass  $U$  unabhängig von  $V$  ist, somit

$$U_{\text{ideales Gas}} = U(T) \quad (3.4)$$

Betrachte dann zwei Zustandsänderungen bei

$$v = \text{const} : \quad du_v = \delta q = c_v dT \quad \left( c_v = \frac{\partial u}{\partial T} \Big|_v \right), \quad (3.5)$$

$$p = \text{const} : \quad du_p = \delta q - \delta w = c_p dT - p dv \quad \left( c_p = \frac{\partial(u + pv)}{\partial T} \Big|_p \right) \quad (3.6)$$

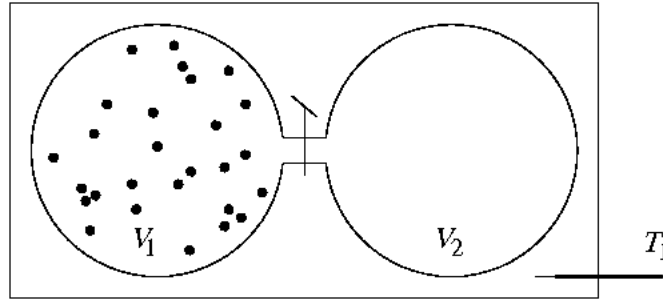


Abb. 3.1: Überströmen des Gases nach Öffnen des Ventils (irreversibler Prozess).

Aus (3.4) und (3.5) erhalten wir sofort die *kalorische Zustandsgleichung* des idealen Gases,

$$u(T) = \int_0^T dT' c_v(T'). \quad (3.7)$$

Einsetzen von  $p dv = (R/\mu) dT$  in (3.6) ergibt

$$du_P = \left( c_p - \frac{R}{\mu} \right) dT = du_V = c_v dT, \quad (3.8)$$

(beachte, dass  $p = \text{const.}$ ,  $\mu = \text{Molgewicht}$ ), wobei das  $dT$  in den Prozessen gleich ist. Wir finden damit die Beziehung

$$c_p - c_v = \frac{R}{\mu} > 0 \quad (3.9)$$

zwischen den spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und Volumen.  $c_p > c_v$  ist eine Konsequenz der Tatsache, dass bei  $p = \text{const.}$  zusätzlich Arbeit geleistet wird. Innerhalb der kinetischen Gastheorie zeigt man, dass

$$c_v = \frac{1}{2} f \frac{R}{\mu}$$

mit  $f$  der Anzahl Freiheitsgrade,  $f = 3$  für Edelgase,  $f = 5$  für  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $f = 6$  für Moleküle ohne Rotationsachse. Damit erhält man

$$u = \frac{f}{2} \frac{R}{\mu} T, \quad U = \frac{f}{2} n R T. \quad (3.10)$$

Der Gay-Lussac-Versuch lässt sich im Joule-Kelvin (Joule-Thomson) Prozess verfeinern. Der Versuch wird adiabatisch bei  $\delta Q = 0$  durchgeführt; das Gas expandiert vom Volumen  $V_{AB}$  ins Volumen  $V_{A'B'}$ , wobei ein Wattebausch (eine Drossel) ein Druckgefälle ( $\rightarrow \vec{\nabla} p \neq 0 \rightarrow \text{irreversibler Prozess}$ ) aufrecht erhält. Der Kolben  $K$  drückt das Gas mit konstanter Kraft ( $\rightarrow p = \text{const}$ ) durch den Wattedropfen, der Kolben  $K'$  weicht mit konstanter Kraft zurück

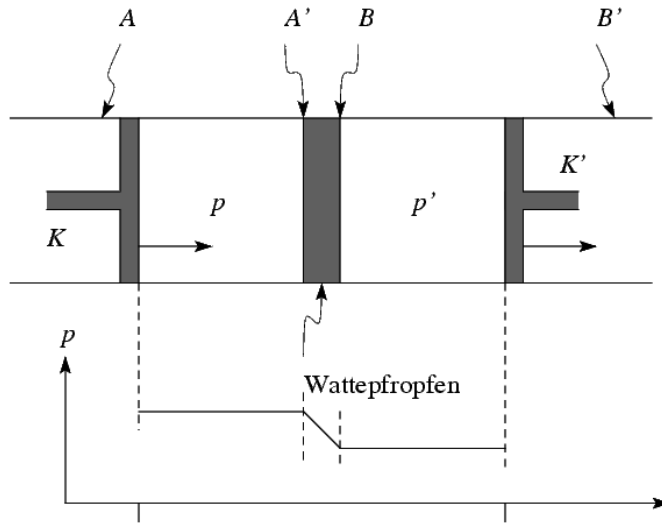


Abb. 3.2: Joule-Kelvin-Prozess. Der Wattepfropfen generiert ein Druckgefälle  $\vec{\nabla}p \neq 0$ .

( $\rightarrow p' = \text{const.}$ ). Im stationären Prozess (stationär aber weg von Gleichgewicht) sind  $p(x)$  und  $T(x)$  stationär, aber nichttrivial. Als Energiebilanz ergibt sich

$$U - U' = -pV + p'V' \quad (3.11)$$

mit den Bedingungen  $\delta Q = 0$ , also adiabatischer Prozess, und  $V$  und  $V'$  in Bezug auf die von  $K$  geleistete respektive von  $K'$  gewonnene Arbeit.

$$H = U + pV = U' + p'V' = H' \quad (3.12)$$

Die Grösse  $H$  heisst Enthalpie - der JK-Prozess erhält die Enthalpie beim Überströmen des Gases. Die Enthalpie beschreibt den durch den Zylinder strömenden Energiefluss (Übung: Zeige das!). Einsetzen der Zustandsgleichung (2.7) für das ideale Gas in (3.11) liefert

$$U - U' = \frac{M}{\mu} R(T - T') \quad (3.13)$$

mit der Masse  $M$  des Gases im Volumen  $V$ . Wiederum ergibt sich experimentell, dass  $T - T' = 0$  und damit  $U_{\text{id.Gas}}(T)$  unabhängig von  $V$  ist. Nebst obigen adiabatisch-irreversiblen Prozessen (Gay-Lussac, Joule-Kelvin) können wir auch den *adiabatisch-reversiblen* Prozess der Gasexpansion/-kompression betrachten. "Pour fixer les idées" betrachten wir wieder das Zylinder-Kolben-System, von der Umgebung thermisch isoliert. Der erste Hauptsatz ergibt mit  $\delta Q = 0$ ,  $\delta w = p dv$ , und der kalorischen Gleichung 1 für das ideale Gas,  $du = v dv$  (alles pro Masseneinheit gerechnet)

$$c_v dT = du = \delta q - \delta w = -p dv. \quad (3.14)$$



Abb. 3.3: Geometrie der adiabatisch-reversiblen Expansion.

Einsetzen der Zustandsgleichung (2.7),  $dT = (\mu/R)(pdv + vdp)$  (beachte, dass  $p \neq \text{const.}$  und  $n \neq \text{const.}$ ) ergibt

$$\left(c_v + \frac{R}{\mu}\right)pdv + c_v v dp = 0 \quad (3.15)$$

oder (benutze (3.9),  $c_v + R/\mu = c_p$ )

$$\begin{aligned} \frac{dp}{p} + \frac{c_p}{c_v} \frac{dv}{v} &= 0, \\ \ln p + \ln v \frac{c_p}{c_v} &= \text{const}, \\ pv \frac{c_p}{c_v} &= \text{const}. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Umgeschrieben auf die Variablenpaare  $p, v$ ;  $p, T$ ;  $v, T$  erhalten wir die Adiabatangleichungen

$$\begin{aligned} p \cdot v^\gamma &= \text{const}, & pv^{5/3} &= \text{const}, & (3.17) \\ p \frac{1-\gamma}{\gamma} T &= \text{const}, & p^{-2/3} T &= \text{const}, & \text{für ein monoatomares Gas} \\ v^{\gamma-1} T &= \text{const}. & v^{2/3} T &= \text{const}, & \text{mit } f = 3 \end{aligned}$$

Verglichen zur Isothermen  $p \cdot v = \text{const.}$  fällt somit die Adiabate steiler ab, siehe Figur. Dieser Sachverhalt wird im Carnotprozess genutzt, siehe später. Beachte, dass die adiabatische reversible Expansion des Gases Arbeit liefert, wobei dem Gas via Abkühlung die innere Energie  $c_v dT$  entzogen wird. Diese innere Energie ist dem Gas als Wärme oder als Arbeit irgendwann zugeführt worden; in welcher Form dies geschehen ist, können wir nicht mehr sagen, da  $u$  eine Zustandsfunktion ist, deren Wert unabhängig vom Weg ist. Schliesslich wollen wir noch unser Wissen über das ideale Gas nutzen, um etwas über das Konzept "Wärme" zu erfahren. Betrachte die Definition

$$\delta q = du + pdv. \quad (3.18)$$

Mit  $du = c_v dT$ ,  $p = (R/\mu)(T/v)$  erhalten wir

$$\delta q = c_v dT + \frac{R}{\mu} \frac{T}{v} dv. \quad (3.19)$$



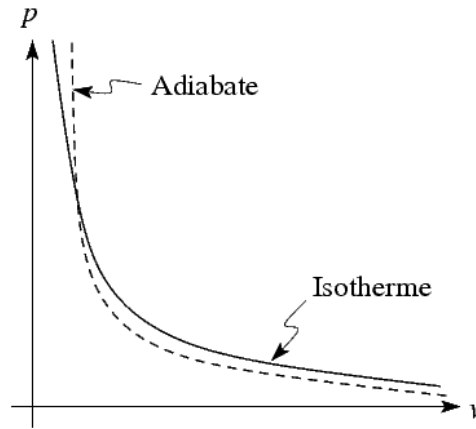


Abb. 3.4: Lage und Form von Adiabete und Isotherme.

Offensichtlich ist  $\delta q$  kein vollständiges Differential. Aber  $\delta q/T$  ist eines!

$$ds = \frac{\delta q}{T} = c_v(T) \frac{dT}{T} + \frac{R}{\mu} \frac{dv}{v} \quad (3.20)$$

$$s = \int_{T_0, v_0}^{T, v} ds = c_v \ln \frac{T}{T_0} + \frac{R}{\mu} \ln \frac{v}{v_0}. \quad (3.21)$$

mit der nicht notwendigen, aber vereinfachenden Annahme  $c_v = \text{const.}$  Der Faktor  $1/T$  ist der integrierende Faktor des Differentials  $\delta q$ . Die Zustandsgrösse  $S$  heisst Entropie, die Wärme lässt sich damit schreiben als  $\delta q = T ds$  (vgl.  $\delta w = p dv$ ) und wir finden den Energiesatz in der Form

$$du = T ds - p dv. \quad (3.22)$$

Weiter ist  $u = u(s, v)$ ,  $\partial u / \partial v|_v = T$ ,  $\partial u / \partial v|_s = -p$ ,

$$\frac{\partial^2 u}{\partial v \partial s} = \frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} \quad (3.23)$$

Dies zu überprüfen soll als Übung dem Leser überlassen sein.



## Kapitel 4

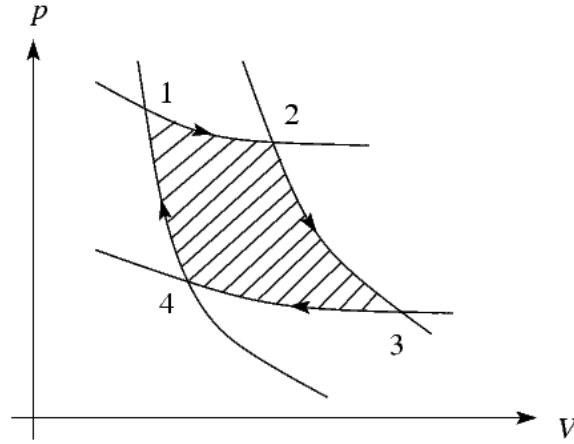
# Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Der zweite Hauptsatz bildet den Kern der Thermodynamik. Er spezifiziert, welche (energetisch erlaubten) Prozesse in der Natur vorkommen dürfen (z.B.: der Kaffee in der Tasse wird nie spontan heiss, indem er der Umgebung Wärme entzieht, auch wenn dies gemäss 1.HS erlaubt wäre). Der zweite HS beruht wiederum auf Erfahrung und wird nicht bewiesen (das ist ein Axiom der TD) - Zurückführung auf einfache, scheinbar selbstverständliche Prinzipien muss genügen. Dies wird durch die Postulate von *Clausius* und *Kelvin* erreicht. Deren Kombination mit der Maschine von *Carnot* ergibt dann die Formulierung des 2.HS nach Seite [10](#).

**Clausius:** Wärme kann nicht von selbst aus einem niederen zu einem höheren Temperaturniveau übergehen

**Kelvin:** Es ist unmöglich, fortlaufend Arbeit zu erzeugen durch blosse Abkühlung eines einzelnen Körpers (sonst könnten wir diese Arbeit bei einer höheren Temperatur zurück in Wärme verwandeln, was im Widerspruch zur Clausius'schen Aussage wäre).

Gemäss Kelvin lässt sich keine 1-Reservoir Wärmemaschine bauen - eine Wärmemaschine (Wärme zu Arbeit Konverter) erzeugt immer Abwärme. Diese Aussage wird mit der Maschine von Carnot präzisiert und quantifiziert.

Abb. 4.1: Kreisprozess  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$  im  $p, V$ -Diagramm

### 4.1 Carnot'scher Kreisprozess

Wir benutzen einen beliebigen homogenen Arbeitsstoff, dessen Zustand sich durch die mechanischen Variablen  $p$  und  $V$  beschreiben lässt. Die thermische Variable  $\vartheta$  folgt aus der Zustandsgleichung des Mediums. Der Kreisprozess besteht aus den Isothermen  $I_{12}$ ,  $I_{34}$  und den Adiabaten  $A_{23}$ ,  $A_{41}$ . Entlang der Isothermen  $I_{12}$  ( $I_{34}$ ) wird den Wärmereservoirs bei den Temperaturen  $\vartheta_1$  ( $\vartheta_2$ ) die Wärmemenge  $Q_1$  ( $Q_2$ ) entzogen (abgegeben), woraus die Wärmezufuhr pro Zyklus

$$\oint \delta Q = Q_1 - Q_2 \quad (4.1)$$

folgt. Ebenfalls pro Zyklus wird die Arbeit

$$\oint \delta W = \oint dV p = W \quad (4.2)$$

geleistet (schraffierte Fläche). Gemäss 1.HS ist

$$W = Q_1 - Q_2. \quad (4.3)$$

Da die Maschine (nach Kelvin) eine Abwärme erzeugen muss, ist der thermische Wirkungsgrad (=Fähigkeit Wärme in Arbeit zu verwandeln)

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (4.4)$$

immer kleiner als 1. (Zeige, dass für  $W > 0$  die Abwärme  $Q_2 > 0$  sein muss). Die Maschine kann auch als Kältemaschine/Wärmepumpe benutzt

werden (umgekehrter Zyklus  $1 \rightarrow 4 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ ). Der Wirkungsgrad der Wärmepumpe wird dann als

$$\eta = \frac{Q_1}{W} = \frac{1}{1 - Q_2/Q_1}$$

definiert. Man beachte das Vorzeichen der Energien  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $W$ ; oft sind folgende Diagramme hilfreich: Wir betrachten dann *reversible* Carnotma-

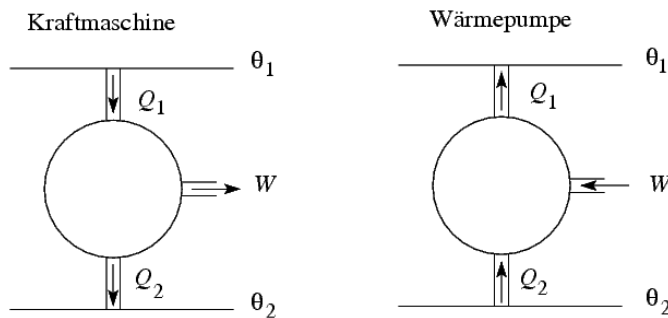


Abb. 4.2: Carnotmaschinen: Die Kraftmaschine erfüllt  $Q_1 - Q_2 - W = 0$ , für die Wärmepumpe gilt  $Q_2 + W - Q_1 = 0$ .

schinen, die abgesehen von der thermodynamischen Abwärme keine inneren (Reibungs-)Verluste aufweisen. Dann gilt:

Alle zwischen  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_2$  operierenden (reversiblen) Carnotmaschinen besitzen unabhängig vom Medium denselben Wirkungsgrad. (Betrachte zwei C-Maschinen  $C$  und  $C'$  zwischen  $\vartheta_1 = \vartheta'_1$  und  $\vartheta_2 = \vartheta'_2$  mit  $W = W'$ . Nimm an, dass  $\eta' > \eta$ . Operiere dann  $C$  als Wärmepumpe und finde, dass  $\Delta Q = Q_1 - Q'_1 > 0$  von  $\vartheta_2$  nach  $\vartheta_1$  fließt, was Clausius widerspricht. Ebenso führt die Annahme  $\eta > \eta'$  auf einen Widerspruch. Also ist  $\eta = \eta'$ . Ähnlich wird bewiesen, dass "Kelvin" die Aussage von "Clausius" impliziert: Nimm an, wir können  $Q_1$  von  $\vartheta_2$  nach  $\vartheta_1 > \vartheta_2$  bringen. Die C-Maschine verwandelt dann Wärme in Arbeit, was Kelvin widerspricht.) Damit kann der Wirkungsgrad der reversiblen Carnot-Maschine nur von den Temperaturen  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_2$  abhängen:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}, \quad \frac{Q_1}{Q_2} = f(\vartheta_1, \vartheta_2). \quad (4.5)$$

Indem wir zwischen  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_2$  ein weiteres Reservoir der Temperatur  $\vartheta_0$  einfügen, das die Abwärme aus dem  $\vartheta_1, \vartheta_0$ -Prozess als zugeführte Wärme

für den  $\vartheta_0, \vartheta_2$ -Prozess nutzt, erhalten wir die Beziehungen

$$\begin{aligned}
 \frac{Q_1}{Q_0} &= f(\vartheta_1, \vartheta_0), \\
 \frac{Q_0}{Q_2} &= f(\vartheta_0, \vartheta_2), \\
 \frac{Q_1}{Q_2} &= f(\vartheta_1, \vartheta_0)f(\vartheta_0, \vartheta_2) \\
 &= f(\vartheta_1, \vartheta_2),
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

die Compoundmaschine hat universellen Wirkungsgrad. Wählen wir  $\vartheta_1 =$

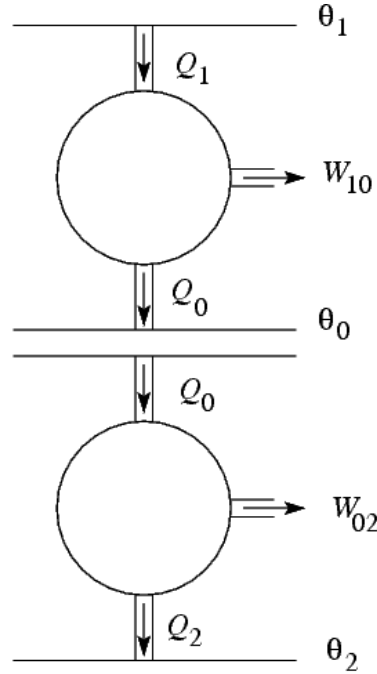


Abb. 4.3: Schema einer Compoundmaschine als hintereinandergehängte Kraftmaschinen.

$\vartheta_2$ , so erhalten wir mit  $f(\vartheta_1, \vartheta_2) = 1$  die Beziehung  $f(\vartheta_0, \vartheta_2) = 1/f(\vartheta_2, \vartheta_0)$  und können damit schreiben

$$f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{f(\vartheta_1, \vartheta_0)}{f(\vartheta_2, \vartheta_0)} = \frac{\phi(\vartheta_1)}{\phi(\vartheta_2)}, \tag{4.7}$$

da unabhängig von  $\vartheta_0$ . Unsere willkürliche Temperaturskala  $\vartheta$  lässt sich nun durch die *absolute Temperaturskala*

$$T = \phi(\vartheta) \tag{4.8}$$

ersetzen, so dass

$$\begin{aligned}\frac{Q_1}{Q_2} &= \frac{T_1}{T_2}, \\ \eta &= 1 - \frac{T_2}{T_1}\end{aligned}\quad (4.9)$$

gilt. Berechnen wir den Wirkungsgrad einer Carnot-Maschine mit einem idealen Gas als Medium, so finden wir

$$\eta_{\text{ideales Gas}} = 1 - \frac{T_2^{\text{Gas}}}{T_1^{\text{Gas}}}, \quad (4.10)$$

woraus wir schliessen, dass  $T^{\text{Gas}} \propto T = \phi(\vartheta)$ . Die entsprechende Eichung (siehe (1.12)) ergibt die bekannte Kelvinskala. Das Resultat (4.9) reicht weit über die Definition einer absoluten Temperaturskala hinaus. Durch Zerlegen eines beliebigen *reversiblen* Prozesses in eine Sequenz von (unendlich schmalen) Carnot-Prozessen erhalten wir

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} = \frac{\delta Q_2}{T_2} \quad (4.11)$$

und Summation ergibt das Resultat

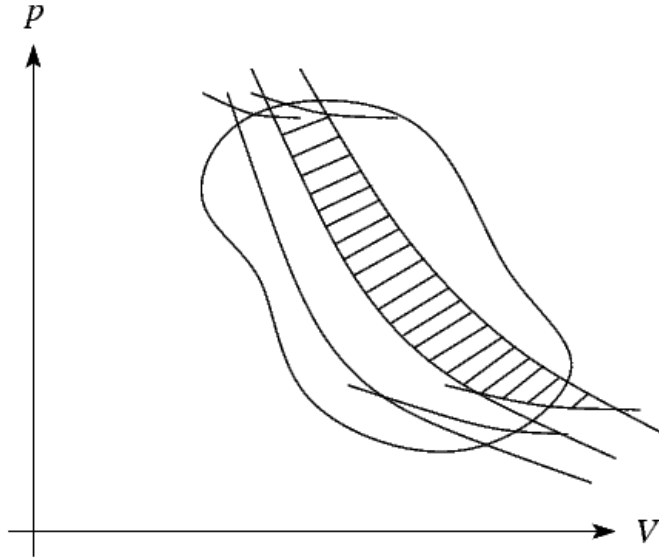


Abb. 4.4: Zerlegung eines beliebigen reversiblen Prozesses in eine Sequenz von infinitesimalen Carnot-Prozessen.

$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0. \quad (4.12)$$

Die Grösse

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (4.13)$$

definiert damit ein vollständiges Differential und wir können eine neue Zustandsgrösse, die Entropie  $S$ , definieren als

$$S_B = S_A + \int_{\gamma} \frac{\delta Q_{rev}}{T}, \quad (4.14)$$

wobei  $A$  einen beliebigen Referenzzustand definiert und  $\gamma$  die Zustände

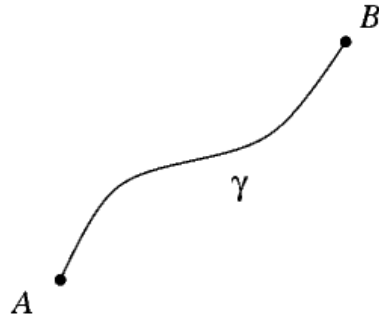


Abb. 4.5: Reversible Verbindung zwischen den Zuständen  $A$  und  $B$ .

$A$  und  $B$  reversibel verbindet (d.h. jeder Punkt  $P \in \gamma$  entspricht einem Gleichgewichtszustand). Diese für ein einkomponentiges System abgeleiteten Betrachtungen lassen sich auch auf ein mehrkomponentiges, mehrphasiges System ausdehnen. Dabei benutzt man in der Addition der Teilentropien

$$dS = \sum_i dS_i = \sum_i \frac{\delta Q_{rev,i}}{T_i}, \quad (4.15)$$

dass das Gesamtsystem im Gleichgewicht ist und daher alle Komponenten/Phasen dieselbe Temperatur  $T_i = T$  aufweisen,

$$dS = \frac{1}{T} \sum_i \delta Q_{rev,i} = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (4.16)$$

(natürlich sind alle inneren Reibungsverluste zu eliminieren  $\rightarrow$  reversible Prozesse). Benutzen wir schliesslich noch den 1.HS in der Form  $\delta Q = dU + pdV = \delta Q_{rev}$  ( $\leftarrow$  garantierte Reversibilität), so erhalten wir

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} \quad (4.17)$$

Wie wir daraus mit Hilfe der thermischen und kalorischen Zustandsgleichung via Integration die Entropie erhalten, haben wir im Fall des idealen Gases (auf Seite 18) gezeigt,

$$S_{\text{ideales Gas}} = nC_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0. \quad (4.18)$$



Schliesslich bemerken wir noch, dass im mechanischen/thermischen abgeschlossenen System mit der Energie auch die Entropie konstant ist, das System ist im Gleichgewicht. In einem nächsten Schritt wollen wir die Folgen *irreversibler Prozesse* betrachten. Dazu hängen wir wiederum zwei Maschinen  $C$  und  $C'$  zusammen, wobei  $C$  reversibel arbeite, nicht aber  $C'$ . Wir können dann zeigen, dass  $\eta' > \eta$  auf einen Widerspruch führt, nicht aber  $\eta > \eta'$ . Da auch  $\eta \neq \eta'$  sein muss (sonst ist  $C'$  reversibel), gilt

$$1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = \eta > \eta' = 1 - \frac{Q'_2}{Q'_1} \quad (4.19)$$

$$\rightarrow \frac{Q'_1}{Q'_2} < \frac{T_1}{T_2}. \quad (4.20)$$

Für den Zyklus finden wir dann

$$\oint \frac{\delta Q'}{T} < 0. \quad (4.21)$$

Zerlegen wir den Zyklus in einen reversiblen Anteil  $B \rightarrow A$  und einen irreversiblen Teil  $B \rightarrow A$ , so finden wir

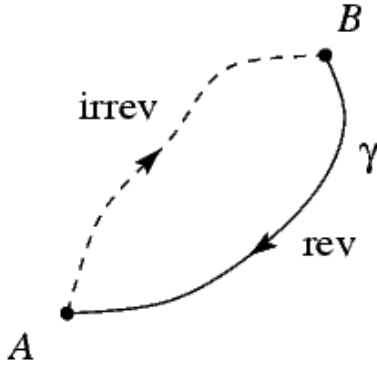


Abb. 4.6: Zerlegung des Weges in einen reversiblen und einen irreversiblen Anteil.

$$\int_A^B \frac{\delta Q'}{T} + \int_\gamma \frac{\delta Q'_{rev}}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q'}{T} + S_A - S_B < 0 \quad (4.22)$$

$$\rightarrow S_B > S_A + \int_A^B \frac{\delta Q'}{T}. \quad (4.23)$$

Mit  $S_B = S_A + \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}$  ergibt sich, dass der reversible Prozess am meisten Wärme aufnimmt. Isolieren wir das System thermisch, so ist  $\delta Q = 0$  und

$$S_B > S_A, \quad (4.24)$$

im thermisch isolierten System kann die Entropie nur zunehmen. (4.24) zeichnet eine Zeitrichtung aus! Beachte, dass  $\delta Q = 0$  (Adiabatizität) nicht

gleichbedeutend mit Isentropie  $dS = 0$  ist. Es gilt, dass ein *reversibler adiabatischer* Prozess *isentrop* ist.

Mit (4.14) und (4.23) verstehen wir, dass wir zur *Berechnung* von  $S$  immer auf reversible Wege zurückgreifen müssen; irreversible Wege liefern nur Schranken. So erhalten wir beispielsweise für den Gay-Lussac- und Joule-Kelvin-Versuch (adiabatische Prozesse)

$$\int \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (4.25)$$

Um die Entropiedifferenz im Gay-Lussac-Versuch mit zwei gleich grossen Kolben zu berechnen ( $V \rightarrow 2V$ ) müssen wir einen reversiblen Prozess finden, der die beiden Zustände ( $T_1 = T, V_1 = V$ ) und ( $T_2 = T, V_2 = 2V$ ) verbindet. Dies ist gerade der Prozess der *reversiblen isothermen* Expansion. Mit  $TdS = dU + pdV = pdV$  (wegen  $dU = c_v dT|_{T=\text{const}}$ ) erhalten wir

$$\Delta S = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = nR \log \frac{V_2}{V_1} = nR \log 2. \quad (4.26)$$

Während der *reversiblen* Expansion wird dem Reservoir die Wärme  $\delta Q = nRT \log 2$  entzogen und in Arbeit  $\delta W = \delta Q$  umgewandelt. Nicht so bei der freien Expansion. Dort strömt das Gas über, *ohne* Arbeit zu leisten und das System nimmt *keine* Wärme auf (Versuche das mikroskopisch zu verstehen, studiere dabei die Experimente von Gay-Lussac, Joule-Kelvin, isotherme rev. Expansion, adiabatisch rev. Expansion).

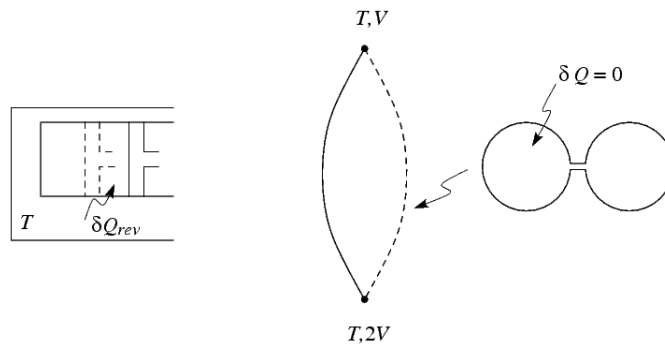


Abb. 4.7: Expansion von Gas: links isotherme reversible Expansion,  $\delta W = \delta Q_{rev} = nRT \log 2$ , rechts adiabatische reversible Expansion,  $\delta W = 0$ . Für die Entropieänderung gilt  $S_B - S_A = nR \log 2 > \int \delta Q/T = 0$ .

## 4.2 Bedeutung der Entropie als thermodynamisches Potential

Wir gehen aus von (4.17) und verallgemeinern die am System geleistete Arbeit durch den Ausdruck  $\delta W = \sum_k a_k dA_k$ ,

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{1}{T} \sum_k^n a_k dA_k \quad (4.27)$$

( $a_i, A_i = -p, V; \sigma =$  Oberflächenspannung,  $A =$  Fläche;  $H =$  Magnetfeld,  $M =$  Magnetisierung;  $\phi =$  elektrisches Potential,  $Q =$  Ladung,  $\sigma_{\alpha\beta} =$  Spannungstensor,  $\varepsilon_{\alpha\beta} =$  Deformationstensor, ...). Dabei fassen wir  $S(U, A_1, \dots, A_n)$  als Funktion der extensiven Zustandsvariablen  $U, A_1, \dots, A_n$  auf, die einen vollständigen Satz bilden sollen. (4.27) heisst *Gibbs'sche Fundamentalgleichung*; aus ihr folgen durch Ausnützung der Integrabilität die kalorischen und thermischen Zustandsgleichungen. Man bezeichnet deshalb  $S$  als thermodynamisches Potential in den Variablen  $U$  und  $A_1, \dots, A_n$  (aber nicht in anderen Variablen!).

Die Integrabilität von (4.27) garantiert die Existenz einer Zustandsfunktion

$$S(U, A_1, \dots, A_n) \quad (4.28)$$

in den Variablen  $U, A_1, \dots, A_n$ . Der Vergleich von

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{A_1, \dots, A_n} dU + \sum_k^n \left. \frac{\partial S}{\partial A_k} \right|_{U, A_1, \dots, A_n \text{ ohne } A_k} dA_k \quad (4.29)$$

mit (4.27) liefert die Beziehungen

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{A_1, \dots, A_n}, \\ T &= T(U, A_1, \dots, A_n), \\ U &= U(T, A_1, \dots, A_n), \\ a_k &= -T \left. \frac{\partial S}{\partial A_k} \right|_{U, A_1, \dots, A_n \text{ ohne } A_k}, \\ a_k &= a_k(T, A_1, \dots, A_n) \end{aligned} \quad (4.30)$$

nämlich kalorische und thermische Zustandsgleichungen. Ist die Entropie eines Systems als Funktion der thermodynamischen Variablen  $U, A_1, \dots, A_n$  einmal bekannt, können wir seine Thermodynamik vollständig beschreiben. Durch die Umkehrung der Gleichung (4.27) können wir sofort ein weiteres Potential gewinnen: mit

$$dU = T dS + \sum_k^n a_k dA_k \quad (4.31)$$

folgt, dass  $U(S, A_1, \dots, A_n)$  ein thermodynamisches Potential in den Variablen  $S$  und  $A_1, \dots, A_n$  ist. Die kal. und therm. Zustandsgleichungen haben die Form

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{A_1, \dots, A_n}, \quad a_k = \left. \frac{\partial U}{\partial A_k} \right|_{S, A_1, \dots, A_n \text{ ohne } A_k} \quad (4.32)$$

Allerdings ist  $U$  als Funktion von  $S$  für praktische Anwendungen wenig geeignet. In einem zweiten Schritt können wir die Integrabilitätsbedingungen von  $S$  ausnützen und eine Beziehung zwischen kal. und therm. Zustandsgleichungen herleiten. Wir beschränken uns auf homogene Flüssigkeiten mit  $\sum a_k dA_k \rightarrow -pdV$ . Ausgehend von

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV \\ dU &= \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV \end{aligned}$$

erhalten wir

$$TdS = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left( \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right) dV.$$

Der Vergleich mit

$$TdS = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV$$

liefert

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V, \quad \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \frac{1}{T} \left( \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right).$$

Gleichsetzen der zweiten Ableitungen

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

ergibt

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V} \left[ \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \right] &= \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{1}{T} \left( \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right) \right], \\ \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} &= -\frac{1}{T^2} \left( \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right) + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{1}{T} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V, \end{aligned}$$

und schliesslich

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p \quad (4.33)$$

Diese Gleichung ist eine kalorische und therm. Zustandsgleichung (linke resp. rechte Seite der Gleichung). Eine hübsche Anwendung von (4.33) ergibt das

ideale Gas: Mit  $pV = nRT$  ist  $T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = p$  und wir finden

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{T, \text{id. Gas}} &= 0, \\ U_{\text{id. Gas}} &= U(T). \end{aligned} \quad (4.34)$$

Wenn die Zustandsgleichung des idealen Gases gegeben ist, so ist die Unabhängigkeit von  $U$  vom Gasvolumen eine direkte Konsequenz des 2.HS. In einer zweiten Anwendung drücken wir das Entropiedifferential durch experimentell messbare Grössen  $c_p$ ,  $c_v$ ,  $\alpha$ ,  $\kappa$  aus. Wir setzen (4.33) in den Ausdruck für  $TdS$  ein und finden

$$TdS = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V dV. \quad (4.35)$$

Indem wir das Variablenpaar  $T, p$  benutzen, können wir eine korrespondierende Gleichung herleiten,

$$TdS = \left( \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p + p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right) dT - T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dp. \quad (4.36)$$

Wir benutzen (3.5), (3.6) (Definition von  $c_v$ ,  $c_p$ ) und formen  $\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V$  um gemäss (1.7) (Kettenregel)

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V &= - \frac{1}{\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_p \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T} = \frac{\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p}{-\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T}, \\ \Rightarrow TdS &= \begin{cases} c_v dT + \frac{\alpha T}{\kappa_T} dV, \\ c_p dT - \alpha T V dp. \end{cases} \end{aligned} \quad (4.37)$$

Schliesslich lassen sich  $c_p$  und  $c_v$  auch auf die Grössen  $\alpha$ ,  $\kappa_T$  und  $\kappa_S$  zurückführen: Aus (4.37) folgt

$$c_v dT + T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V dV = c_p dT - T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dp$$

und via Umschreibung auf  $p$  und  $V$ ,

$$dT = \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_p dV + \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_V dp$$

finden wir

$$\left[ (c_p - c_v) \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_p - T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \right] dV + \left[ (c_p - c_v) \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_V - T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right] dp = 0$$

Beide Koeffizienten verschwinden. Der  $dV$ -Koeffizient liefert dann mit (1.16) die Beziehung

$$c_p - c_v = \frac{T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V}{\frac{\partial T}{\partial V} \Big|_p} = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \right)^2 \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_T = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} \quad (4.38)$$

Aus (4.35), (4.36) folgt mit  $dS = 0$

$$c_v = -T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_S, \quad c_p = T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_S$$

und Division ergibt (unter Ausnutzung von (1.9) und (1.7))

$$\begin{aligned} \frac{c_p}{c_v} &= -\frac{\frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_S}{\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_S} = -\frac{\frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p}{\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V} \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_S = \frac{\frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T}{\frac{\partial V}{\partial p} \Big|_S} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} \\ c_V &= TV \frac{\alpha^2 \kappa_S}{(\kappa_T - \kappa_S) \kappa_T}, \\ c_p &= TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T - \kappa_S}. \end{aligned} \quad (4.39)$$

Das Resultat (4.38) zeigt, dass für stabile Systeme mit  $\kappa_T > 0$ ,  $c_p > c_v$  gilt: Bei konstantem Druck wird bei Erwärmung auch Arbeit geleistet, da  $\Delta V \neq 0$  ist.

### 4.3 Gehemmte Gleichgewichte, Gleichgewicht und Stabilität

Interne Hemmungen sind Vorrichtungen, die an extensive Variablen koppeln, ohne deren totalen Wert zu verändern. Ein beliebtes Beispiel ist das Kolbensystem  $K, K'$  im gasgefüllten Zylinder. Dabei definiert  $K$  das Gasvolumen  $V = V_1 + V_2$  des Systems, das festgehalten werden soll. Der innere Kolben  $K'$  erlaubt, die Volumina  $V_1$  und  $V_2$  zu verändern, wobei  $\Delta V_1 = -\Delta V_2$  sein muss. Natürlich erfordert die Bewegung von  $K'$  im allgemeinen eine Arbeitsleistung, im Beispiel  $(p_1 - p_2)\Delta V_1$ . Allgemeiner berücksichtigen wir verschiedene Hemmungen im System via den Hemmparametern  $\{Y_i\}_1^\ell$ . Die Gesamtentropie des Systems hängt dann zusätzlich von diesen Hemmparametern ab,

$$\begin{aligned} S &= S(U, V, Y_1, \dots, Y_\ell) \\ TdS &= dU + pdV + \sum_i y_i dY_i, \\ y_i &= T \frac{\partial S}{\partial Y_i} \Big|_{U, V, Y_1, \dots, Y_\ell \text{ ohne } Y_i} \end{aligned} \quad (4.40)$$

#### 4.3. GEHEMMTE GLEICHGEWICHTE, GLEICHGEWICHT UND STABILITÄT 33

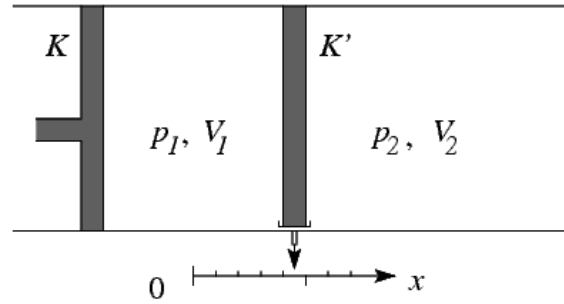


Abb. 4.8: Geometrie des Kolbensystems, als Beispiel für eine interne Hemmung.

Für unser Beispiel ist

$$TdS = dU + p_2 dV + (p_1 - p_2) dV_1 \quad (4.41)$$

(im Gesamtausdruck lassen wir auch Variationen von  $V$  zu; dann ist  $\delta W = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2$  und  $dV_2 = d(V - V_1) \rightarrow (4.41)$ ). Das *Prinzip maximaler Entropie* besagt, dass bei festgehaltenen Parametern  $U$  und  $V$  das System genau dann im Gleichgewicht ist, wenn  $S$  maximal ist. Dieses Prinzip folgt direkt aus (4.24): Im (thermisch und mechanisch) abgeschlossenen System ( $U, V$  beide konstant) kann  $S$  nur zunehmen. Für ein gehemmtes System gilt demnach

$$S(U, V) > S(U, V, \text{Hemmungen}). \quad (4.42)$$

Dieser Sachverhalt wird in folgender Überlegung ausgenutzt: Betrachte ein System im Gleichgewicht. Führe Hemmparameter ein, ohne das System zu stören. Erzeuge eine virtuelle Zustandsänderung  $\delta$  bei fixen Parametern  $U, V$ . Dann gilt

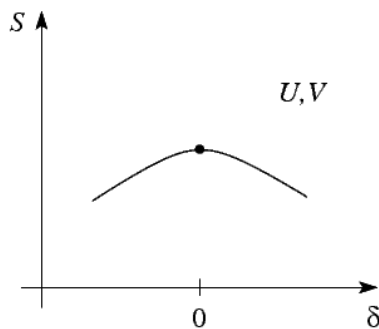


Abb. 4.9: Entropie unter dem Einfluss einer virtuellen Zustandsänderung  $\delta$ .

$$\begin{aligned} \delta S|_{U,V} &= 0, \quad (\text{Gleichgewicht}) \\ \delta^2 S|_{U,V} &< 0. \quad (\text{Stabilität}) \end{aligned} \quad (4.43)$$

Als Anwendung betrachten wir unser Kolbensystem: Eine Auslenkung  $\delta V_1$  ergibt mit (4.41)

$$\delta S|_{U,V} = \frac{1}{T}(p_1 - p_2)\delta V_1.$$

Im Gleichgewicht muss  $\delta S = 0$  gelten und damit

$$p_1 = p_2 \quad \text{im Gleichgewicht.} \quad (4.44)$$

Ebenso können wir eine Hemmung in  $U$  einführen. Mit  $\delta U_1 = -\delta U_2$  erhalten wir

$$\begin{aligned} \delta S|_{U,V} &= \left. \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right|_{U,V} \delta U_1 + \left. \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right|_{U,V} \delta U_2 = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U_1 = 0 \quad \text{im GG} \\ &\Rightarrow T_1 = T_2 \quad \text{im Gleichgewicht.} \end{aligned} \quad (4.45)$$

Wir können auch weitergehen und ein gehemmtes System proben. Dabei verfolgen wir die Evolution eines gehemmten Systems mit  $Y_i \neq 0$  nach Freigabe einer Hemmung. Gemäss (4.42) muss die Entropie bei Lockerung der Hemmung zunehmen, als

$$\delta S|_{U,V} > 0 \quad (4.46)$$

(das System nähert sich unter Ablauf irreversibler Prozesse dem ungehemm-

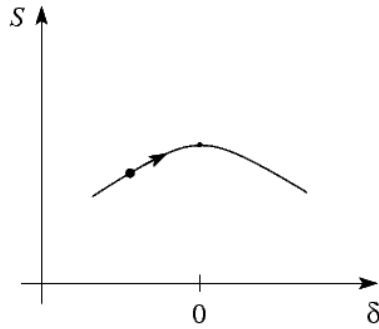


Abb. 4.10: Die Entropie nimmt bei einer Lockerung der Hemmung zu.

ten Gleichgewichtszustand). Für das obige Beispiel (Hemmung in  $U$ ) finden wir

$$\delta S = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U_1 > 0.$$

Mit  $T_1 > T_2$  muss  $\delta U_1 < 0$  und Wärme fließt vom heißeren zum kälteren Teil des Systems, um das Gleichgewicht zu erreichen. Die Gleichung (4.43),  $\delta^2 S|_{U,V} < 0$ , garantiert die *Stabilität* des Gleichgewichtszustandes. Als Konsequenz findet man, dass die Koeffizienten  $c_v$  und  $\kappa_T$  folgende Beziehungen erfüllen müssen:

$$c_v > 0, \quad \kappa_T > 0 \quad (\text{Stabilität}) \quad (4.47)$$



### 4.3. GEHEMMTE GLEICHGEWICHTE, GLEICHGEWICHT UND STABILITÄT 35

Die Herleitung involviert die Entwicklung von  $S$  bis zweiter Ordnung,

$$\begin{aligned}\delta^2 S &= \frac{1}{2}[S(U + \delta U, V + \delta V) + S(U - \delta U, V - \delta V)] - S(U, V) \\ &= \frac{\partial^2 S}{\partial U^2}(\delta U)^2 + 2\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\delta U \delta V + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2}(\delta V)^2.\end{aligned}$$

Mit  $\partial S/\partial U = 1/T$ ,  $\partial S/\partial V = p/T$  erhalten wir

$$\begin{aligned}\delta\left(\frac{1}{T}\right) &= \frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\delta U + \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\delta V, \\ \delta\left(\frac{p}{T}\right) &= \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\delta U + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\delta V. \\ \Rightarrow \delta^2 S &= \delta\left(\frac{1}{T}\right)\delta U + \delta\left(\frac{p}{T}\right)\delta V \\ &= -\frac{1}{T^2}\left(\left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V \delta T + \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T \delta V\right)\delta T - \frac{1}{T^2}p\delta V\delta T \\ &\quad + \frac{1}{T}\left(\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V \delta T + \left.\frac{\partial p}{\partial V}\right|_T \delta V\right)\delta V \\ &= -\frac{c_v}{T^2}(\delta T)^2 - \frac{1}{T^2}\left[\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T + p - T\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V\right]\delta V\delta T \\ &\quad - \frac{1}{TV\kappa_T}(\delta V)^2 < 0 \rightarrow c_v, \kappa_T > 0\end{aligned}$$

Der zweite Term in der letzten Gleichung verschwindet wegen (4.33). Die Paragraphen 4.2 und 4.3 haben die Bedeutung von  $S$  als thermodynamisches Potential illustriert. Ebenso wie  $S$  ist auch  $U$  ein thermodynamisches Potential, nun in den Variablen  $S$  und  $V$  (siehe (4.31)). Nebst der Herleitung von kal. und therm. Zustandsgleichungen aus  $U(S, V)$  liefert das Studium von  $U$  auch ein Extremalprinzip. Wir schreiben (4.14) in differentieller Form für ein an ein Reservoir gekoppeltes System

$$dS + dS_0 \geq \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (4.48)$$

Die Gleichheit im  $\geq$  gilt für nur reversible Prozesse im Gesamtsystem, die Gleichheit  $= 0$  gilt, da System und Reservoir abgeschlossen sind. Das Reservoir bei  $T = T_0$  erlaube reversiblen Austausch von Wärme mit dem System,  $dS_0 = \delta Q_0^{rev}/T$ . Gemäss 1.HS ist  $\delta Q_0^{rev} = -\delta Q_{rev} = -dU - pdV$ , und wir finden (wieder mit Gleichheit für reversible Prozesse im Gesamtsystem)

$$dS \geq \frac{1}{T}(dU + pdV) \quad (4.49)$$

Die Beziehung (4.49) nutzt die Beziehung  $dS \geq 0$  im abgeschlossenen System ( $U, V = \text{const.}$ ), wenn wir das System an ein Reservoir koppeln, das den

Austausch von Wärme und Arbeit erlaubt ( $U, V \neq \text{const.}, T = T_0, p = p_0$ ). Die Relation (4.49) ergibt für  $S, V = \text{const}$  ein Minimalprinzip für  $U$ ,

$$\begin{aligned} dU &\leq 0, & U \text{ kann bei fixem } S, V \text{ nur abnehmen,} \\ \delta U|_{S,V} &= 0, & \text{Gleichgewicht,} \\ \delta^2 U|_{S,V} &> 0, & \text{Stabilität.} \end{aligned} \quad (4.50)$$

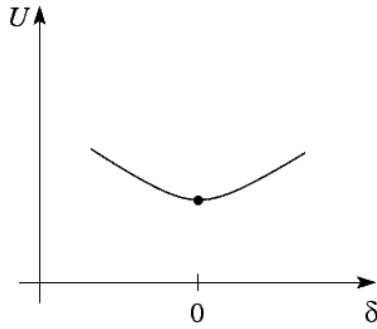


Abb. 4.11: Innere Energie unter dem Einfluss einer virtuellen Zustandsänderung  $\delta$ .

#### 4.4 Mehrkomponenten- und Mehrphasensysteme

Bis anhin haben wir nur einkomponentige und einphasige Systeme betrachtet. Oft sollen jedoch Systeme mit  $r$  Komponenten analysiert werden, die in  $\nu$  Phasen vorkommen können. Mögliche Phasen sind feste, flüssige und gasförmige; die Komponenten können sich dabei auf diese Phasen aufteilen. Es bezeichne  $n_i^{(\alpha)}$  die Anzahl Mole der Komponente  $i$ , die in der Phase  $\alpha$  vorliegt,

$$n_i = \sum_{\alpha=1}^{\nu} n_i^{(\alpha)} \quad (4.51)$$

gibt die Stoffmenge der  $i$ -ten Komponente im System an. Ebenso verteilt sich die Gesamtenergie, die Gesamtentropie und das Gesamtvolumen auf die einzelnen Phasen,

$$U = \sum_{\alpha} U^{(\alpha)}, \quad S = \sum_{\alpha} S^{(\alpha)}, \quad V = \sum_{\alpha} V^{(\alpha)}. \quad (4.52)$$

Wir definieren das chemische Potential der Komponente  $i$  in Phase  $\alpha$ ,  $\mu_i^{(\alpha)}$ , als die Energieänderung bei einer reversiblen Änderung der Molzahl  $n_i^{(\alpha)}$ ,

$$\mu_i^{(\alpha)} = \left. \frac{\partial U}{\partial n_i^{(\alpha)}} \right|_{S, V, n_j^{(\beta)} \text{ ohne } n_i^{(\alpha)}} \quad (4.53)$$

Für das Differential der inneren Energie erhalten wir dann

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i. \quad (4.54)$$

Dass im Gleichgewicht tatsächlich  $T^{(\mu)} = T^{(\nu)} = T$ ,  $p^{(\mu)} = p^{(\nu)} = p$ ,  $\mu_i^{(\mu)} = \mu_i^{(\nu)} = \mu_i$  gilt, ersehen wir leicht aus dem Minimumsprinzip für  $U$ : Für eine virtuelle Verschiebung aus dem Gleichgewicht gilt

$$0 \leq \delta U|_{S,V,n_i} = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left[ T^{(\alpha)} \delta S^{(\alpha)} - p^{(\alpha)} \delta V^{(\alpha)} + \sum_{i=1}^r \mu_i^{(\alpha)} \delta n_i^{(\alpha)} \right] \quad (4.55)$$

mit

$$\sum_{\alpha} \delta S^{(\alpha)} = 0, \quad \sum_{\alpha} \delta V^{(\alpha)} = 0, \quad \sum_{\alpha} \delta n_i^{(\alpha)} = 0.$$

Für ein Zwei-Phasensystem ist demnach  $\delta S^{(1)} = -\delta S^{(2)}$ ,  $\delta V^{(1)} = -\delta V^{(2)}$ ,  $\delta n_i^{(1)} = -\delta n_i^{(2)}$ ,

$$\begin{aligned} 0 \leq \delta U|_{S,V,n_i} &= [T^{(1)} - T^{(2)}] \delta S^{(1)} - [p^{(1)} - p^{(2)}] \delta V^{(1)} \\ &\quad + \sum_{i=1}^r [\mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)}] \delta n_i^{(1)}, \\ &\quad \forall \delta S^{(1)}, \delta V^{(1)}, \delta n_i^{(1)}, \\ \Rightarrow T^{(1)} &= T^{(2)} = T, \\ p^{(1)} &= p^{(2)} = p, \\ \mu_i^{(1)} &= \mu_i^{(2)} = \mu_i. \end{aligned} \quad (4.56)$$

Die Verallgemeinerung auf  $\alpha$  Phasen ist trivial. Zum besseren Verständnis des chemischen Potentials betrachte man das einkomponentige Zwei-Phasensystem mit  $\mu^{(1)} > \mu^{(2)}$ . Entfernen der Hemmung liefert einen Entropiezuwachs

$$0 < \delta S = -\frac{\mu^{(1)}}{T} \delta n^{(1)} - \frac{\mu^{(2)}}{T} \delta n^{(2)} = -\frac{1}{T} (\mu^{(1)} - \mu^{(2)}) \delta n^{(1)}, \quad (4.57)$$

und mit  $\delta n^{(1)} < 0$  fließt Masse vom höheren zum niedrigeren chemischen Potential durch Umwandlung von der (1)-Phase in die (2)-Phase. Die Stabilität des Gleichgewichtes verlangt, dass die Eigenwerte der Matrix

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial n_k} \right|_{T,p} \quad (4.58)$$

positiv sind.



## Kapitel 5

# Thermodynamische Potentiale

Bis anhin kennen wir zwei thermodynamische Potentiale:  $S(U, V)$  und  $U(S, V)$ . Dabei ist die Wahl der Variablen nicht frei, zu  $S$  gehören  $U$  und  $V$ , zu  $U$  gehören  $S$  und  $V$ . Insbesondere gelten die Extremalprinzipien für  $S$  bei festem  $U, V$  und für  $U$  bei festem  $S, V$ . Experimentell wird aber oft  $T$  und  $V$ , noch öfter  $p$  und  $T$  festgehalten. Entsprechend wünschen wir uns zugehörige Potentiale. Um diese Potentiale zu finden, müssen wir die in  $S$  und  $U$  enthaltene Information behalten, ein einfaches Ersetzen der Variablen in  $S$  oder  $U$  funktioniert also nicht. Wir können aber benützen, dass  $S$  in  $U$  und  $V$  konkav ist [ $S(tX_1 + (1-t)X_2) \geq tS(X_1) + (1-t)S(X_2)$ ;  $X = U$  oder  $X = V$ ], respektive, dass  $U$  in  $S$  und  $V$  konvex. Wir können dann benützen, dass die Legendre-Transformation einer konvexen Funktion  $f(x)$ ,

$$\mathcal{L}f(y) = \sup_x [xy - f(x)] \quad (5.1)$$

wiederum konvex ist und im strikte konvexen und differenzierbaren Fall involutiv ist,

$$\mathcal{L}(\mathcal{L}f) = f; \quad (5.2)$$

es geht also keine Information verloren. (Ist  $f$  nicht strikte konvex mit geraden Stücken, so gehen (Geraden in  $f$ ) in (Knicke in  $\mathcal{L}$ ) über. Dies ist bei Phasenübergängen relevant.) Andererseits ist auch bekannt, dass die Legendre-Transformation mit der konjugierten Variablen gerade die Rolle der beiden Variablen vertauscht. Entsprechend erzeugen wir uns im folgenden neue thermodynamische Potentiale via Legendre-Transformation. Ausgangspunkt ist die innere Energie  $U(S, V)$ .

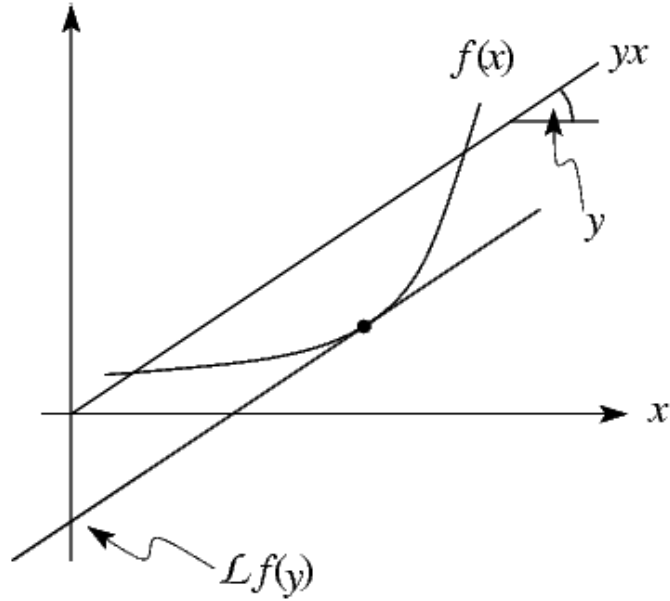


Abb. 5.1: Legendre-Transformation

## 5.1 Freie Energie

Die Freie Energie wird mit  $F(T, V, n)$  bezeichnet. Wir wollen die Variable  $S$  in  $U$  durch ihre konjugierte Variable  $\frac{\partial U}{\partial S}|_{V,n} = T$  ersetzen und definieren  $F$  als die Legendre-Transformation von  $U$  in  $S$ ,

$$F(T, V, n) = \left[ U - \frac{\partial U}{\partial S} \Big|_{V,n} S \right] (T, V, n) = [U - TS](T, V, n). \quad (5.3)$$

Tatsächlich tauchen im Differential von  $F$  die Variablen  $T$ ,  $V$  und  $n$  als die natürlichen Variablen auf:

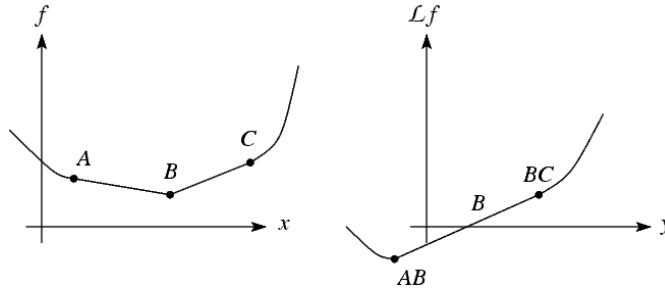
$$\begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT = TdS - pdV + \mu dn - TdS - SdT \\ \Rightarrow dF &= -pdV - SdT + \mu dn. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Die Differentiale ergeben

$$\frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{T,n} = -p, \quad \frac{\partial F}{\partial T} \Big|_{V,n} = -S, \quad \frac{\partial F}{\partial n} \Big|_{T,V} = \mu, \quad (5.5)$$

die Integrabilität führt (unter anderem) auf

$$\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V = \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T \quad (5.6)$$

Abb. 5.2: Legendre-Transformation einer nicht streng konvexen Funktion  $f$ .

(5.6) ist eine der berühmten *Maxwell-Relationen*. Ersetzen wir in (5.6)  $dS = \delta Q_{rev}/T$ , so ergibt sich mit (1.16) die Beziehung

$$p\beta = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \frac{1}{T} \left. \frac{\delta Q}{dV} \right|_T, \quad (5.7)$$

die sich im Fall von Phasenübergängen als *Clapeyron'sche Gleichung* wiederfindet ( $\delta Q/dV|_T$  ist die isotherme Ausdehnungswärme). Nach Konstruktion ist  $F$  konvex in den extensiven Variablen  $V$  und  $n$  und konkav in der intensiven Variable  $T$ . Es gilt ein Minimumsprinip in  $V$  und  $n$ ,

$$\begin{aligned} dF &\leq 0, & (F \text{ kann bei fixen } T, V \text{ nur abnehmen}) \\ \delta F|_{T,V,n} &= 0, & (\text{Gleichgewicht}) \\ \delta^2 F|_{T,V,n} &> 0. & (\text{Stabilität}) \end{aligned} \quad (5.8)$$

Die erste Gleichung folgt aus (4.49):

$$\begin{aligned} TdS &\geq dU + pdV \\ -pdV &\geq dU - TdS|_{T,V} \\ dF &= d(U - TS)|_{T,V} \\ &= dU - TdS - SdT|_{T,V} \\ &= dU - TdS \\ \Rightarrow 0 &\geq dF \end{aligned}$$

## 5.2 Enthalpie

Die Enthalpie wird mit  $H(S, p, n)$  bezeichnet. Ausgehend von  $U(S, V, n)$  ersetzen wir  $V$  durch  $\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,n}$ ,

$$H(S, p, n) = [U + pV](S, p, n).$$

$H$  ist konkav in  $p$  und konvex in  $S$  und  $n$ ;  $H$  ist im Gleichgewichtszustand *minimal* bezüglich Hemmungen in  $S$  und  $n$ . Das Differential hat die Form

$$dH = TdS + Vdp + \mu dn,$$

$$\left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{p,V} = T, \quad \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_{S,n} = V, \quad \left. \frac{\partial H}{\partial n} \right|_{S,p} = \mu.$$

### 5.3 Gibbs'sches Potential

Das Gibbs'sche Potential wird mit  $G(T, p, n)$  (freie Enthalpie) bezeichnet. Ausgehend von  $U(S, V, n)$  ersetzen wir  $S$  durch  $\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,n} = T$  und  $V$  durch  $\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,n} = -p$ ,

$$\begin{aligned} G(T, p, n) &= [U - TS + pV](T, p, n) \\ &= [H - TS](T, p, n) \\ &= [F + pV](T, p, n). \end{aligned}$$

$G$  ist konkav in  $T$  und  $p$  und proportional zu  $n$  (siehe später); das Maximumsprinzip für  $G$  ist für das Einkomponentensystem trivial. Das Differential hat die Form

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn,$$

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p,n} = -S, \quad \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T,n} = V, \quad \left. \frac{\partial G}{\partial n} \right|_{T,p} = \mu. \quad (5.9)$$

### 5.4 Grosses Potential

Die Bezeichnung für das grosse Potential ist  $\Omega(T, V, \mu)$ . Ausgehend von  $U(S, V, n)$  ersetzen wir  $S$  durch  $\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,n} = T$  und  $n$  durch  $\left. \frac{\partial U}{\partial n} \right|_{S,V} = \mu$ ,

$$\Omega(T, V, \mu) = [U - TS - \mu n](T, V, \mu). \quad (5.10)$$

$\Omega$  ist konkav in  $T$  und  $\mu$  und proportional zu  $V$  (siehe später). Das Differential hat die Form

$$d\Omega = -SdT - pdV - nd\mu,$$

$$\left. \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right|_{V,\mu} = -S, \quad \left. \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right|_{T,\mu} = -p, \quad \left. \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right|_{T,V} = -n. \quad (5.11)$$



## 5.5 Maxwell-Relationen

Sei  $X$  ein Potential in den Variablen  $y_1, \dots, y_n$ . Die Integrabilitätsbedingungen

$$\frac{\partial^2 X}{\partial y_i \partial y_k} = \frac{\partial^2 X}{\partial y_k \partial y_i} \quad (5.12)$$

liefern die Maxwell-Relationen. Die Beziehungen (4.33) bis (4.39) sind Konsequenzen der Maxwell-Relation

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

## 5.6 Homogenität und Gibbs-Duhem-Gleichung

Eine Funktion  $f(x_1, \dots, x_n)$  heisst homogen der Ordnung  $k$ , falls

$$f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = \lambda^k f(x_1, \dots, x_n). \quad (5.13)$$

Sei  $k = 1$ ;  $f$  homogen erster Ordnung. Dann gilt das *Euler'sche Theorem* mittels Ableitung von (5.13) nach  $\lambda$ :

$$f(x_1, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n \left. \frac{\partial f}{\partial x_i} \right|_{x_j \neq x_i} \cdot x_i \quad (5.14)$$

Die Funktion  $U(S, V, n)$  ist homogen erster Ordnung. Es folgt, dass

$$\begin{aligned} U &= TS - pV + \mu n, \\ F &= -pV + \mu n, \\ H &= TS + \mu n, \\ G &= \mu n, \\ \Omega &= -pV. \end{aligned} \quad (5.15)$$

Das totale Differential der ersten Gleichung aus (5.15) liefert

$$dU = TdS + SdT - pdV + Vdp + \mu dn + nd\mu$$

Andererseits ist gemäss (4.54)

$$dU = TdS - pdV + \mu dn. \quad (5.16)$$

Subtraktion ergibt die Gleichung von *Gibbs-Duhem*,

$$0 = SdT - Vdp + nd\mu. \quad (5.17)$$

Die Funktion  $p(S, V, n_k)$  ist homogen nullter Ordnung. Es gilt demnach, dass

$$p(S, V, n_1, \dots, n_r) = p(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_r). \quad (5.18)$$

Mit  $\lambda = 1/(n_1 + n_2 + \dots + n_r) = 1/n$ ,  $n$  = totale Stoffmenge in Mol, finden wir mit

$$x_i = \frac{n_i}{n}, \quad \sum x_i = 1$$

das Ergebnis

$$\begin{aligned} p &= p(S/n, V/n, x_1, \dots, x_r) \\ &= p(S/n, V/n, x_1, \dots, x_{r-1}, 1 - x_1 - x_2 - \dots - x_{r-1}). \end{aligned} \quad (5.19)$$

Es folgt, dass die extensiven Variablen eines  $r$ -komponentigen Systems im Gleichgewicht durch  $2 + r$  extensive Variablen festgelegt sind, während bereits  $1 + r$  intensive Variablen die anderen intensiven Variablen bestimmen (intensive Variablen sind von der Systemgrösse unabhängig). Entsprechend zeigt (5.17), dass die intensiven Variablen eines Systems nicht unabhängig sind.

Bemerkung: Alternative Herleitung von (5.17):

$$\begin{aligned} U - TS &= F \\ F + pV &= G \\ G - \mu n &= 0 \\ \Rightarrow 0 &= SdT - Vdp + nd\mu \end{aligned}$$

mit  $T, p, \mu$  als Variablen.

## 5.7 Zusammenfassung

Es gibt eine Vielzahl von Tricks, um die Resultate des Kapitels 5 zu memorisieren. Hier ist ein hübsches Beispiel: Die zum Potential benachbarten Variablen sind die natürlichen; konjugierte Variablen liegen einander gegenüber. *Differentiale*: Bsp:  $H(S, p)$

$$dH = TdS - V(-dp)$$

mit und entgegen der Richtung der Diagonalen, wenn wir vom Differential starten.

$$dU = TdS + (-p)dV$$

mit und mit der Diagonalen.

$$dF = -SdT + (-p)dV$$

entgegen und mit der Diagonalen. *Differentiale*: Bsp:  $F(V, T)$

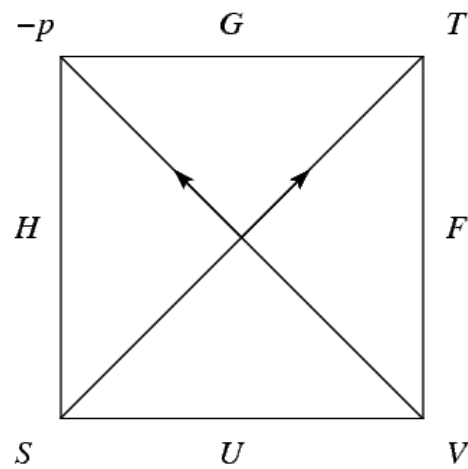


Abb. 5.3: Schema zur Memorisierung der Resultate aus Kapitel 5.

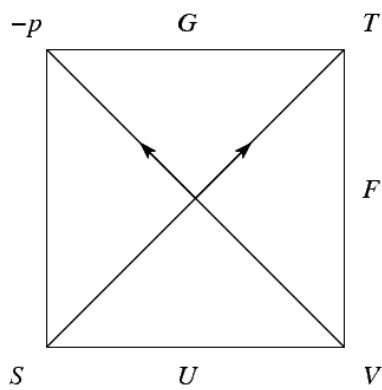


Abb. 5.4: Gedächtnisstütze.

$$\begin{aligned} F &= U - ST \\ F &= G + (-p)V \end{aligned}$$

mit Nachbarn, einmal entgegen und einmal mit der Diagonalen. *Maxwell-Relationen*: Betrachte zwei aufeinanderfolgende Tripel von Ecken:

$$-\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T = +\left.\frac{\partial(-p)}{\partial T}\right|_V$$

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

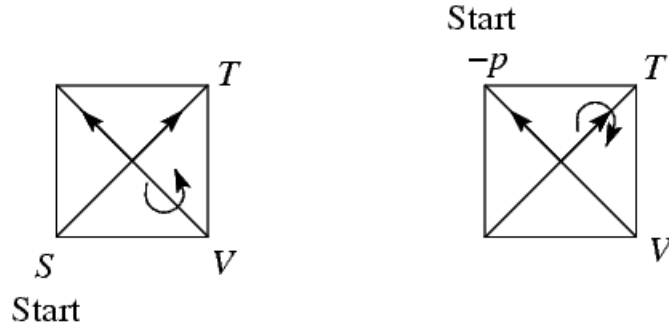


Abb. 5.5:

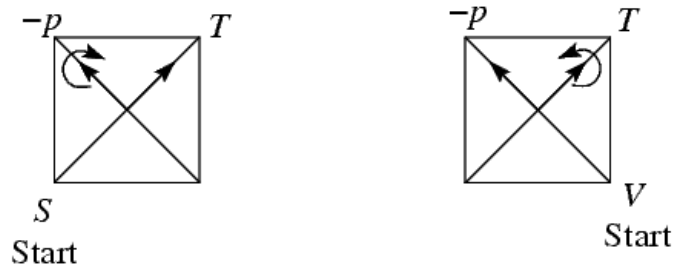


Abb. 5.6:

## 5.8 Experimentelle Bestimmung der Potentiale

Es sei die therm.,  $p = p(V, T)$ , und die kal.,  $U = U(V, T)$  Zustandsgleichung eines Systems bekannt. Mit  $V$  und  $T$  als Variablen ist  $F$  ein gutes Potential. Wir finden die Entropie  $S(T, V)$  aus

$$\begin{aligned}
 TdS &= dU + pdV \\
 TdS &= T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left( p + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T \right) dV \\
 \Rightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V &= \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \frac{c_v(V, T)}{T}, \quad (5.20) \\
 \Rightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T &= \frac{1}{T} \left( \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right),
 \end{aligned}$$

oder via Maxwell-Beziehung

$$= \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V.$$

Damit wird  $S(V, T)$  via Integration aus  $c_v$  und  $\partial_T p|_V$  oder  $\partial_V U|_T$  berechnet. Damit ist  $F(V, T)$  durch  $U(V, T)$  und  $p(V, T)$  bis auf einen Term  $TS_0$  ( $S_0$ : Integrationskonstante) bestimmt. Die Integrationskonstante  $S_0$  wird durch den 3.HS festgelegt.

## Kapitel 6

# Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

Der 3.HS führt keine neue Zustandsgrößen ein, macht aber die Zustandsgrößen  $S$ ,  $F$ ,  $G$ , ... numerisch bestimmt und damit praktisch brauchbar. Die Planck'sche Formulierung des Nernst'schen Wärmetheorems (=3.HS) besagt, dass sich die Entropie beim absoluten Nullpunkt einem vom Druck, Aggregatzustand, usw. unabhängigen Wert  $S_0$  nähert, oBdA kann  $S_0 = 0$  gewählt werden. Damit wird es möglich, Entropien verschiedener Phasen (verschiedener Zustandsflächen) und Systeme zu vergleichen. Der 3.HS wird im Rahmen der Quantenstatistik einfach verständlich (bei  $T = 0$  ist (fast) jedes System im quantenmechanischen Grundzustand). Der 3.HS hat einige interessante Konsequenzen.

### 6.1 Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten

Die Maxwell-Relation für  $G$  besagt, dass

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_T = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T \rightarrow 0 \quad \text{für } T \rightarrow 0 \quad (6.1)$$

( $S$  wird druckunabhängig für  $T \rightarrow 0$ ), diejenige für  $F$  führt auf

$$\beta = \frac{1}{p} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \frac{1}{p} \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \rightarrow 0 \quad \text{für } T \rightarrow 0. \quad (6.2)$$

## 6.2 Spezifische Wärmen

Die spezifischen Wärmen

$$c_v = T \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_v, \quad c_p = T \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_p \quad (6.3)$$

verschwinden für  $T \rightarrow 0$ , denn

$$s(v, T) = \int_0^T dT' \frac{c_v(v, T')}{T'} + s_v(v), \quad (6.4)$$

$$s(p, T) = \int_0^T dT' \frac{c_p(p, T')}{T'} + s_p(p), \quad (6.5)$$

und  $s_v(v) = s_{v0}$ ,  $s_p(p) = s_{p0}$ , da  $s(T \rightarrow 0)$  unabhängig von  $v$  und  $p$  wird (oBdA  $s_{v0} = 0$ ,  $s_{p0} = 0$ ). Damit die Integrale für  $T \rightarrow 0$  nicht divergieren, müssen  $c_p, c_v(T \rightarrow 0) \rightarrow 0$ . Für elastische Körper ist  $c_v \propto T^3$ , für ein Elektronengas  $c_v \propto T$ .

## 6.3 Ideales Gas

Mit  $s = s_0 + c_v \ln T/T_0 + (R/\mu) \ln(V/V_0)$  widerspricht das ideale Gas dem 3.HS. Wiederum bringt die Quantenstatistik die Lösung: Bei tiefen Temperaturen tritt bei jedem Gas eine Entartung ein (entartetes Fermi-Gas oder Bose-Einstein-Kondensation), sodass der 3.HS befolgt wird.

## 6.4 Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes

Mit (6.1), (6.5) erhalten wir

$$V\alpha = - \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = - \frac{\partial}{\partial p} \int_0^T dT' \frac{c_p(p, T')}{T'} = - \int_0^T \left. \frac{\partial c_p}{\partial p} \right|_{T'} \frac{dT'}{T'}.$$

Für  $c_p$  schreiben wir  $c_p = a(p)T^x + \dots$ ,

$$\begin{aligned} V\alpha &= - \int_0^T dT \frac{\partial a}{\partial p} T^{x-1} = -T^x \frac{\partial_p a}{x} \alpha c_p \\ &\Rightarrow \frac{V\alpha}{c_p} \rightarrow \text{const} \neq 0 \quad \text{für } T \rightarrow 0. \end{aligned} \quad (6.6)$$

Mit (4.36) in der Form

$$TdS = c_p dT - TV\alpha dp$$

finden wir, dass die *adiabatische Expansion* mit Druckabfall  $dp$  für  $T \rightarrow 0$  immer kleiner Temperaturschritte  $dT < 0$  erzeugt,

$$dT = \left( \frac{V\alpha}{c_p} \right) T dp. \quad (6.7)$$

Ebensowenig hilft die *adiabatische Entmagnetisierung*: die Adiabate  $A$  ( $S =$

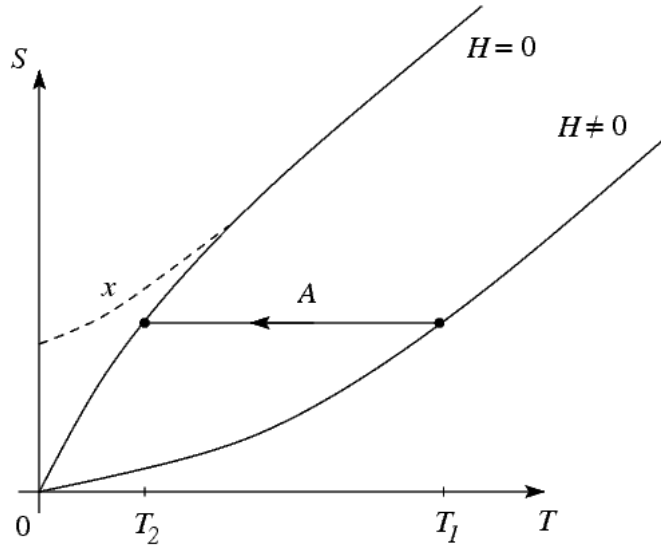


Abb. 6.1: Adiabatische Entmagnetisierung: Die obere Kurve beschreibt den Vorgang, wenn der Spin durch  $H$  nicht ausgerichtet wird, die untere, falls sie ausgerichtet werden. Dann ist  $S$  klein,  $T$  wirkt der Ordnung entgegen.

*const*) bringt uns beim Abschalten des Feldes von  $T_1$  nach  $T_2 < T_1$ , aber nicht nach 0. Wäre  $S(H=0) = X$ , so würden wir  $T = 0$  erreichen, aber die Abhängigkeit  $X$  widerspricht dem 3.HS.

## 6.5 Gläser

Betrachte  $SiO_x$  (Siliziumoxyd). Dieses Material kann für  $T \rightarrow 0$  in hübschen Kristallen auftreten (Quarz), kann aber bei raschem Abkühlen in einer nicht-kristallinen Form gefangen werden,  $\rightarrow$  Glaszustand. Die Unordnung im System schlägt sich in der Verletzung des 3.HS nieder - die Entropie geht nicht auf Null. (Die Entropie verschwindet für eine spezifische Kategorie von Freiheitsgraden, die sich im Gleichgewicht befinden (Schwingungsfreiheitsgrade)). Die Theorie der Gläser ist neu, schwierig, und nicht gelöst. Eine der grundlegenden Ideen ist, dass für  $T \rightarrow 0$  unendlich viele gleichwertige ungeordnete Zustände existieren, welche durch unendlich hohe Barrieren voneinander getrennt sind - das System wird in einem dieser Zustände gefangen.

Es gibt Spin-Gläser, Orientierungsgläser, Eichgläser, Vortex-Gläser, und . . .  
Fenstergläser (wahrscheinlich metastabil).



## Kapitel 7

# Phasenübergänge und Phasengleichgewichte

Betrachte als einfachstes System ein einkomponentiges Gas. Im Idealfall nicht-wechselwirkender Atome (ideales Gas) müssen wir erwarten, dass einzig die Gasphase auftritt. Existiert aber eine Wechselwirkung zwischen den Atomen, so können wir ein interessantes *Phasendiagramm* erwarten. Betrachte zum Beispiel das *Potential* wie in der Figur mit kurzreichweitiger

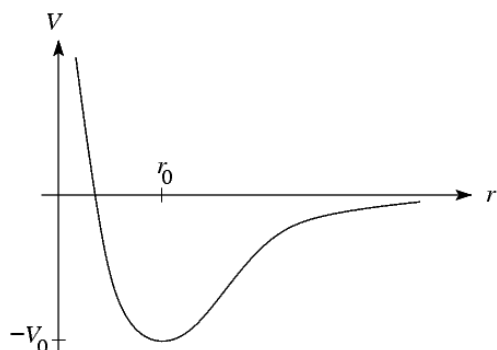


Abb. 7.1: Van der Waals-Potential

Repulsion und langreichweitiger Attraktion (z.B. van der Waals-Anziehung zwischen neutralen Atomen,  $V \propto -r^{-6}$ ,  $-r^{-7}$  bei mittleren und grossen Distanzen, Coulomb/Pauli-Repulsion bei kurzen Distanzen). Das Potentialminimum bei  $r_0$  führt eine neue Energie- und Längenskala im Problem ein. Für  $T < V_0$  können die Atome dieses Energieminimums nutzen und eine neue Phase mit hoher Dichte  $\rho_0 \sim r_0^{-3}$  bilden, die in Konkurrenz mit der Gasphase  $\rho_g \ll r_0^{-3}$  steht. Die neue Hochdichtephase kann eine Flüssigkeit (keine Orientierung, keine Fernordnung, kein Schermodul, diffusive Dynamik der Teilchen) oder einen Festkörper bilden (langreichweitige Orientierungs- und Positionsordnung, endlicher Schermodul, harmonische Dynamik der Teilchen (Debye-Waller Faktor)). Tatsächlich sind zumeist alle diese Phasen bei pas-

senden Umständen realisiert. In der Theorie der Phasenübergänge wird studiert, welche thermodynamischen Phasen in einem System auftreten können, wie und wann sie ineinander transformieren, und welche Eigenschaften sie charakterisieren. Das Thema ist immer noch topaktuell und wir werden in zwei grossen Blöcken darauf eingehen, in der TD und später noch einmal in der statistischen Mechanik.

## 7.1 Gibbs'sche Phasenregel und Phasendiagramme

Wir wollen zuerst untersuchen, welche Strukturen ein Phasendiagramm auszeichnen. Experimentell werden zumeist die intensiven Parameter  $T$ ,  $p$  und die Stoffmengen  $n_i$  vorgegeben; deren Verteilung  $n_i^{(\alpha)}$  auf die  $\nu$  Phasen (siehe 4.4) wollen wir hier untersuchen. Die relevanten Gleichgewichtsparameter sind die chemischen Potentiale

$$\mu_i^{(\alpha)}(p, T, x_1^{(\alpha)}, \dots, x_{r-1}^{(\alpha)}) \quad (7.1)$$

der  $r$  Komponenten;  $x_i^{(\alpha)} = n_i^{(\alpha)}/n^{(\alpha)}$ ,  $\sum_{i=1}^r x_i^{(\alpha)} = 1$ , sind die relativen Molzahlen der  $i$ -ten Komponente in der  $\alpha$ -Phase. Im Gleichgewicht gilt, dass die chemischen Potentiale gleich sind und wir erhalten  $r(\nu - 1)$  Gleichungen

$$\mu_i^{(\alpha)}(p, T, x_1^{(\alpha)}, \dots, x_{r-1}^{(\alpha)}) = \mu_i^{(\beta)}(p, T, x_1^{(\beta)}, \dots, x_{r-1}^{(\beta)}) \quad (7.2)$$

für die  $2 + \nu r - \nu = 2 + \nu(r - 1)$  intensiven Variablen (2 aus  $p, T$ ,  $\nu r$  aus  $r$  Komponenten in  $\nu$  Phasen,  $\nu$  Gleichungen  $\sum_i x_i^{(\alpha)} = 1$ ). Dabei verbleiben uns  $f = 2 + \nu(r - 1) - r(\nu - 1)$  Freiheitsgrade im System,

$$\text{Gibbs'sche Phasenregel} \quad f = 2 + r - \nu \quad (7.3)$$

Zum Beispiel gilt für ein  $r = 1$ -Komponentensystem, dass eine reine Phase bei "allen" Werten von  $p$  und  $T$  realisiert werden kann. Bei zwei koexistierenden Phasen bleibt nur ein Freiheitsgrad übrig, d.h. der Phasenübergang mit zwei Phasen präsent definiert eine Linie im  $p, T$ -Diagramm,

$$\mu^{(\alpha)}(p, T) = \mu^{(\beta)}(p, T) \rightarrow p_{\alpha\beta}(T). \quad (7.4)$$

Schliesslich können noch drei Phasen  $\alpha, \beta, \gamma$  in einem Punkt des  $p, T$ -Phasendiagramms koexistieren,

$$\begin{aligned} \mu^{(\alpha)}(p, T) &= \mu^{(\beta)}(p, T) \rightarrow p_{\alpha\beta}(T), \\ \mu^{(\beta)}(p, T) &= \mu^{(\gamma)}(p, T) \rightarrow p_{\beta\gamma}(T), \\ \mu^{(\gamma)}(p, T) &= \mu^{(\alpha)}(p, T) \rightarrow p_{\gamma\alpha}(T), \end{aligned} \quad (7.5)$$

Diese drei Linien schneiden sich in einem Punkt, dem Tripelpunkt  $p_{\alpha\beta\gamma}, T_{\alpha\beta\gamma}$ . Die Koexistenz von vier Phasen kann in einem Einkomponentensystem nicht auftreten. Ein typisches Phasendiagramm hat dann die Form wie in der Figur gezeigt. Den kritischen Endpunkt der  $\alpha$ - $\beta$ -Phasenlinie können wir ver-

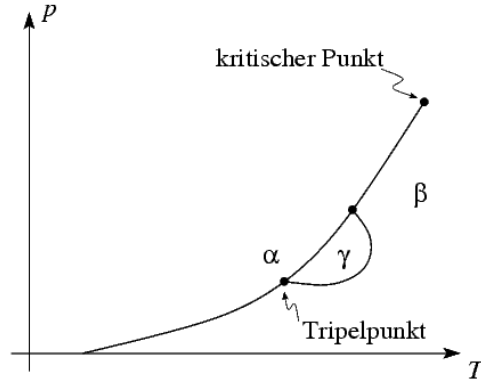


Abb. 7.2: Typisches Phasendiagramm

stehen, wenn wir die Phasenbedingung (7.4) genauer betrachten. Jede Phase  $\alpha$  definiert eine Fläche  $\mu^{(\alpha)}(p, T)$  (Gibbs'sche Fläche). Im Gleichgewicht ist

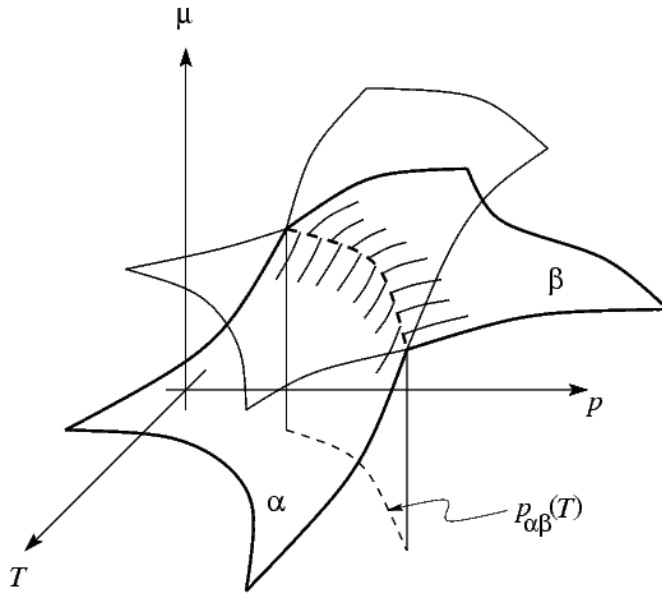


Abb. 7.3: Gibbs'sche Fläche

$$G = n^{(\alpha)}\mu^{(\alpha)}(p, T) + n^{(\beta)}\mu^{(\beta)}(p, T)$$

minimal, d.h. für  $p > p_{\alpha\beta}$  ist  $n^{(\alpha)} = 0$  und für  $p < p_{\alpha\beta}$  ist  $n^{(\beta)} = 0$ . Im allgemeinen schneiden sich die Gibbs'schen Flächen unter einem endlichen

Winkel und beide extensiven Variablen  $V$  (konjugiert zu  $p$ ) und  $S$  (konjugiert zu  $T$ ) springen am Phasenübergang,

$$\begin{aligned}\Delta v(T) &= v^{(\alpha)}(p_{\alpha\beta}(T), T) - v^{(\beta)}(p_{\alpha\beta}(T), T) \\ &= \left. \frac{\partial \mu^{(\alpha)}}{\partial p} \right|_T - \left. \frac{\partial \mu^{(\beta)}}{\partial p} \right|_T \neq 0, \\ \Delta s(T) &= s^{(\alpha)}(p_{\alpha\beta}(T), T) - s^{(\beta)}(p_{\alpha\beta}(T), T) \\ &= - \left. \frac{\partial \mu^{(\alpha)}}{\partial T} \right|_{p_{\alpha\beta}} + \left. \frac{\partial \mu^{(\beta)}}{\partial T} \right|_{p_{\alpha\beta}} \neq 0.\end{aligned}\tag{7.6}$$

Diese Sprünge sind wiederum thermodynamisch abhängig: Mit (7.4) und (7.6) sowie  $d\mu = -s dT + v dp$  gilt die Gleichung von Clausius-Clapeyron (vgl. (5.7))

$$\begin{aligned}-s^{(\alpha)} dT + v^{(\alpha)} dp &= -s^{(\beta)} dT + v^{(\beta)} dp \\ \Rightarrow \frac{dp_{\alpha\beta}}{dT} &= \frac{\Delta s(T)}{\Delta v(T)}\end{aligned}\tag{7.7}$$

Ein Phasenübergang mit Sprüngen in den ersten Ableitungen des Gibbs-Potentials (Sprüngen in den intensiven Variablen) heisst *Phasenübergang erster Ordnung*. Man spricht von einem Phasenübergang  $n$ -ter Ordnung, wenn Sprünge erstmalig in der  $n$ -ten Ableitungen des Potentials auftreten<sup>1</sup>. Einen Phasenübergang zweiter Ordnung erhalten wir, wenn die Schnittlinie der Gibbs'schen Flächen in (Bild 7.8) terminiert: Der Punkt  $C$  heisst *kritischer Punkt*; die Phasenlinie erster Ordnung  $p_{\alpha\beta}$  endet in einem Phasenübergang zweiter Ordnung.

Am Phasenübergang transformiert sich bei *konstantem*  $p$  und  $T$  eine niedrigentropische<sup>2</sup>, kleinvolumige<sup>3</sup> Phase in eine hochentropische, grossvolumige Phase. Während des Umwandlungsprozesses muss die *latente Wärme*

$$\Delta h = \Delta \mu + T \Delta S + s \Delta T = T \Delta s = \ell\tag{7.8}$$

zugeführt werden. Diese latente Wärme ändert gemäss  $T dS = dU + p dV$  sowohl die innere Energie als auch das Volumen des Systems ( $T dS$  geht nicht allein in  $dU$  ein, da sich das System ausdehnt und damit Arbeit leistet). Die CC (Clausius-Clapeyron)-Gleichung lautet dann

$$T \frac{dp}{dT} = \frac{\ell}{\Delta v};\tag{7.9}$$

<sup>1</sup>Heute unterscheidet man allerdings zumeist nur zwischen Phasenübergängen erster und zweiter Ordnung.

<sup>2</sup>Wir betrachten  $T$  zunehmend.

<sup>3</sup>bei Wasser-Eis grossvolumige, siehe später

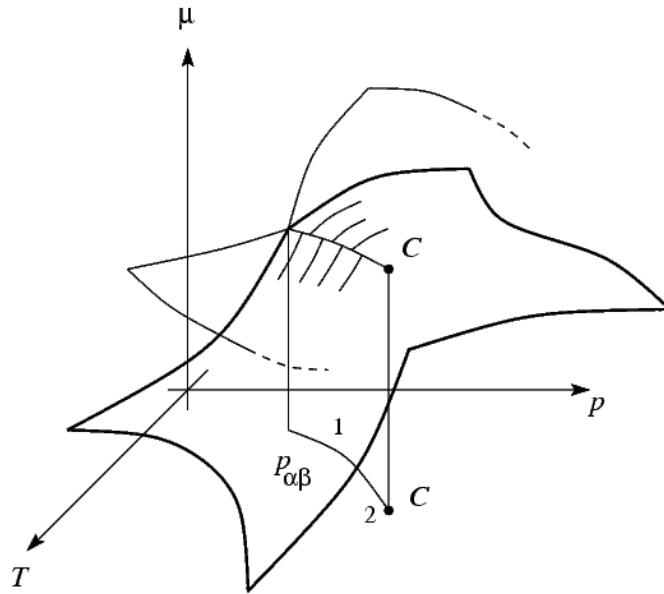
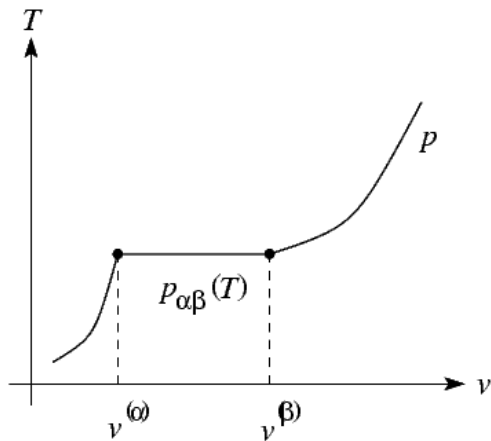


Abb. 7.4: Gibbs'sche Flächen für den Phasenübergang zweiter Ordnung

eine Messung von  $\ell$  und  $\Delta v$  bei festem  $p$  und  $T$  für verschiedene  $p$  erlaubt uns, die Übergangslinie  $p_{\alpha\beta}$  durch eine triviale Integration zu finden. Statt des  $p, T$ - können wir auch das  $v, T$ -Diagramm studieren. Entsprechend unserer Diskussion erwarten wir einen Sprung in  $v$  am Phasenübergang erster Ordnung; dasselbe gilt für das  $p, v$ -Diagramm, siehe Figur. Die drei Dia-

Abb. 7.5: Sprung in  $v$  bei einem Phasenübergang erster Ordnung

gramme sind nichts weiter als die Projektion der  $p, v, T$ -Zustandsfläche des Einkomponenten-Systems mit zwei erlaubten Phasen; ein typisches Beispiel zeigt folgende Figur: Die Regelfläche  $K$  beschreibt die Koexistenz der beiden Phasen  $\alpha$  und  $\beta$ ; ihre Projektion in die  $p, T$ -Ebene definiert die Phasenlinie  $p_{\alpha\beta}(T)$ . Oberhalb des kritischen Punktes  $C$  sind die Phasen  $\alpha$  und  $\beta$

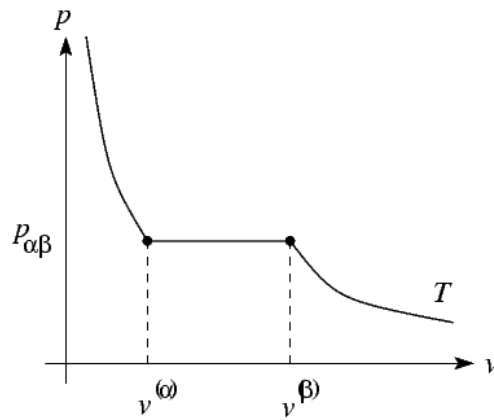


Abb. 7.6: Sprung in  $v$ ,  
hier im  $p$ - $T$ -Diagramm

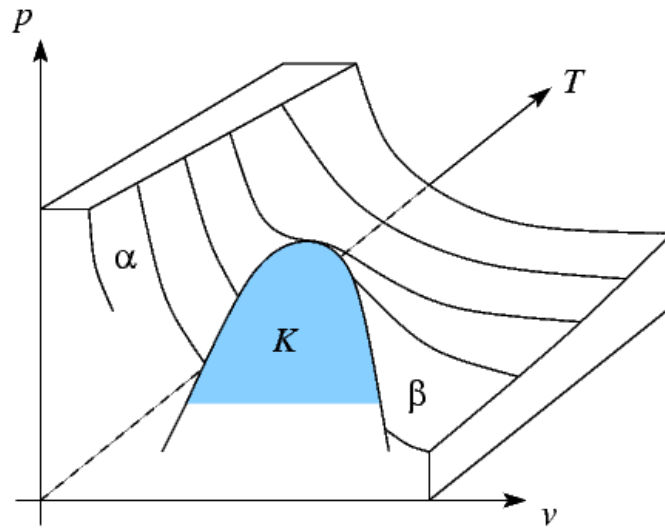


Abb. 7.7: Typische  $pvT$ -Zustandsfläche. Die Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  koexistieren auf der Regelfläche  $K$ .

nicht mehr voneinander unterscheidbar.

Zur Projektion  $v, T$  gehört das Potential  $f(v, T)$  und das Potential in den “extensiven” Variablen  $u$  und  $v$  ist die Entropiefläche  $s(u, v)$ . Wie sehen diese Potentiale beim Phasenübergang aus? Betrachte zuerst  $f(v, T)$ . Die Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  definieren die freien Energien  $f^{(\alpha)}$  und  $f^{(\beta)}$ . Die Isotherme  $f(v, T = \text{const.})$  muss die Form in der nächsten Figur haben: Dass die Tangenten  $t^{(\alpha)} = t^{(\beta)} = t$  in  $v^{(\alpha)}$  und in  $v^{(\beta)}$  gerade eindeutig die Punkte  $A$  und  $B$  verbinden, folgt aus der Beziehung

$$p = - \left. \frac{\partial f}{\partial v} \right|_T$$

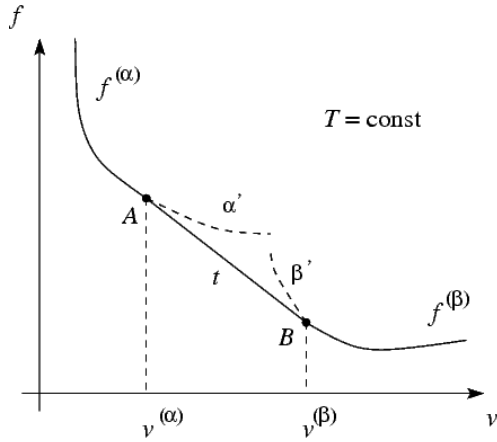


Abb. 7.8: Form der Isothermen  $f(v, T) = \text{const}$

und der Gleichgewichtsbedingung

$$p_{\alpha\beta}(T) = p^{(\alpha)}(T, v^{(\alpha)}) = p^{(\beta)}(T, v^{(\beta)}). \quad (7.10)$$

Die *Maxwell-Konstruktion* für die gemeinsame Tangente gibt dann

$$\begin{aligned} \frac{f^{(\alpha)}(T, v^{(\alpha)}) - f^{(\beta)}(T, v^{(\beta)})}{v^{(\alpha)} - v^{(\beta)}} &= -p_{\alpha\beta} \\ \mu^{(\alpha)} = (f + pv)^{(\alpha)} &= (f + pv)^{(\beta)} = \mu^{(\beta)}. \end{aligned} \quad (7.11)$$

Auf der Tangenten  $t$  erhalten wir für die freie Energie den Ausdruck

$$\begin{aligned} f^{(t)}(T, v) &= f^{(\alpha)}(T, v^{(\alpha)}(t)) \frac{v^{(\beta)}(T) - v}{v^{(\beta)}(T) - v^{(\alpha)}(T)} \\ &\quad + f^{(\beta)}(T, v^{(\beta)}(T)) \frac{v - v^{(\alpha)}(T)}{v^{(\beta)}(T) - v^{(\alpha)}(T)}, \end{aligned} \quad (7.12)$$

der das Zwei-Phasengemisch  $\alpha, \beta$  beschreibt. Die Äste  $\alpha'$  und  $\beta'$  beschreiben metastabile Zustände der Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  (sie gehören zu höheren Gibbs'schen Flächen in Figur (7.8)) Typisch sind unterkühlte Flüssigkeiten oder überhitzte Festkörper (siehe S.78). In  $A'$  und  $B'$  ändert die Krümmung

$$\left. \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right|_T = - \left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_T = - \frac{1}{\kappa_T v}, \quad (7.13)$$

Die Kompressibilität wird negativ und die metastabilen Phasen werden *instabil*. Die Punkte  $A'$  und  $B'$  definieren die sogenannten *Spinodalen* im  $p, v$ -Diagramm: Auf der Tangente  $t$  ist

$$\frac{\partial^2 f}{\partial v^2} = 0 \quad \Rightarrow \quad \kappa_T = \infty$$

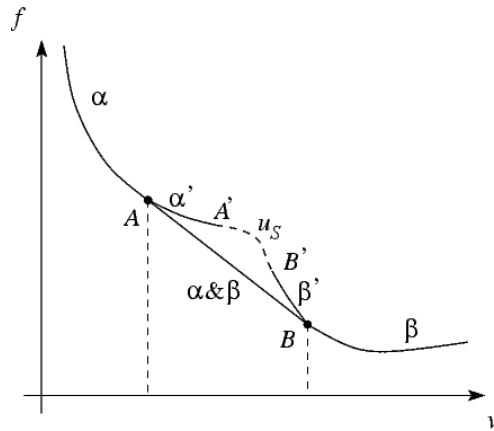


Abb. 7.9: Lage der metastabilen Zustände  $\alpha'$  und  $\beta'$

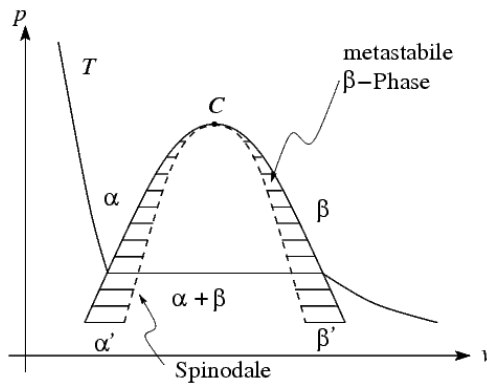


Abb. 7.10: Lage der Spinodalen im  $p$ - $v$ -Diagramm

Das Gemisch ist unendlich kompressibel, indem wir die dünne Phase unter virtuellen Druck<sup>4</sup> in die dichte Phase überführen (hineindrücken) können. Das Entropiepotential  $s(u, v)$  ist schliesslich eine Funktion rein extensiver Variablen, die am Phasenübergang erster Ordnung alle springen. Die konkave Funktion  $s(u, v)$  setzt sich demnach aus Extrempunkten<sup>5</sup> und Simplizes<sup>6</sup> zusammen. Die Zweiphasengemische  $\alpha, \beta$  definieren eine Regelfläche, die sich aus  $\alpha - \beta$ -Simplizes zusammensetzt. Ein Dreiphasengemisch  $\alpha, \beta, \gamma$  definiert einen dreieckigen Simplex  $\alpha - \beta - \gamma$  in der Entropiefläche. Diese Simplices transformieren unter der Legendretransformation

$$s \rightarrow u \rightarrow f \rightarrow \mu$$

(beim Übergang  $u \rightarrow f$  via  $S \rightarrow T$  und bei  $f \rightarrow \mu$  via  $V \rightarrow p$ ) in die Phasenlinien  $p_{\alpha\beta}, p_{\beta\gamma}, p_{\gamma\alpha}$  und den Tripelpunkt  $p_{\alpha\beta\gamma}, T_{\alpha\beta\gamma}$ ; vgl. dazu die Diskussion auf Seite ... und beachte, dass wir im Übergang  $s \rightarrow \mu$  zwar Information über

<sup>4</sup>bei  $p = \text{const}$

<sup>5</sup>für reine Phasen

<sup>6</sup>für Phasengemische



den Zustand im Gebiet der Phasenumwandlung verlieren<sup>7</sup>, aber wir verlieren *keine* thermodynamische Information.

Als abschliessendes Beispiel betrachten wir einige Diagramme des Fest-Flüssig-Gas-Einkomponentensystems:

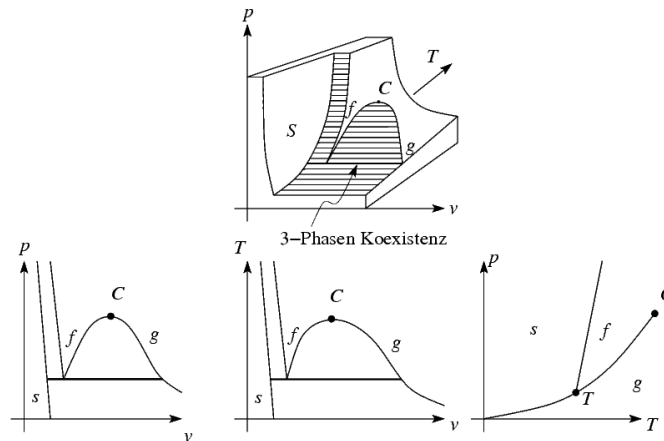


Abb. 7.11: Diagramme des Einkomponentensystems.  $s$ : solid (fest),  $f$ : flüssig,  $g$ : gasförmig,  $C$ : kritischer Punkt,  $T$ : Tripelpunkt. Auf der schraffierten Fläche im oberen Diagramm (und auf den entsprechenden Flächen in den Projektionen) hat man eine Phasemischung.

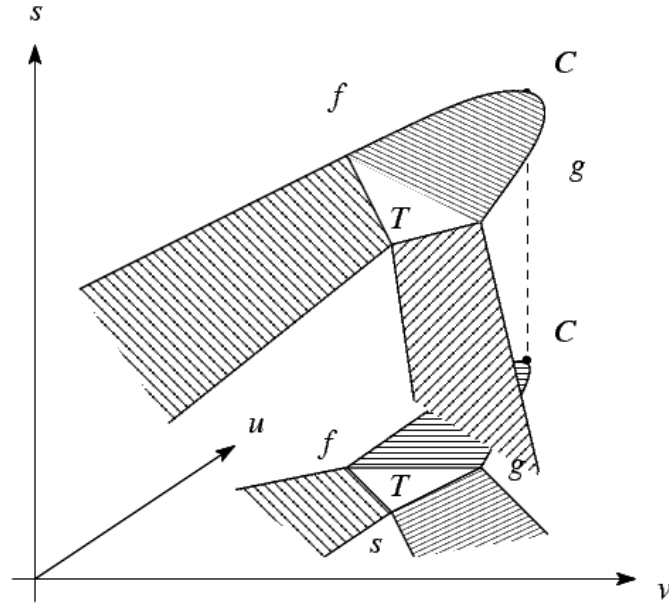
## 7.2 Van der Waals Gas

In seiner Dissertation über “Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes” (Leiden, 1873) ist es van der Waals gelungen, eine Zustandsgleichung für  $\sim$  reale Gase aufzustellen, die einen Gas-Flüssig-Übergang zu beschreiben vermag<sup>8</sup>. Der Ansatz ist denn auch genial: vdW berücksichtigt die starke kurzreichweitige Abstossung zwischen den Atomen, indem er dem Gas nur das reduzierte Volumen  $v - b$  zur Verfügung stellt<sup>9</sup>. Die langreichweitige Attraktion berücksichtigt er durch eine Verringerung des äusseren Druckes um einen Term  $-a/v^2$ . Die Idee ist, dass Teilchen im Innern angezogen werden. Dabei machen die Teilchen  $\propto n = \text{Dichte}$  am Rande mit, die mit einer Kraft  $\propto n$  nach innen gezogen werden. Dadurch ergibt sich ein Druck  $p \rightarrow p + a/v^2$ . Beachte, dass der Korrekturterm  $\propto 1/v^2 \propto 1/r^6 \propto$

<sup>7</sup> $\alpha$ :  $\beta$  Mischverhältnis folgt aus der Position von  $P$  im Simplex; alle  $P$  gehen auf einen Punkt  $p_{\alpha\beta}(T)$ ,  $T$ , und diese Information geht verloren

<sup>8</sup>Boltzmann nannte van der Waals den Newton der realen Gase

<sup>9</sup> $b$  ist das ausgeschlossene Volumen

Abb. 7.12:  $\partial s / \partial v|_u = p/T$ ,  $\partial s / \partial u|_v = 1/T$ 

attraktives Potential ist. Die van der Waals Zustandsgleichung lautet dann

$$(v - b) \left( p + \frac{a}{v^2} \right) = RT \quad (7.14)$$

mit Parametern  $a, b$ . Das  $p, v$ -Diagramm zeigt Isothermen wie in der Figur dargestellt. Für  $T > T_c$  ist  $p(v)$  monoton, unterhalb von  $T_c$  ergibt die kubische Gleichung bei fixem  $p < p_c$  und  $T < T_c$  drei Lösungen für  $v$ . Die kritischen Werte  $T_c, p_c, v_c$  folgen aus den Gleichungen

$$\begin{aligned} p = p_{vdW}(v, T) &\rightarrow \frac{RT}{v - b} = p + \frac{a}{v^2}, \\ \frac{\partial p}{\partial v} = 0 &\rightarrow \frac{RT}{(v - b)^2} = \frac{2a}{v^3}, \\ \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0 &\rightarrow \frac{RT}{(v - b)^3} = \frac{3a}{v^4}, \end{aligned} \quad (7.15)$$

und wir finden

$$\begin{aligned} p_c &= \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}, \\ v_c &= 3b, \\ T_c &= \frac{8}{27} \frac{a}{bR}. \end{aligned} \quad (7.16)$$

Indem wir zu normierten Variablen  $\pi = p/p_c$ ,  $\nu = v/v_c$  und  $t = T/T_c$  übergehen, erhalten wir das van der Waals'sche Gesetz der *korrespondierenden*

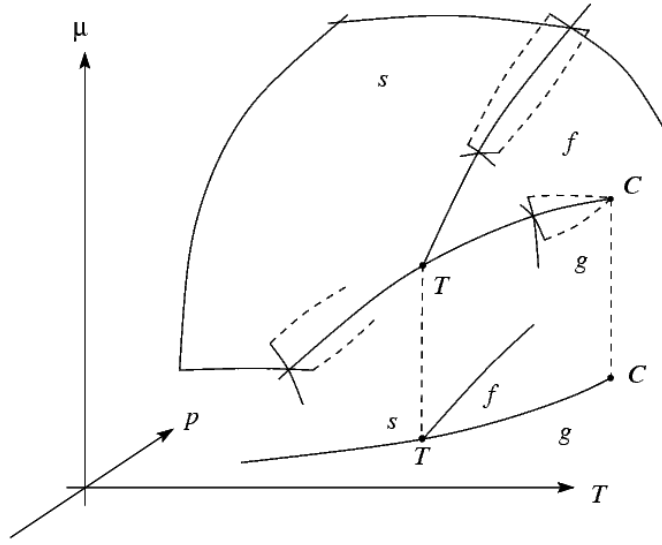
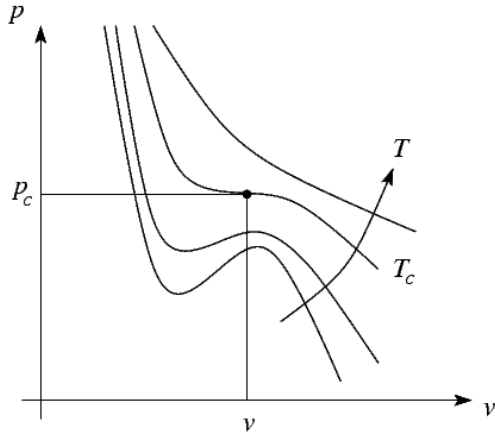
Abb. 7.13:  $\partial\mu/\partial T = -s$ ,  $\partial\mu/\partial p|_T = v$ 

Abb. 7.14: Isothermen des Van der Waals-Gases

Zustände<sup>10</sup>,

$$\left(\pi + \frac{3}{v^2}\right)(3v - 1) = 8t \quad (7.17)$$

Aus (7.16) erhält man

$$\frac{RT_c}{p_c v_c} = \frac{8}{3}. \quad (7.18)$$

Für  $T < T_c$  weisen die Isothermen steigende Stücke mit  $\partial p/\partial V|_T > 0$  auf, was die Stabilitätsbedingung  $\kappa_T \geq 0$  verletzt. Entsprechend ist die freie Energie mit  $\partial f/\partial v|_T = -p$  nicht konvex in  $v$ . Wir erwarten demnach einen Phasenübergang im Gebiet  $T < T_c$ . Entsprechend müssen wir die vdW-Isothermen korrigieren. Dazu betrachten wir eine Isotherme  $T < T_c$  und

<sup>10</sup>Würde heute wohl das *universelle* Gasgesetz heissen.

schneiden sie mit einer Isobaren  $p < p_c$ . Wir suchen  $p$  so, dass  $\mu_A(p, T) =$

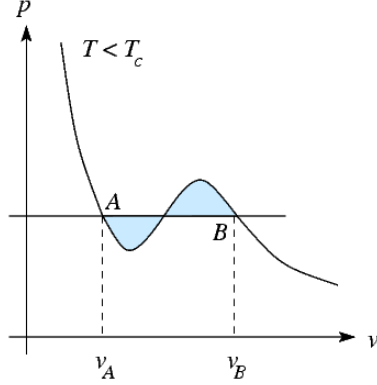


Abb. 7.15: Zur Korrektur der Van der Waals-Isothermen

$\mu_B(p, T)$  ist, einen Phasenübergang erster Ordnung  $A \leftrightarrow B$ . Mit  $\mu = u - Ts + pv$  müssen wir die Gleichung

$$u_B - u_A - T(s_B - s_A) + p(v_B - v_A) = 0 \quad (7.19)$$

erfüllen. Wir brauchen die Ausdrücke für  $u$  und  $s$ : Betrachte

$$\begin{aligned} ds &= \frac{1}{T}(du + pdv) \\ &= \frac{1}{T} \left( \frac{\partial u}{\partial T} dT + \frac{\partial u}{\partial v} dv \right) + pdv. \end{aligned} \quad (7.20)$$

Aus

$$\frac{\partial^2 s}{\partial v \partial T} = \frac{\partial^2 s}{\partial T \partial v}$$

ergibt sich mit (7.14)

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T} &= \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial v} + \frac{R}{v-b} - \frac{a}{v^2 T} \right] \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left[ \left( -\frac{1}{T^2} \frac{\partial u}{\partial v} + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} \right) + 0 - \frac{a}{v^2 T^2} \right] \\ &\text{oder benutze direkt} \\ \partial_v u|_T &= T \partial_T p|_v - p \\ \Rightarrow \frac{\partial u}{\partial v} \Big|_T &= \frac{a}{v^2} \end{aligned} \quad (7.21)$$

$u$  wird damit als Folge der Attraktion zwischen den Atomen (potentielle Energie) abhängig von  $v$ . Für  $u_B - u_A$  erhalten wir dann

$$\begin{aligned} u_B - u_A &= \int_A^B du = \int_A^B \left[ \frac{a}{v^2} dv + c_v(T) dT \right] \\ &\stackrel{T_A=T_B}{=} -\frac{a}{v_B} + \frac{a}{v_A}. \end{aligned} \quad (7.22)$$

Für die Entropie finden wir mit (7.20), (7.21) und (7.14)

$$\begin{aligned} ds &= \frac{c_v}{T} dT + \frac{R}{v-b} dv \\ \Rightarrow s &= s_0 + c_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v-b}{v_0-b}. \end{aligned} \quad (7.23)$$

Entsprechend finden wir

$$s_B - s_A \stackrel{T_A=T_B}{=} R \ln \frac{v_B-b}{v_A-b} \quad (7.24)$$

und die Bedingung (7.19) reduziert sich auf

$$0 = -\frac{a}{v_B} - RT \ln(v_B-b) + \frac{a}{v_A} + RT \ln(v_A-b) + p(v_A-v_B). \quad (7.25)$$

Berechnen wir andererseits die Fläche

$$\begin{aligned} \int_A^B dv p &= RT \int_A^B \frac{dv}{v-b} - \int_A^B \frac{dv}{v^2} \\ &= RT \ln(v-b) \Big|_A^B + \frac{a}{v} \Big|_A^B \end{aligned} \quad (7.26)$$

so finden wir, dass

$$\int_A^B dv p = p(v_B - v_A), \quad (7.27)$$

d.h. die Gleichgewichtsbedingung  $\mu_A = \mu_B$  reduziert sich auf die Gleichheit der schraffierten Flächen in Figur (7.32).  $\rightarrow$  *Maxwell-Konstruktion* zur Korrektur der vdW-Isothermen in thermodynamisch konsistente (stabile) Isothermen. Man zeigt leicht, dass obige Konstruktion der MK für (7.11) entspricht und eine konvexe freie Energie erzeugt. Die Punkte  $A'$  und  $B'$

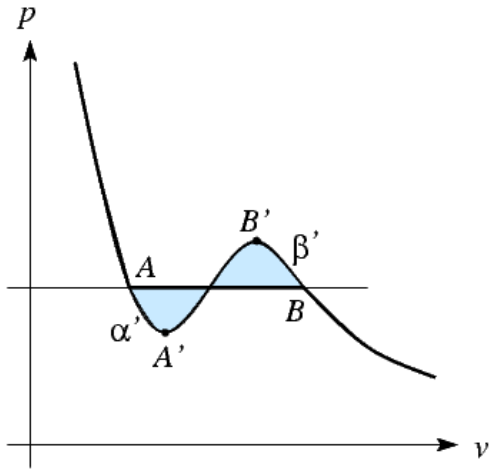


Abb. 7.16: Maxwell-Konstruktion zur Korrektur der Van der Waals-Isothermen

definieren gerade die Spinodalen, die Segmente  $\alpha'$  und  $\beta'$  beschreiben eine überhitzte Flüssigkeit (Siedeverzug) und ein unterkühltes Gas (Übersättigung). Führen wir die MK für jeden Druck  $p < p_c$  durch, so erhalten wir das Koexistenzgebiet für die gas- und flüssige Phase, vgl. Figuren (7.17), (7.23), (7.24). An der Nebelgrenze treten zum ersten Mal Flüssigkeitströpfchen im

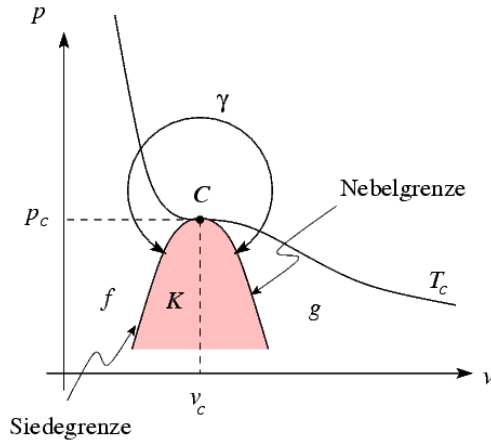


Abb. 7.17: Nebel- und Siedegrenzen im  $p$ - $v$ -Diagramm

Gas auf. An der Siedegrenze beobachtet man die ersten Dampfblasen in der Flüssigkeit. Gehen wir entlang  $\gamma$ , können wir stetig von der Gasphase in die flüssige Phase übergehen. Dies führte zum Titel der van der Waals'schen Dissertation. Beachte, dass eine Verflüssigung des Gases durch Druckerhöhung für  $T > T_c$  unmöglich ist: Gas=Flüssigkeit $|_{T>T_c}$ . Abschliessend betrachten wir noch einige physikalische Eigenschaften realer Gase. So finden wir zum Beispiel, dass üblicherweise der Ausdehnungskoeffizient

$$\alpha = \frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p = \frac{v - b}{vT - \frac{2a}{R} \left( \frac{v-b}{v} \right)^2} \quad (7.28)$$

grösser ist als der Wert  $\alpha_{ig} = 1/T$  für die idealen Gase,

$$\alpha - \frac{1}{T} = \frac{\frac{2a}{RT} \left( \frac{v-b}{v} \right)^2 - b}{vT - \frac{2a}{R} \left( \frac{v-b}{v} \right)^2} \text{ meist } > 0. \quad (7.29)$$

Nur Wasserstoff und die Edelgase machen eine Ausnahme (alles im Bereich üblicher Temperaturen).

Weiter findet man, dass die gedrosselte Expansion realer Gase üblicherweise zu deren Abkühlung führt. Im Joule-Kelvin-Prozess ist die Enthalpie erhal-

ten und wir finden mit

$$\begin{aligned}
 \Delta h &= T\Delta s + v\Delta p \\
 &= \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_p \Delta T + \left. \frac{\partial s}{\partial p} \right|_T \Delta p \\
 &= \frac{c_p}{T} + \left( - \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p = -v\alpha \right) \Delta p \\
 \Delta h &= c_p \Delta T + v(1 - T\alpha) \Delta p
 \end{aligned} \tag{7.30}$$

für den isoenthalpischen Prozess  $\Delta h = 0$  die Charakteristik

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{vT}{c_p} \left( \alpha - \frac{1}{T} \right). \tag{7.31}$$

Für  $\alpha > 1/T$  tritt demnach mit der Entspannung auch eine Abkühlung ein. Darauf beruht die Gasverflüssigung durch Expansion. Man beachte dabei die Relevanz der Inversionskurve

$$\alpha(p_I, T) = \frac{1}{T} \rightarrow p_I(T). \tag{7.32}$$

Für das vdW-Gas findet man

$$p_I(T) = p_c(24\sqrt{3T/T_c} - 12T/T_c - 27); \tag{7.33}$$

Abkühlung tritt bei Expansion nur dann auf, wenn  $p < p_I(T)$  ist. Die maximale Inversionstemperatur ist für Luft  $\sim 600K$ , für  $H_2$  aber nur  $\sim 202K$ . Tritt  $H_2$  aus einer Druckleitung aus, so besteht bei Zimmertemperatur höchste Explosionsgefahr, da sich der Wasserstoff via Erhitzung von selbst entzünden kann. Auch interessant ist, wie man aus der real gemessenen Ga-

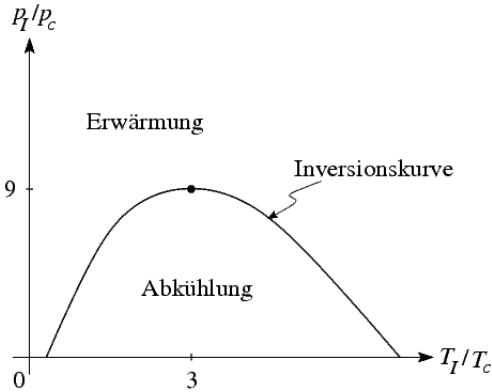


Abb. 7.18: Inversionskurve

stemperatur  $\vartheta$  (reales Gas) die absolute Temperatur  $T$  finden kann. Mit den gemessenen Größen

$$\tilde{c}_p = \left. \frac{\partial q}{\partial \vartheta} \right|_p, \quad \tilde{\alpha} = \frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right|_T$$

findet man aus (7.31)

$$T = T_0 \exp\left(\int_{\vartheta_0}^{\vartheta} d\vartheta \frac{v\tilde{\alpha}}{v + \tilde{c}_p \Delta\vartheta / \Delta p}\right), \quad (7.34)$$

wobei sich  $T_0$ ,  $\vartheta_0$  aus der Eichung

$$\begin{aligned} \vartheta = 0, & & T = T_0, \\ \vartheta = 100, & & T = T_0 + 100, \end{aligned}$$

bestimmen lassen,  $\vartheta_0 = 0$ ,

$$\ln\left(1 + \frac{100}{T_0}\right) = \int_0^{100} d\vartheta \frac{v\tilde{\alpha}}{v + \tilde{c}_p \Delta\vartheta / \Delta p}. \quad (7.35)$$

Die Charakteristika  $\tilde{\alpha}$ ,  $\tilde{c}_p$ ,  $\Delta\vartheta/\Delta p$ ,  $v$  des Gases müssen dabei empirisch bestimmt werden.

### 7.3 Das Eis-Wasser-Dampf-System

Ein bekanntes Beispiel eines fest-flüssig-gas Systems sind die Aggregatzustände des Wassers. Allerdings ist das Eis-Wasser(-Dampf) System etwas atypisch. Wir verdanken dieser Besonderheit unser Leben. Wir betrachten zuerst die *Phasenlinie Wasser-Wasserdampf*. Wir benutzen die Clapeyron'sche Gleichung

$$T\partial_T p = \ell / \Delta v$$

und approximieren

$$\Delta v = v_{\text{gas}} - v_{\text{flüssig}} \approx v_{\text{gas}} = \frac{RT}{p}, \quad \ell \approx \text{const.}$$

Für die Dampfdruckkurve erhalten wir dann das Resultat

$$p_{gf}(T) \approx p_0 e^{-\ell_{gf}/RT} \quad (7.36)$$

Das Resultat stimmt recht gut mit experimentellen Daten überein<sup>11</sup>. Es ist  $\ell_{gf} \approx 603 \text{ cal/g}$  und man findet die in der Figur gezeigte Dampfdruckkurve für Wasser.

Als nächstes betrachten wir die *Eis-Wasser-Grenze*. Hier äussert sich die Besonderheit des Wassers: Üblicherweise ist der fest-flüssig-Übergang mit einer *Expansion*

$$\Delta v_{fs} = v_{\text{flüssig}} - v_{\text{fest}} > 0$$

<sup>11</sup>Dies ist nicht immer der Fall, insbesondere gilt dieser experimentelle Zusammenhang nicht für He.



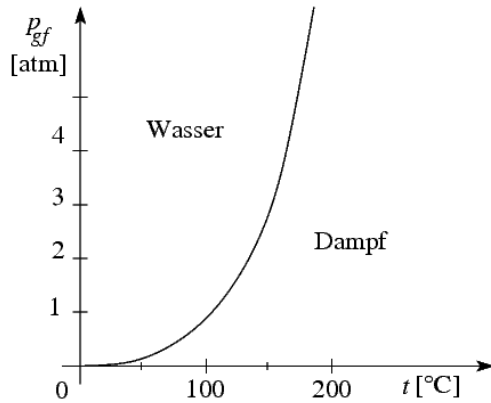


Abb. 7.19: Dampfdruckkurve von Wasser

verbunden, und damit ist

$$\frac{\partial p_{fs}}{\partial T} = \frac{\ell_{fs}}{T \Delta v_{fs}} > 0.$$

Nicht so im Eis-Wasser-System! Hier ist  $\Delta v_{fs} \approx -0.091 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Mit  $\ell_{fs} \approx 80 \text{ cal/g}$  findet man

$$\frac{\partial p_{fs}}{\partial T} \approx -138 \text{ at/grad}; \quad (7.37)$$

wir finden eine steil ansteigende, rückwärts geneigte Phasenlinie  $p_{fs}(T)$ : Interessant ist die Umgebung des Tripelpunktes: Es gilt

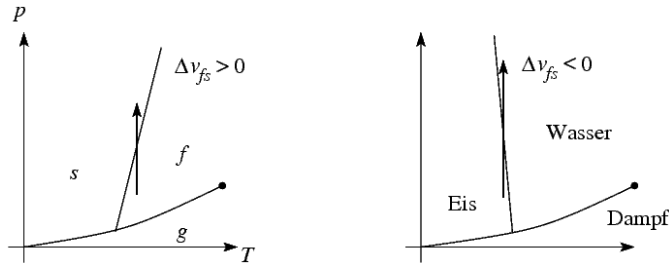


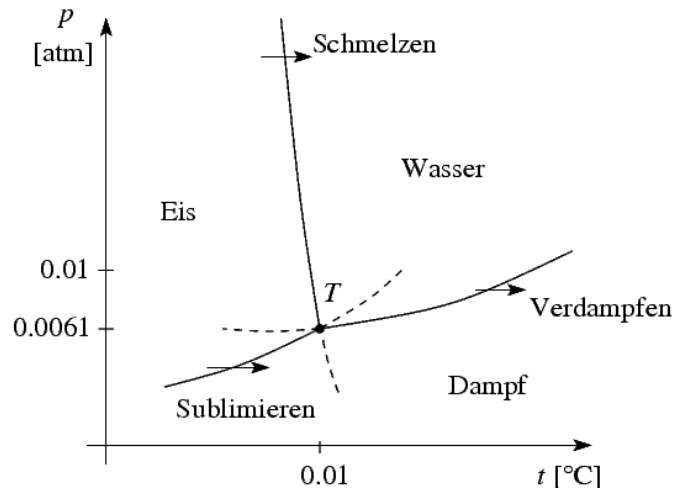
Abb. 7.20: Phasenlinien  $p_{fs}$  für normale Medien (links) und für Eis-Wasser (rechts). Wasser ist dichter als Eis.

$$\ell_{sf} + \ell_{fg} + \ell_{gs} = [80 + 603 + (-683)] \text{ cal/g} = 0$$

und

$$\Delta v_{sf} + \Delta v_{fg} + \Delta v_{gs} = 0. \quad (7.38)$$

Etwas überraschend verhält sich die spezifische Wärme  $c_\varphi$  des Wasserdampfes entlang der Dampfdruckkurve  $\varphi(p, T) = \mu_f(p, T) - \mu_g(p, T) = 0$ : Sie ist *negativ*,  $c_\varphi(t = 100^\circ\text{C}) = -1.08 \text{ cal/grad} \cdot \text{g}$ . Gesättigter Wasserdampf gibt


Abb. 7.21: Tripelpunkt von  $H_2O$ 

demnach Wärme  $ab$ , wenn wir entlang der Dampfdruckkurve die Temperatur erhöhen. Wird der Dampf adiabatisch entspannt, tritt er in die flüssige Phasenregion ein und bildet Kondensationströpfchen (Exp: Öffnen einer Mineralwasserflasche). Zum besseren Verständnis berechnen wir  $c_\varphi$ : Mit dem

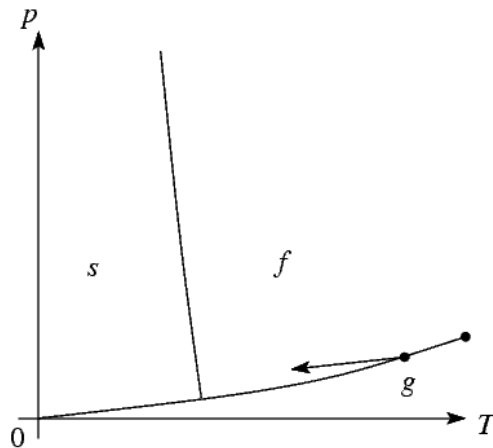


Abb. 7.22: Adiabatische Expansion von Wasserdampf: Es bilden sich Tröpfchen.

ersten Hauptsatz

$$\frac{\delta q}{dT} = \frac{du}{dT} + p \frac{dv}{dT}$$

erhalten wir

$$\begin{aligned} c_\varphi = \frac{\delta q_\varphi}{dT} &= \frac{du_g}{dT} + p \frac{dv_g}{dT} \quad (\text{Wasserdampf}), \\ c_f = \frac{\delta q_{fl}}{dT} &= \frac{du_{fl}}{dT} + p \frac{dv_{fl}}{dT} \quad (\text{Wasser mit } c_{fl} = c_p \approx c_v), \\ c_\varphi - c_{fl} &= \frac{d\Delta u}{dT} + \frac{d\Delta v}{dT}. \end{aligned} \quad (7.39)$$

Entlang der Dampfdruckkurve gilt mit  $\ell = \Delta h = \Delta u + p\Delta v$ :

$$\begin{aligned}\frac{d\ell}{dT} &= \frac{d\Delta u}{dT} + p \frac{d\Delta v}{dT} + \left. \frac{dp}{dT} \right|_{\varphi} \Delta v \\ \text{mit } \left. \frac{dp}{dT} \right|_{\varphi} &= \frac{\ell}{T\Delta v} \\ c_{\varphi} &= c_{fl} + \frac{d\ell}{dT} - \frac{\ell}{T}.\end{aligned}\tag{7.40}$$

Mit  $c_{fl} \approx 1 \text{ cal/grad} \cdot \text{g}$ ,  $\ell = 539 \text{ cal/g}$  bei  $T = 373 \text{ K}$  und  $d\ell/dT = -0.64 \text{ cal/grad} \cdot \text{g}$  findet man sofort  $c_{\varphi} = -1.08 \text{ cal/grad} \cdot \text{g} < 0$ .

## 7.4 Nukleation in Phasenübergängen erster Ordnung

Wir betrachten ein System am Phasenübergang, typischerweise ein flüssig-gas System. Die beiden Phasen unterscheiden sich in ihrer Dichte  $1/v_e = \rho$ ,  $v_e = V/N = \text{Volumen pro Teilchen}$ . Aus (??) folgt für die freie Energie die Form im Bild. Für  $\mu = f + pv$  erhalten wir dann die Form im nächsten

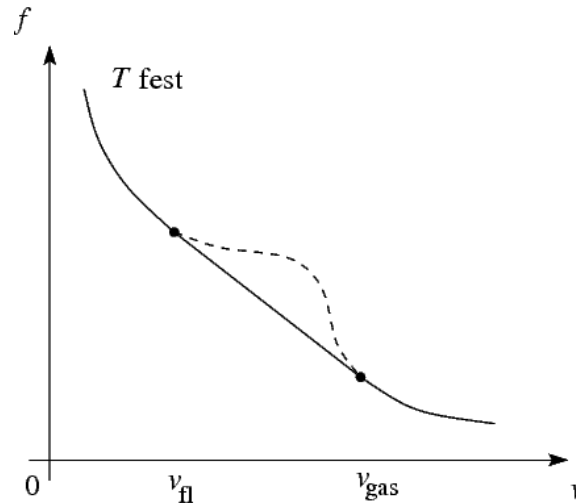
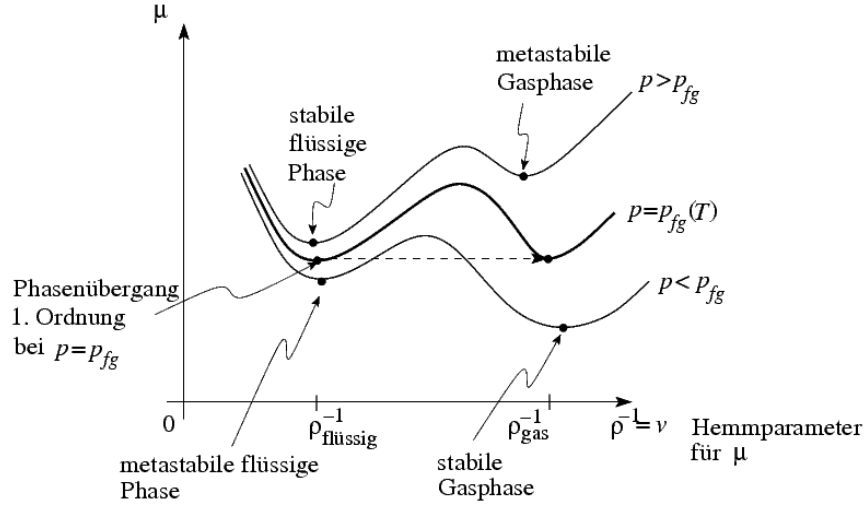


Abb. 7.23: Freie Energie: Am Übergang gilt  $\partial f / \partial v = -p_{fg}(T)$ .

Bild<sup>12</sup>. Aus

$$\frac{\partial f}{\partial v} = -p_{fg}(T)$$

<sup>12</sup>bei  $T$  fest,  $\mu = \mu(p, T; \text{Hemmparameter } \rho)$ .

Abb. 7.24: Chemisches Potential in Abhängigkeit vom Hemmparameter  $\rho$ .

am Übergang ergibt sich tatsächlich

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial \rho} \right|_p = \frac{\partial \mu}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial \rho} = \frac{\partial v}{\partial \rho} \left( \frac{\partial f}{\partial v} + p \right) = 0$$

bei  $p = p_{fg}$ , d.h. die beiden Minima  $\mu_{gas}$  und  $\mu_{fl}$  sind gerade gleich, wenn  $p = p_{fg}(T)$  ist  $\rightarrow$  Phasenübergang. Wie aber findet dieser Übergang statt? Betrachte zum Beispiel  $p < p_{fg}(T)$ . Von der stabilen Gasphase aus erhöhen wir  $p$ . Wenn  $p \gtrsim p_{fg}$  wird zwar das Minimum bei  $\rho_{fl}$  günstiger, aber das System ist durch eine Barriere bei  $\rho_{gas}$  gefangen (übersättigter Dampf). Das System geht dann von  $\rho_{gas}$  via eines *Nukleationsprozesses* in die neue stabile Phase über. Unsere Aufgabe ist es, den energetisch günstigsten Weg (die kleinste Barriere) für den Prozess zu finden. Eine kurze Überlegung ergibt, dass der beste Prozess im homogenen Medium die Nukleation eines “Tröpfchens der neuen Phase” involviert (droplet model). Kondensiert bei  $p > p_{fg}(T)$  die Gasmenge  $\delta n_g$  in einen Flüssigkeitstropfen mit Radius  $r$ , so gewinnen wir die Energie  $\delta n_g(\mu_{fl} - \mu_{gas})$  mit  $\delta n_g = \delta n_{fl} = (4\pi/3L)r^3\rho_{fl}$ . Andererseits müssen wir eine Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche bilden, welche pro Flächenelement  $da$  eine Energie  $\sigma_{fg}$  (=Oberflächenspannung) kostet (in der Grenzfläche ist  $\rho_{gas} < \rho_{Grenzfl} < \rho_{fl}$  und  $\mu_{Grenzfl}$  ist im Bereich des Übergangs grösser als  $\mu_{gas} \approx \mu_{fl}$ ). Die Expansion des Tropfens involviert also nebst dem üblichen Volumenterm  $p dv$  zusätzlich einen Oberflächenstrom  $\sigma da$ , es gilt für die vom Tropfen geleistete Arbeit

$$\delta W = p dv - \sigma da \quad (7.41)$$

Für den Tropfen mit Radius  $r$  bezahlen wir insgesamt die Gibbs-Energie

$$G(r) = \frac{4\pi}{3L} r^3 \rho_{fl} (\mu_{fl} - \mu_{gas}) + 4\pi r^2 \sigma_{fg} \quad (7.42)$$

#### 7.4. NUKLEATION IN PHASENÜBERGÄNGEN ERSTER ORDNUNG 71

mit der Avogadro-Zahl  $L$ ,  $\rho = N/V$ ,  $\mu$  =Energie/Mol,  $\sigma$  = Energie/Fläche. Für verschiedene Kombinationen  $p, T$  hat  $G(r)$  die Form wie im Bild gezeigt<sup>13</sup>. Der Radius des kritischen Nukleus ergibt sich aus  $\delta G = 0$ :

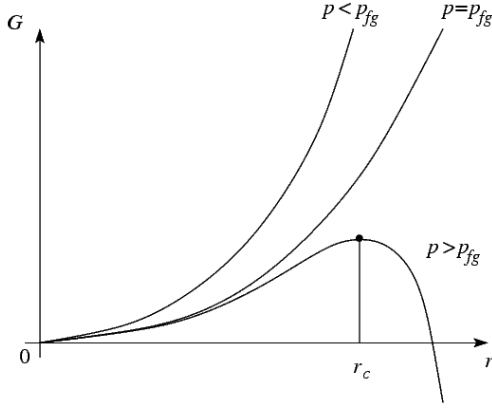


Abb. 7.25: Gibbs-Energie abhängig von der Tröpfchengrösse.

$$\begin{aligned}\delta G &= \delta(n_{fl}\mu_{fl} - n_{gas}\mu_{gas} + 4\pi r^2\sigma_{fg}) \\ &= \delta n_{fl}\left(\mu_{fl} - \mu_{gas} + \frac{2\sigma_{fg}}{r} \frac{L}{\rho_{fl}}\right) = 0\end{aligned}\quad (7.43)$$

Die Gleichheit oben kommt zustande über

$$\begin{aligned}\delta n_{gas} &= \delta n_{fl} \\ n_{fl} &= \frac{4\pi}{3} r^3 \frac{\rho_{fl}}{L} \\ \frac{\partial n_{fl}}{\partial r} &= 4\pi r^2 \frac{\rho_{fl}}{L} \\ \Rightarrow r_c &= \frac{2\sigma_{fg}L}{\rho_{fl}} \cdot \frac{1}{\mu_{gas} - \mu_{fl}}.\end{aligned}$$

Um den kritischen Radius als Funktion des Druckes  $p > p_{fg}(T)$  zu finden, leiten wir die Beziehung

$$\mu_{gas} - \mu_{fl} = \frac{2\sigma_{fg}L}{\rho_{fl}r_c}$$

nach  $p$  ab und benutzen, dass (siehe S.56)

$$\frac{\partial \mu}{\partial p} = \frac{L}{\rho} = v_{mol}$$

ist; damit folgt

$$\frac{1}{\rho_g} - \frac{1}{\rho_{fl}} = 2\sigma_{fg} \left( -\frac{1}{\rho_{fl}r_c^2} \frac{\partial r_c}{\partial p} - \frac{1}{r_c\rho_{fl}^2} \frac{\partial \rho_{fl}}{\partial p} \right).$$

<sup>13</sup>Beachte, dass  $\mu_{fl} - \mu_{gas}$  bei  $p = p_{fg}$  das Vorzeichen wechselt.

Mit

$$v_{fl} \ll v_g = \frac{k_B T}{p}, \quad \frac{\partial \rho_{fl}}{\partial p} \approx 0$$

erhalten wir die Differentialgleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial r_c}{\partial p} &= -\frac{kT \rho_{fl} r_c^2}{2\sigma p}, \\ \partial \frac{1}{r_c} &= \frac{kT \rho_{fl}}{2\sigma} \partial \ln p, \\ p &= p_0 \exp\left(\frac{2\sigma v_{fl}}{k_B T r_c}\right). \end{aligned} \quad (7.44)$$

Aus der Randbedingung  $p(r = \infty) = p_{fg}$  folgt das Schlussresultat

$$\begin{aligned} p &= p_{fg} \exp\left(\frac{2\sigma v_{fl}}{k_B T} \frac{1}{r_c}\right), \\ r_c(p, T) &= \frac{2\sigma v_{fl}}{k_B T \ln(p/p_{fg})}. \end{aligned} \quad (7.45)$$

Um beim Druck  $p > p_{fg}$  den Phasenübergang zu triggern, muss eine thermi-

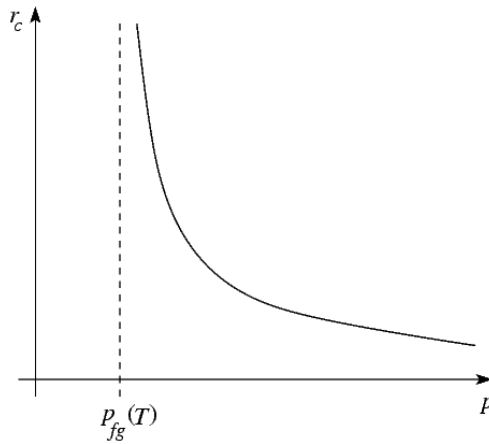


Abb. 7.26: Kritische Tröpfchengrösse als Funktion des Umgebungsdruckes

sche Fluktuation einen Nukleus (ein Tröpfchen) mit Radius  $r > r_c$  erzeugen - gemäss (??) ist  $\partial_r G|_{r>r_c} < 0$  und der Tropfen wächst ( $r \rightarrow \infty$ ), bis alles Gas kondensiert ist. Bei gegebenem  $p, T$  wird diese Fluktuation mit einer Rate

$$\Gamma \approx \omega_{\text{mikro}} e^{-G(r_c)/T} \quad (7.46)$$

auftreten. Die mikroskopische Versuchsrate  $\omega_{\text{mikro}}$  ist schwierig abzuschätzen; eine grobe Abschätzung ist  $\omega \sim 1/\text{Kollisionszeit}$ .

Die obige Diskussion kann auf viele Systeme verallgemeinert werden, z.B. Bewegung einer elastischen Membran im periodischen oder im ungeordneten Potential (siehe Übungen).

#### 7.4. NUKLEATION IN PHASENÜBERGÄNGEN ERSTER ORDNUNG 73

Ebenso kann bei einem  $T = 0$  Quantenphasenübergang obiges Nukleationsszenario relevant sein, wobei an Stelle der Gibbs-Energie die Wirkung tritt und die Fluktuation eine quantenmechanische ist,  $G \rightarrow S_{\text{Euklid}}$ ,  $T \rightarrow \hbar$ . Ein Beispiel ist die Nukleation der Helium B-Phase in der A-Phase (Lifshitz, Kagan).

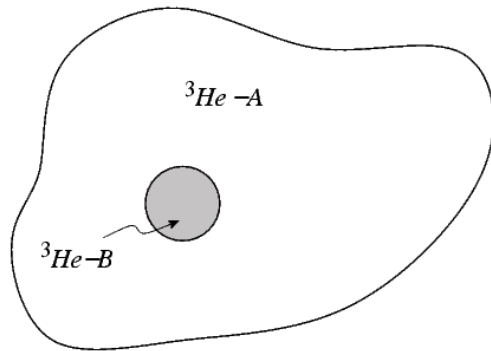


Abb. 7.27: Nukleation von  $He-B$  in  $He-A$ -Umgebung





## Kapitel 8

# Mischungen

Wir betrachten ein Gemisch (Molzahlen  $n_i$ ) von (idealen) Gasen im Volumen  $V$ . Dann gilt nach Dalton

$$p = \sum_i p_i \quad (8.1)$$

mit dem Partialdruck  $p_i$  des  $i$ -ten Gases. Mit  $p_i V = n_i R T$  folgt durch Summation

$$pV = nRT, \quad n = \sum_i n_i. \quad (8.2)$$

Für die Energie findet man<sup>1</sup>

$$U = \sum_i n_i u_i, \quad u_i = c_{v_i} T. \quad (8.3)$$

Die Entropie ist nichttrivial. Wir entwickeln ein Zweikomponentensystem reversibel, um daraus die Entropie zu berechnen. Dazu benutzen wir zwei Zylinder mit je einer halbdurchlässigen Wand und entmischen, indem wir die Zylinder trennen (halte 1 fest, bewege 2). Auf die halbdurchlässigen Wände wirkt nur der Partialdruck  $p_1$  (Zylinder 1) resp.  $p_2$  (Zylinder 2). Bei der Entmischung wird keine Arbeit geleistet,

$$\delta W = \ell + r := -\text{Fläche } p_2 dx_2 + \text{Fläche } p_2 dx_2,$$

und es wird keine Wärme zugeführt,  $\delta Q = 0$ . Die reversible Entmischung erfordert demnach keine Wärme oder Arbeit und  $S$  bleibt konstant,

$$S(T, V) = S_1(T, V) + S_2(T, V). \quad (8.4)$$

Umgeschrieben auf die Variablen  $T$  und  $p$  erhalten wir die Beziehung

$$S(T, p) = S_1(T, p_1) + S_2(T, p_2), \quad (8.5)$$

---

<sup>1</sup>Komprimiere das  $i$ -te Gas isotherm auf das Volumen  $V_i = V p_i / p$  und ziehe die Trennwände hinaus.  $u_i$  ist unabhängig von  $V_i$  und keine Arbeit wird geleistet,  $U = \sum_i n_i u_i$

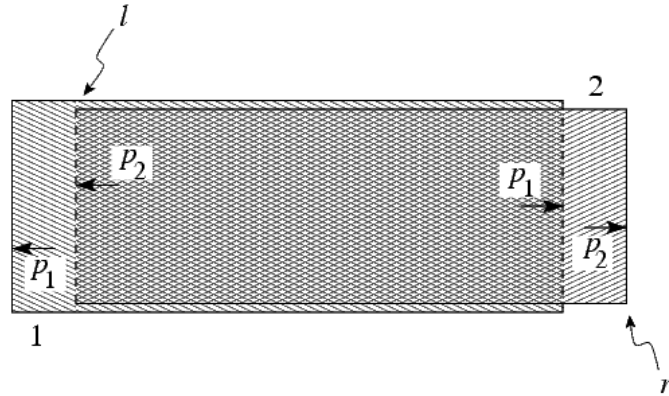


Abb. 8.1: Mischung: Zylinder 1 ist fixiert und hält Gas 1, Zylinder 2 wird bewegt und hält Gas 2

oder auf mehrere Komponenten verallgemeinert

$$S(T, p, n_1, \dots, n_r) = \sum_i n_i s_i(T, p_i). \quad (8.6)$$

Beachte, dass wir in unserem Prozess das Gesamtvolumen verdoppelt haben. Umgekehrt betrachten wir jetzt den Prozess der Mischung. Wir kompartimentieren die Gase auf die partiellen Volumina  $V_i = V p_i / p$ . Die Gesamtentropie dieses Ausgangszustandes ist

$$S_0 = \sum_i n_i s_i(T, p)$$

Im zweiten Schritt entfernen wir die Trennwände und erhalten die Gesamtentropie der Mischung

$$S = \sum_i n_i s_i(T, p_i).$$

Die Entropieänderung aufgrund der Interdiffusion der Gase ist

$$\begin{aligned} S - S_0 &= \sum_i n_i [s_i(T, p_i) - s_i(T, p)], \\ &\text{mit } [\dots] = R \ln p / p_i = R \ln v / v_i = R \ln n / n_i \\ &= R \sum_i n_i \ln n / n_i = R [n \ln n - \sum_i n_i \ln n_i] \end{aligned} \quad (8.7)$$

(der Zwischenschritt nach (3.21)) mit einem Mischungsglied  $> 0$ , die Diffusion ist irreversibel.

Die Entropie des Gasmisches ist somit nicht einfach additiv,

$$S(T, p) = \sum_i n_i s_i(T, p) + R \sum_i n_i \ln n / n_i. \quad (8.8)$$

Aus den Resultaten (8.1), (8.3) und (8.8) folgt sofort das *Massenwirkungsgesetz* für chemische Reaktionen. Sei  $p$  und  $T$  fixiert, dann reagieren verschiedene Komponenten, bis ein chemisches Gleichgewicht bei minimalem  $G(p, T)$  erreicht ist. Betrachte zum Beispiel die Knallgas-Reaktion



mit  $\delta n_1 : \delta n_2 : \delta n_3 = \nu_1 : \nu_2 : \nu_3$  in der Umwandlung, für

$$\begin{aligned} H_2 &: n_1 \text{ mit } \nu_1 = 2, \\ O_2 &: n_2 \text{ mit } \nu_2 = 1, \\ H_2O &: n_3 \text{ mit } \nu_3 = -2. \end{aligned}$$

Mit

$$\begin{aligned} U &= \sum_i n_i u_i, \\ H &= \sum_i (n_i u_i + p_i V) = \sum_i n_i (u_i + RT) = \sum_i n_i h_i, \\ S &= \sum_i n_i s_i + R \sum_i n_i \ln n/n_i, \end{aligned}$$

finden wir die Gibbs'sche freie Energie

$$G = \sum_i n_i [h_i(T) - T s_i(T, p) - RT \ln n/n_i] = \sum_i n_i [g_i(T, p) - RT \ln n/n_i]. \quad (8.10)$$

Variation bezüglich der Molzahlen unter Berücksichtigung von (8.9) und  $n = \sum_i n_i$  (aber  $\delta n \neq 0$ ) ergibt<sup>2</sup>

$$\begin{aligned} 0 = \delta G &= \sum_i \delta n_i [g_i(T, p) - RT \ln n/n_i] \\ &= \frac{\delta n_1}{\nu_1} \sum_i \nu_i [g_i(T, p) - RT \ln n/n_i] \\ \Rightarrow \prod_i \left( \frac{n_i}{n} \right)^{\nu_i} &= e^{-\frac{1}{RT} \sum_i \nu_i g_i(T, p)} =: K(T, p; \nu_i), \end{aligned} \quad (8.11)$$

das *Massenwirkungsgesetz*.

Gehen wir zu den Konzentrationen  $c_i = n_i/n$  über und berücksichtigen wir die Zusatzbedingung  $\sum n_i = n$ ,  $\sum_i c_i = 1$ ,  $\#H/\#O = (2c_1 + 2c_3)/(2c_2 + c_3) = R_{H/O}$  (wird durch die Präparation vorgegeben  $\rightarrow$  immer genügend Gleichungen), so können wir die Gleichgewichtskonzentrationen eindeutig

<sup>2</sup>Mit  $\delta = \sum \delta n_k (\partial/\partial n_k)$  ist  $\sum_i n_i \delta \ln(\sum_j n_j/n_i)$ .

bestimmen,

$$\begin{aligned}\frac{c_1^2 c_2}{c_3^2} &= K(T, p; \nu_i), \\ c_1 + c_2 + c_3 &= 1, \\ \frac{2c_1 + 2c_3}{2c_2 + c_3} &= R_{H/O}.\end{aligned}\tag{8.12}$$

Als weitere Anwendung von (8.8) betrachten wir den *osmotischen Druck*. In der Zelle verschieben wir die Membran nach rechts und gewinnen dabei die

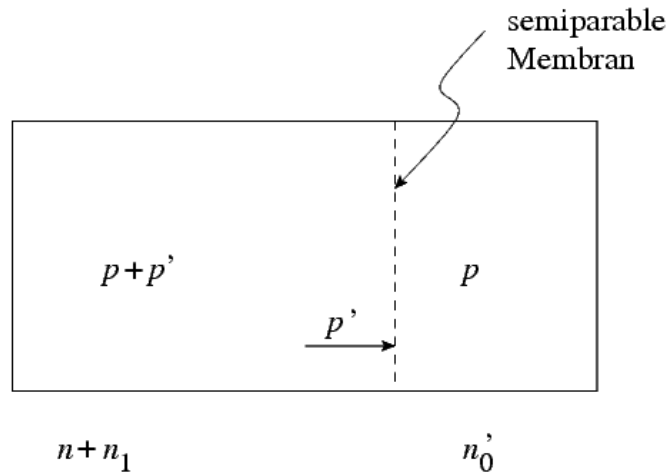


Abb. 8.2:  $n_0$  und  $n'$  sind Molzahlen für Wasser,  $n_1$  für Zucker.

Arbeit

$$\delta W = p' dV = p' v_0 dn_0,$$

$v_0$  = Molvolumen des Wassers,  $dn_0$  = Änderung der Lösungsmittelwerte bei Verschiebung der Membran. Mit  $T = \text{const}$  entspricht diese Arbeitsleistung gerade der Änderung der freien Energie des Systems,  $dF = -p' dV = -\delta W$ . Für die freie Energie schreiben wir gemäss (8.1), (8.2), (8.3), (8.8)

$$F = (n_0 + n'_0) f_0 + n_1 f_1 + RT [n_0 \ln n_0/n + n_1 \ln n_1/n]$$

wobei der letzte Summand der *Mischentropie* entspricht, die für  $n \sim n_0$  als  $RT n_1 \ln n_1/n_0$  geschrieben werden kann. Eine Änderung  $dn_0 = -dn'_0$  erzeugt via Mischentropie die Energieänderung

$$dF = -RT \frac{n_1}{n_0} dn_0 = -\frac{RT n_1}{n_0 v_0} dV = -p' dV$$

und wir erhalten den osmotischen Druck  $p' = n_1 RT/V$ ; dies ist gerade der Gasdruck des im Lösungsmittel (Volumen  $V$ , Temperatur  $T$ ) gelösten Salzes.

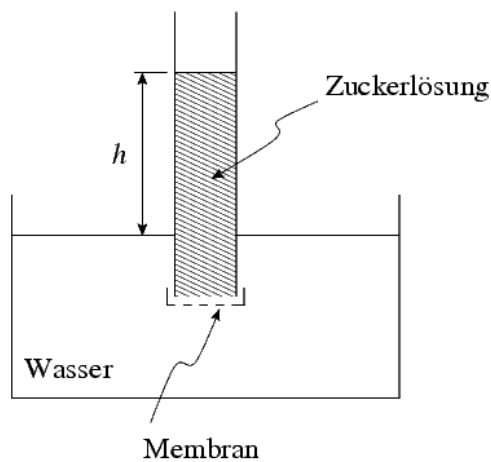


Abb. 8.3:  
Zuckerlösungssäule

Bekannt ist das Bild der Zuckerlösungssäule, wo  $p' = \rho gh$ ,  $\rho$  = Massendichte der Lösung, direkt gemessen wird. Ebenso wohlbekannt ist die *Erniedrigung des Dampfdruckes* einer Lösung gegenüber des Lösungsmittels,

$$\Delta p_{\text{Dampf}} = \frac{\rho_{\text{Dampf}}}{\rho_{\text{Lösung}}} \frac{n_1}{n_0} \frac{RT}{v_0}$$

oder via Clausius-Clapeyron

$$\Delta T = \Delta p_{\text{Dampf}} \cdot \left( \frac{dp}{dT} = \frac{\ell}{T \Delta v} \right)^{-1} \approx \frac{n_1}{n_0} \frac{RT}{\ell} \cdot T$$

die *Erhöhung der Siedetemperatur* (cf. Huang). Wieviel Salz braucht man, um auf dem Everest ein Ei zu kochen?

Abschliessend verweisen wir auf das *Gibbs'sche Paradoxon*: Betrachte die Mischungsentropie (8.7) und gehe zum Grenzfall identischer Atome über.  $S - S_0$  bleibt unverändert, anstelle dass  $S - S_0 = 0$  wird. Entsprechend existiert kein kleiner (Stör-)Parameter, der die Unterscheidbarkeit der Atome quantifiziert: Der Atomismus der Materie verbietet den Grenzübergang. Beachte, dass ein  ${}^3\text{He} - {}^4\text{He}$  Isotopengemisch eine Mischungsentropie aufweist, obwohl die Elektronenhüllen gleich sind (Entmischung bei  $T \rightarrow 0$ , 3.HS).

Es gibt eine Vielzahl von thermodynamischen Modellsystemen, die wir aus Zeitgründen nicht behandeln können. Einige Beispiele werden wir in den Übungen untersuchen, andere tauchen später im Rahmen der statistischen Mechanik und der Phasenübergänge auf. Besonders bekannt sind die

**Hohlraumstrahlung:** Planck's Interpolation der Entropie um die Wien'schen und Rayleigh-Jeans-Gesetze gleichermassen zu befriedigen, Planck'sches Strahlungsgesetz.

**Supraleitung**

**Phasenseparationen** (Entmischung)

**Magnetismus**

**Galvanische Elemente**

**Elastische Festkörper**

## Kapitel 9

# Thermodynamik irreversibler Prozesse / Transport

Als letztes Thema in der TD betrachten wir Transportphänomene, was unter dem Titel "Thermodynamik irreversibler Prozesse/Transport" zusammengefasst wird. Wir bemerken, dass die beiden Gebiete der *Phasenumwandlungen* und des *Transportes* zu den aktiven Forschungsgebieten zählen (speziell Transport in kleinen Strukturen, Quanteneffekte, Zustände (weit) weg vom Gleichgewicht).

Wir beginnen mit der *Wärmeleitung* im homogenen, isotropen Festkörper (wir vernachlässigen thermische Expansionseffekte). Weg vom Gleichgewicht werden die Zustandsgrößen ortsabhängig: Die Meinung ist, dass wir das System als *lokal* im Gleichgewicht betrachten können, so dass sich *lokale* Gleichgewichtsparameter wie  $T(\vec{r}, t)$ ,  $p(\vec{r}, t)$ ,  $\mu(\vec{r}, t)$ , und lokale Zustandsgrößen  $u(\vec{r}, t)$ ,  $s(\vec{r}, t)$ , ... definieren lassen. Eine ortsabhängige Temperatur  $T(\vec{r}, t)$  impliziert auch eine Ortsabhängigkeit der inneren Energie  $u(\vec{r}, t)$  (pro Masseneinheit). Weiter induziert der Gradient  $\vec{\nabla}T$  einen Wärmefluss,

$$\vec{w}(\vec{r}, t) = -\kappa \vec{\nabla}T. \quad (9.1)$$

(Fourier'scher Ansatz) In (9.1) nehmen wir an, dass  $\vec{\nabla}T$  genügend klein ist (System nahe am Gleichgewicht), so dass die "Antwort  $\vec{w}$ " auf die "Kraft  $\vec{\nabla}T$ " linear ist. Die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  müssen wir durch eine mikroskopische Betrachtung finden<sup>1</sup>.

Die Erhaltung der Energie verlangt die Kontinuitätsgleichung ( $\rho$  = Massendichte)

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \text{div } \vec{w} = 0, \quad (9.2)$$

---

<sup>1</sup>z.B. über die Streulänge  $\ell$  ändert sich der Wärmehalt um  $c_v \ell \vec{\nabla}T$ . Diese Wärme wird mit der Geschwindigkeit  $v$  der Teilchen transportiert.  $w \sim c_v \ell v \vec{\nabla}T = c_v \tau v^2 \vec{\nabla}T$ ,  $\tau$  = Streuzeit. Mittelung über  $v^2$  ergibt noch einen Faktor 1/3, also ist  $\kappa \approx (1/3)v^2 \tau c_v$ .

$[u] = E/g$ ,  $[\rho] = g/Vol$ . Mit der zweiten konstitutiven Gleichung

$$\rho du = c_v dT \rightarrow \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{c_v}{\rho} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (9.3)$$

$[c_v] = E/Vol grad$ , erhalten wir die Wärmeleitungsgleichung

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{c_v} \Delta T = \mathcal{D} \Delta T, \quad (9.4)$$

mit der Diffusionskonstanten  $\mathcal{D} = v^2 \tau / 3$ . Wir wissen, dass die Diffusion (von Teilchen in Mischungen) ein irreversibler Prozess ist und interessieren uns deshalb für die Entropiebilanz. Mit  $du = T ds$  und (9.2) finden wir

$$\rho \frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T} \operatorname{div} \vec{w} = -\operatorname{div} \frac{\vec{w}}{T} - \frac{1}{T^2} \vec{w} \cdot \vec{\nabla} T.$$

Indem wir  $\vec{w}/T \equiv \vec{j}$  als Entropiefluss auffassen, finden wir mit der Entropiequelle  $\vartheta = -T^{-2} \vec{w} \cdot \vec{\nabla} T \stackrel{(9.1)}{=} (\kappa/T^2)(\vec{\nabla} T)^2 > 0$  die Kontinuitätsgleichung für die Entropie,

$$\rho \frac{\partial s}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j} = \vartheta \quad (9.5)$$

Im abgeschlossenen System ergibt (9.4) für  $t \rightarrow \infty$ ,  $T = \text{const}$ ,  $\vec{\nabla} T = 0$ , Entropiequelle  $\rightarrow 0$ , Entropiefluss  $\rightarrow 0$  und  $\partial_t s = 0$ ,  $s = \text{const}$ . Mit  $\vartheta > 0$  kann die lokale Entropieerzeugung nie negativ sein, in Übereinstimmung mit dem 2.HS (Beachte auch, dass gemäss (9.1) mit  $\kappa > 0$  Wärme immer vom heisseren zum kälteren Ort fliesst.)

Als nächstes wollen wir *thermoelektrische* Effekte etwas genauer untersuchen: Die Teilchen, welche die Wärme transportieren, seien jetzt zusätzlich auch noch geladen, z.B. Elektronen mit Ladung  $-e$  ( $e > 0$ ). Bei der Formulierung der Energieerhaltung müssen wir jetzt zusätzlich die potentielle Energie

$$\Phi \frac{\partial q}{\partial t} = -\Phi \operatorname{div} \vec{j}$$

( $q = \rho n L(-e)$  = Ladungsdichte,  $\vec{j}$  = Stromdichte) und die dissipierte Energie  $\vec{j} \cdot \vec{E}$ ,  $\vec{E} = -\vec{\nabla} \Phi$  = elektrisches Feld, berücksichtigen,

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{w} + \vec{j} \cdot \vec{E} - \Phi \operatorname{div} \vec{j}. \quad (9.6)$$

Als konstitutive Gleichungen haben wir  $\vec{w} = -\kappa \vec{\nabla} T$  und  $\vec{j} = \sigma \vec{E} = -\sigma \vec{\nabla} \Phi$ ,  $\Phi$  spielt im Ladungstransport die gleiche Rolle wie  $T$  im Wärmetransport. Die Leitfähigkeit  $\sigma$  erhalten wir aus der Überlegung, dass anstelle von Wärme Ladung transportiert werden soll:

$$\kappa \sim v^2 c_v \tau \sim v^2 n k_B \tau \sim m v^2 n k_B \tau / m \sim (n \tau / m) k_B^2 T \rightarrow (n \tau / m) e^2,$$



$\sigma = e^2 n \tau / m$  (Drude;  $\kappa / \sigma T = (3/2)(k_B/e)^2$  = Gesetz von Wiedemann und Franz,  $n = N/V$ ).

Die Kontinuitätsgleichung für die Entropie erhalten wir aus (9.6) und

$$Tds = du - (\mu - Le\Phi)dn, \quad (9.7)$$

mit dem negativen elektrochemischen Potential zusammengesetzt aus chemischem und elektrischem Potential. Die Ladungserhaltung

$$-\frac{\partial q}{\partial t} = \rho Le \frac{\partial n}{\partial t} = \text{div } \vec{j}$$

führt zu

$$\begin{aligned} T\rho \frac{\partial s}{\partial t} &= \rho \frac{\partial u}{\partial t} - \rho(\mu - Le\Phi) \frac{\partial n}{\partial t} \\ &= \rho \frac{\partial u}{\partial t} + \left( \Phi - \frac{\mu}{Le} \right) \text{div } \vec{j}. \end{aligned} \quad (9.8)$$

Einsetzen von (9.6) und Einführung des chemischen Potentials pro Teilchen  $\xi = \mu/L$  ergibt die Kontinuitätsgleichung für die spezifische Entropie  $s$ ,

$$\rho \frac{\partial s}{\partial t} + \text{div } \frac{\vec{w} + \xi \vec{j}/e}{T} = -\frac{\vec{w}}{T} \frac{\vec{\nabla} T}{T} + \frac{\vec{j}}{T} \left( \vec{E} + \vec{\nabla} \frac{\xi}{e} \right) = \vartheta \quad (9.9)$$

( $\vec{s} := \vec{w}/T = (\vec{w} + \xi \vec{j}/e)/T$  und  $\vec{\varepsilon} = \vec{E} + \vec{\nabla} \xi/e$ ). Die Entropiequelle  $\vartheta$  fassen wir wiederum als (Summe über) Produkte von Strömen ( $\vec{w}, \vec{j}$ ) und verallgemeinerten Kräften ( $-(\vec{\nabla} T)/T, \vec{\varepsilon}$ ) auf. Für den Wärme- und Ladungstransport stellen wir den folgenden linearen Ansatz auf:

$$\begin{aligned} \vec{w} &= -\alpha \frac{\vec{\nabla} T}{T} + \beta \vec{\varepsilon}, \\ \vec{j} &= -\gamma \frac{\vec{\nabla} T}{T} + \delta \vec{\varepsilon}. \end{aligned} \quad (9.10)$$

Auflösen nach  $\vec{w}$  und  $\vec{\varepsilon}$  ergibt die Standardform

$$\begin{aligned} \vec{w} &= \vec{w} + \frac{\xi}{e} \vec{j} = -\kappa \vec{\nabla} T - \Pi \vec{j}, \\ \vec{\varepsilon} &= \vec{E} + \vec{\nabla} \frac{\xi}{e} = \frac{1}{\sigma} \vec{j} - \varepsilon \vec{\nabla} T, \end{aligned} \quad (9.11)$$

mit

$$\begin{aligned} \alpha &= \kappa T + \sigma \Pi \varepsilon T, \\ \beta &= -\sigma \Pi, \\ \gamma &= -\varepsilon \sigma T, \\ \kappa &= \text{Wärmeleitungskoeffizient}, \\ \sigma &= \text{Leitfähigkeit}, \\ \Pi &= \text{Peltierkoeffizient}, \\ \varepsilon &= \text{Thermokraft}. \end{aligned} \quad (9.12)$$

Aus der *Onsager-Relation*  $\gamma = \beta$  (siehe später) folgt  $\varepsilon = \Pi/T$ . Der Peltierkoeffizient ist nicht einfach abzuschätzen.

Aus der ersten Gleichung von (9.11) folgt für  $\vec{j} = 0$  die *Wärmeleitungsgleichung*. In diesem Fall muss gemäss der zweiten Gleichung von (9.11) der  $T$ -Gradient durch ein  $\vec{E}$ -Feld kompensiert werden,  $\vec{E} = -\varepsilon \vec{\nabla} T (-\vec{\nabla} \xi / e)$  mit  $\varepsilon =$  Thermokraft. Für  $T, \xi$  homogen folgt das *Ohm'sche Gesetz*  $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ . Allgemeiner gilt  $\vec{j} = \sigma(\vec{E} + \vec{E}_e)$  mit der *eingepprägten* elektrischen Feldstärke  $\vec{E}_e = \varepsilon \vec{\nabla} T (+\vec{\nabla} \xi / e)$ . Beachte, dass für  $\vec{j} \neq 0$  auch bei  $\vec{\nabla} T = 0$  ein Wärmetransport stattfindet,  $\vec{w} = -\Pi \vec{j}$ . Der Term  $\vec{\nabla} \xi / e$  kommt in Metallkontakten zum Tragen: Betrachte zwei verschiedene, kontaktierende Metalle im Gleichgewicht. Mit  $\vec{j} = \vec{w} = \vec{\nabla} T = 0$  gilt

$$\vec{E} = -\vec{\nabla} \frac{\xi}{e} \rightarrow \Delta \Phi = \frac{\Delta \xi}{e} = \text{Kontaktspannung.} \quad (9.13)$$

Unter den *thermoelektrischen* Effekten erwähnen wir den *Thomson-Effekt*: Für einen stationären Transport mit  $\vec{j} \neq 0$ ,  $\vec{\nabla} T \neq 0$ ,  $\vec{\nabla} \vec{j} = 0$  findet man durch Einsetzen von (9.11) in (9.6) und  $\vec{\nabla} \Pi = (\partial \Pi / \partial T) \vec{\nabla} T$

$$\rho \partial_t u = \vec{\nabla}(\kappa \vec{\nabla} T) + \left( \frac{\partial \Pi}{\partial T} - \varepsilon \right) \vec{j} \cdot \vec{\nabla} T + \frac{1}{\sigma^2} \vec{j} \cdot \vec{j}; \quad (9.14)$$

(mit den Termen der Wärmeleitung, der Thomson-Wärme und der Joule'schen Wärme) und den *Peltier-Effekt*, die Wärmestauung  $\Delta \Pi \cdot j$  an der Kontaktstelle zweier verschiedener Metalle. Schliesslich erwähnen wir die *Elektromotorische Kraft* in einem Stromkreis mit verschiedenen Metallen bei  $\vec{\nabla} T \neq 0$ :

$$V_{EMK} = \Delta \varepsilon (T_2 - T_1), \quad (9.15)$$

$T_i$  = Temperaturen der beiden Lötstellen,  $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{II} - \varepsilon_I$ .

Eine wichtige Gesetzmässigkeit in all diesen Transportphänomenen sind die *Onsager-Casimir-Reziprozitätsbeziehungen* für die Transportkoeffizienten. Hier geben wir nur deren Formulierung; ihre Herleitung erfordert mikroskopische Betrachtungen. Wir gehen aus von der Kontinuitätsgleichung für die Entropie,

$$\rho \frac{ds}{dt} + \text{div } \vec{s} = \vartheta \quad (9.16)$$

(ohne Korrekturen, d.h. (9.16) gilt im mitströmenden System). Die lokale Entropieerzeugung  $\vartheta$  lässt sich immer als Summe von Produkten von Flüssen  $X_i$  und thermodynamischen Kräften  $K_i$  schreiben,

$$\vartheta = \frac{1}{T} \sum_i X_i K_i. \quad (9.17)$$

Nahe beim Gleichgewicht ergeben sich die Flüsse aus den Kräften durch den linearen Zusammenhang

$$X_i = \sum_{j=1}^n a_{ij} K_j. \quad (9.18)$$

Dann erfüllen die *Transportkoeffizienten*  $a_{ij}$  die folgenden Onsager-Casimir-Reziprozitätsbeziehungen:

$$\begin{aligned} a_{ij} &= \varepsilon_i \varepsilon_j a_{ji}, \\ \varepsilon_i &= \begin{cases} 1, & K_i(t) = K_i(-t) \\ -1, & K_i(t) = -K_i(-t). \end{cases} \end{aligned} \quad (9.19)$$

Die Richtigkeit dieser Beziehungen basiert auf der mikroskopischen Zeitumkehr-Invarianz.

Betrachte als Beispiel die Wärmeleitung im anisotropen Medium. Es gilt

$$\begin{aligned} w_i &= - \sum_j \kappa_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j}, \\ \kappa_{ij} &= \kappa_{ji}. \end{aligned} \quad (9.20)$$

Im Magnetfeld verallgemeinert sich der zweite Teil von (9.20) zu

$$\kappa_{ij}(B) = \kappa_{ji}(-B)$$

( $e^-$  im Magnetfeld,  $m\vec{v} = -e(\vec{v} \times \vec{B})/c$  ist invariant unter  $t, B \rightarrow -t, -B$ ).



## Kapitel 10

# Statistische Beschreibungen

Wir beginnen nun damit, die Resultate der Thermodynamik mikroskopisch herzuleiten und in verschiedene Richtungen zu erweitern. Entsprechend wollen wir ein Vielteilchensystem betrachten, das wir durch einen Satz von Koordinaten beschreiben können, die gegeben sind durch

$$(p, q) \equiv \{p_1, \dots, p_{3N}, q_1, \dots, q_{3N}\} \in \Gamma \quad (10.1)$$

mit dem *Zustand*  $(p, q)$  und dem *Zustandsraum*  $\Gamma$ ,  $\dim \Gamma = 6N$ , Teilchenzahl  $N$ . Mit der Hamiltonfunktion  $\mathcal{H}(p, q)$  wird die Dynamik des Systems festgelegt,

$$\begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}, \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}. \end{aligned} \quad (10.2)$$

Im Experiment wird das System untersucht, indem eine Messgrösse  $\mathcal{M}(p, q)$  über einen Zeitraum  $T$  betrachtet wird - man ist am Wert des *Zeitmittels* interessiert,

$$\overline{\mathcal{M}}^T = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \mathcal{M}[p(t), q(t)] \quad (10.3)$$

wobei  $[p(t), q(t)]$  eine *Trajektorie* in  $\Gamma$  beschreiben. Für ein System im thermodynamischen Gleichgewicht ergibt (10.3) ein endliches Resultat. Für den Theoretiker ist der *Zeitmittelwert*  $\overline{\mathcal{M}}^T$  praktisch nicht zugänglich. Mit modernen Computern können  $\sim 10^4$  Teilchen über einen Zeitraum von  $10^{-9}$  s in molekulardynamischen Simulationen beschrieben werden - nicht nur ist diese Möglichkeit weit weg von den  $10^{23}$  Teilchen, die über Zeiträume ms bis Tage oder mehr experimentell untersucht werden, auch sind wir meist am resultierenden Datenhaufen wenig interessiert und extrahieren nur spezifische Kenngrössen des Systems. Im *statistisch mechanischen Zugang* wird

der Zeitmittelwert (10.3) als Zielgrösse durch den *Ensemble-Mittelwert*

$$\langle M \rangle = \frac{\int d^{3N}p d^{3N}q \mathcal{M}(p, q) \rho(p, q)}{\int d^{3N}p d^{3N}q \rho(p, q)} \quad (10.4)$$

ersetzt. Dabei besagt die *Dichtefunktion*

$$\rho(p, q) d^{3N}p d^{3N}q \quad (10.5)$$

mit welcher *Wahrscheinlichkeit* das System im Volumen  $d^{3N}p d^{3N}q$  um den Punkt  $(p, q)$  des Phasenraumes  $\Gamma$  anzutreffen ist. Im allgemeinen ist  $\rho(p, q, t)$  zeitabhängig: Die Dichteänderung  $\partial\rho/\partial t$  im Volumen  $\omega \subset \Gamma$  kann nur durch Abfluss/Zufluss von Dichte durch den Rand  $\partial\omega$  erfolgen,

$$\begin{aligned} \int_{\omega \subset \Gamma} d\omega \frac{\partial\rho}{\partial t} &= \int_{\partial\omega} d\vec{\sigma} \cdot (\dot{p}, \dot{q}) \rho \\ &\stackrel{\text{Gauss}}{=} - \int_{\omega} d\omega (\nabla_p, \nabla_q) [(\dot{p}, \dot{q}) \rho], \quad \forall \omega \\ \rightarrow \frac{\partial\rho}{\partial t} &= -(\nabla_p, \nabla_q) [(\dot{p}, \dot{q}) \rho] \\ &= \sum_{i=1}^{3N} -\frac{\partial(\dot{p}_i \rho)}{\partial p_i} - \frac{\partial(\dot{q}_i \rho)}{\partial q_i} \\ &= \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial\rho}{\partial p_i} \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial q_i} - \frac{\partial\rho}{\partial q_i} \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial p_i} \end{aligned} \quad (10.6)$$

mit

$$\begin{aligned} \frac{\partial\dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial\dot{q}_i}{\partial q_i} &= 0, \\ \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial q_i} &= -\dot{p}_i, \\ \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial p_i} &= \dot{q}_i. \end{aligned}$$

Offensichtlich verschwindet die massive Ableitung von  $\rho$ ,

$$[\partial_t + (\dot{p}, \dot{q})(\nabla_p, \nabla_q)]\rho = \frac{d\rho}{dt} = 0, \quad (10.7)$$

das *Liouville'sche Theorem*, aber die Ableitung  $\partial_t \rho \neq 0$ , im allgemeinen<sup>1</sup>. In der statistischen Mechanik interessiert uns aber nicht ein allgemeiner Zustand des System, sondern spezifisch der *thermodynamische Gleichgewichtszustand*. Für ein *isoliertes* System (Volumen  $V$ , Teilchenzahl  $N$ , Energie  $E$ )

<sup>1</sup> $\rho$ : Dichte einer *inkompressiblen* Flüssigkeit im  $\Gamma$ -Raum.

wird die Dichtefunktion  $\rho(p, q)$  durch das *Postulat gleicher a priori Wahrscheinlichkeit*

$$\rho(p, q) = \begin{cases} \text{const}, & E < \mathcal{H}(p, q) < E + \Delta, \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad (10.8)$$

für jeden mit den Nebenbedingungen verträglichen Zustand  $(p, q)$  festgelegt. Da  $\rho(p, q) = \rho(\mathcal{H}(p, q))$ , gilt mit (10.6) sofort  $\partial_t \rho = 0$ ,  $\rho$  ist im thermodynamischen Gleichgewichtszustand zeitunabhängig.

Man nennt einen Satz von Systemen präpariert unter identischen makroskopischen Bedingungen (z.B.  $V, N, E$  fixiert) ein *Ensemble*. Zum Ensemble gehört die Dichtefunktion  $\rho(p, q)$ ; das Ensemble charakterisiert durch  $V, N, E$  und  $\rho(p, q)$  gemäss (10.8) heisst *mikrokanonisch*.

Die Grundidee ist dann, dass

$$\begin{aligned} \overline{\mathcal{M}}^T &= \langle \mathcal{M} \rangle, \\ \text{Zeitmittel} &= \text{Ensemblemittel}. \end{aligned} \quad (10.9)$$

Man überzeugt sich leicht, dass (10.9) richtig ist, falls das im Labor präparierte *individuelle* System im Zeitraum  $T$  der Messung alle mit den Nebenbedingungen  $N, V, E$  verträglichen Zustände in  $\Gamma$  gleich oft besucht, d.h. die Trajektorie  $[p(t), q(t)]$  überstreicht  $\Gamma_{N,V,E}$  homogen. Diese *Ergodenhypothese* ist nichttrivial. Welche dynamischen Systeme sie (nicht) erfüllen, ist Gegenstand aktueller Forschung. Die Ergodenhypothese wird im Rahmen der Physik der Gläser relevant verletzt<sup>2</sup>. Im Zusammenhang mit (10.9) steht auch die Idee der *Selbstmittelung*: Wir könnten (10.9) glaubhaft realisieren, indem wir statt eines Systems eine grosse Anzahl derselben ausmessen:

$$\langle \mathcal{M} \rangle = \sum_{\text{viele Systeme}} \frac{\overline{\mathcal{M}}^T}{\text{Anzahl Systeme}}. \quad (10.10)$$

Die Idee der Selbstmittelung besagt dann, dass wir ein System von  $10^{23}$  Teilchen in  $V$  als Korrelation von statistisch unabhängigen Systemen in den Teilvolumina  $\delta V_i$ ,  $V = \sum_i \delta V_i$  auffassen können. Ebenso können wir das Zeitintervall  $T$  in Subintervalle  $\delta T_i$ ,  $T = \sum_i \delta T_i$  teilen und derart zu einer Kollektion statistisch unabhängiger Experimente gelangen. Wichtig ist dabei, dass die Volumina  $\delta V$  und Intervalle  $\delta T$  grösser sind als die im System auftauchenden *Korrelationen* in Ort und Zeit,  $\delta V \gg \xi^3$ ,  $\delta T \gg \tau$ ,  $\xi$  = Korrelationslänge,  $\tau$  = Korrelationszeit.

Ausgehend von obigen Konzepten entwickeln wir die statistische Physik in drei Richtungen:

---

<sup>2</sup>Wenn das System in den Glaszustand einfriert, entstehen für  $T_{emp} \rightarrow 0$  unendlich hohe Barrieren, die den Phasenraum  $\Gamma$  in Subräume unterteilen, aus denen das System nur in hierarchisch längeren unendlichen Zeiträumen entfliehen kann; d.h. das System wird in engen Teilgebieten von  $\Gamma$  eingefangen.

1. Wir *entwickeln die TD* aus  $\rho_{\text{mikro}}$  und gehen via Ankopplung des Systems an *Reservoir* ( $T$ -Reservoir,  $E$  fluktuiert;  $\mu$ -Reservoir,  $N$  fluktuiert) zu neuen Ensembles<sup>3</sup> über.
2. Wir verallgemeinern diese klassischen Ideen auf *quantenmechanische* Systeme,

$$\rho(p, q) \rightarrow \text{Dichteoperator } \rho = \sum_i w_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i| \quad (10.11)$$

mit  $w_i$  = Wahrscheinlichkeit, das System im Zustand  $|\Psi_i\rangle$  zu finden.

3. Wir vereinfachen die statistische Beschreibung und stossen in Richtung *Transportphysik* vor (Transport nahe beim Gleichgewicht).

Die Verallgemeinerung von 3. auf Quantensysteme sprengt den Rahmen dieser Vorlesung.

Um mehr Übung mit der statistischen Beschreibung zu bekommen, starten wir mit 3. und kommen erst später auf den Weg 1., 2. zurück.

Im Rahmen der *klassischen kinetischen Theorie* wird anstelle der ad hoc Annahme (10.8) das Konzept des *molekularen Chaos* eingeführt. Hierbei geht man durch Integration über die Koordinaten  $(\vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N; \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N)$  zu einer *Einteilchen-Verteilungsfunktion*  $f(\vec{p}, \vec{q}, t)$  über,

$$f(\vec{p}, \vec{q}, t) = N \int d^3 p_2 \dots d^3 p_N d^3 q_2 \dots d^3 q_N \rho(\vec{p}, \vec{p}_2, \dots; \vec{q}, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N), \quad (10.12)$$

wobei der Faktor  $N$  aus der Normierung

$$\int_{\Gamma} d\omega \rho = 1 \quad (10.13)$$

und der Symmetrie von  $\rho$  in den Argumenten  $(\vec{p}_i, \vec{q}_i)$  folgt (kann jedes der  $N$  Teilchen als Repräsentant wählen). Eine Beschreibung des Systems via der Einteilchenverteilungsfunktion  $f$  macht nur Sinn, wenn die *Korrelationen* im System klein sind, was typischerweise in einem Gas der Fall ist. Mit

$$f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1; \vec{p}_2, \vec{q}_2; t) = \frac{N(N-1)}{2} \int d^3 \vec{p}_3 \dots d^3 q_N \rho(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3, \dots, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N) \quad (10.14)$$

entspricht dies der Forderung

$$f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1; \vec{p}_2, \vec{q}_2; t) \approx f(\vec{p}_1, \vec{q}_1, t) f(\vec{p}_2, \vec{q}_2, t), \quad (10.15)$$

der Forderung des *molekularen Chaos*. Üblicherweise verlangt man (10.15) bei  $\vec{q}_1 = \vec{q}_2 = \vec{q}$ . Für die Einteilchenverteilungsfunktion  $f(\vec{p}, \vec{q}, t)$  können wir dann eine kinetische Gleichung, die *Boltzmann-Transport-Gleichung*, aufstellen und zu lösen versuchen.

---

<sup>3</sup>kanonisch,  $\rho_{kan} \sim e^{-\mathcal{H}(p,q)/T}$ , grosskanonisch,  $\rho_{gkan} \sim e^{-(\mathcal{H}-\mu N)/T}$



## Kapitel 11

# Kinetische Gastheorie

Wir betrachten ein Gas<sup>1</sup> von Teilchen und beschreiben seine statistischen Eigenschaften durch die Einteilchenverteilungsfunktion

$$\begin{aligned} f(\vec{p}, \vec{q}, t) d^3p d^3q &= \text{Anzahl Teilchen} \\ &\text{im Volumen } d^3p d^3q \text{ um den} \\ &\text{Punkt } (\vec{p}, \vec{q}) \in \mu \text{ des Einteilchen-} \\ &\text{Phasenraumes } \mu \text{ zur Zeit } t. \end{aligned} \quad (11.1)$$

Es gilt die Normierung

$$\int d^3p d^3q f(\vec{p}, \vec{q}, t) = N; \quad (11.2)$$

Uniformität in  $\vec{q}$  ergibt ( $n$  = Teilchendichte)

$$\int d^3p f(\vec{p}, \vec{q}, t) = \frac{N}{V} = n. \quad (11.3)$$

Die Kontinuitätsgleichung im  $\mu$ -Raum besagt, dass keine Teilchen verschwinden,

$$\begin{aligned} \partial_t f + \partial_{x_\mu}(v_\mu f) &= 0 \\ x_\mu &= (\vec{p}, \vec{q}) \\ v_\mu &= \dot{x}_\mu \end{aligned}$$

Mit  $\dot{\vec{p}} = -\partial_{\vec{q}}\mathcal{H}$ ,  $\dot{\vec{q}} = \partial_{\vec{p}}\mathcal{H}$  erhalten wir daraus

$$\partial_t f + \dot{\vec{q}} \vec{\nabla}_{\vec{q}} f + \dot{\vec{p}} \vec{\nabla}_{\vec{p}} f = 0. \quad (11.4)$$

---

<sup>1</sup>schwach wechselwirkend, nur Stöße sind relevant

(11.4) gilt im reinen Strömungsfall. Treten Stöße zwischen den Teilchen auf, so müssen wir deren Effekte auf die Verteilungsfunktion via eines Stosstermes

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{Stöße}}$$

berücksichtigen,

$$\partial_t f + \dot{\vec{q}} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{q}} f + \dot{\vec{p}} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} f = \partial_t f|_{\text{Stöße}}. \quad (11.5)$$

Beachte, dass  $\vec{p}$  in (11.5) der kanonische Impuls ist, man muss also eventuell

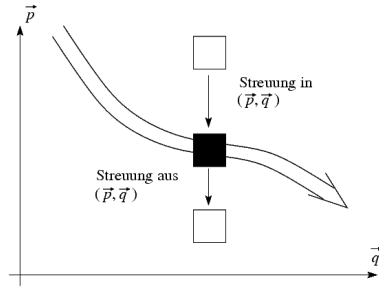


Abb. 11.1: Beiträge der Streuung aus und nach  $(\vec{p}, \vec{q})$ .

auf den kinetischen Impuls transformieren. Für ein Gas im Kraftfeld  $\vec{F}$  ist  $\dot{\vec{q}} = \vec{p}/m$ ,  $\dot{\vec{p}} = \vec{F}$ . Der Stossterm ist üblicherweise sehr komplex. Als *einfachstes* Beispiel können wir den Fall betrachten, wo die Gasteilchen an Verunreinigungen stoßen, z.B. Elektronen im dotierten Halbleiter. Die Streurrate

$$w_{\vec{p}', \vec{p}} \approx \frac{2\pi}{\hbar} N_{\text{imp}} |\langle \vec{p}' | V_{\text{imp}} | \vec{p} \rangle|^2 \delta(\varepsilon_{p'} - \varepsilon_p) \rho(p') = w_{\vec{p}, \vec{p}'} \quad (11.6)$$

wird als mikroskopischer Prozess im Rahmen der Quantenmechanik berechnet. Die Deltafunktion mit den Energien  $\varepsilon_p$ ,  $\varepsilon_{p'}$  rührt von der *Energieerhaltung* her. Für das Stossintegral erhalten wir den Ausdruck

$$\partial_t f|_{\text{Stöße}} = - \int d^3 p' \vec{w}_{\vec{p}', \vec{p}} [f(\vec{p}) - f(\vec{p}')] \quad (11.7)$$

(beachte die Dimensionen,  $d^3 p w \sim \text{s}^{-1}$ , Vol = 1)

Komplizierter wird die Sache, wenn wir die Teilchen-Teilchen-Streuung berücksichtigen wollen<sup>2</sup>. Anstelle von (11.7) tritt der Ausdruck

$$\begin{aligned} \partial_t f|_{\text{Stöße}} = - \int d^3 p' d^3 p_1 d^3 p'_1 & [w_{\vec{p}', \vec{p}_1'; \vec{p}, \vec{p}_1} f(\vec{p}) f(\vec{p}_1) \\ & - w_{\vec{p}, \vec{p}_1; \vec{p}', \vec{p}_1'} f(\vec{p}') f(\vec{p}_1')] \end{aligned} \quad (11.8)$$

mit den zwei Termen der Streuung aus  $d^3 p$  und der Streuung in  $d^3 p$ . Die

<sup>2</sup>Im Gas ist dies der einzige Streuprozess, der das Gleichgewicht herstellen kann.

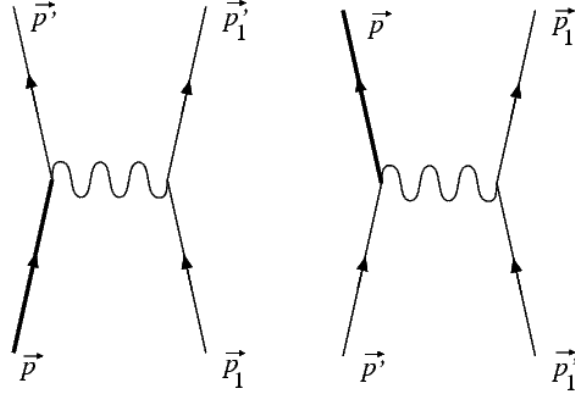


Abb. 11.2: Diagramme der Streuung aus  $d^3p$  und Streuung in  $d^3p$ .

Matrixelemente (Steuraten) folgen wiederum aus quantenmechanischen Betrachtungen und weisen folgende Symmetrieeigenschaften auf:

$$\begin{aligned}
 w_{\vec{p}', \vec{p}_1'; \vec{p}, \vec{p}_1} &= w_{R\vec{p}', R\vec{p}_1'; R\vec{p}, R\vec{p}_1} && \text{Rotation } R, \\
 w_{\vec{p}', \vec{p}_1'; \vec{p}, \vec{p}_1} &= w_{-\vec{p}, -\vec{p}_1; -\vec{p}', -\vec{p}_1'} && \text{Zeitumkehr } T, \\
 w_{\vec{p}', \vec{p}_1'; \vec{p}, \vec{p}_1} &= w_{-\vec{p}', -\vec{p}_1'; -\vec{p}, -\vec{p}_1} && \text{Parität } P, \\
 TP \rightarrow w_{\vec{p}', \vec{p}_1'; \vec{p}, \vec{p}_1} &= w_{\vec{p}, \vec{p}_1; \vec{p}', \vec{p}_1'} && \text{mikroskopisches Glgw.}
 \end{aligned} \tag{11.9}$$

Aus der Kombination von (11.8) und den Symmetrien (11.9) erhalten wir

$$\partial_t f|_{\text{Stösse}} = - \int d^3p' d^3p_1 d^3p_1' w_{\vec{p}', \vec{p}_1'; \vec{p}, \vec{p}_1} [f(\vec{p})f(\vec{p}_1) - f(\vec{p}')f(\vec{p}_1')] \tag{11.10}$$

Das Resultat (11.10) ist zentral für die Betrachtungen in diesem Kapitel. Versteckt haben wir die Annahme des *molekularen Chaos* gebraucht: In (11.10) sollten wir anstelle der Produkte jeweils die Zweiteilchen Verteilungsfunktion  $f_2(\vec{p}, \vec{q}; \vec{p}_1, \vec{q}; t)$  und  $f_2(\vec{p}', \vec{q}; \vec{p}_1', \vec{q}; t)$  benutzen. Dann müssten wir eine kinetische Gleichung für  $f_2$  aufstellen, die dann via Teilchen-Teilchen-Streuung an  $f_3$  koppelt, usf. Es resultiert die Bogoliubov-Born-Green-Kirckwood-Yvon Hierarchie für die  $n$ -Teilchen Verteilungsfunktionen  $f_n$ . Indem wir die BBGKY-Hierarchie mit dem Ansatz  $f_2(\vec{p}, \vec{q}; \vec{p}_1, \vec{q}; t) = f(\vec{p}, \vec{q}, t) \cdot f(\vec{p}_1, \vec{q}, t)$  des molekularen Chaos abbrechen, vernachlässigen wir Vielteilchen-Korrelationen im Gas.

Der Vollständigkeit halber erwähnen wir noch einige weitere Punkte im Zusammenhang mit dem Stosszahlansatz  $\partial_t f|_{\text{Stösse}} \rightarrow$  vielseitige Anwendbarkeit der Boltzmann-Transportgleichung.

Oft stoßen die Teilchen mit anderen Anregungen des Systems zusammen. Ein typisches Beispiel ist die Elektron-Phonon-Wechselwirkung im Festkörper, die durch Elektron-Phonon-Streuprozesse im Stosszahlansatz beschrieben

wird ( $N_{\vec{q}}$  = Verteilungsfunktion der Phononen)

$$\begin{aligned} \partial_t f|_{\text{Stöße}} = & - \int d^3 p' w_{\vec{p}, -\vec{q}}^{(+)} [f(\vec{p})(1 - f(\vec{p} + \vec{q}))(1 + N_{-\vec{q}}) \\ & - f(\vec{p} + \vec{q})(1 - f(\vec{p}))N_{-\vec{q}}] \\ & + w_{\vec{p}, \vec{q}}^{(-)} [f(\vec{p})(1 - f(\vec{p} + \vec{q}))N_{\vec{q}} \\ & - f(\vec{p} + \vec{q})(1 - f(\vec{p}))(1 + N_{\vec{q}})]. \end{aligned} \quad (11.11)$$

Der erste Term beschreibt die Streuprozesse in Abb. 11.3 während der zweite Term die Prozesse in 11.4 berücksichtigt. Entsprechend treten in

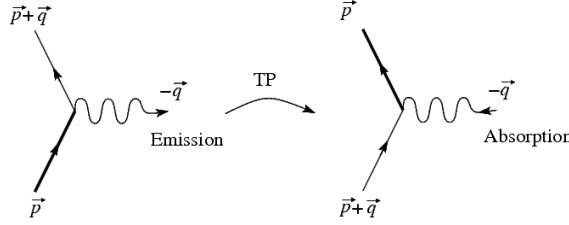


Abb. 11.3: Streuprozesse, die vom ersten Term in (11.11) berücksichtigt werden.

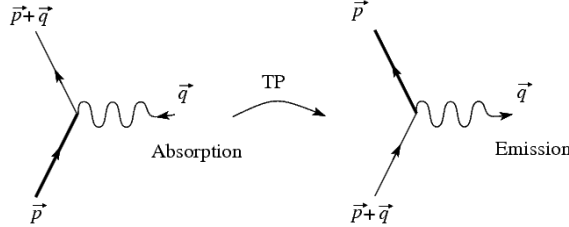


Abb. 11.4: Streuprozesse, die vom zweiten Term in (11.11) berücksichtigt werden.

$$\begin{aligned} w_{\vec{p}, -\vec{q}}^{(+)} & \propto \delta(\varepsilon_{\vec{p}+\vec{q}} - \varepsilon_{\vec{p}} + \hbar\omega_{-\vec{q}}) \\ w_{\vec{p}, \vec{q}}^{(-)} & \propto \delta(\varepsilon_{\vec{p}+\vec{q}} - \varepsilon_{\vec{p}} - \hbar\omega_{\vec{q}}) \end{aligned} \quad (11.12)$$

die nötigen  $\delta$ -Funktionen auf. Für die Teilchen-Teilchen-Streuung in (11.10) gilt die Erhaltung von Energie und Impuls, weshalb

$$w_{\vec{p}', \vec{p}_1'; \vec{p}, \vec{p}_1} \propto \delta^3(\vec{p} + \vec{p}_1 - \vec{p}' - \vec{p}_1') \delta(\varepsilon_p + \varepsilon_{p_1} - \varepsilon_{p'} - \varepsilon_{p_1'}). \quad (11.13)$$

Weiter sehen wir, dass wir in (11.11) das Pauli-Prinzip und die spontane Emission von Phononen berücksichtigt haben, indem wir die Besetzungsfaktoren  $[1 - f(\vec{p})]$  und  $[N_{\vec{q}} + 1]$  inkorporiert haben. Entsprechend müssen

wir in (11.7) und in (11.10) das Pauliprinzip berücksichtigen, wenn wir ein entartetes Fermigas beschreiben wollen,

$$\begin{aligned} (11.7) : w[\quad] &\rightarrow w_{\vec{p}',\vec{p}} f(\vec{p})(1 - f(\vec{p}')) - w_{\vec{p},\vec{p}'} f(\vec{p}')(1 - f(\vec{p})) \\ &= w_{\vec{p}',\vec{p}} [f(\vec{p}) - f(\vec{p}')], \end{aligned} \quad (11.14)$$

unter Ausnutzung von  $w_{\vec{p},\vec{p}'} = w_{\vec{p}',\vec{p}}$ .

$$\begin{aligned} (11.10) : [\quad] &\rightarrow f(\vec{p})f(\vec{p}_1')(1 - f(\vec{p}'))(1 - f(\vec{p}_1')) \\ &\quad - f(\vec{p}')f(\vec{p}_1')(1 - f(\vec{p}))(1 - f(\vec{p}_1')). \end{aligned} \quad (11.15)$$

Schliesslich müssen wir noch beachten, dass die Lösung von (11.11) im allgemeinen simultan mit der Lösung einer BTG für die Phononen erfolgen muss. Das Phononengas enthält dann bosonische Besetzungszahlfaktoren

$$N_{\vec{q}}N_{\vec{q}_1}(1 + N_{\vec{q}'})(1 + N_{\vec{q}_1}') - N_{\vec{q}'}N_{\vec{q}_1'}(1 + N_{\vec{q}})(1 + N_{\vec{q}_1}). \quad (11.16)$$

Von besonderer Wichtigkeit sind die in  $\delta_t f|_{\text{Stösse}}$  auftretenden *Erhaltungssätze*: Gemäss (11.6), (11.13) und (11.12) finden wir für die Teilchen-Defekt (T-D), die Teilchen-Teilchen (T-T) und die Teilchen-Moden (T-M) Streuung die Erhaltungssätze in der Tabelle. Wir sehen, dass die T-M Streuung erlaubt,

Erhalten	Prozess		
	T-D	T-T	T-M
Teilchenzahl	+	+	+
Energie	+	+	-
Impuls	-	+	-

Energie und Impuls aus dem Teilchensystem zu entfernen. Im Gas mit T-T Streuung allein bleiben Energie und Impuls dagegen immer erhalten.

Im allgemeinen stellt die Lösung der BTG ein schwieriges Problem dar: Zu lösen ist eine nichtlineare, partielle Integrodifferentialgleichung. Überlassen wir aber das System sich selber, so stellt sich nach einiger Zeit das thermodynamische Gleichgewicht ein. Als Nächstes wollen wir die entsprechende Gleichgewichts-Verteilungsfunktion  $f_0$  finden.

## 11.1 Erhaltungssätze und H-Theorem (Boltzmann)

Wir betrachten ein Gas, beschrieben durch die Verteilungsfunktion  $f(\vec{p}, \vec{q}, t)$ , welche die Lösung der BTG sein muss,

$$\partial_t f + \frac{\vec{p}}{m} \vec{\nabla}_{\vec{q}} f + \vec{F} \vec{\nabla}_{\vec{p}} f = \partial_t f|_{\text{Stösse}}, \quad (11.17)$$

$$\partial_t f|_{\text{Stösse}} = - \int d^3 p' d^3 p_1 d^3 p'_1 w_{\vec{p}', \vec{p}_1'; \vec{p}, \vec{p}_1} [f(\vec{p})f(\vec{p}_1) - f(\vec{p}')f(\vec{p}_1')]. \quad (11.18)$$

Im ungetriebenen Fall ( $\vec{F} = 0$ ) stellt sich mit der Zeit Homogenität ( $\vec{\nabla}_{\vec{q}} f = 0$ ) und Zeitunabhängigkeit ( $\partial_t f = 0$ ) ein. Entsprechend muss  $\partial_t f|_{\text{Stösse}}$  im thermodynamischen Gleichgewicht verschwinden und wir suchen die GG-Lösung  $f_0$  von (11.17) mit  $\partial_t f_0|_{\text{Stösse}} = 0$ . Unsere Leitidee ist, dass sich für  $t \rightarrow \infty$  alles ändert, ausser den durch  $\partial_t f|_{\text{Stösse}}$  erhaltenen Grössen. Betrachte dann irgend eine Grösse

$$\Phi(\vec{p}, f(\vec{p}, \vec{q}, t))$$

und ihre assoziierte Dichte

$$\rho_\Phi(\vec{q}, t) = \int d^3 p \Phi(\vec{p}, f) f(\vec{p}, \vec{q}, t). \quad (11.19)$$

Unter Stössen ändert sich  $\rho_\Phi$  gemäss

$$\begin{aligned} \partial_t \rho_\Phi|_{\text{Stösse}} &= \int d^3 p \partial_f(\Phi \cdot f) \partial_t f|_{\text{Stösse}} \\ &= \int d^3 p d^3 p' d^3 p_1 d^3 p'_1 [\Phi + f \partial_f \Phi] w_{\vec{p}', \vec{p}_1'; \vec{p}, \vec{p}_1} (f' f'_1 - f f_1) \end{aligned} \quad (11.20)$$

Wir vertauschen die Variablen  $\vec{p}, \vec{p}', \vec{p}_1, \vec{p}_1'$  und nutzen dabei die Symmetrien in  $w_{\vec{p}', \vec{p}_1'; \vec{p}, \vec{p}_1}$ :

$$\begin{aligned} w_{\vec{p}', \vec{p}_1'; \vec{p}, \vec{p}_1} &= w_{\vec{p}_1', \vec{p}'; \vec{p}_1, \vec{p}} \\ \text{PT} \rightarrow &= w_{\vec{p}_1, \vec{p}; \vec{p}_1', \vec{p}'} \\ &= w_{\vec{p}, \vec{p}_1; \vec{p}', \vec{p}_1'} \end{aligned} \quad (11.21)$$

Indem wir diese Vertauschungen in (11.20) ausführen, erhalten wir die vier Versionen (Def.  $\bar{\Phi} = \Phi + f \partial_f \Phi$ )

$$\begin{aligned} \partial_t \rho_\Phi|_{\text{Stösse}} &= \int d^3 p d^3 p' d^3 p_1 d^3 p'_1 w_{\vec{p}', \vec{p}_1'; \vec{p}, \vec{p}_1} \\ &\quad \begin{cases} \bar{\Phi}(\vec{p})(f' f'_1 - f f_1) \\ \bar{\Phi}(\vec{p}_1)(f'_1 f' - f_1 f) \\ \bar{\Phi}(\vec{p}_1')(f_1 f - f'_1 f') \\ \bar{\Phi}(\vec{p}')(f f_1 - f' f'_1) \end{cases} \end{aligned} \quad (11.22)$$

Wir rekonstruieren (11.20), indem wir je einen Viertel der vier Varianten von (11.22) nehmen und addieren,

$$\begin{aligned} \partial_t \rho_\Phi|_{\text{Stösse}} &= - \int d^3 p d^3 p' d^3 p_1 d^3 p'_1 w_{\vec{p}', \vec{p}_1'; \vec{p}, \vec{p}_1} (f f_1 - f' f'_1) \\ &\quad \cdot \frac{1}{4} [\bar{\Phi} + \bar{\Phi}_1 - \bar{\Phi}' - \bar{\Phi}'_1]. \end{aligned} \quad (11.23)$$

Das Resultat (11.23) ist äusserst zweckmässig. Indem wir  $\Phi = \ln f$  setzen, erhalten wir das Boltzmann'sche H-Theorem<sup>3</sup>

$$\begin{aligned}\Phi &= \ln f \\ \rho_{\ln f} &= \int d^3p f \ln f \equiv H(t) \\ \rightarrow \partial_t H|_{\text{Stösse}} &= -\frac{1}{4} \int d^3p d^3p' d^3p_1 d^3p'_1 w_{\vec{p}', \vec{p}_1'; \vec{p}, \vec{p}_1} \\ &\quad \underbrace{(ff_1 - f'f'_1) \ln \frac{ff_1}{f'f'_1}}_{(x-y) \ln x/y \geq 0}\end{aligned}\quad (11.24)$$

Die durch Stösse erzeugte  $H$ -Produktion ist immer negativ,

$$\partial_t H|_{\text{Stösse}} \leq 0. \quad (11.25)$$

Mit der Definition der Entropiedichte

$$s(\vec{q}, t) = -k_B \int d^3p f \ln f$$

( $k_B$ : Boltzmann-Konstante) findet man entsprechend, dass Stösse zu einer Zunahme der Entropie(dichte) führen (siehe auch (11.40), (11.41))

$$\partial_t s|_{\text{Stösse}} \geq 0. \quad (11.26)$$

Im Gleichgewicht muss  $\partial_t H|_{\text{Stösse}} = 0$  sein ( $\rightarrow \partial_t s|_{\text{Stösse}} = 0$  und  $s$  maximal). Aus (11.24) folgt, dass

$$\partial_t H|_{\text{Stösse}} = 0 \leftrightarrow f_0(\vec{p})f_0(\vec{p}_1) = f_0(\vec{p}')f_0(\vec{p}_1') \quad (11.27)$$

gelten muss, im Gleichgewicht ist  $\log f_0$  unter Stössen erhalten:

$$\log f_0(\vec{p}) + \log f_0(\vec{p}_1) = \log f_0(\vec{p}') + \log f_0(\vec{p}_1'). \quad (11.28)$$

Andererseits ersehen wir, dass für T-T-Streuung die Grössen  $\Phi = 1, \vec{p}, p^2$  (Teilchenzahl, Impuls und Energie) erhalten sind. Entsprechend folgt aus (11.23), dass  $\partial_t \rho_1|_{\text{Stösse}} = 0$ ,  $\partial_t \rho_{\vec{p}}|_{\text{Stösse}} = 0$ ,  $\partial_t \rho_{p^2}|_{\text{Stösse}} = 0$ . Wir ziehen den Schluss, dass  $\log f_0$  eine Linearkombination der erhaltenen Grössen  $1, \vec{p}, p^2 = 2m\varepsilon$  ist,

$$\log f_0 = A \cdot 1 + \vec{B} \cdot \vec{p} - C\varepsilon \quad (11.29)$$

$$= \log a - \frac{C}{2m}(\vec{p} - \vec{p}_0)^2, \quad \vec{B} = \frac{C}{m}\vec{p}_0.$$

$$f_0 = ae^{-\frac{C}{2m}(\vec{p} - \vec{p}_0)^2}. \quad (11.30)$$

<sup>3</sup>Mit  $\vec{F} = 0$  nehmen wir üblicherweise Homogenität an.

Der *Faktor*  $a$  ergibt sich aus der Normierung

$$\begin{aligned} n &= a \int d^3p e^{-\frac{C}{2m}(\vec{p}-\vec{p}_0)^2} = a \int d^3p e^{-\frac{C}{2m}p^2} \\ &= a \left( \frac{2\pi m}{C} \right)^{3/2} \\ \rightarrow a &= n \left( \frac{C}{2\pi m} \right)^{3/2}. \end{aligned} \quad (11.31)$$

Der *Vektor*  $\vec{p}_0$  beschreibt gerade die konvektive Strömung des Gases (Galilei-Invarianz)

$$\langle \vec{p} \rangle = \frac{\int d^3p \vec{p} f_0}{\int d^3p f_0} = \vec{p}_0. \quad (11.32)$$

Schliesslich erhalten wir die Konstante  $C$  aus der Berechnung des Druckes auf eine Wand bei  $x = \text{const}$ ,

$$\begin{aligned} p &= \int_{V_x > 0} d^3p 2p_x v_x f_0 = \frac{a}{m} \int d^3p p_x^2 e^{-\frac{C}{2m}p^2} \\ &= \frac{n}{m} \left( \frac{C}{2\pi m} \right)^{3/2} \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty dp p^4 e^{-\frac{C}{2m}p^2} = \frac{n}{C} \end{aligned} \quad (11.33)$$

mit  $2p_x$  der Impulsübertrag auf die Wand und der einfallenden Stromdichte  $v_x f_0$ ,

$$\frac{\partial p_x}{\partial t} = \frac{F_x}{A} = p$$

und

$$\int_0^\infty dp p^4 e^{-\frac{C}{2m}p^2} = \partial_\alpha^2 \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \Big|_{\alpha=C/2m} = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \frac{1}{\alpha^2} \Big|_{\alpha=C/2m}.$$

Durch Vergleich mit der Zustandsfunktion des Gases  $pV = Nk_B T$ ,  $p = nk_B T$ , folgt

$$C = \frac{1}{k_B T} \quad (11.34)$$

Für die Einteilchen-Verteilungsfunktion im thermodynamischen Gleichgewicht erhalten wir damit den Ausdruck (*Maxwell-Boltzmann*)

$$f_0 = f_{MB}(\vec{p}) = n \underbrace{\left( \frac{1}{2\pi k_B T m} \right)^{3/2}}_{(\lambda/h)^3} e^{-\frac{(\vec{p}-\vec{p}_0)^2}{2mk_B T}}, \quad (11.35)$$

wobei

$$\lambda^2 = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}.$$

Die mittlere Energie  $\langle \varepsilon \rangle$  ergibt sich zu ( $\vec{p}_0 = 0$ )

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\int d^3p \frac{p^2}{2m} f_0}{\int d^3p f_0} = \frac{3}{2} k_B T \quad (11.36)$$



und die wahrscheinlichste und mittlere Geschwindigkeit sind (wieder für  $\vec{p}_0 = 0$ ) gegeben durch

$$\begin{aligned}\bar{v} &= \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}, \quad [\partial_p(4\pi p^2 f_0(p))|_{\bar{p}} = 0] \\ \langle v^2 \rangle^{1/2} &= \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} > \bar{v}.\end{aligned}\quad (11.37)$$

Typische Geschwindigkeiten in Gasen bei Zimmertemperatur sind  $v \sim 10^5$  cm/s ( $O_2$ ). Bei einem Wirkungsquerschnitt von  $\sigma \sim \pi r^2 \sim 3 \cdot 10^{-15}$  cm<sup>2</sup> ergibt sich die freie Weglänge  $\ell \sim 1/n\sigma \sim 1000$  Å, wobei man  $n = L/V_{mol} \simeq 2.7 \cdot 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> aus der Loschmidt'schen Zahl und dem Molvolumen bei Zimmertemperatur und Normaldruck findet. Daraus resultiert eine typische Stoßzeit  $\tau \sim 10^{-10}$  s. Beachte, dass der mittlere Abstand  $a = 1/n^{1/3} \sim 30$  Å  $\ll \ell \sim 1000$  Å ist, man hat ein verdünntes Gas mit wenig Wechselwirkung zwischen den Molekülen. Um die Thermodynamik des idealen Gases vollständig

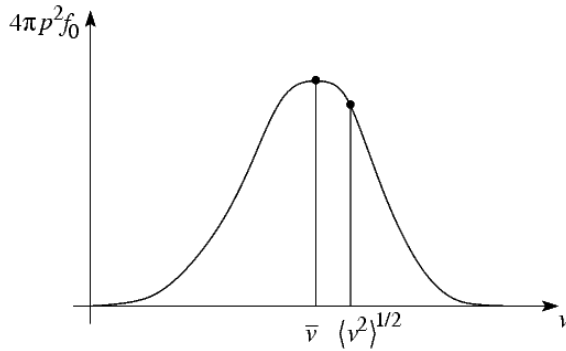


Abb. 11.5:  $a \sim 30$  Å,  $\ell \sim 1000$  Å,  $\tau \sim 10^{-10}$  s,  $v \sim 10^5$  cm/s,  $n \sim 3 \cdot 10^9$  cm<sup>-3</sup>, bei  $p \approx 760$  Torr,  $T \approx 300$  K.

zu bestimmen, berechnen wir noch die innere Energie aus (11.36).

$$U = N\varepsilon = \frac{3}{2}Nk_B T = \frac{3}{2}n_{mol}RT, \quad (11.38)$$

$$\rightarrow C_v = \frac{3}{2}Nk_B, \quad (11.39)$$

sowie die Boltzmann'sche  $H$ -Funktion,

$$H_0 = \int d^3p f_0 \log f_0 = n \log \frac{n}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} - \frac{3}{2}n.$$

Aus  $H_0$  erhalten wir durch Multiplikation mit  $-k_B V$  die Entropie

$$S = Nk_B \log \frac{T^{3/2}V}{N} + \text{const.} \quad (11.40)$$

Der Vergleich mit (3.21),

$$\begin{aligned}S &= n_{mol}(c_v \ln T + R \ln V) \\ &= Nk_B \ln T^{3/2}V\end{aligned}\quad (11.41)$$

erbringt die Verbesserung  $V \rightarrow V/N$ , wodurch  $S$  jetzt wirklich extensiv ist. Solange wir uns nur um Entropieänderungen im abgeschlossenen System mit  $N = \text{const}$  beschäftigen, ist diese Korrektur irrelevant. Wir werden später darauf zurückkommen.

## 11.2 Fermionen und Bosonen

Wir haben in (11.15), (11.16) erwähnt, dass wir beim Übergang von klassischen Teilchen zu Fermionen und Bosonen den quantenstatistischen Aspekt dieser Quantengase in die BTG inkorporieren können, indem wir im Stosszahlansatz den Faktor  $f f_1 - f' f'_1$  durch die entsprechenden Ausdrücke ersetzen<sup>4</sup>. Die Kombination von (11.15), (11.16) mit (11.28), (11.29) ergibt sofort die Gleichgewichtsverteilungen in den Quantengasen:

**Fermionen:** Aus (11.15) folgt

$$\begin{aligned} \frac{f_0(\vec{p})}{1 - f_0(\vec{p})} \frac{f_0(\vec{p}_1)}{1 - f_0(\vec{p}_1)} &= \frac{f_0(\vec{p}')}{1 - f_0(\vec{p}')} \frac{f_0(\vec{p}_1')}{1 - f_0(\vec{p}_1')} \\ \stackrel{(11.29)}{\rightarrow} \log \frac{f_0}{1 - f_0} &= \frac{\mu}{k_B T} + \frac{\vec{p}_0}{k_B T} - \frac{\varepsilon_{\vec{p}}}{k_B T} \\ \stackrel{\vec{p}_0=0}{\rightarrow} f_0 &= f_{FD} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_{\vec{p}} - \mu}{k_B T}} + 1}. \end{aligned} \quad (11.42)$$

**Bosonen:** Aus (11.16) folgt

$$\begin{aligned} \frac{N_0(\vec{q})}{1 + N_0(\vec{q})} \frac{N_0(\vec{q}_1)}{1 + N_0(\vec{q}_1)} &= \frac{N_0(\vec{q}')}{1 + N_0(\vec{q}')} \frac{N_0(\vec{q}_1')}{1 + N_0(\vec{q}_1')} \\ \stackrel{(11.29)}{\rightarrow} \log \frac{N_0(\vec{q})}{1 + N_0(\vec{q})} &= \frac{\mu}{k_B T} + \frac{p_0}{k_B T} - \frac{\varepsilon_{\vec{q}}}{k_B T} \\ \stackrel{\vec{p}_0=0}{\rightarrow} N_0 &= N_{BE} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_{\vec{q}} - \mu}{k_B T}} - 1}. \end{aligned} \quad (11.43)$$

Bei  $\vec{p}_0 \neq 0$  geht  $\varepsilon_{\vec{p}}$  über in  $\varepsilon_{\vec{p}} - \vec{p} \cdot \vec{p}_0$  (Galilei-Transformation).

## 11.3 Alternative Herleitung von $f_{MB}$

Eine bemerkenswerte Eigenschaft der MB-Verteilung ist ihre Unabhängigkeit von jeglichen Details des Stossprozesses. Diese Universalität von  $f_{MB}$

<sup>4</sup>Beachte, dass die resultierende BTG keine Quantenbeschreibung der Gase gibt. Indem wir  $f(\vec{p}, \vec{q}, t)$  schreiben, sind wir bei einer klassischen Beschreibung mit  $\vec{p}, \vec{q}$  gleichzeitig scharf verblieben.

lässt vermuten, dass sich  $f_{MB}$  auch ohne Rückführung auf eine kinetische Gleichung finden lässt. Tatsächlich lässt sich  $f_{MB}$  aus einem statistischen Konzept herleiten.

Wir teilen den Ein-Teilchen-Phasenraum  $\mu$  in  $K$  Boxen  $\omega = \Delta^3 p \Delta^3 q$  um  $(\vec{p}_i, \vec{q}_i)$ . Die diskrete Einteilchenverteilungsfunktion  $f_i$  ergibt sich aus der Angabe der Teilchenzahl  $N_i$  in der  $i$ -ten Box,

$$f_i = \frac{N_i}{\omega}. \quad (11.44)$$

Indem wir (11.44) über das *mikrokanonische Ensemble* (10.8) mitteln, erhalten wir die Verteilungsfunktion im Gleichgewicht (vgl. (10.12))

$$f_{0i} = \frac{\langle N_i \rangle}{\omega}, \quad (11.45)$$

wobei die Nebenbedingungen

$$\sum_{i=1}^K N_i = N, \quad \sum_{i=1}^K N_i \frac{p_i^2}{2m} = E \quad (11.46)$$

zu erfüllen sind. Es ist klar, dass viele Punkte  $(p, q) \in \Gamma_{E,V,N}$  dieselbe Verteilungsfunktion  $f_i$  definieren. Wir suchen diejenige Verteilung von  $N_i$ , die das grösste Volumen in  $\Gamma_{E,V,N}$  einnimmt, indem wir annehmen, dass die wahrscheinlichste Verteilung gerade die Verteilung des Gleichgewichtes ist. Sei  $\Omega\{N_i\}$  das zu  $\{N_i\}_1^K$  gehörige Volumen in  $\Gamma_{E,V,N}$ . Mit  $\rho_{mikro} = \text{const}$  ist

$$\Omega\{N_i\} \propto \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_K!} g_1^{N_1} \dots g_K^{N_K} \quad (11.47)$$

mit  $N!/N_1! N_2! \dots N_K!$  der Anzahl Möglichkeiten,  $N$  unterscheidbare Teilchen auf  $K$  Boxen zu verteilen mit  $N_i$  Teilchen in der  $i$ -ten Box.  $g_i = 1$  am Schluss.

$$\begin{aligned} \log \Omega\{N_i\} &= \log N! - \sum_{i=1}^K \log N_i! + \sum_{i=1}^K N_i \log g_i + C \\ &\approx N \log N - \sum_{i=1}^K N_i \log N_i + \sum_{i=1}^K N_i \log g_i + C \end{aligned} \quad (11.48)$$

nach der Formel von Stirling,  $\log N! \approx N \log N - N$ . Wir variieren die  $N_i$ , um  $\log \Omega$  maximal zu haben unter den Nebenbedingungen (11.46),

$$\begin{aligned} \delta \left[ \log \Omega - \alpha \sum N_i - \beta \sum N_i \varepsilon_i \right] &= 0 \\ \rightarrow -(1 + \log N_{0i}) + \log g_i - \alpha - \beta \varepsilon_i &= 0 \\ \rightarrow N_{0i} &= g_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i - 1} \\ \rightarrow f_{0i} &= C e^{-\beta p_i^2 / 2m}. \end{aligned} \quad (11.49)$$

Mit den üblichen Bedingungen ( $\int f = n$ ,  $p = nk_B T$ ) ergibt sich aus (11.49) die MB-Verteilung als die wahrscheinlichste aller Verteilungen, die mit den Nebenbedingungen (11.46) verträglich ist.

Wir können uns noch fragen, wie wahrscheinlich diese wahrscheinlichste Verteilung ist. Dazu betrachten wir die Varianz

$$\begin{aligned} \langle N_k^2 \rangle - \langle N_k \rangle^2 &= \frac{\sum_{\{N_i\}} N_k^2 \Omega\{N_i\}}{\sum_{\{N_i\}} \Omega\{N_i\}} - \left( \frac{\sum_{\{N_i\}} N_k \Omega\{N_i\}}{\sum_{\{N_i\}} \Omega\{N_i\}} \right)^2 \\ &= g_k \frac{\partial}{\partial g_k} \langle N_k \rangle \stackrel{(11.49)}{=} N_{0k} \end{aligned} \quad (11.50)$$

$$\left[ \left\langle \left( \frac{N_k}{N} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{N_k}{N} \right\rangle^2 \right]^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{N}} \left( \frac{N_{0k}}{N} \right)^{1/2} \quad (11.51)$$

Die Verteilung  $\mathcal{P}(N_k)$  ist also eng um den MB-Wert  $N_{0k}$  herum verteilt. Für

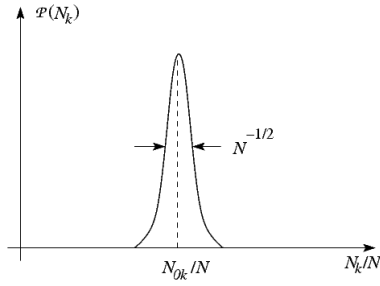


Abb. 11.6: Verteilung  $\mathcal{P}(N_k)$  um  $N_{0k}/N$ .

ein grosses System ist die Verteilungsfunktion  $f_i$  praktisch immer beliebig nahe an der MB-Verteilung,  $f_i \approx f_{0i}$ , fast immer.

Wir nennen Verteilungsfunktionen im Peak von  $\mathcal{P}(N_k)$  “essentiell MB”.

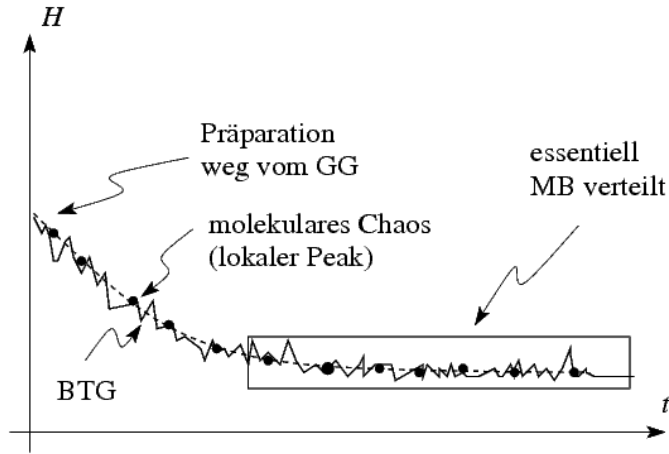
Einige Bemerkungen zum  $H$ -Theorem, molekularem Chaos, MB-Verteilung und BTG. Das  $H$ -Theorem besagt, dass, falls das Gas im Zustand molekularen Chaos ist, dann gilt

$$\left. \frac{dH}{dt} \right|_{0+} \leq 0 \quad \text{und} \quad \left. \frac{dH}{dt} \right|_{0+} = 0 \Leftrightarrow f = f_{MB}. \quad (11.52)$$

Aus der mikroskopischen Zeitumkehrinvarianz folgt, dass dann auch

$$\left. \frac{dH}{dt} \right|_{0-} \geq 0. \quad (11.53)$$

Eine Trajektorie von  $H$  zeigt damit auf der mikroskopischen Skala die Eigenschaften wie im Bild 11.7 dargestellt. Beachte, dass das  $H$ -Theorem nur in ausgewählten Zuständen molekularen Chaos gilt. Entsprechend ist  $H$  keine mikroskopisch stetige Funktion. Ursache der Unstetigkeiten sind die Stösse.

Abb. 11.7: Trajektorie von  $H$ .

## 11.4 Approximationen zur Boltzmann-Gleichung

Ausser in Spezialfällen ist die Lösung der BTG illusorisch. In diesem Kapitel betrachten wir Approximationen zur BTG, die eine systematische Lösung erzeugen. Dabei wollen wir uns zumeist nicht allzu weit vom Gleichgewicht entfernen.

Wichtig ist in diesem Zusammenhang das Konzept der *lokalen Maxwell-Boltzmann* Verteilungsfunktion  $f_{\ell 0}$ ,

$$f_{\ell 0} = n(\vec{r}) \frac{1}{(2\pi k_B T(\vec{r}) m)^{3/2}} e^{-\frac{(\vec{p} - \vec{p}_0(\vec{r}))^2}{2mk_B T(\vec{r})}}. \quad (11.54)$$

$f_{\ell 0}$  kann lokal definiert werden, falls das System *lokal* im Gleichgewicht ist, so dass sich lokal Dichte ( $\leftrightarrow$  chemisches Potential), Temperatur und konvektive Strömung definieren lassen (entsprechend den Invarianten  $1 \leftrightarrow n, \mu; \vec{p} \leftrightarrow \vec{p}_0; \vec{p}^2 \leftrightarrow T$ ).  $f_{\ell 0}$  ist *keine* Lösung der BTG, denn

$$\begin{aligned} \mathcal{D}f_{\ell 0} &\equiv \left[ \partial_t + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} \right] f_{\ell 0} \neq 0, \text{ aber} \\ \partial_t f_{\ell 0}|_{\text{Stösse}} &= 0. \end{aligned} \quad (11.55)$$

Typischerweise suchen wir Lösungen zu Problemen vom Typ

- i) **Relaxation:** Gegeben  $f(\vec{p}, \vec{r}, t = 0)$ ; wie relaxiert  $f$  gegen  $f_0$  (keine Treiber) oder gegen  $f_s$  (zeitunabhängige Treiber,  $f_s$  beschreibt die stationäre Lösung).
- ii) **Stationärer Transport:** Gegeben ein Satz zeitunabhängiger Treiber, z.B.  $\vec{F} \neq 0, \vec{\nabla} T \neq 0, \vec{\nabla} \mu \neq 0$  oder  $\vec{\nabla} n \neq 0$ : Wie sieht die stationäre Lösung  $f_s$  aus?

Ein fruchtbares Konzept ist die

### 11.4.1 Linearisierung

Linearisiert wird zumeist an zwei Orten, in  $\mathcal{D}f$  und in  $\partial_t f|_{\text{Stösse}}$ . Wir konzentrieren uns zunächst auf den Stossterm (11.10) und machen den Ansatz

$$f = f_{\ell 0}(1 + \Psi). \quad (11.56)$$

Hier fassen wir  $\Psi$  als kleine Störung auf<sup>5</sup>. Mit  $\partial_t f_{\ell 0}|_{\text{Stösse}} = 0$  finden wir ausgehend von (11.10) sofort

$$\begin{aligned} \partial_t f|_{\text{Stösse}} &= -f_{\ell 0}(\vec{p}) \int d^3 p' d^3 p_1 d^3 p'_1 w_{\vec{p}', \vec{p}_1'; \vec{p}, \vec{p}_1} f_{\ell 0}(\vec{p}_1) \\ &\quad \cdot [\Psi(\vec{p}) + \Psi(\vec{p}_1) - \Psi(\vec{p}') - \Psi(\vec{p}_1')] \\ &\equiv f_{\ell 0}(\vec{p}) L\Psi, \end{aligned} \quad (11.57)$$

mit  $L$  einem *linearen* Operator. Als nächstes wenden wir uns dem Flussterm  $\mathcal{D}f$  zu. Mit (11.56) finden wir

$$\mathcal{D}f = \mathcal{D}f_{\ell 0}(1 + \Psi) + f_{\ell 0}\mathcal{D}\Psi. \quad (11.58)$$

Betrachte zuerst die Aufgabe in i); der Einfachheit halber sei  $\vec{\mathcal{F}} = 0$ ,  $\vec{\nabla}_{\vec{r}} = 0$  (Homogenität). Dann ist  $f_{\ell 0} = f_0$ ,  $\mathcal{D}f_0 = 0$ , und zu lösen bleibt das lineare Problem

$$\partial_t \Psi = L\Psi. \quad (11.59)$$

Bei ii) ist  $\partial_t = 0$  (Stationarität) und mit  $\mathcal{F}$  klein können wir  $\mathcal{D}f$  linearisieren,

$$\begin{aligned} \mathcal{D}f &\approx \mathcal{D}f_{\ell 0} \propto \vec{\mathcal{F}}, \\ \Psi &\propto \vec{\mathcal{F}}. \end{aligned} \quad (11.60)$$

Das zu lösende zweifach (in  $\vec{\mathcal{F}}$  und in  $\Psi$ ) linearisierte Problem lautet dann

$$\mathcal{D}f_{\ell 0} = f_{\ell 0} L\Psi. \quad (11.61)$$

Wir wenden uns erst i) zu. Mit dem Separationsansatz

$$(11.62)$$

erhalten wir das Eigenwertproblem

$$Lg_{\lambda}(\vec{p}) = -\lambda g_{\lambda}(\vec{p}), \quad (11.63)$$

<sup>5</sup>D.h.,  $f(t=0)$  nahe an  $f_s$  in i),  $\vec{\mathcal{F}} = \vec{F}$ ,  $\vec{\nabla}T$ ,  $\Delta\mu$ , ... klein in ii); beachte auch, dass (11.7) bereits linear ist.

wobei der Eigenwert  $\lambda$  den Zerfall der Komponente  $\Psi_\lambda(\vec{p}, t) = e^{-\lambda t} g_\lambda(\vec{p})$  beschreibt. Dass die Lösungen  $\Psi_\lambda$  wirklich zerfallen (d.h.  $\lambda > 0$ ), folgt aus der Negativität des Operators  $L$  bezüglich des Skalarproduktes

$$\begin{aligned} (g_1, g_2) &\equiv \int d^3p f_0(\vec{p}) g_1(\vec{p}) g_2(\vec{p}), \\ (g, Lg) &\leq 0. \end{aligned} \quad (11.64)$$

Die Negativität (11.64) folgt aus  $w > 0$  und den Symmetrieeigenschaften (11.21). Beachte auch, dass  $L$  bezüglich (11.64) hermitesch ist,  $(g_1, Lg_2) = (g_2, Lg_1)$ . Eine Ausnahme bilden die Erhaltungsgrößen  $g_0^1 \sim 1$ ,  $(g_0^x, g_0^y, g_0^z) \sim \vec{p}$ ,  $g_0^{p^2} \sim p^2$ , die alle zum Eigenwert  $\lambda = 0$  gehören und daher nicht zerfallen. Mit der vollständigen *Basis*  $g_\lambda(\vec{p})$  können wir die Lösung zu (11.59) entwickeln,

$$\Psi = \sum_{\lambda \neq 0} A_\lambda g_\lambda(p) e^{-\lambda t}, \quad (11.65)$$

wobei die Gewichte  $A_\lambda$  durch die Anfangsbedingung  $\Psi(0)$  gegeben sind,

$$\begin{aligned} A_\lambda &= \int d^3p f_0(\vec{p}) g_\lambda(\vec{p}) \Psi(\vec{p}, t=0) \\ &= (g_\lambda, \Psi(t=0)). \end{aligned} \quad (11.66)$$

Obwohl substantiell vereinfacht, stellt die Lösung des EW-Problems (11.63) immer noch ein aufwendiges Problem dar, das nur in Ausnahmefällen einfach lösbar ist. Ein bekanntes Beispiel sind die Maxwell-Moleküle mit  $V_{rep}(r) \propto r^{-4}$ , siehe Übungen.

Zu ii). Das generische Beispiel für Transport im klassischen Gas ist der Wärmetransport im Temperaturgradienten. Mit

$$f_{\ell 0} = e^{-\frac{\varepsilon_p - \mu(\vec{r})}{k_B T(\vec{r})}} \quad (11.67)$$

finden wir

$$\mathcal{D}f_{\ell 0} = \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f_{\ell 0} = -\frac{\partial f_{\ell 0}}{\partial \varepsilon_p} \vec{v} \cdot \left[ \frac{\varepsilon_p - \mu}{T} \vec{\nabla} T + \vec{\nabla} \mu \right].$$

Wir schreiben  $\vec{\nabla} \mu$  um auf  $\vec{\nabla} T$ : Im strömungsfreien Fall mit  $\vec{p}_0 = 0$  ist der Druck  $p = \text{const}$  und mit  $\mu = \mu(T)$  erhalten wir

$$\vec{\nabla} \mu = \left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_p \vec{\nabla} T.$$

Mit  $\mu = G/N$  und  $\partial G / \partial T = -S$  ist

$$\mu - T \frac{\partial \mu}{\partial T} = \frac{1}{N} (G + TS) = \frac{H}{N} = h \quad (11.68)$$

und wir finden

$$\mathcal{D}f_{\ell 0} = -\frac{\partial f_{\ell 0}}{\partial \varepsilon_p}(\vec{v} \cdot \vec{\nabla} T) \frac{\varepsilon_p - h}{T}. \quad (11.69)$$

Für ein klassisches Gas ist  $\partial_{\varepsilon_p} f_{\ell 0} = -f_{\ell 0}/k_B T$  und (11.61) reduziert sich mit (11.69) zu

$$-X = \frac{\varepsilon_p - h}{k_B T^2} \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T = L\Psi. \quad (11.70)$$

Auf die Lösung von (11.70) kommen wir im übernächsten Abschnitt zurück. Für den Moment bemerken wir nur, dass  $\Psi = -L^{-1}X \propto \vec{\nabla} T$  ist. Für die Wärmestromdichte  $\vec{w}$  (vgl. 9.1) finden wir

$$\begin{aligned} \vec{w} &= \int d^3p f \vec{v} \varepsilon_p = \int d^3p f_{\ell 0} (1 + \Psi) \vec{v} \varepsilon_p \\ &= \underbrace{(\vec{v} \varepsilon_p, 1)}_{=0} + (\vec{v} \varepsilon_p, \Psi) - \underbrace{(\vec{v} h, \Psi)}_{=h(\vec{v}, \Psi)=0} \\ &= (\vec{v}(\varepsilon_p - h), \Psi) \\ &= -\left[ k_b \frac{T^2}{(\vec{\nabla} T)^2} (X, \Psi) \right] \vec{\nabla} T, \\ \rightarrow \kappa &= \text{Wärmeleitfähigkeit} = -k_B \left( \frac{T}{\vec{\nabla} T} \right)^2 (X, \Psi). \end{aligned} \quad (11.71)$$

( $h(\vec{v}, \Psi) = 0$ , da  $\Psi \perp \text{Eig}_{\lambda=0}^H$ , vgl. nächster Abschnitt, sonst wäre  $\vec{w} \neq 0$  nach Abschalten von  $\vec{\nabla} T$ ). Mit  $\Psi = \sum_{\lambda \neq 0} A_\lambda g_\lambda$  und

$$(X, g_\mu) = -(L \sum_{\lambda \neq 0} A_\lambda g_\lambda, g_\mu) = \lambda_\mu A_\mu \rightarrow A_\mu = (X, g_\mu) / \lambda_\mu$$

erhalten wir das elegante Resultat

$$\kappa = k_B \left( \frac{T}{\vec{\nabla} T} \right)^2 \sum_{\lambda \neq 0} \frac{(X, g_\lambda)^2}{\lambda}. \quad (11.72)$$

Das obige Schema lässt sich in gleicher Weise zur Bestimmung anderer Transportkoeffizienten nutzen. Methoden zur “Lösung” der inhomogenen Integralgleichung (11.70) besprechen wir in den nächsten beiden Abschnitten.

### 11.4.2 Variationsprinzip

Mit der Definition

$$H = -L \quad (11.73)$$

lautet unsere Aufgabe, eine Lösung des inhomogenen Problems

$$H\Psi = X \quad (11.74)$$



zu finden. Dabei muss  $X \perp \text{Eig}_{\lambda=0}^H = \{g_0^1, \vec{g}_0, g_0^{p^2}\}$  sein ( $\rightarrow$  (11.74) ist lösbar) und  $\Psi \perp \text{Eig}_{\lambda=0}^H$  damit sich für  $t \rightarrow \infty$ ,  $\vec{F} \rightarrow 0$  das Gleichgewicht einstellt. Gemäss Def. (11.73) und (11.64) ist  $H$  positiv (semi-)definit. Unser Anliegen ist die Bestimmung von Transportkoeffizienten vom Typ (siehe (11.71))

$$(X, \Psi) \quad (11.75)$$

Nützlich dabei ist das folgende *Variationsprinzip*: Sei  $U(\vec{p})$  eine beliebige Funktion von  $\vec{p}$ . Dann ist

$$(X, \Psi) \geq \frac{(X, U)^2}{(U, HU)}$$

und wir erhalten eine *untere Schranke* für den entsprechenden Transportkoeffizienten. Oft ergibt  $U = X$  eine gute erste Abschätzung<sup>6</sup>.

### 11.4.3 Relaxationszeitapproximation

Mit (11.61), (11.69), (11.70), (11.73) besteht unsere Aufgabe in der Lösung von

$$\mathcal{D}f_{\ell 0} = -f_{\ell 0}X = -f_{\ell 0}H\Psi, \quad (11.76)$$

wobei  $f_{\ell 0}$  lokal MB-sch ist und  $X$  als bekannt betrachtet wird, z.B.

$$X = -\frac{\varepsilon_p - h}{k_B T^2} \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T$$

im Problem der Wärmeleitung. Die Invertierung  $\Psi = H^{-1}X$  ist im allgemeinen schwierig. Eine drastische Vereinfachung bringt die *Relaxationszeitapproximation*. Dabei geht man von der Annahme aus, dass Stösse die Verteilungsfunktion  $f$  innerhalb einer charakteristischen Stosszeit  $\tau_r$  zu  $f_r$  relaxieren. Der Stossterm  $f_{\ell 0}H\Psi$  reduziert sich dann zu

$$f_{\ell 0}H\Psi \rightarrow \frac{f - f_r}{\tau_r}. \quad (11.77)$$

Es ergeben sich zwei wichtige Fragen: Was sind physikalisch vernünftige Ansätze für  $f_r$  und  $\tau_r$ ? Wir werden später genauer darauf eingehen und konzentrieren uns vorerst auf die Konsequenzen von (11.77). Dabei betrachten wir  $\tau_r$  als Parameter der Grösse  $\sim$  Stosszeit und brauchen für  $f_r$  den Ansatz  $f_r \sim f_{\ell 0}$ . Damit reduziert sich (11.77) zu

$$H\Psi \rightarrow \frac{\Psi}{\tau}. \quad (11.78)$$

---

<sup>6</sup>Zum Beweis minimiert man den Ausdruck  $((\Psi - \lambda U), H(\Psi - \lambda U)) \geq 0$  bezgl.  $\lambda$ :  $\lambda = (U, H\Psi)/(U, HU)$ . Einsetzen ergibt die Schwarz'sche Ungleichung  $(\Psi, H\Psi)(U, HU) \geq (U, H\Psi)^2$ .

Gemäss (11.78) ersetzen wir das Spektrum von  $H \geq 0$  durch einen einzigen Wert  $1/\tau$ . Mit (11.76) finden wir die Lösung

$$\Psi = \tau X = -\frac{\tau}{k_B T^2} (\varepsilon_p - h) \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T \quad (11.79)$$

für die Wärmeleitung<sup>7</sup>. Die Definition der Wärmestromdichte und der Fourieransatz

$$\vec{w} = \int d^3p f_{\ell 0} \vec{v} \varepsilon_p \Psi = -\kappa \vec{\nabla} T [= -\kappa (\partial_x T, 0, 0)]$$

ergeben für den Wärmeleitungskoeffizienten den Ausdruck

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{\tau}{k_B T^2} \int d^3p f_{\ell 0} \varepsilon_p v_x^2 (\varepsilon_p - h) \\ &= \frac{2\tau n}{3mk_B T^2} \langle (\varepsilon_p - h) \varepsilon_p^2 \rangle \end{aligned}$$

mit  $v_x^2 = v^2/3 = 2\varepsilon_p/3m$  und der Definition

$$\langle A \rangle = \frac{\int d^3p f_{\ell 0} A}{\int d^3p f_{\ell 0}}. \quad (11.80)$$

Wir benutzen, dass

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon_p^n \rangle &= (k_B T)^n \frac{\Gamma(n + 3/2)}{\Gamma(3/2)}, \\ h &= c_p T = \frac{5}{2} k_B T \end{aligned} \quad (11.81)$$

und finden das Schlussresultat<sup>8</sup>

$$\kappa = n c_p \tau \frac{k_B T}{m}. \quad (11.82)$$

Im nächsten Schritt wollen wir  $\tau_r$  besser verstehen. Dazu betrachten wir die Teilchen-Defekt-Streuung als einfachstes Beispiel. Das  $T - D$  Eigenwertproblem ist exakt lösbar und zeigt deshalb die Funktionsweise der RZA klar auf. Ausgehend von (11.6) mit  $\rho(p') = 1/(2\pi\hbar)^3$ ,  $\text{Vol} = 1$  und dem Ansatz

$$N_{imp} |\langle \vec{p}' | V_{imp} | \vec{p} \rangle|^2 = \sum_{\ell} W_{\ell} P_{\ell}(\cos \vartheta), \quad \cos \vartheta = \hat{p}' \cdot \hat{p} \quad (11.83)$$

schreiben wir das Stossintegral um auf

$$\partial_t f|_{\text{Stösse}} = -\frac{2\pi}{\hbar} \int d\Omega_{\vec{p}'} \frac{dp' p'^2}{(2\pi\hbar)^3} \sum_{\ell} W_{\ell} P_{\ell}(\cos \vartheta) \delta(\varepsilon_p - \varepsilon_{p'}) [f(\vec{p}) - f(\vec{p}')]. \quad (11.84)$$

<sup>7</sup>Zeige, dass (11.79) tatsächlich  $(\vec{v}, \Psi) = 0$  erfüllt.

<sup>8</sup> $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$

Wir zerlegen  $f(\vec{p})$  in seine Winkelanteile

$$f(\vec{p}) = \sum_{\ell', m'} f_{\ell', m'}(\varepsilon_p) Y_{\ell', m'}(\theta, \phi) \quad (11.85)$$

und benutzen das Additionstheorem

$$P_\ell(\cos \vartheta) = \frac{4\pi}{2\ell + 1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}(\theta, \phi) Y_{\ell m}^*(\theta', \phi'), \quad (11.86)$$

$$\begin{aligned} \partial_t f|_{\text{Stösse}} &= -\frac{2\pi}{\hbar} \int d\Omega_{\vec{p}'} \frac{dp' p'^2}{(2\pi\hbar)^3} \sum_{\ell, m, \ell', m'} \frac{4\pi}{2\ell + 1} W_\ell \delta(\varepsilon_p - \varepsilon_{p'}) Y_{\ell m}(\theta, \phi) Y_{\ell m}(\theta', \phi') \\ &\quad f_{\ell' m'} [Y_{\ell' m'}(\theta, \phi) - Y_{\ell' m'}(\theta', \phi')] \\ &= -\sum_{\ell, m} Y_{\ell m}(\theta, \phi) \frac{2\pi}{\hbar} \int \frac{\sqrt{2m\varepsilon_p} m}{(2\pi\hbar)^3} d\varepsilon_{p'} \delta(\varepsilon_p - \varepsilon_{p'}) \left[ W_0 - \frac{W_\ell}{2\ell + 1} \right] f_{\ell m}(\varepsilon_{p'}) \end{aligned} \quad (11.87)$$

nach Vertauschung von Summe und Integral sowie  $Y_{\ell' m'}(\theta, \phi) \rightarrow \delta_{\ell 0} \delta_{m 0} Y_{\ell' m'}(\theta, \phi)$  und  $Y_{\ell' m'}(\theta', \phi') \rightarrow \delta_{\ell \ell'} \delta_{m m'} Y_{\ell m}(\theta, \phi)$  nach Integration. Offensichtlich sind die Funktionen  $f_{\ell m}(\varepsilon_p)$  gerade Eigenfunktionen zum Operator  $\partial_t f|_{\text{Stösse}}$ ,

$$\begin{aligned} \partial_t f_{\ell m}(\varepsilon_p)|_{\text{Stösse}} &= -\frac{1}{\tau_\ell(\varepsilon_p)} f_{\ell m}(\varepsilon_p) \\ \frac{1}{\tau_\ell(\varepsilon_p)} &= \frac{2\pi}{\hbar} \frac{m\sqrt{2m\varepsilon_p}}{(2\pi\hbar)^3} \left[ W_0(\varepsilon_p) - \frac{W_\ell(\varepsilon_p)}{2\ell + 1} \right]. \end{aligned} \quad (11.88)$$

Für Fermionen spielt sich alles an der Fermifläche ab und wir können  $\varepsilon_p = \varepsilon_F$  setzen. (11.88) zeigt uns, dass jede Deformation  $f_{\ell m}$  der Verteilungsfunktion mit ihrer eigenen Zeitskala  $\tau_\ell(\varepsilon_p)$  zerfällt. Beachte, dass alles Gewicht beim jeweiligen  $\varepsilon_p$  bleibt, eine Folge der Energieerhaltung  $\delta(\varepsilon_p - \varepsilon_{p'})$  im Streuprozess. Auch beinhalten die Komponenten  $f_{\ell > 0, m}$  keine netto Teilchenzahl, da  $\int d\Omega Y_{\ell > 0, m} = 0$ . Entsprechend ist der Eigenwert  $\tau_0^{-1} \propto [W_0 - W_\ell/(2\ell + 1)]_{\ell=0} = 0$ , die TZ ist eine Invariante. Besonders relevant ist die ‘Dipol’-Relaxationszeit  $\tau_1$ : Die meisten Treiber erzeugen eine Dipolquelle  $Df_{\ell 0} \propto \vec{v} \cdot \vec{\mathcal{F}} \rightarrow Y_{1 0}$  und die entsprechende Relaxationszeit lässt sich schreiben als

$$\frac{1}{\tau_1} = \int d^3 p' w_{\vec{p}', \vec{p}} (1 - \hat{p}' \cdot \hat{p}) \equiv \frac{1}{\tau_{\text{Transport}}}. \quad (11.89)$$

Wir sehen, dass Vorwärtsstreuung mit  $\hat{p}' \cdot \hat{p} = 1$  den Dipol nicht relaxiert, während die Umkehrstreuung mit  $\hat{p}' \cdot \hat{p} = -1$  doppelt effizient ist.

Aus unserem Beispiel lernen wir zwei wichtige Dinge:

1. In der RZA  $-(f - f_r)/\tau_r$  soll die Relaxationszeit der Symmetrie der Quelle  $X$  angepasst werden. Für  $X \sim \text{dipolar}$  ist  $\tau_r = \tau_{\text{Transport}}$  eine gute Wahl. Beachte, dass  $\tau_{\text{Streu}} = \text{Streuzeit} = \int d^3p' w_{\vec{p}', \vec{p}} \neq \tau_{tr}$  ist.
2. Die Verteilung  $f_r$ , zu der  $f$  relaxiert, soll den Erhaltungssätzen angepasst werden. Im Beispiel der  $T - D$  Streuung haben wir gesehen, dass jede Inhomogenität  $f_{\ell > 0}$  in der Winkelstreuung relaxiert und nur  $f_{\ell=0} = \langle f \rangle_{\Omega}$

$$\langle f \rangle_{\Omega} = \int \frac{d\Omega}{4\pi} f(\varepsilon_p, \Omega)$$

überlebt. Ein guter Ansatz für  $f_r$  im Problem der  $T - D$  Streuung ist deshalb  $f_r = \langle f \rangle_{\Omega}$ -

Aus 1. und 2. ergibt sich für die RZA bei  $T - D$  Streuung der Ansatz

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{T-D} \approx -\frac{f - \langle f \rangle_{\Omega}}{\tau_{\text{Transport}}}. \quad (11.90)$$

Entsprechend findet man schlaue RZAen für die Probleme der T-T und T-M Streuung:

**T-T Streuung:** T-T Streuung vermag den Dipol nicht zu relaxieren ( $\vec{p}$  ist erhalten). Das erste relaxierte Moment ist der Quadrupol,  $\tau_r = \tau_2$  ist relevant. Trotzdem benutzt man oft  $\tau_r = \tau_{\text{Streu}}$  als einfachsten Ansatz,

$$\tau_{\text{Streu}} = \int d^3p' d^3p_1 d^3p'_1 w_{\vec{p}', \vec{p}_1'; \vec{p}, \vec{p}_1}.$$

Für  $f_r$  wählt man die *lokale* MB-Verteilung  $f_{\ell 0}$ , wobei die Erhaltungssätze berücksichtigt werden, indem  $n$ ,  $T$ ,  $\vec{p}_0$  für  $f$  und  $f_{\ell 0}$  die gleichen Erwartungswerte liefern. Die lokalen Werte von  $n$ ,  $T$ ,  $\vec{p}_0$  ergeben sich aus der Hydrodynamik, siehe Kapitel 12.

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{T-T} \approx -\frac{f - f_{\ell 0}}{\tau_{\text{Streu}}}. \quad (11.91)$$

**T-M Streuung:** T-M Streuung relaxiert die Verteilung ins Gleichgewicht  $f_0$ , wobei  $T$  durch die Temperatur des Modenbades (z.B. Phononentemperatur = Temperatur des Kristalles) gegeben ist. Für  $\tau_r$  benutzt man meist die Teilchen-Moden-Streuzeit  $\tau_{TM}$ ,

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{T-M} \approx -\frac{f - f_0}{\tau_{TM}}. \quad (11.92)$$

Ein beliebiger Ansatz, der Invarianten berücksichtigt, ist die Substitution (vgl. (11.78))

$$H\Psi \rightarrow \frac{1}{\tau} \left[ \Psi - \sum_i (g_0^{(i)}, \Psi) g_0^{(i)} \right] \quad (11.93)$$

mit  $Hg_0^{(i)} = 0$ , den Invarianten von  $H$ . (11.93) ersetzt das Spektrum von  $H$  durch die zwei Eigenwerte 0 und  $1/\tau$ . Für die T-T sind die gemäss (11.64) normierten Funktionen gegeben durch

$$\begin{aligned} g_0^1 &= \frac{1}{\sqrt{n}}, \\ g_0^i &= \frac{p_i}{m} \sqrt{\frac{nk_B T}{m}}, \quad i = x, y, z, \\ g_0^{p^2} &= \sqrt{\frac{2}{3n}} \left[ \frac{p^2}{2mk_B T} - \frac{3}{2} \right]. \end{aligned} \quad (11.94)$$



## Kapitel 12

# Hydrodynamik

Die Grundidee der Hydrodynamik ist die Reduktion der kinetischen Gleichung (11.17) für ein Gas/Fluidum auf ein System von Transportgleichungen für die ersten drei Momente der Verteilungsfunktion  $f$ . Entsprechend wird angenommen, dass  $f$  durch diese Momente charakterisiert wird und man macht den Ansatz

$$f = f_{\ell 0} + g \quad (12.1)$$

mit der lokalen MB-Verteilung

$$f_{\ell 0} = n(\vec{r}, t) \left( \frac{m}{2\pi k_B T(\vec{r}, t)} \right)^{3/2} e^{-\frac{m(\vec{v} - \vec{u}(\vec{r}, t))^2}{2k_B T(\vec{r}, t)}}. \quad (12.2)$$

Der Ansatz (12.2) beinhaltet die fünf Parameter

$$\begin{aligned} n(\vec{r}, t), & \quad \text{Dichte,} \\ \vec{u}(\vec{r}, t), & \quad \text{konvektive Strömung,} \\ T(\vec{r}, t), & \quad \text{Temperatur.} \end{aligned} \quad (12.3)$$

Die Bedingung, dass (12.1) die BTG erfüllen soll, erlaubt es, die Korrektur  $g$  durch  $f_{\ell 0}$  auszudrücken:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}f &= \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{Stöße}}, \\ \mathcal{D}f_{\ell 0} + \underbrace{\mathcal{D}g}_{=0} &= -\frac{f - f_{\ell 0}}{\tau} = -\frac{g}{\tau}. \end{aligned} \quad (12.4)$$

in erster Ordnung. In *nullter Ordnung* vernachlässigen wir  $g$  und verlangen, dass

$$\mathcal{D}f_{\ell 0} = 0 \quad (12.5)$$

(0. Ordnung,  $\rightarrow$  Euler-Gleichungen). In erster Ordnung lösen wir die BTG in Relaxationszeitapproximation und bestimmen  $g$  aus  $f_{\ell 0}$ ,

$$g = -\tau \mathcal{D}f_{\ell 0} \quad (12.6)$$

(1. Ordnung,  $\rightarrow$  Navier-Stokes-Gleichung). Die Momente von  $f_{\ell 0}$  erhalten wir aus den fünf Erhaltungssätzen der BTG:

Sei  $\phi = 1, \vec{p}, p^2$  eine Erhaltungsgrösse, dann gilt

$$\begin{aligned} \int d^3p \mathcal{D}f \cdot \phi &= \int d^3p \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{Stösse}} \phi = 0 \\ &\parallel \\ \frac{\partial}{\partial t} \int d^3p f \cdot \phi &+ \vec{\nabla}_r \int d^3p \vec{v} f \phi - \vec{F} \int d^3p (\vec{\nabla}_{\vec{p}} \phi) f \end{aligned} \quad (12.7)$$

Den letzten Term erhält man nach partieller Integration und  $f \rightarrow 0$  für  $p \rightarrow \infty$ . Die resultierenden Gleichungen haben die Form

$$\begin{aligned} \phi = 1 &: \partial_t n + \partial_i j_i = 0, \\ \phi = \vec{p} &: \partial_t j_k + \frac{1}{m} \partial_i \Pi_{ik} = \frac{n}{m} F_k, \\ \phi = p^2 &: \partial_t e + \partial_i \varepsilon_i = j_i F_i. \end{aligned} \quad (12.8)$$

Dabei haben wir die Grössen

$$\begin{aligned} \text{Dichte: } n &= \int d^3p f, \\ \text{Stromdichte: } j_k &= \int d^3p v_k f, \\ \text{Energie: } e &= \int d^3p \frac{p^2}{2m} f, \\ \text{Geschw.stromdichte: } \Pi_{ik} &= \int d^3p v_i v_k f, \\ \text{Energistromdichte: } \varepsilon_k &= \int d^3p \frac{p^2}{2m} v_k f \end{aligned} \quad (12.9)$$

eingeführt. Beachte, dass gemäss Definition die Momente  $n, j_k, e$  bezgl.  $f$  und  $f_{\ell 0}$  identisch sind (Erhaltungssätze). Andererseits sind  $\Pi_{ik}$  und  $\varepsilon_k$  für  $f$  und  $f_{\ell 0}$  verschieden. Entsprechend differieren diese Grössen in nullter ( $f \approx f_{\ell 0}$ ) und erster Ordnung ( $f \approx f_{\ell 0} - \tau \mathcal{D}f_{\ell 0}$ ). Indem wir für  $f$  in (12.9) einsetzen, können wir alle Grössen in (12.8) durch  $n, \vec{u}$  und  $T$  ausdrücken und erhalten einen Satz von fünf Transportgleichungen für die fünf Unbekannten  $n, \vec{u}$  und  $T$ .

Die Hydrodynamik beschreibt erfolgreich die Transportphänomene in Gasen und in Flüssigkeiten, die sich durch lokales Gleichgewicht beschreiben lassen ( $f$  nahe am Gleichgewicht). Die Zeitskalen ( $\partial_t \sim \omega$ ) und Längenskalen ( $\vec{\nabla} \sim k$ ), auf denen sich  $n, \vec{u}$  und  $T$  ändern, müssen dabei gross gegenüber den mikroskopischen Skalen  $\tau = \text{Streuzeit}$  und  $\ell = v\tau = \text{freie Weglänge}$  sein



$$(X = n, \vec{u}, T),$$

$$\begin{aligned} \frac{|\partial_t X|}{X} &\ll \frac{1}{\tau}, \\ \frac{|\vec{\nabla} X|}{X} &\ll \frac{1}{\ell}, \\ \omega\tau &\ll 1, \\ k\ell &\ll 1. \end{aligned} \tag{12.10}$$

Typische Anwendungsgebiete sind Fluidodynamik, Verbrennung, Aerodynamik, Atmosphärenphysik, Wärme- und Ladungstransport in Festkörpern, Flüssigkeiten, Gasen, Akustik, ...

Im Folgenden skizzieren und diskutieren wir die Herleitung und die Struktur/Eigenschaften der Eulergleichungen und der Navier-Stokes-Gleichung. Wir verzichten auf detaillierte Rechnungen, die aufwendig, aber trivial sind. In 12.3 diskutieren wir einige Anwendungen.

## 12.1 Nullte Ordnung, Euler-Gleichung

Wir separieren die Ausdrücke in (12.9) in konvektive Anteile ( $\vec{u}$ ) und thermische Anteile ( $\vec{v}$ ),

$$\begin{aligned} \vec{v} &= \vec{u} + \vec{v}, \\ \int d^3p \vec{v} f &= n\vec{u}, \\ \int d^3p \vec{v} f &= 0. \end{aligned} \tag{12.11}$$

$$\begin{aligned} j_k &= nu_k, \\ e &= \frac{mn}{2}u^2 + q, \\ q &= \frac{m}{2} \int d^3p \nu^2 f, \\ \Pi_{ik} &= mn u_i u_k + p_{ik}, \\ p_{ik} &= m \int d^3p \nu_i \nu_k f, \\ \varepsilon_k &= \frac{mn}{2}u^2 u_k + q u_k + u_i p_{ik} + w_k, \\ w_k &= \frac{m}{2} \int d^3p \nu^2 \nu_k f. \end{aligned} \tag{12.12}$$

In nullter Ordnung ist  $f = f_{\ell 0}$  und wir finden

$$\begin{aligned} q &= \frac{3}{2}nk_B T \quad \left(= \frac{U}{V}, U = \text{innere Energie}\right), \\ p_{ik} &= \delta_{ik}p, p = nk_B T \quad (= \text{isotr. Druck}), \\ w_k &= 0, \quad (\text{kein Wärmestrom}). \end{aligned} \quad (12.13)$$

Einsetzen in (12.8) ergibt die Eulergleichungen (zweite Zeile)

$$\begin{aligned} \partial_t n + \partial_i(nu_i) &= 0, \quad (\text{Kontinuitätsgleichung}), \\ m\partial_t(nu_k) + \partial_i(mnu_i u_k + \delta_{ik}nk_B T) &= nF_k, \\ \partial_t\left(\frac{mn}{2}u^2 + \frac{3}{2}nk_B T\right) + \partial_i\left[\left(\frac{mn}{2}u^2 + \frac{5}{2}nk_B T\right)u_i\right] &= nF_i u_i. \end{aligned} \quad (12.14)$$

Eine elegantere Form findet man mit Hilfe der *substantiellen Ableitung*

$$D_t \equiv \partial_t + u_i \partial_i. \quad (12.15)$$

Sei  $X(\vec{r}, t) = X(\vec{r}' + \vec{u}t, t)$  die interessierende Grösse. Dann ist

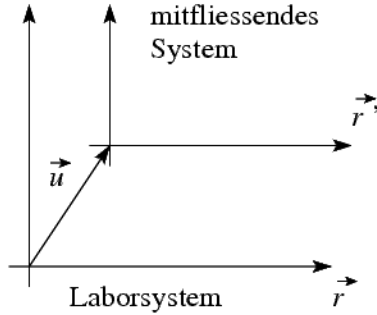


Abb. 12.1: Zur Definition der substantiellen Ableitung.  $X(\vec{r}, t) = X(\vec{r}' + \vec{u}t, t)$

$$\frac{dX}{dt} = \partial_t X + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} X = D_t X.$$

$X$  enthält damit zwei Zeitabhängigkeiten, eine "echte" ( $\partial_t$ ) und eine triviale, von der Konvektion herrührende ( $\vec{v} \cdot \vec{\nabla}$ ). Die Gleichungen (12.14) vereinfachen sich zu

$$\begin{aligned} D_t n + n \vec{\nabla} \cdot \vec{u} &= 0, \\ mn D_t \vec{u} + \vec{\nabla}(nk_B T) &= n \vec{F}, \\ \frac{3}{2} D_t T + T \vec{\nabla} \cdot \vec{u} &= 0. \end{aligned} \quad (12.16)$$

Diese 0. Ordnung Gleichungen sind speziell: Es tritt keine Dissipation auf; die durch die Kraft  $\vec{F}$  ins System hineingepumpte Energie geht in konvek-

ven Fluss über (idealer Leiter). Wärme wird nur via Konvektion transportiert. Entlang einer Stromlinie herrscht Adiabaticität:

$$\begin{aligned} D_t n &= -n \vec{\nabla} \vec{u} \\ -\frac{3}{2} \frac{n}{T} D_t T &= n \vec{\nabla} \vec{u} \\ \sum \rightarrow D_t n - \frac{3}{2} \frac{n}{T} D_t T &= D_t (nT^{-3/2}) = 0 \end{aligned} \quad (12.17)$$

und mit  $nT^{-3/2} \propto (n^{-5/3}p)^{-3/2} = \text{const}$  entlang einer Stromlinie finden wir die Adiabaticengleichung (3.17),

$$pv^{5/3} = \text{const} \quad (12.18)$$

entlang der Stromlinie.

## 12.2 Erste Ordnung, Navier-Stokes-Gleichung

Wir evaluieren die Ausdrücke (12.12) mit (siehe (12.6))

$$f \approx f_{\ell 0} - \tau \mathcal{D} f_{\ell 0} \quad (12.19)$$

und benutzen die 0. Ordn. Gln. (12.16), um den Ausdruck für  $\mathcal{D} f_{\ell 0}$  zu vereinfachen ( $\mathcal{D} f_{\ell 0}$  ist bereits die Korrektur 1. Ordnung). Man findet nach einigen Rechnungen

$$\begin{aligned} \frac{1}{f_{\ell 0}} \mathcal{D} f_{\ell 0} &= \frac{m}{k_B T} N_{ik} U_{ik} + \left( \frac{m}{2k_B T} \nu^2 - \frac{5}{2} \right) \nu_i \frac{\partial_i T}{T}, \\ N_{ik} &= \nu_i \nu_k - \frac{1}{3} \delta_{ik} \nu^2, \\ U_{ik} &= \frac{1}{2} [\partial_i u_k + \partial_k u_i]. \end{aligned} \quad (12.20)$$

Einsetzen von (12.19) und (12.20) in (12.12) ergibt die neuen Ausdrücke für  $p_{ik}$  und  $w_k$ :

$$\begin{aligned} p_{ik} &= \left( nk_B T + \frac{2}{3} \eta \vec{\nabla} \vec{u} \right) \delta_{ik} - \eta (\partial_i u_k + \partial_k u_i), \\ w_k &= -\kappa \partial_k T. \end{aligned} \quad (12.21)$$

Dabei findet man den *Viskositätskoeffizienten*

$$\eta = nk_B T \tau = p \tau$$

und den Wärmekoeffizienten (vgl. (11.82))

$$\kappa = \frac{1}{m} c_p k_B T \tau, \quad c_p = \frac{5}{2} nk_B. \quad (12.22)$$

Beachte, dass

$$\kappa = \frac{c_p}{nm}$$

Wärmetransport  $\kappa$  mit Impulstransport  $\eta$  via einer Konversion von Wärme zu Impuls in Beziehung setzt. Einsetzen dieser Resultate in (12.8) ergibt die *Navier-Stokes-Gleichung* für den Transport des Impulses: Mit

$$\hat{p} = \hat{p}_{ik} = -\eta(\partial_i u_k + \partial_k u_i) + \frac{2}{3}\eta(\vec{\nabla} \vec{u})\delta_{ik}$$

ist

$$\begin{aligned} D_t n + n \vec{\nabla} \vec{u} &= 0, \\ mn D_t \vec{u} + \vec{\nabla}(nk_B T) &= n \vec{F} - \vec{\nabla} \hat{p}, \\ nk_B \left[ \frac{3}{2} D_t T + T \vec{\nabla} \vec{u} \right] &= \vec{\nabla}(\kappa \vec{\nabla} T) - (\hat{p} \vec{\nabla}) \vec{u}, \end{aligned} \quad (12.23)$$

die Kontinuitätsgleichung, Navier-Stokes-Gleichung und Entropie-Gleichung in erster Ordnung. Beachte, dass  $\kappa$  und  $\eta$  von  $n$  und  $T$  abhängen.

(12.23) beschreibt die Dynamik eines *realen* Fluidums und berücksichtigt *dissipative Prozesse* wie *viskosen Fluss* und *Wärmeleitung*. Beachte aber, dass wiederum alle ins System via  $\vec{F}$  eingespiesene Energie im System verbleibt. Allerdings kann jetzt konvektive Strömungsenergie in Wärme transformiert werden, was zu einer Erhöhung von  $T$  führt. Oft vernachlässigt man die Terme  $\propto u^2$  auf der rechten Seite der Entropie-Gleichung. Für  $\vec{u} = 0$  findet man die Diffusionsgleichung für  $T$  (vgl.(9.4)):

$$\partial_t T = \frac{\kappa}{c_v} \nabla^2 T, \quad c_v = \frac{3}{2} nk_B. \quad (12.24)$$

Die letzte Gleichung von (12.23) wird oft als Energie<sup>1</sup>- oder als Entropie<sup>2</sup>-Transportgleichung geschrieben,

$$\begin{aligned} \partial_t \left( \frac{mn}{2} u^2 + q \right) + \vec{\nabla} \left[ \left( \frac{mn}{2} u^2 + h \right) \vec{u} \right] &= n \vec{F} \cdot \vec{u} - \vec{\nabla}(\hat{p} \vec{u} + \vec{w}), \\ T[\partial_t s + \vec{\nabla}(s \vec{u})] &= -\vec{\nabla} \vec{w} - (\hat{p} \vec{\nabla}) \vec{u}. \end{aligned} \quad (12.25)$$

Beachte, dass  $dU = TdS - pdV$ ,  $U = uV$ ,  $S = sV$ ,  $dV/V = -dn/n$ ,  $g = u - Ts + p$ ; zusammen ergibt dies  $du = Tds + g(dn/n)$ , wobei wir hier  $u$  durch  $q$  ersetzt haben, um Verwechslungen mit der Konvektion vorzubeugen. Im Vergleich von (12.25) mit (9.5) beachte man, dass wir im Kapitel 9 das Volumen und damit die Dichte  $n$  fixiert haben. Auch ist mit  $\kappa \propto T$  die Divergenz des Wärmestromes gegeben durch

$$-\frac{\vec{\nabla} \vec{w}}{T} = \kappa \left( \frac{\vec{\nabla} T}{T} \right)^2 + \kappa \frac{\nabla^2 T}{T}.$$

<sup>1</sup> $q = (3/2)nk_B T = h - p$

<sup>2</sup> $Tds = dq - q(dn/n)$

## 12.3 Anwendungen

Hier beschränken wir uns auf *ideale Fluida*. Die hydrodynamischen Gleichungen können in verschiedene Formen gebracht werden.

Zur *Eulergleichung*  $m n (\partial_t \vec{u} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u}) = n \vec{F} - \vec{\nabla} p$ : Aus (12.25),  $\partial_t s + \vec{\nabla}(s\vec{u}) = 0$  ( $\kappa = 0$ ,  $\eta = 0$  im idealen Fluidum) folgt sofort  $D_t(s/n) = 0$ , d.h. die *Entropie pro Teilchen* ist konstant, die Entropie entlang der Strömungslinie ist adiabatisch (vgl. (12.18)). Ist  $s/n = \text{const}$  im Fluidum zur Zeit  $t = 0$ , so gilt  $s/n = \text{const}$  zu jedem späteren Zeitpunkt. Mit

$$d\left(\frac{h}{n}\right) = T d\left(\frac{s}{n}\right) + \frac{dp}{n} = \frac{dp}{n}$$

für die adiabatische Strömung finden wir

$$\vec{\nabla}\left(\frac{h}{n}\right) = \frac{\vec{\nabla} p}{n}$$

und damit

$$m(\partial_t \vec{u} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u}) = \vec{F} - \vec{\nabla}\left(\frac{h}{n}\right). \quad (12.26)$$

Beachte, dass  $d(s/n) = 0$  *nicht*  $ds = 0$  fordert; die Entropie pro Teilchen, nicht pro Volumen, ist erhalten. Mit der Vektoridentität

$$\vec{\nabla}(\vec{a} \cdot \vec{b}) = (\vec{a} \cdot \vec{\nabla}) \vec{b} + (\vec{b} \cdot \vec{\nabla}) \vec{a} + \vec{a} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{b}) + \vec{b} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{a})$$

findet man sofort

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \vec{\nabla} u^2 &= (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u} + \vec{u} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{u}), \\ m(\partial_t \vec{u} - \vec{u} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{u})) &= \vec{F} - \vec{\nabla}\left(\frac{mu^2}{2} + \frac{h}{n}\right), \end{aligned} \quad (12.27)$$

und deren Rotation ergibt ( $\vec{\nabla} \wedge \vec{F} = -\vec{\nabla} \wedge \vec{\nabla} \Phi = 0$ )

$$\partial_t (\vec{\nabla} \wedge \vec{u}) = \vec{\nabla} \wedge (\vec{u} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{u})). \quad (12.28)$$

Die Formen (12.26), (12.27) und (12.28) der Eulergleichung sind sehr nützlich. Zusammenfassend gilt für ideale Fluida:

$$\begin{aligned} D_t n + n \vec{\nabla} \vec{u} &= \partial_t n + \vec{\nabla}(n \vec{u}) = 0, \\ m D_t \vec{u} &= \vec{F} - \frac{\vec{\nabla} p}{n} = \vec{F} - \left(\frac{h}{n}\right), \\ m(\partial_t \vec{u} - \vec{u} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{u})) &= \vec{F} \left(\frac{mu^2}{2} + \frac{h}{n}\right), \\ \partial_t (\vec{\nabla} \wedge \vec{u}) &= \vec{\nabla} \wedge (\vec{u} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{u})), \\ n D_t \left(\frac{s}{n}\right) &= \partial_t s + \vec{\nabla}(s \vec{u}) = 0, \\ \partial_t \left(\frac{mn}{2} u^2 + q\right) + \vec{\nabla} \left(\frac{mn}{2} u^2 + h\right) &= n \vec{F} \cdot \vec{u}. \end{aligned} \quad (12.29)$$

(Kontinuitätsgleichung, drei Formen der Eulergleichung, zwei Adiabaten-gleichungen).

Wir haben mehrmals den Begriff der *Strömungslinie* benutzt. Sie werden als Lösung der Differentialgleichungen

$$\frac{dx}{u_x} = \frac{dy}{u_y} = \frac{dz}{u_z} \quad (d\vec{r} \parallel \vec{u}) \quad (12.30)$$

gefunden. Für eine stationäre Strömung geben die Strömungslinien gerade die Teilchentrajektorien; im zeitabhängigen Fall geben die Tangenten der Strömungslinien gerade die momentane Strömungsrichtung an. Beachte, dass die SL beliebig parametrisierbar sind (Tangente  $\neq$  Geschwindigkeit im allgemeinen). Oft wird vom auf 1 normierten Tangentialfeld  $\vec{t}$  Gebrauch gemacht,  $|\vec{t}| = 1$ ,  $\vec{t} \cdot \vec{u} = \vec{u}$ ,  $\vec{t} \cdot (\vec{\nabla} X) = \partial X / \partial \ell =$  Ableitung entlang der Strömungsrichtung (= Ableitung entlang der Strömung für  $\partial_t = 0$ .)

Schliesslich führen wir noch einige Begriffe ein: *Eine Strömung heisst*

$$\begin{aligned} \text{adiabatisch, falls } D_t\left(\frac{s}{n}\right) &= 0, \\ \text{stationär, falls } \partial_t \vec{u} &= 0, \\ \text{rotierend, falls } \vec{\nabla} \wedge \vec{u} &\neq 0, \\ \text{nicht-rotierend, falls } \vec{\nabla} \wedge \vec{u} &= 0, \\ \text{oder potential} \quad \vec{u} &= \vec{\nabla} \Phi. \end{aligned} \quad (12.31)$$

*Eine Flüssigkeit heisst*

$$\begin{aligned} \text{inkompressibel, falls } n &= \text{const}, \\ &\xrightarrow{\text{Kont.Gl.}} \vec{\nabla} \vec{u} = 0, \\ \text{ideal, falls } \kappa &= 0, \eta = 0. \end{aligned} \quad (12.32)$$

### 12.3.1 Hydrostatik

Es ist  $\partial_t = 0$ ,  $\vec{u} = 0 \rightarrow \vec{\nabla} p = n\vec{F}$ .

**inkompressibles Fluidum** im Gravitationsfeld mit der Massendichte  $\rho = mn$ :

$$\begin{aligned} \vec{F} &= -mG\hat{z}, \\ p(z) &= p_0 + \rho G(z_0 - z). \end{aligned} \quad (12.33)$$

**Gas im Gravitationsfeld**, im thermodynamischen Gleichgewicht,  $\rightarrow T = \text{const}$ , aus

$$d\left(\frac{g}{n}\right) = -\frac{s}{n}dT + \frac{dp}{n}$$

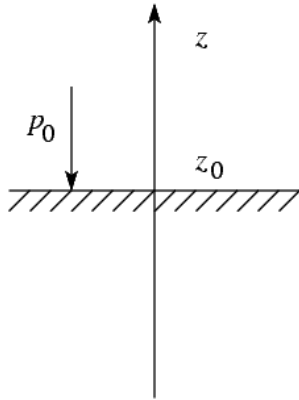


Abb. 12.2: Inkompressibles Fluidum im Gravitationsfeld.

folgt

$$\begin{aligned}
 \frac{\vec{\nabla} p}{n} &= \vec{\nabla} \left( \frac{g}{h} \right) \\
 &\quad \text{mit } \vec{F} = -\vec{\nabla} \Phi, \Phi = Gz, \\
 \vec{\nabla} \left( \frac{g}{n} + Gz \right) &= 0, \\
 \frac{g}{n} + Gz &= \text{const.}
 \end{aligned} \tag{12.34}$$

(12.34) ist die *thermodynamische Gleichgewichtsbedingung im Gravitationsfeld*. Mit

$$\frac{g}{n} = g_0(T) + k_B T \ln \frac{p}{p_0}$$

erhalten wir die *barometrische Höhenformel*,

$$p(z) = p(0) e^{-\frac{Gz}{k_B T}}. \tag{12.35}$$

**für einen gravitational stabilen Stern** ist

$$\begin{aligned}
 \vec{F} &= -m \vec{\nabla} \Phi, \\
 \Delta \Phi &= 4\pi G_0 \rho, \\
 \vec{\nabla} p &= -\rho \vec{\nabla} \Phi, \\
 \vec{\nabla} \left( \frac{\vec{\nabla} p}{\rho} \right) &= -4\pi G_0 \rho.
 \end{aligned} \tag{12.36}$$

Mit der Zustandsgleichung  $p(\rho, T)$  erhalten wir aus (12.36) die Massenverteilung des Sterns<sup>3</sup>. In diesem Zusammenhang ist es interessant, die Stabilität des Systems gegenüber konvektiver Strömung zu untersuchen<sup>4</sup>. Betrachte ein Massenelement des Fluidums auf der Höhe  $z$ ,

<sup>3</sup>I.a. ist  $T \neq \text{const}$ , man muss auch eine Gleichung für  $T$  lösen;  $T \neq \text{const}$  bedeutet auch Konvektion, also kommt noch eine Gleichung für  $\vec{u}$  dazu. (12.36) ist stark idealisiert.

<sup>4</sup>System thermisch nicht im Gleichgewicht.

mit Volumen  $v_m$ , Entropie  $s_m$  und bei Druck  $p$ ; wir wählen  $s_m, p$  als Variablen,  $v_m = v_m(p, s_m)$ . Wir lassen das Fluidum um  $dz$  nach oben ( $z' = z + dz$ ) driften, das Volumen ändert sich zu  $v_m(p', s_m)$  aufgrund des neuen Druckes  $p'$  bei  $z'$ . Im Gleichgewicht muss dieser Prozess eine rüctreibende Kraft erfahren: diese entspricht dem Massenunterschied zwischen dem neuen Volumen  $v_m(p', s_m)$  und dem verdrängten Volumen  $v_m(p', s'_m)$ , welches durch die Entropie  $s'_m$  bei  $z'$  determiniert wird,

$$\begin{aligned} \vec{F}_{\text{rück}} &\propto (v_m(p', s'_m) - v_m(p', s_m)) > 0 \\ \left. \frac{\partial v_m}{\partial s_m} \right|_p \frac{\partial s_m}{\partial z} &> 0 \\ \left. \frac{\partial v_m}{\partial s_m} \right|_p &\stackrel{(4.36)}{=} \frac{T}{c_p} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p > 0 \\ \frac{\partial s_m}{\partial z} &> 0. \end{aligned} \quad (12.37)$$

Mit

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - \frac{\partial V}{\partial T} dp$$

und

$$\frac{dp}{dz} \stackrel{(12.33)}{=} -G\rho$$

findet man als Stabilitätskriterium

$$-\frac{dT}{dz} < G\beta \frac{T}{c_p}. \quad (12.38)$$

Für ein ideales Gas ist  $\beta = 1/T$ ,  $c_p = (5/2)k_B/m$ ,

$$\frac{dT}{dz} > -\frac{2}{5} \frac{Gm}{k_B}. \quad (12.39)$$

Ist das Fluidum/Gas in der Höhe zu kalt, so fällt es runter und es entsteht eine konvektive Strömung<sup>5</sup>.

### 12.3.2 Bernoulli's Gesetz

Wir betrachten eine *stationäre Strömung* mit

$$\partial_t \vec{u} = 0. \quad (12.40)$$

Dann folgt aus (12.29) die Eulergleichung

$$\vec{u} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{u}) = \vec{\nabla} \left( \frac{1}{2} u^2 + \frac{h}{\rho} + \frac{\Phi}{m} \right). \quad (12.41)$$

<sup>5</sup>Beachte, dass (12.39) ein System genügend weit weg vom thermodynamischen Gleichgewicht charakterisiert.



Multiplikation mit dem Strömungsvektor  $\vec{t}$  ergibt mit  $\vec{u} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{u}) \perp \vec{t}$  das Gesetz von Bernoulli:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \ell} \left( \frac{1}{2} u^2 + \frac{h}{\rho} + \frac{\Phi}{m} \right) &= 0, \\ \frac{1}{2} u^2 + \frac{h}{\rho} + \frac{\Phi}{m} &= \text{const} \end{aligned} \quad (12.42)$$

entlang der Strömung. Für ein Gas ist  $h = (5/2)nk_B T = (5/2)p$  und wir finden für  $\vec{F} = 0$

$$\frac{1}{2} \rho u^2 + \frac{5}{2} p = \text{const.} \quad (12.43)$$

Für ein *inkompressibles Fluidum* ist  $\vec{\nabla}(h/\rho) = \vec{\nabla}(p/\rho)$  und damit

$$\frac{1}{2} \rho u^2 + p = \text{const}, \quad (12.44)$$

der Druck ist dort am grössten, wo die Strömungsgeschwindigkeit am kleinsten ist.

### 12.3.3 Nichtrotierende Strömungen

Wir definieren die Rotation des Geschwindigkeitsfeldes entlang der Schleife  $\gamma$  als

$$\Gamma = \oint_{\gamma} d\vec{\ell} \cdot \vec{u}. \quad (12.45)$$

Man zeigt leicht, dass

$$\frac{d\Gamma}{dt} = D_t \Gamma = 0, \quad (12.46)$$

d.h. im idealen Fluidum ist die Rotation erhalten (*Helmholtz-Kelvin-Theorem*). Im Beweis ist zu beachten, dass sich nicht nur das Geschwindigkeitsfeld  $\vec{u}$ , sondern auch die Position der Schleife  $\gamma$  verändert. Mit  $d\vec{\ell} = \delta\vec{r}$  ist

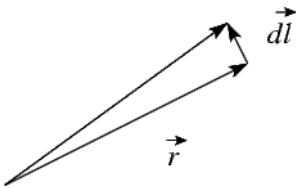


Abb. 12.3:  $d\vec{\ell} = \delta\vec{r}$

$$\begin{aligned}
D_t \Gamma &= \oint D_t \vec{u} \delta \vec{r} + \oint \vec{u} D_t \delta \vec{r} \\
\oint D_t \vec{u} \delta \vec{r} &= - \oint \vec{\nabla} \left( \frac{h}{\rho} + \frac{\Phi}{m} \right) \delta \vec{r} = 0 \\
\vec{u} \delta \vec{u} &= \delta \frac{u^2}{2} \\
\partial_t \delta \vec{r} + \vec{u} \vec{\nabla} \delta \vec{r} &= \delta \vec{u} \\
\oint \delta \frac{u^2}{2} &= 0 \\
\Rightarrow D_t \Gamma &= 0
\end{aligned}$$

(Beachte, dass (12.46) nur für isentrope Strömungen gilt!).

Aus (12.46) folgt für eine stationäre Strömung, dass die Rotation entlang einer Strömungslinie erhalten ist<sup>6</sup>. Man möchte schliessen, dass für eine stationäre Strömung um einen Körper herum die Strömung nicht rotiert, wenn sie asymptotisch im Eingangskanal nicht rotiert. Dieser Schluss ist falsch. Der

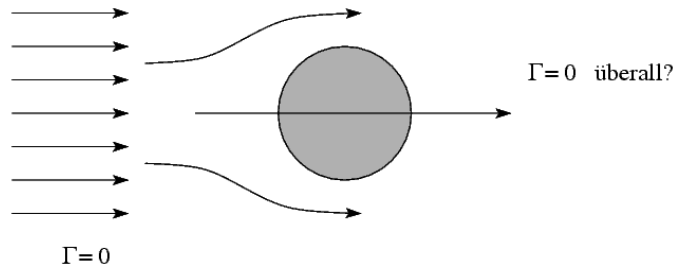


Abb. 12.4: Im Eingangskanal nicht rotierende Strömung.

Grund liegt darin, dass Strömungslinien, die dem Körper folgen, von diesem separieren können, es entsteht eine *Unstetigkeitsfläche* mit einem *Sprung* in der Strömungsgeschwindigkeit. Die hydrodynamischen Gleichungen lassen

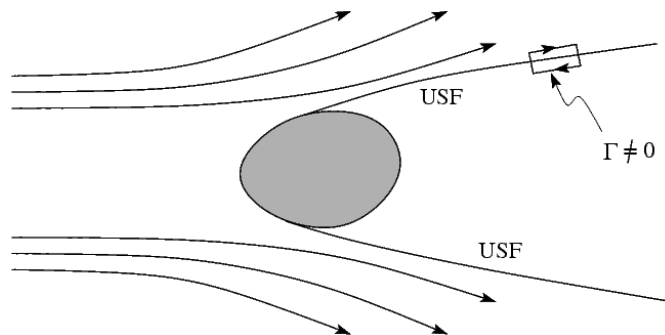


Abb. 12.5: Unstetigkeitsfläche in der Strömungsgeschwindigkeit.

<sup>6</sup>Für  $\partial_t \vec{u} \neq 0$  gilt die Erhaltung der Rotation entlang der Teilcentrajektorien.

eine Vielzahl von Lösungen mit USFn zu. Die zugehörigen tangentialen Unstetigkeiten sind instabil, die Strömung wird turbulent. In diesem Bereich bricht die Approximation eines idealen Fluidums zusammen und die endliche Viskosität der Flüssigkeit muss berücksichtigt werden.

Trotzdem gibt es Beispiele, wo die Annahme einer nichtrotierenden Strömung um einen Körper Sinn macht:

1. Ein *stromlinienförmiger Körper* triggert Turbulenz nur in einem engen Schattenkanal.

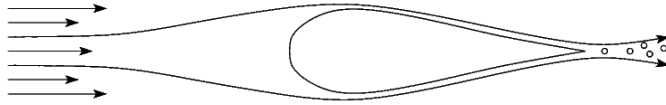


Abb. 12.6: Schattenkanal mit Turbulenz hinter einem stromlinienförmigen Körper.

2. Ein oszillierender Körper erzeugt bei genügend kleiner Amplitude  $a \ll \ell$  = Dimension des Körpers keine Wirbel. Dazu schätzen wir die Grösse der verschiedenen Terme in (12.29) ab,

$$\partial_t \vec{u} + \vec{u}(\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) = -\vec{\nabla} \left( \frac{h}{\rho} + \frac{\Phi}{m} \right).$$

Mit  $v = \omega a$  der Geschwindigkeit des Körpers ist

$$\begin{aligned} \vec{u}(\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) &\sim \frac{v^2}{\ell}, \\ \partial_t \vec{u} \sim \omega v &\sim \frac{v^2}{a} \gg \frac{v^2}{\ell}, \\ \rightarrow \partial_t \vec{u} &\approx -\vec{\nabla} \left( \frac{h}{\rho} + \frac{\Phi}{m} \right) \\ \partial_t(\vec{\nabla} \wedge \vec{u}) &\approx 0, \quad \vec{\nabla} \wedge \vec{u} \approx 0. \end{aligned} \quad (12.47)$$

Wir nennen eine nichtrotierende Strömung eine *Potentialströmung*,

$$\vec{u} = \vec{\nabla} \Phi. \quad (12.48)$$

Mit (12.29) folgt sofort

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \frac{1}{2} u^2 + \frac{h}{\rho} + \frac{\Phi}{m} = f(t). \quad (12.49)$$

OBdA können wir  $f = 0$  setzen (Umeichung von  $\Phi$  durch  $f(t)$ ). Ist die Strömung stationär, so folgt das Gesetz von Bernoulli,

$$\frac{1}{2} u^2 + \frac{h}{\rho} + \frac{\Phi}{m} = \text{const} \quad (12.50)$$

in verstärkter Form: In (12.42) hängt die Konstante von der SL ab, in (12.50) ist die Konstante dieselbe im ganzen Fluidum.

### 12.3.4 Inkompressible Fluida und Potentialströmung

Aus der Kontinuitätsgleichung folgt

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0 \quad (12.51)$$

und mit (12.29) gilt

$$\partial_t(\vec{\nabla} \wedge \vec{u}) = \vec{\nabla} \wedge (\vec{u} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{u})). \quad (12.52)$$

Gemäss (12.44) lautet die Bernoulli-Gleichung

$$\frac{1}{2}\rho u^2 + p + \frac{\rho\Phi}{m} = \text{Const} \quad (12.53)$$

Ist die Strömung potenzial, so ist Const universell im Fluidum und mit  $\vec{\nabla} \wedge \vec{u} = 0$ ,  $\vec{u} = -\vec{\nabla}\Phi$  gilt

$$\Delta\Phi = 0. \quad (12.54)$$

Besonders hübsch lassen sich rotationssymmetrische Strömungen um einen entsprechenden Körper herum lösen. Das 2D-Problem kann mit Hilfe der

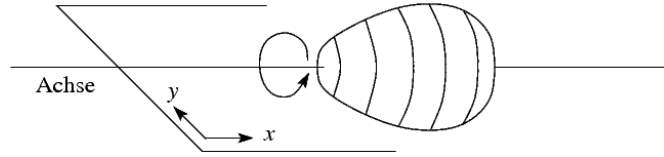


Abb. 12.7: Rotationssymmetrische Strömung um einen rotationssymmetrischen Körper.

Methoden der Funktionentheorie gelöst werden. Aus  $\vec{\nabla} \wedge \vec{u} = 0$  folgt

$$u_x = \partial_y \Psi, \quad u_y = -\partial_x \Psi, \quad (12.55)$$

und  $\vec{\nabla} \wedge \vec{u} = 0$  ergibt

$$u_x = \partial_x \Phi, \quad u_y = \partial_y \Phi, \quad (12.56)$$

$$u_x = \partial_x \Phi = \partial_y \Psi, \quad u_y = \partial_y \Phi = -\partial_x \Psi. \quad (12.57)$$

(Cauchy-Riemann). Damit ist  $w = \Phi + i\Psi$  eine analytische Funktion von  $z = x + iy$ ,

$$\begin{aligned} \partial_z &= \frac{1}{2}(\partial_x - i\partial_y) \\ \partial_{\bar{z}} &= \frac{1}{2}(\partial_x + i\partial_y) \\ \frac{dw}{dz} &= u_x - iu_y, \\ \frac{dw}{dz^*} &= 0. \end{aligned} \quad (12.58)$$

Die Randbedingung  $\vec{u}_{\vec{n}} = 0$  ( $\vec{n}$  = Oberflächennormale, Körper in Ruhe) bedeutet, dass das Körperprofil eine Strömungslinie ist  $\rightarrow$  finde  $w \in \mathcal{A}$  mit  $w$  reell auf dem Körperprofil. Ein beliebtes Beispiel ist der Potentialfluss um die Kugel

$$\begin{aligned}\Delta\Phi &= 0, \\ \vec{u} &= \vec{\nabla}\Phi \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \vec{u}_0, \\ \vec{u}_n &= 0.\end{aligned}\tag{12.59}$$

Transformieren auf das Fluidsystem ergibt die *Strömung um die bewegte Kugel*,

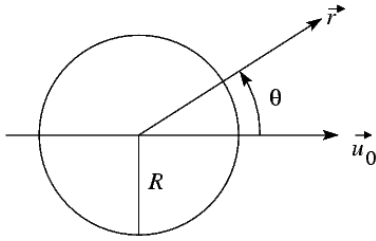


Abb. 12.8: Geometrie der Strömung um die bewegte Kugel.

$$\begin{aligned}\Delta\Phi &= 0, \\ \left. \frac{\partial\Phi}{\partial r} \right|_{r=R} &= u_0 \cos \vartheta, \\ \Phi &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0.\end{aligned}\tag{12.60}$$

Man findet leicht das *Dipolfeld*

$$\begin{aligned}\Phi(\vec{r}) &= -\frac{u_0}{2} R^3 \frac{\cos \vartheta}{r^2}, \quad r > R, \\ \vec{u}(\vec{r}) &= -\frac{u_0}{2} R^3 \vec{\nabla} \frac{\cos \vartheta}{r^2}, \quad r > R,\end{aligned}\tag{12.61}$$

als Lösung. Mit  $m_0$  der Masse der Kugel wird die *effektive Masse im Fluidum* und die kinetische Energie des Fluidums

$$\begin{aligned}m_{eff} &= m_0 + \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} R^3 \rho = m_0 + m', \\ E &= \frac{1}{2} (m_0 + m') u_0^2.\end{aligned}\tag{12.62}$$

### 12.3.5 Schallwellen

Wir starten mit den Gleichungen (12.29) in der Form

$$\begin{aligned}\partial_t \rho + \vec{\nabla}(\rho \vec{u}) &= 0, \\ \partial_t \vec{u} + \vec{u} \vec{\nabla} \vec{u} &= -\frac{\vec{\nabla} p}{\rho},\end{aligned}\tag{12.63}$$

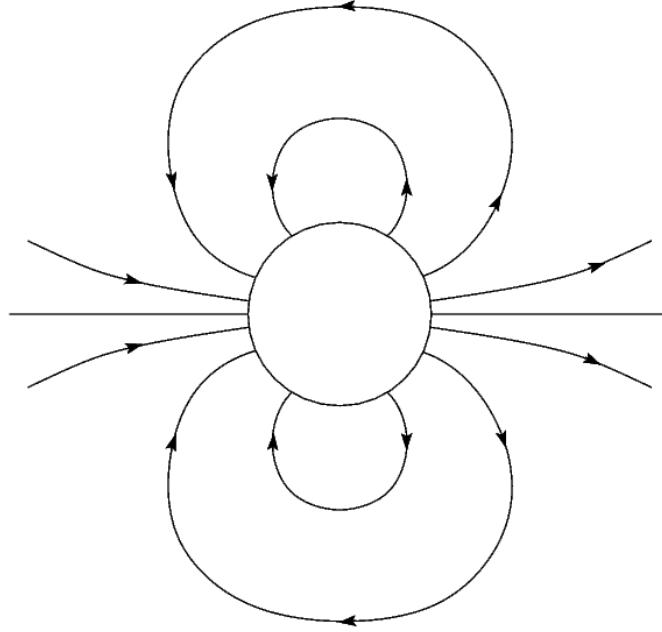


Abb. 12.9: Dipolfeld der bewegten Kugel.

und suchen eine Lösung der Form  $\rho, p, T, \vec{u} \sim \text{const} + \#e^{i(\vec{q}\vec{r} - \omega t)}$ . Die Amplituden  $\rho', p', T', \vec{u}$  sollen klein sein, so dass wir (12.63) entwickeln können. Dann ist in erster Ordnung

$$\begin{aligned}\partial_t \rho' + \rho_0 \vec{\nabla} \vec{u} &= 0, \\ \partial_t \vec{u} + \frac{1}{\rho_0} \vec{\nabla} p' &= 0.\end{aligned}\tag{12.64}$$

In (12.64) eliminieren wir  $\rho'$  zugunsten von  $p'$  und benützen dabei die Adiabaticität  $D_t(s/n) = 0$ ,

$$p' = \left. \frac{\partial p_0}{\partial \rho_0} \right|_{s/n} \rho'.\tag{12.65}$$

Einsetzen in (12.64) ergibt in erster Ordnung

$$\begin{aligned}\partial_t \rho' &= \partial_t \frac{\partial p_0}{\partial \rho_0} \rho' + \partial_t \rho' \cdot \frac{\partial p_0}{\partial \rho_0}, \\ \partial_t \left( \frac{\partial p_0}{\partial \rho_0} \right) &= \text{1. Ordnung}, \\ \partial_t p' + \rho_0 (\partial_{\rho_0} p_0)_{s/n} \vec{\nabla} \vec{u} &= 0, \\ \partial_t \vec{u} + \frac{1}{\rho_0} \vec{\nabla} p' &= 0.\end{aligned}\tag{12.66}$$

Wir schauen uns zwei klassische Lösungswege an:

1. Fourier:

$$\begin{aligned} -i\omega p' + \rho_0(\partial_{\rho_0} p_0)_{s/n} i\vec{q}\vec{u} &= 0, \\ -i\omega\vec{u} + \frac{1}{\rho_0} i\vec{q}p' &= 0, \\ -i\omega\vec{q}\vec{u} + i\frac{q^2}{\rho_0} p' &= 0. \end{aligned} \quad (12.67)$$

Säkulargleichung:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} -\omega & \rho_0(\partial_{\rho_0} p_0)_{s/n} \\ q^2/\rho_0 & -\omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p' \\ \vec{q}\vec{u} \end{pmatrix} &= 0, \\ \rightarrow \omega^2 - \left(\frac{\partial p_0}{\partial \rho_0}\right) q^2 &= 0, \\ \text{Dispersion} \rightarrow \omega &= \sqrt{\left.\frac{\partial p_0}{\partial \rho_0}\right|_{s/n}} = cq. \end{aligned} \quad (12.68)$$

Beachte: Schall ist eine kollektive Mode. Sie beruht auf der Kompressibilität

$$\frac{\partial p_0}{\partial \rho_0} = \frac{1}{mn_0\kappa_s}$$

und involviert Oszillationen in Dichte versus Druck. Der Schall im Gas ist longitudinal, für  $\vec{q} \cdot \vec{u} = 0$  (transversaler Schall) ergibt sich keine propagierende Lösung. Der Grund ist, dass eine Dichteschwankung an den Druck koppelt  $\rightarrow$  rücktreibende Kraft. Für eine transversale Mode ist  $\vec{\nabla}\vec{u} = 0 \rightarrow$  keine Dichteschwankung, keine rücktreibende Kraft.

2. Wir setzen  $\vec{u} = \vec{\nabla}\Phi$ ,  $p' = -\rho_0\partial_t\Phi$  (aus (12.66.b)) und finden die Wellengleichung aus (12.66.a)

$$\partial_t^2\Phi - c^2\Delta\Phi = 0, \quad c = \sqrt{\left.\frac{\partial p_0}{\partial \rho_0}\right|_{s/n}}. \quad (12.69)$$

Die Lösung von (12.69) hat die Form

$$\Phi = f(x - ct)$$

(Schall  $\parallel$   $x$ -Achse)

$$\rightarrow u = \partial_x f = f'.$$

Der Vergleich mit

$$p' = -\rho_0\partial_t f = \rho_0 c f'$$

ergibt

$$u = \frac{1}{\rho_0 c} p'.$$

Ersetzen wir mit (12.65)

$$p' = c^2 \rho'$$

finden wir

$$u = \frac{c}{\rho_0} \rho'.$$

Mit

$$T' = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_{s/n} p' \stackrel{(4.36)}{=} \frac{T}{c_p} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p p'$$

finden wir die Temperaturschwankungen

$$T' = \frac{c\beta T}{c_p} u \quad (12.70)$$

Für ein ideales Gas ist  $\kappa_T = 1/p$ ,  $\kappa_s = (c_v/c_p)\kappa_T = (3/5)\kappa_T$ ,  $c^2 = (5/3)k_B T/m$ , unabhängig vom Druck. Für die Amplituden gilt

$$\begin{aligned} \frac{T'}{T} &= \frac{2}{3} \frac{\rho'}{\rho} = \frac{2}{5} \frac{p'}{p} = \sqrt{\frac{4m}{15k_B T}} u, \\ c^2 &\approx 10^4 \frac{T}{\text{\#Nukleonen}} \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}. \end{aligned} \quad (12.71)$$



## Kapitel 13

# Klassische statistische Mechanik



## Kapitel 14

# Quanten-Statistische Mechanik



## Kapitel 15

# Anwendungen



## Kapitel 16

# Fermionen





## Kapitel 17

# Bosonen



## Kapitel 18

# Magnetische Ordnung



## Kapitel 19

# Yang-Lee-Theorem



## Kapitel 20

# Kritische Phänomene