

0 Grundlagen

$$\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z = \left(\left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_z \right)^{-1}, \quad -1 = \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_x \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y, \quad \left. \frac{\partial x}{\partial w} \right|_z = \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z \left. \frac{\partial y}{\partial w} \right|_z$$

$$\left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_w = \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_w \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_w, \quad \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z = \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_w + \left. \frac{\partial x}{\partial w} \right|_y \left. \frac{\partial w}{\partial y} \right|_z$$

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

adiabatisch: $\delta Q = 0 \Rightarrow dU = \delta W = -pdV$

isotherm: $dT = 0 \Rightarrow dU = 0 \Rightarrow \delta Q = -\delta W = pdV$

isochor: $dV = 0 \Rightarrow dU = \delta Q = C_V dT$

isobar: $dp = 0 \Rightarrow \delta Q = C_p dT$

Adiabatengleichung Für ideale Gase gilt bei einem adiabatischen Prozess: $(\gamma - 1 = \frac{R}{c_v}, \gamma = \frac{c_p}{c_v}, \alpha = 1 - \gamma^{-1} > 0, \alpha = \frac{\kappa - 1}{\kappa})$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad Tp^{-\alpha} = \text{const}, \quad pV^\kappa = \text{const}, \quad T^\kappa p^{(1-\kappa)} = \text{const}$$

1 Hauptsätze der Thermodynamik

1.1 Thermodynamische Systeme und ihr Gleichgewicht

Zustandsvariablen Größen die bestimmbar sind. Bsp: V, p, T

Thermodynamisches System Wir bezeichnen mit S ein thermodynamisches System. Eine Abfolge von Zuständen eines Systems wird mit $\{\sigma_i\}_{i=1, \dots, n}$ bezeichnet.

1.2 Grundbegriffe: System, Prozesse, Zustände, Arbeit

1.2.1 Systeme

Wir nennen die Menge von Systemen \mathcal{S} . Jedes System $S \in \mathcal{S}$ ist aufgebaut aus atomischen (thermodynamischen) Systemen, welche selbsts eine nicht-leere Untermenge $\mathcal{A} \subset \mathcal{S}$ bilden. Atomische Systeme sind in einem thermodynamischen Sinne unteilbar.

Definition (Zusammensetzen von Systemen). Für eine endliche Anzahl thermodynamischer Systeme $S_1, \dots, S_n \in \mathcal{S}$ ist das System S , welche aus diesen zusammengesetzt ist, definiert durch

$$\text{Atom}(S) := \text{Atom}(S_1) \cup \dots \cup \text{Atom}(S_n)$$

und wir schreiben $S = S_1 \vee \dots \vee S_n$.

Definition (Schnitt und disjunkte Systeme). Für zwei Systeme $S_1, S_2 \in \mathcal{S}$ ist ihr Schnitt $S_1 \wedge S_2$ definiert durch

$$\text{Atom}(S_1 \wedge S_2) := \text{Atom}(S_1) \cap \text{Atom}(S_2)$$

Wenn die Schnittmenge $\text{Atom}(S_1) \cap \text{Atom}(S_2)$ leer ist, schreiben wir $S_1 \wedge S_2 = \emptyset$ und nennen die Systeme disjunkt.

Definition (Untersysteme). Für ein System $S \in \mathcal{S}$ ist die Menge seiner Untersysteme definiert durch

$$\text{Sub}(S) := \{S' \in \mathcal{S} \mid S' \vee S = S\}$$

Für jedes echte Untersystem $S' \in \text{Sub}(S)$, $S' \neq S$, gibt es ein eindeutiges disjunktes Komplement $S'' \in \mathcal{S}$, so dass $S' \vee S'' = S$.

1.2.2 Prozesse

Es gibt eine nicht-leere Menge \mathcal{P} von (thermodynamischen) Prozessen. Jeder Prozess definiert den Anfangs- und Endzustand auf einem atomischen System $A \in \mathcal{A}$, auf dem er wirkt. Für jedes $A \in \mathcal{A}$ gibt es Funktionen $[\cdot]_A : \mathcal{P} \rightarrow \Sigma_A$ und $[\cdot]_A : \mathcal{P} \rightarrow \Sigma_A$ die einen thermodynamischen Prozess auf den Anfangs- und Endzustand auf dem System A abbildet und wir sagen, dass das System A in p involviert ist (auch: p wirkt auf A). Der Raum Σ_A heisst Zustandsraum von A . Für $A_1 \neq A_2$ gilt $\Sigma_{A_1} \cap \Sigma_{A_2} = \emptyset$. Wir fordern, dass $\forall p \in \mathcal{P}$ die Funktionen $[p]_{A_1}$ und $[p]_{A_2}$ für mindestens eines und höchstens endlich viele $A \in \mathcal{A}$ definiert sind.

Definition (Zustände allgemeiner Systeme). Sei $S = A_1 \vee \dots \vee A_n$. Für einen thermodynamischen Prozess $p \in \mathcal{P}$ ist der Anfangszustand auf S definiert durch

$$[\cdot]_S : \mathcal{P} \rightarrow \Sigma_S$$

$$p \mapsto [p]_S := ([p]_{A_1}, \dots, [p]_{A_n})$$

und analog für den Endzustand mittels $[\cdot]$. Für diskunkte Systeme $S_1, S_2 \in \mathcal{S}$ mit Zuständen $\sigma_1 \in \Sigma_{S_1}$ und $\sigma_2 \in \Sigma_{S_2}$ verwenden wir die Schreibweise $(\sigma_1, \sigma_2) := \sigma_1 \vee \sigma_2 = \sigma_2 \vee \sigma_1 \in \Sigma_{S_1} \vee \Sigma_{S_2}$.

Definition (Zustandsgrösse). Eine Zustandsgrösse eines Systems S (auch Zustandsvariable oder Zusatzfunktion) ist eine Funktion von Σ_S in einen Zielraum \mathcal{Z} , $Z : \Sigma_S \Rightarrow \mathcal{Z}$. Der Zielraum ist typischerweise $\mathcal{Z} = \mathbb{R}^n$, meistens sogar $n = 1$. Wir schreiben $\Delta Z(p) := Z([p]_S) - Z([p]_S)$ für die Änderung einer Zustandsgrösse unter einem Prozess $p \in \mathcal{P}$.

Verknüpfung von Prozessen Die Konkatenierung (Hintereinanderausführung) der Prozesse $p, p' \in \mathcal{P}$ zu $p' \circ p$ ist immer möglich, sobald $\forall A \in \mathcal{A}$ entweder die Gleichung $[p]_A = [p']_A$ gilt, oder mindestens eine der Seiten undefiniert ist. Ausserdem soll \circ kommutativ sein, für Prozesse, deren Zustandsänderungen auf disjunkten Untermengen von \mathcal{A} definiert sind. Die Menge der Prozesse \mathcal{P} soll abgeschlossen sein unter \circ . Auf einem beliebigen atomischen System $A \in \mathcal{A}$ gilt:

$$[p' \circ p]_A = \begin{cases} [p]_A & \text{falls } [p]_A \text{ def.} \\ [p']_A & \text{falls } [p]_A \text{ undef. aber } [p']_A \text{ def.} \\ \text{undef.} & \text{falls beide } [p]_A \text{ und } [p']_A \text{ undef.} \end{cases}$$

sowie Analoges für den Endzustand. Falls p und p' auf disjunkten Systemen agieren, schreiben wir $p \vee p'$ anstatt $p \circ p' = p' \circ p$.

Arbeitsfunktion Für jedes atomisches System $A \in \mathcal{A}$ gibt es eine Arbeitsfunktion $W_A : \mathcal{P} \rightarrow \mathbb{R}$, welche einem beliebigen Prozess die Arbeit zuordnet, die während dem Prozess in A investiert wurde. Falls A nicht in p involviert ist, soll $W_A(p) = 0$ gelten. Weiter gilt für $p, p' \in \mathcal{P}$ so dass $p' \circ p$ wohldefiniert ist:

$$W_A(p' \circ p) = W_A(p) + W_A(p') \quad \forall A \in \mathcal{A}$$

Konvention: W_A ist positiv, falls Arbeit aufgewendet werden muss, also in das System investiert wird. Wenn das System selbst Arbeit leistet, ist W_A demnach negativ.

Definition (Arbeitskosten für allgemeine Systeme). Für ein beliebiges System $S \in \mathcal{S}$ definieren wir die Arbeitsfunktion $W_S : \mathcal{P} \rightarrow \mathbb{R}$ als die Summe der Arbeitsfunktionen der Atomischen Untersysteme:

$$W_S := \sum_{A \in \text{Atom}(S)} W_A$$

Für $S_1, S_2 \in \mathcal{S}$ mit $S_1 \wedge S_2 = \emptyset$ und $\forall p \in \mathcal{P}$ gilt:

$$W_{S_1 \vee S_2}(p) = W_{S_1}(p) + W_{S_2}(p)$$

Definition (Identitätsprozess). Ein Identitätsprozess soll immer, also für jedes beliebige System in jedem beliebigen Anfangszustand, möglich sein. Es ist der Prozess, bei dem wir einfach nichts tun. Für so einen Prozess id_S^σ auf S im Zustand σ gilt dann $[\text{id}_S^\sigma]_S = \sigma = [\text{id}_S^\sigma]_S$. Die Arbeitskosten sind Null.

1.3 Arbeitsprozesse und der 1. Hauptsatz

Definition (Arbeitsprozesse auf S). Für ein System $S \in \mathcal{S}$ ist \mathcal{P}_S die Menge aller Prozesse, die genau auf S wirkt. Wir nennen diese Arbeitsprozesse auf S .

$$\mathcal{P}_S := \{p \in \mathcal{P} \mid [p]_S, \text{ ist def. genau für } S' \in \text{Sub}(S)\}$$

Arbeitsprozesse auf S sind also Prozesse, für welche S das "grösste" System ist, auf dem sie wirken.

Definition (Zyklische und Identitätsprozesse). Ein thermodynamischer Prozess $p \in \mathcal{P}$ heisst zyklisch auf $S \in \mathcal{S}$, falls $[p]_S = [p]_S$. Er heisst Identitätsprozess, wenn er ein Arbeitsprozess $p \in \mathcal{P}_S$ auf S ist. Für Identitätsprozesse auf S , die den Zustand σ invariant lassen, benutzen wir die Notation $p = \text{id}_S^\sigma = \text{id}_S$.

Definition (Reversibler Arbeitsprozess). Ein Arbeitsprozess $p \in \mathcal{P}_S$ auf einem System S heisst reversibel, falls es einen Arbeitsprozess $p^{rev} \in \mathcal{P}_S$ gibt, so dass $p^{rev} \circ p$ ein Identitätsprozess ist. Insbesondere ist dann $p^{rev} \circ p$ definiert.

1. Hauptsatz Für jedes System $S \in \mathcal{S}$ gilt:

- (i) Zu jedem Paar von Zuständen $\sigma_1, \sigma_2 \in \Sigma_S$ gibt es einen Arbeitsprozess $p \in \mathcal{P}_S$ auf diesem System, so dass $[p]_S = \sigma_1$ und $[p]_S = \sigma_2$ oder es gibt $p' \in \mathcal{P}_S$ so dass $[p']_S = \sigma_2$ und $[p']_S = \sigma_1$.
- (ii) Die Arbeitskosten eines Prozesses $p \in \mathcal{P}_S$ mit Anfangszustand σ_1 und Endzustand σ_2 hängt nur vom geordneten Paar (σ_1, σ_2) ab und nicht vom Prozess p . D.h. falls es einen anderen Prozess $p'' \in \mathcal{P}_S$ gibt, welcher die gleichen Zustände in der gleichen Richtung ineinander überführt, so gilt $W_S(p'') = W_S(p)$.

Bemerkung. Es gilt $W_S(\text{id}_S^\sigma) = 0$. Weiter gilt für jeden reversiblen Arbeitsprozess $p \in \mathcal{P}_S$ mit Umkehrprozess $p^{rev} \in \mathcal{P}_S$:

$$W_S(p^{rev}) = -W_S(p)$$

Definition (Innere Energie). Die (innere) Energie eines Systems S im Zustand $\sigma \in \Sigma_S$ ist definiert als

$$\begin{aligned} U_S(\sigma) &:= W_S + U_0 \quad , \quad \text{falls } p \in \mathcal{P}_S \text{ } \sigma_0 \text{ in } \sigma \text{ überführt} \\ U_S(\sigma) &:= -W_S(p') + U_0 \quad , \quad \text{falls } p' \in \mathcal{P}_S \text{ } \sigma \text{ in } \sigma_0 \text{ überführt} \end{aligned}$$

Wobei $\sigma_0 \in \Sigma_S$ ein beliebiger aber fixer Referenzzustand ist und $U_0 \in \mathbb{R}$ eine willkürliche aber fixe Energiekonstante.

1.4 Wärme

Definition (Wärme). Sei $p \in \mathcal{P}$ ein beliebiger Prozess. Dann ist die S zufließende Wärme definiert als

$$Q_S(p) := \Delta U_S(p) - W_S(p) \quad , \quad \Delta U_S(p) := \sum_{\substack{A \in \text{Atom}(S) \\ A \text{ inv. in } p}} \Delta U_A(p)$$

Wärme ist also die Energie, die zwischen Systemen ausgetauscht wird und dadurch die innere Energie der betroffenen Systeme verändert, welche nicht Arbeit ist.

Notation $W_S := W_S(p)$ und $Q_S = Q_S(p)$

Definition (Quasistatischer Prozess). Ein quasistatischer Arbeitsprozess auf einem System $S \in \mathcal{S}$ ist eine zweiparametrische Familie von Arbeitsprozessen $\{p(\lambda, \lambda')\}_{\lambda, \lambda'} \subset \mathcal{P}_S$ mit $\lambda, \lambda' \in [0, 1]$ und $\lambda \leq \lambda'$ und den Eigenschaften:

- (i) Für $\lambda \leq \lambda' \leq \lambda'' \in [0, 1]$ gilt $p(\lambda', \lambda'') \circ p(\lambda, \lambda') = p(\lambda, \lambda'') \Rightarrow [p(\lambda, \lambda')]_S = [p(\lambda', \lambda'')]_S \quad \forall \lambda \leq \lambda' \leq \lambda''$.
- (ii) Der Pfad $\lambda \mapsto \sigma_\lambda := [p(\lambda, \lambda')]_S$ ist stetig.
- (iii) Für alle $A \in \text{Atom}(S)$ ist $W_A(p(\lambda, \lambda'))$ stetig in λ und λ' auf ihrem Definitionsbereich.

Quasistatische Prozesse sind solche, welche eine kontinuierliche Aufteilung in Teilprozesse erlauben.

Definition (Differentielle Arbeit und Wärme). Sei $\{p(\lambda, \lambda')\}_{\lambda, \lambda'}$ ein quasistatischer Arbeitsprozess auf S mit einem stückweise stetig differenzierbaren Pfad $\lambda \mapsto \sigma_\lambda$ in Σ_S . Eine 1-Form $\delta^{(p)}W_A$ heisst differentielle Arbeit auf $A \in \text{Atom}(S)$ falls für alle $\lambda \leq \lambda' \in [0, 1]$ gilt

$$\begin{aligned} W_A(p(\lambda, \lambda')) &= \int_{\sigma_\lambda}^{\sigma_{\lambda'}} \delta^{(p)}W_A \\ \delta^{(p)}W_A(\lambda) &= \left. \frac{d}{d\lambda'} \right|_{\lambda'=\lambda} W_A(p(\lambda', \lambda)) \, d\lambda \end{aligned}$$

Die differentielle Wärme auf $A \in \text{Atom}(S)$ ist die 1-Form gegeben durch

$$\delta^{(p)}Q_A := dU_A - \delta^{(p)}W_A$$

Bemerkung. Das Superscript (p) steht für den quasistatischen Prozess. Die differentielle Arbeit $\delta^{(p)}W_{S'}$ und die differentielle Wärme $\delta^{(p)}Q_{S'}$ sind keine exakten 1-Formen, wie dU es ist. Differentielle Arbeit und Wärme sind pfad- und prozessabhängig. Die Arbeit W_S ist also keine Zustandsgrösse. Die Aussage, dass dU ein exaktes Differential ist, heisst dann, dass das Integral unabhängig vom Pfad ist, über den integriert wird. Insbesondere gilt dann für einen zyklischen Prozess $\oint dU = 0$ und $W_S = -Q_S$.

Bemerkung. Arbeitsprozesse haben die Eigenschaft, dass keine Wärme dem System zugeführt oder vom System abgeführt wird.

Definition (Adiabatische Prozesse). Ein quasistatischer Prozess $p \in \mathcal{P}_S$, der unter anderem auf S wirkt, heisst adiabatisch auf S , falls $\delta Q_S = 0$.

Bemerkung. Ein quasistatischer Arbeitsprozess $p \in \mathcal{P}_S$ auf S ist adiabatisch, da für solche immer $dU_S = \delta W_S$ per Definition von U_S gilt. Deshalb $\delta Q_S = 0$.

1.5 Der 2. Hauptsatz

2. Hauptsatz "Kein Prozess ist möglich, dessen einziges Resultat darin besteht, dass einem System Wärme entzogen und Arbeit geleistet wird."

Definition (Äquivalente Systeme). Zwei Systeme S_1 und S_2 heissen äquivalent, wenn ihre thermodynamischen Eigenschaften identisch sind. Wir schreiben dann $S_1 \cong S_2$.

Definition (Thermisches Reservoir). Ein System $R \in \mathcal{S}$ heisst thermisches Reservoir (auch Wärmereservoir oder einfach Reservoir) falls es folgende Annahmen erfüllt:

- (i) Die Zustandsfunktion $U_R : \Sigma_R \rightarrow \mathbb{R}$ ist injektiv. D.h. die innere Energie bestimmt den Zustand von R eindeutig.
- (ii) Für alle Prozesse $p \in \mathcal{P}$ gilt $W_R(p) \geq 0$. Aus einem Reservoir kann also nie Arbeit extrahiert werden.

(iii) Zwei Kopien $R \cong R'$ eines Reservoirs können immer durch ein weiteres Reservoir R'' mit $R \cong R''$ und $R' \cong R''$ ersetzt werden. D.h. ein Arbeitsprozess $p \in \mathcal{P}_{R \vee R' \vee S}$ auf R , R' und einem System $S \in \mathcal{S}$ kann immer zu einem Arbeitsprozess $\bar{p} \in \mathcal{P}_{R'' \vee R \vee R' \vee S}$ erweitert werden, so dass die Wärme nur noch aus R'' kommt. Formal fordern wir für die Erweiterung \bar{p} : R wie R' sind zyklisch unter \bar{p} mit $W_{R \vee R'}(\bar{p}) = 0$, $W_{R''}(\bar{p}) = W_{R \vee R'}(p)$, $W_{S'}(\bar{p}) = W_{S'}(p)$ für alle anderen Systeme, sowie $[\bar{p}]_S = [p]_S$ und $[\bar{p}]_S = [p]_S$.

Manchmal wird in der zweiten Aussage auch gefordert, dass $W_R(p) = 0$ und die dritte Aussage kann man umformulieren zu:

$\forall p \in \mathcal{P} \forall \Delta U \in \mathbb{R} \exists p'$ s.d. p' identisch ist zu p ausser $[p'] = [p] + \Delta U$ und $[p'] = [p] + \Delta U$.

Bemerkung. Für $\sigma_1, \sigma_2 \in \Sigma_R$ mit $U_R(\sigma_2) > U_R(\sigma_1)$ existiert immer ein Arbeitsprozess $p \in \mathcal{P}_R$ auf R mit $W_R(p) = U_R(\sigma_2) - U_R(\sigma_1) \geq 0$ und $[p]_R = \sigma_1$, $[p]_R = \sigma_2$.

2. Hauptsatz Wir können den 2. Hauptsatz umformulieren zu:

Sei $S \in \mathcal{S}$ ein beliebiges System und $R \in \mathcal{S}$ ein Reservoir. Dann gilt $\forall p \in \mathcal{P}_{S \vee R}$, welche zyklisch sind auf S , dass $W_S(p) \geq 0$.

Bemerkung. Für einen reversiblen Prozess $p \in \mathcal{P}_{S \vee R_1 \vee \dots \vee R_n}$ auf einem beliebigen System $S \in \mathcal{S}$ und einer Kollektion von Reservoirs R_1, \dots, R_n dass für jeden beliebigen Umkehrprozess $p^{rev} \in \mathcal{P}_{S \vee R_1 \vee \dots \vee R_n}$ gilt:

$$\begin{aligned} W_S(p^{rev}) &= -W_S(p) \\ W_{R_i}(p^{rev}) &= -W_{R_i}(p) \quad \forall i = 1, \dots, n \\ Q_{R_i}(p^{rev}) &= -Q_{R_i}(p) \quad \forall i = 1, \dots, n \end{aligned}$$

1.6 Das Carnot Theorem

Ein System $S \in \mathcal{S}$, von nun an als "Maschine" bezeichnet, operiert zyklisch zwischen zwei Reservoirs $R_1, R_2 \in \mathcal{S}$, welche nicht Kopien voneinander sein müssen. Auf $S \vee R_1 \vee R_2$ findet also ein Arbeitsprozess $p \in \mathcal{P}_{S \vee R_1 \vee R_2}$ statt, der zyklisch auf S ist. Ausserdem wird nur direkt in S Arbeit investiert respektive von S extrahiert, nämlich $W_S := W_S(p)$. Für die Reservoirs soll gelten $W_{R_1}(p) = W_{R_2}(p) = 0$. Wir betrachten die Wärmeflüsse zu den Reservoirs, $Q_{R_1} := Q_{R_1}(p)$ und $Q_{R_2} := Q_{R_2}(p)$, wobei wir annehmen, dass diese nicht null sind.

Bemerkung. Wegen dem 1. Hauptsatz und der Zyklizität des Prozesses auf S folgt $W_S = -Q_S$. Weiter gilt wegen $W_{R_1}(p) = W_{R_2}(p) = 0$:

$$W_S = W_{S \vee R_1 \vee R_2} = \Delta U_{S \vee R_1 \vee R_2} = \Delta U_{R_1} + \Delta U_{R_2} = Q_{R_1} + Q_{R_2}$$

Lemma. Wir betrachten eine Situation wie oben beschrieben. Insbesondere sind nicht beide Wärmeflüsse Q_{R_1} und Q_{R_2} gleichzeitig null. Für alle solchen $p \in \mathcal{P}_{S \vee R_1 \vee R_2}$ gelten folgende Aussagen:

- (i) $Q_{R_1} \leq 0$ und $Q_{R_2} \leq 0$ können nicht gleichzeitig gelten.
- (ii) Falls p zusätzlich reversibel ist, so gilt $\frac{Q_{R_1}}{Q_{R_2}} < 0$.

Carnots Theorem Betrachte eine zyklische Maschine $S \in \mathcal{S}$, die unter dem reversiblen Prozess $p \in \mathcal{P}_{S \vee R_1 \vee R_2}$ zwischen zwei Reservoirs $R_1, R_2 \in \mathcal{S}$ operiert. Die Einschränkungen seien wie oben beschrieben. Sei $S' \in \mathcal{S}$ eine weitere solche Maschine, die unter $p' \in \mathcal{P}_{S' \vee R_1 \vee R_2}$ zwischen identischen Reservoirs operiert, jedoch nicht unbedingt reversibel. Es ist immer mindestens ein Wärmefluss positiv nach obigem Lemma. Wir wählen o.B.d.A. $Q_{R_2}(p') > 0$. Wir wählen die Richtung des reversiblen Prozesses so, dass er in die gleiche Richtung arbeitet, das heisst $Q_{R_2} > 0$. Dann gilt:

- (i) Die Verhältnisse der Wärmeflüsse erfüllen:

$$-\frac{Q_{R_1}(p')}{Q_{R_2}(p')} \leq -\frac{Q_{R_1}(p)}{Q_{R_2}(p)} := \tau(R_1, R_2) > 0$$

mit Gleichheit falls p' reversibel ist.

- (ii) Das Verhältnis $-\frac{Q_{R_1}(p)}{Q_{R_2}(p)}$ für die reversible Maschine hängt nur von den beiden Reservoirs R_1 und R_2 ab und nicht von der verwendeten zyklischen Maschine S oder vom genauen Prozess p . Es ist in diesem Sinne universell.

Eine äquivalente Beschreibung ist:

$\exists \tau(R_1, R_2) \rightarrow \mathbb{R}$ s.d. $\forall S$ und $\forall p \in \mathcal{P}_{S \vee R_1 \vee R_2}$ zyklisch auf S mit $Q_{R_2}(p) > 0$ gilt $-\frac{Q_{R_1}(p)}{Q_{R_2}(p)} \leq \tau(R_1, R_2) > 0$ mit Gleichheit falls p reversibel ist.

1.7 Absolute Temperatur

Definition (τ). Für das Verhältnis der mit einer nicht-trivialen reversiblen zyklischen Maschine ausgetauschten Wärmeflüsse mit zwei Reservoirs R_1 und R_2 , definieren wir die Funktion

$$\tau(R_1, R_2) := -\frac{Q_{R_1}}{Q_{R_2}}$$

Dabei sei $Q_{R_2} > 0$ der positive Wärmefluss. Es gilt $\tau > 0$.

Lemma. Seien R_1, R_2, R_3 drei beliebige verschiedene Reservoirs. Dann gilt:

$$(i) \quad \tau(R_1, R_2)\tau(R_2, R_3) = \tau(R_1, R_3)$$

$$(ii) \quad \tau(R, R) = 1$$

$$(iii) \quad \tau(R_1, R_2) = (\tau(R_2, R_1))^{-1}$$

Definition (Absolute Temperatur). Wir wählen ein beliebiges aber fixes "Referenz-Reservoir" $R_{ref} \in \mathcal{R}$ sowie eine beliebige fixe positive Konstante $T_{ref} \in \mathbb{R}_{>0}$. Die absolute Temperatur eines Reservoirs R ist definiert als

$$T := \tau(R, R_{ref})T_{ref}$$

Lemma. Allgemein: $T_2 = \tau(R_2, R_1)T_1$ und somit $\tau(R_2, R_1) = \frac{T_2}{T_1}$.

Definition (Wärmekraftmaschine und Wärmepumpe). Wir nennen eine zyklische Maschine S , die zwischen zwei Reservoirs arbeitet eine Wärmekraftmaschine, falls sie Arbeit produziert, falls also Arbeit extrahiert werden kann. In unserer Konvention heisst das $W_S < 0$. Falls das umgekehrte der Fall ist, $W_S > 0$, wird Arbeit benutzt, um die Wärme vom kälteren ins heissere Wärmebad zu transportieren. In diesem Fall nennen wir die Maschine eine Wärmepumpe.

Definition (Wirkungsgrad η). Die Effizienz einer nicht-trivialen reversiblen zyklischen Wärmekraftmaschine S , definiert als $\eta := \frac{|W_S|}{|Q_{R_1}|}$, wobei Q_{R_1} der negative Wärmefluss ist, kann geschrieben werden als $1 - \frac{T_2}{T_1}$, wobei $T_1 > T_2$ die Temperaturen der beiden Reservoirs sind, die die Maschine nutzt um Arbeit zu produzieren. Eine beliebige andere Wärmekraftmaschine (nicht unbedingt reversibel) kann höchstens diese Effizienz erreichen. Die maximale Effizienz $\eta_C := 1 - \frac{T_2}{T_1}$, auch Carnot Effizienz genannt, hängt also nur von den Temperaturen der involvierten Reservoirs ab.

Definition (Leistungszahl). Für die Wärmepumpen kann man eine analoge Aussage machen. Die Leistungszahl (auch Heizzahl oder Coefficient of Performance COP) einer Wärmepumpe ist definiert als das Verhältnis der von der Maschine abgegebene Wärme zu investierter Arbeit. Die Leistungszahl ist von oben beschränkt:

$$\text{COP} := \frac{Q_{R_2}}{W_S} \leq \frac{1}{1 - \frac{T_1}{T_2}}$$

0. Hauptsatz Zwei Reservoirs R_1 und R_2 sind im Gleichgewicht, wenn $\tau(R_1, R_2) = 1$, also wenn sie die gleiche Temperatur haben. Wir schreiben $R_1 \sim R_2$. Insbesondere identische Reservoirs $R \cong R'$ erfüllen $R \sim R'$. Der 0. Hauptsatz besagt: Wenn System A und B im thermischen Gleichgewicht sind und Systeme B und C ebenfalls, dann sind auch A und C im thermischen Gleichgewicht.

Definition (Temperatur eines Wärmeflusses). Sei $S = S_1 \vee S_2 \in \mathcal{S}$ ein disjunkt bipartites System, auf welchem ein Arbeitsprozess $p \in \mathcal{P}_S$ ausgeführt wird. Wir schreiben $W_i := W_{S_i}(p)$ und $Q := Q_{S_2}(p)$. Für $Q \neq 0$ sagen wir, die Wärme zwischen S_1 und S_2 fließt bei Temperatur T , falls zwei Reservoirs R_1 und R_2 , beide bei Temperatur T , zusammen mit zwei Prozessen $p_1 \in \mathcal{P}_{S_1 \vee R_1}$ und $p_2 \in \mathcal{P}_{S_2 \vee R_2}$ existieren, so dass $W_{S'}(p_i) = W_{S'}(p)$ für alle Systeme $S' \in \mathcal{S}$ welche keinen Überlapp mit dem anderen System haben, $S' \wedge S_{i+1} = \emptyset$, und die Zustandsänderungen auf den S_i unter p_i beibehalten werden, $[p_i]_{S_i} = [p]_{S_i}$ sowie $[p_i]_{S_i} = [p]_{S_i}$.

Lemma. Wenn man dem Wärmefluss eine Temperatur zuordnen kann, sind die Teilprozesse $p_i \in \mathcal{P}_{S_i \vee R_i}$ reversibel und die Temperatur des Wärmeflusses eindeutig.

1.8 Clausius' Theorem und Entropie

Aus vorherigen Erkenntnissen folgt: $-\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \Leftrightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$ für reversible Prozesse. Allgemein folgt:

Clausius' Theorem Sei $S \in \mathcal{S}$ ein beliebiges System und $\{R_i\}_{i=1}^N$ eine Menge von Reservoirs, so dass R_i die Temperatur T_i hat. Für jedes $i = 1, \dots, N$ sei $p_i \in \mathcal{P}_{S \vee R_i}$ ein Arbeitsprozess auf S und dem Reservoir R_i mit $W_{R_i}(p_i) = 0$, so dass der Prozess $p := p_N \circ \dots \circ p_1$ definiert ist und insgesamt zyklisch auf S . Dann gilt

$$\sum_i \frac{Q_S(p_i)}{T_i} \leq 0$$

mit Gleichheit wenn p reversibel ist. Für quasistatische Prozesse wie im Clausius Theorem beschrieben gilt:

$$\oint \frac{\delta Q_s}{T} \leq 0$$

wieder mit Gleichheit falls p reversibel ist.

Definition (Entropie). Sei $S \in \mathcal{S}$ ein System und $\sigma_{ref} \in \Sigma_S$ ein beliebiger aber fixer Zustand darauf. Sei $S_{ref} \in \mathbb{R}$ eine beliebige reelle Konstante. Für einen Zustand $\sigma \in \Sigma_S$ definieren wir die Entropie

$$S_S(\sigma) := \sum_{i=1}^N \frac{Q_S(p_i)}{T_i} + S_{ref}$$

wobei die Summe über die reversiblen Teilprozesse p_i wie im Clausius Theorem geht, so dass das System S während den p_i die Wärme $Q_S(p_i)$ bei Temperatur T_i austauscht und $p = p_N \circ \dots \circ p_1$ so ist, dass $[p]_S = \sigma_{ref}$ und $[p]_S = \sigma$. Falls die beteiligten Prozesse quasistatisch sind, kann man die Definition auch schreiben als

$$S_S(\sigma) := \int_{\sigma_{ref}}^{\sigma} \frac{\delta Q_S}{T} + S_{ref}$$

Wir definieren das exakte Differential $dS = \frac{\delta Q_S}{T}$.

Theorem (Entropiesatz). In einem adiabatischen Prozess kann die Entropie eines Systemes nicht abnehmen, d.h. für einen adiabatischen Prozess $p \in \mathcal{P}$ auf einem System S gilt:

$$\Delta S_S(p) \geq 0 \quad \Leftrightarrow \quad S_S([p]_S) \leq S_S([p]_S)$$

und es gilt Gleichheit, falls der Prozess reversibel ist.

Bemerkung. Mit unserem bisherigen Wissen folgern wir, dass

$$dU = TdS - pdV$$

Während einem Prozess, in dem das Volumen V konstant gehalten wird, gilt dann

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

Da T ausgedrückt werden kann durch Zustandsgrößen, ist T also eine Zustandsgröße und wird Temperatur des Systems genannt.

2 Die thermodynamischen Potentiale

2.1 Skalierung von Systemen

Die positive Zahl $\lambda \in \mathbb{R}_{>0}$ sei der Skalierungsfaktor. Sei hier $\lambda = 2$. Weiter sei $S \in \mathcal{S}$ ein System, welches wir skalieren, also um den Faktor $\lambda = 2$ vergrößern möchten. Die Beschreibung des skalierten Systemes, welches fortan $2S$ genannt wird, ist dann eine "eingeschränkte Beschreibung" von $S \vee S'$, wobei $S' \cong S$ eine Kopie von S ist. Für $2S$ sollen nicht alle Zustände und Prozesse erlaubt sein, die auf $S \vee S'$ möglich sind.

- (i) Die Zustände von $2S$ sind von der Form $\sigma \vee \sigma'$, wobei $\sigma \in \Sigma_S$ und $\sigma' \in \Sigma_{S'}$ der zu σ äquivalente Zustand ist. D.h. der Zustandsraum ist $\Sigma_{2S} = \{\sigma \vee \sigma' \mid \sigma \in \Sigma_S, \sigma \cong \sigma' \in \Sigma_{S'}\}$.
- (ii) Genauso sind die Prozesse auf $2S$ von der Form $p \vee p'$, wobei $p' \cong p$ der zu p äquivalente Prozess ist. Insbesondere ist die Menge der Arbeitsprozesse auf $2S$ gleich $\mathcal{P}_{2S} = \{p \vee p' \mid p \in \mathcal{P}_S, p \cong p' \in \mathcal{P}_{S'}\}$.

Ein allgemeiner Prozess auf $2S$ wird also den Zustandsraum Σ_{2S} respektieren, d.h. er darf Zustände der Form $\sigma_1 \vee \sigma'_1$ nur solche der Form $\sigma_2 \vee \sigma'_2$ überführen. Im Zusammenhang mit skalierten Systemen schreiben wir ab jetzt $2\sigma := \sigma \vee \sigma'$ für Zustände auf $2S$. Gleiches folgt für Arbeitsprozesse gelten, $2p := p \vee p'$.

Äquivalent: Ein um den Faktor $\lambda \in \mathbb{N}$ skaliertes System vom System S ist $S^{(1)} \vee \dots \vee S^{(\lambda)}$ mit $S \cong S^{(i)} \forall i = 1, \dots, \lambda$. Falls $\lambda = \frac{1}{\nu}$ für ein $\nu \in \mathbb{N}$, wird $\lambda\sigma$ definiert als der folgende Zustand:

$$\underbrace{\lambda\sigma \vee \dots \vee \lambda\sigma}_{\nu \text{ mal}} = \sigma$$

Für $\lambda = \frac{\mu}{\nu}$ definiert man $\lambda\sigma = \mu \left(\frac{1}{\nu} \sigma \right)$. Da \mathbb{Q} dicht ist in \mathbb{R} folgt die Aussage für beliebige $\lambda \in \mathbb{R}$.

Definition (Homogene Zustandsvariablen). Sei $S \in \mathcal{S}$ und X_S eine Zustandsvariable von S , welche für beliebige $\lambda \in \mathbb{R}$ zugehörige Zustandsgrößen $X_{\lambda S}$ auf den skalierten Systemen λS kennt. Eine solche Zustandsvariable heisst homogen vom Grad k falls

$$X_{\lambda S}(\lambda\sigma) = \lambda^k X_S(\sigma)$$

für alle $\sigma \in \Sigma_S$ und alle $\lambda \in \mathbb{R}$. Zustandsgrößen, die homogen vom Grad 0 sind, heissen intensiv. Solche, die homogen vom Grad 1 sind, heissen extensiv.

2.2 Das Extremalprinzip für die Entropie

Betrachte ein zusammengesetztes System $S = S' \vee S''$, welches zunächst in einem Zustand $\sigma' \vee \sigma''$ ist. Zunächst sind S' und S'' nicht im thermischen Kontakt. Für die Entropie des Anfangszustands $\sigma' \vee \sigma''$ gilt:

$$S_S(\sigma' \vee \sigma'') = S_{S'}(\sigma') + S_{S''}(\sigma'')$$

$\sigma' \vee \sigma''$ wird manchmal gehemmter Gleichgewichtszustand genannt. Entfernen der Trennwand ist ein Arbeitsprozess auf S , wenn S

ansonsten isoliert ist, der keine Arbeit kostet. Wir bezeichnen den Endzustand nach Entfernen der Trennwand mit $\sigma' + \sigma''$. Der Endzustand wird als vollständiges Gleichgewicht bezeichnet. Nach dem Entropiesatz gilt für Arbeitsprozesse (insbesondere adiabatische Prozesse): $S_S(\sigma' \vee \sigma'') \leq S_S(\sigma' + \sigma'')$ und Gleichheit falls das Entfernen der Wand reversibel ist.

Theorem (Extremalprinzip der Entropie). Für $S \in \mathcal{S}$ und $\sigma \in \Sigma_S$ sowie jede mögliche disjunkte Aufteilung von S in Subsysteme $S', S'' \in \mathcal{S}$ ($S = S' \vee S''$) gilt

$$S_S(\sigma) \max_{\substack{\sigma', \sigma'' \\ \sigma' + \sigma'' = \sigma}} S_{S'}(\sigma') + S_{S''}(\sigma'')$$

wobei die Zustände $\sigma' \in \Sigma_{S'}$ und $\sigma'' \in \Sigma_{S''}$ Zustände der Systeme S' und S'' sein sollen. Informell heisst das, dass in einem abgeschlossenen System die Entropie maximal ist, wenn der Gesamtzustand im Gleichgewicht ist.

2.3 Homogenität

Für einen Arbeitsprozess, bei dem sowohl Substanzmenge als auch Volumen verändert werden können, soll von nun an gelten, dass

$$\delta W = -pdV + \mu dN$$

Die neue Grösse μ , die eine Zustandsgrösse ist, heisst chemisches Potential. Wir können weiter herleiten:

$$dS = \frac{1}{T} (dU + pdV - \mu dN)$$

Daraus folgt:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N} = \frac{1}{T} \quad , \quad \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U,N} = \frac{p}{T} \quad , \quad \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{U,V} = -\frac{\mu}{T}$$

Homogenitätsrelation

$$S = U \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N} + V \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U,N} + N \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{U,V} = \frac{1}{T} (U + pV - \mu N)$$

2.4 Konkavität der Entropie

Betrachte $\alpha', \alpha'' \in \mathbb{R}$ mit $\alpha' + \alpha'' = 1$. Seien $\sigma' \in \Sigma_{S'}$ und $\sigma'' \in \Sigma_{S''}$ Zustände auf S' respektive S'' und damit $\alpha'\sigma' \in \Sigma_{\alpha'S'}$ und $\alpha''\sigma'' \in \Sigma_{\alpha''S''}$ wieder Zustände auf $\alpha'S'$ respektive $\alpha''S''$. Dann gilt gemäss dem Extremalprinzip und der Extensivität der Entropie, dass

$$S(\alpha'\sigma' + \alpha''\sigma'') \geq \alpha'S(\sigma') + \alpha''S(\sigma'')$$

Theorem (Äquivalenz von Eigenschaften der Entropie). Folgende Aussagen sind äquivalent:

- (i) $S(\sigma)$ ist linear zwischen σ' und σ'' .
- (ii) $S(\sigma' + \sigma'') = S(\sigma') + S(\sigma'')$, d.h. σ' und σ'' sind im vollständigen Gleichgewicht.
- (iii) $\nabla S(\sigma') = \nabla S(\sigma'')$, d.h. für $\sigma = (U, V, N)$ gilt $T' = T''$, $p' = p''$ und $\mu' = \mu''$. Hier ist:

$$\nabla S(\sigma) = \left(\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N} \quad \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U,N} \quad \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{U,V} \right)$$

Theorem (Gibbs-Duhem Relation). Es gilt:

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0$$

Insbesondere sind nur zwei der drei Zustandsgrössen T, p und μ unabhängig.

2.5 Stabilitätsbedingungen

Konkavität der Entropie ist gleichbedeutend damit, dass die Hesse-Matrix

$$\partial^2 S = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} & \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \end{pmatrix}$$

in jedem Punkt $(U, V, N = 1)$ negativ semidefinit ist. Insbesondere:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \leq 0 \quad , \quad \det(\partial^2 S) \geq 0$$

Definition (Wärmekapazität und Kompressibilität). Die spezifische Wärme für festes Volumen V und diejenige für festen Druck p sind:

$$C_V := \left. \frac{\delta Q}{\delta T} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$$

$$C_p := \left. \frac{\delta Q}{\delta T} \right|_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p = \left. \frac{\partial U + p \partial V}{\partial T} \right|_p = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p + p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$$

Die isotherme Kompressibilität ist definiert als

$$\kappa_T := -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T$$

Es gilt $C_V \geq 0$, $\kappa_T \geq 0$ und $C_p \geq 0$. Weiter gilt:

$$C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} \geq 0$$

mit $\alpha = \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$.

2.6 Weitere thermodynamischen Potentiale

2.6.1 Die Legendre Transformation

Definition (Legendretransformierte). Sei $D \subset \mathbb{R}^n$ und $f : D \rightarrow \mathbb{R}$. Die Legendretransformierte f^* von f ist definiert für jene $p \in \mathbb{R}^n$, für welche

$$f^*(p) = \sup_{x \in D} (p \cdot x - f(x))$$

endlich ist. Wir nennen den Definitionsbereich D^* .

Theorem. Sei $f : D \rightarrow \mathbb{R}$ eine reelle Funktion. Dann gilt:

- (i) $f^* : D^* \rightarrow \mathbb{R}$ ist konvex.
- (ii) Ist f konvex, so ist $f^{**} = f$ (mit $D^{**} = D$)
- (iii) Ist $f = f(x, y)$ konvex in (x, y) , so ist $f^*(p, y)$ konkav in y .

$$f^*(p, y) = \sup_x [p \cdot x - f(x, y)]$$

Ist $f(S, V, N)$ konvex, so ist $f^{*(S \rightarrow T)}(T, V, N)$ konvex in T und konkav in allen anderen Variablen.

Bemerkung. Ist f differenzierbar und konvex, so gelten

$$(f^*)'(p_0) = x_0 \quad , \quad (f^*)' = (f')^{-1}$$

Falls f strikt konvex und differenzierbar ist, gilt sogar

$$x_0 = (f')^{-1}(p_0)$$

2.6.2 Energie

Homogenitätsrelation: $U = TS - pV + \mu N$. $U(S, V, N)$ ist konvex in S, V und N . Insbesondere gilt:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

Daraus folgt:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} = T \quad , \quad \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N} = -p \quad , \quad \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S,V} = \mu$$

2.6.3 Die (Helmholtz) freie Energie

$$F(T, V, N) = U(S, V, N) - TS = -pV + \mu N$$

wobei S als Lösung von $\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} = T$ aufgefasst wird. F ist homogen vom Grad 1 in V und N . Weiter folgt:

$$dF = dU - TdS - SdT = -pdV + \mu dN - SdT$$

Daraus folgt:

$$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N} = -S, \quad \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} = -p, \quad \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V} = \mu$$

$F(T, V, N)$ ist konkav in T und konvex in (V, N) .

Extremalprinzip für Helmholtz freie Energie Bei fixem Gesamtvolumen, fixer Gesamtstoffmenge und fixer Temperatur ist F im Gleichgewicht minimal.

Maxwell-Relationen Folgen aus $\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$ und anderen partiellen Ableitungen.

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

2.6.4 Die Enthalpie

$$H(S, p, N) = U(S, V, N) + pV = TS + \mu N$$

wobei V eine Lösung von $\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N} = -p$ ist. Weiter folgt:

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp + \mu dN$$

2.6.5 Die Gibbs'sche freie Energie

$$\begin{aligned} G(T, p, N) &= U(T, p, N) - TS(T, p, N) + pV(T, p, N) \\ &= F(T, p, N) + pV(T, p, N) = H(T, p, N) - TS \\ &= \mu(T, p)N \\ dG &= dU - d(TS) + d(pV) = -SdT + Vdp + \mu dN \end{aligned}$$

2.6.6 Das Grosskanonische Potential

$$\begin{aligned} \Omega(T, V, \mu) &= U(S, V, N) - TS - \mu N = F(T, V, N) - \mu N = -p(T, \mu)V \\ d\Omega &= -SdT - pdV - Nd\mu \end{aligned}$$

2.7 Konkavität, Konvexität und Extremalprinzip

Die freie Energie $F(T, V, N)$ ist konkav in $T > 0$ und konvex in (V, N) . Die Enthalpie $H(S, p, N)$ ist konkav in p und konvex in (S, N) . Die Gibbs'sche freie Energie $G(T, p, N)$ ist konkav in (T, p) und linear in N . Das Grosskanonische Potential $\Omega(T, V, \mu)$ ist konkav in (T, μ) und linear in V .

Extremalprinzip der freien Energie "Bei bestem Gesamtvolumen und fester Temperatur ist die freie Energie im vollständigen Gleichgewicht minimal."

$$F(T, V', N') + F(T, V'', N'') \geq F(T, V' + V'', N' + N'')$$

2.8 Reine und gemischte Phasen

Angenommen jeder Zustand $\sigma = (U, V)$ zu einem (T, p) ist eindeutig darstellbar als "Mischung" $\sigma = \sum_i^N \alpha_i \sigma_i$ mit $\alpha_i \geq 0 \forall i$ und $\sum_i^N \alpha_i = 1$ wobei $N = 1, 2, 3$.

Die Extrempunkte der konvexen Berührungsfigur (hier $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$) heissen reine Phasen. Diese Punkte sind definiert als diejenigen Zustände, die nicht innerhalb der Verbindungsstrecke von zwei anderen Punkten liegen und man somit nicht als echte Mischung von zwei Zuständen zum selben (T, p) auffassen kann.

Gibbs'sche Phasenregel Die Gibbs'sche Phasenregel besagt, dass die Berührungsflächen Simplices¹ sind. Sei nun n die Anzahl koexistierender Phasen in einer Mischung und f die Anzahl freier intensiver Grössen bei festem n . Dann besagt die Gibbs'sche Phasenregel ferner, dass Simplexes in Scharen vorkommen: Für ein System mit zwei Koordinaten (U, V) ist

$$f = 3 - n$$

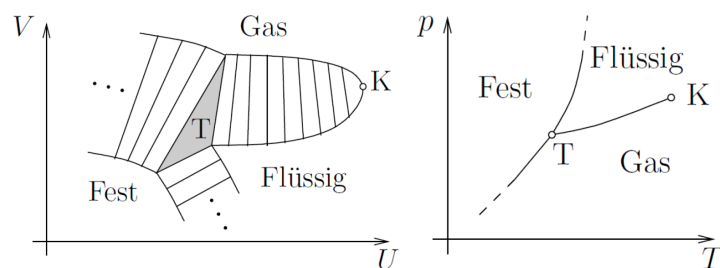


Abb. 1: Links: Entropiefläche (Ansicht von oben) im $U - V$ Diagramm. Rechts: Das zugehörige $p - T$ Phasendiagramm.

Die weissen Gebiete im $U - V$ und im $p - T$ Diagramm entsprechen reinen Phasen: Die Entropie ist dort strikt konkav und der Zusammenhang $(U, V) \leftrightarrow (T, p)$ bijektiv. Bei einem Phasenübergang n -ter Ordnung ist G als Funktion von T und p in seinen ersten $n - 1$ Ableitungen stetig, die n -te Ableitung ist stetig. Ein erster Ordnung Phasenübergang involviert generell latente Wärme, d.h. es wird Energie vom System aufgenommen oder abgegeben, ohne dass dies eine Temperaturänderung zur Folge hat.

Gleichung von Claius-Clapeyron

$$\frac{\partial p}{\partial T} \equiv \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V,N} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T,N} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{L_{12}}{T(V_2 - V_1)}$$

Da $\frac{\partial p}{\partial T}$ unabhängig ist von V , muss auch $\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T,N}$ unabhängig von V sein. Also ist S linear in V . L_{12} ist die Übergangswärme von Phase 1 zu Phase 2. Es gilt:

$$L_{12} := \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \delta Q = \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} TdS = T(S_2 - S_1)$$

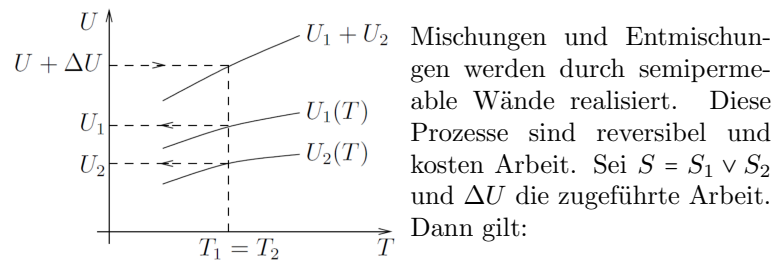
Für ein Wasser-Eis Gemisch ist $L_{12} > 0$, aber $V_2 - V_1 < 0$ und somit $\frac{\partial p}{\partial T} < 0$. Also kann bei isothermer Druckzunahme Eis schmelzen.

3 Mehrstoffsysteme

System besteht aus r Komponenten (= Stoffen). Wir betrachten nur Systeme, welche Mischprozesse zulassen. Gemischte Zustände sind Endzustände von Mischprozessen. Der ungemischte Zustand kann beschrieben werden durch $\sigma_i = (U_i, V_i, N_i)$ für $i = 1, \dots, r$ und der gemischte Zustand ist gegeben durch $\sigma = (U, V, N_1, \dots, N_r)$.

¹Ein Simplex ist ein n -dimensionales Polytop mit $n + 1$ Ecken (Extrempunkte). Dies ist die kleinste Anzahl Ecken, die ein n -dimensionales Polytop haben kann.

3.1 Thermodynamik von Mischungen



$$S_S(U, V, N_1, N_2) = S_{S_1}(U_1, V, N_1) + S_{S_2}(U_2, V, N_2)$$

$$U_1 + U_2 = U + \Delta U$$

$$T_1 = T_2$$

Nun können wir bereits bekanntes verallgemeinern:

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \sum_{i=1}^r \frac{\mu_i}{T}dN_i$$

Mit p dem Gesamtdruck des Gemisches und μ_i den entsprechenden chemischen Potentialen.

$$\mu_i = -T \left. \frac{\partial S}{\partial N_i} \right|_{U, V, N_{j \neq i}}$$

Von den $r+2$ intensiven Grössen $(T, p, \mu_1, \dots, \mu_r)$ sind nur $r+1$ frei wählbar. Insbesondere sind die μ_i intensiv und die N_i extensiv. Die chemischen Potentiale hängen nur von den Verhältnissen der N_i ab:

$$\mu_i = \mu_i(T, p, c_1, \dots, c_r) \quad , \quad c_i := \frac{N_i}{N} \quad , \quad N = N_1 + \dots + N_r$$

Wegen $c_1 + \dots + c_r = 1$ sind nur $r-1$ Konzentrationen frei wählbar. Die Gibbs'sche Phasenregel besagt nun

$$f = r + 2 - n$$

Extremalprinzip der Gibbs'schen Energie Da $G(T, p, N_1, \dots, N_r)$ konkav ist in (T, p) und konvex in (N_1, \dots, N_r) gilt:

$$G'(T, p, N'_1, \dots, N'_r) + G''(T, p, N''_1, \dots, N''_r) \geq G(T, p, N'_1 + N''_1, \dots, N'_r + N''_r)$$

Es folgt, dass im Gleichgewicht gilt: $\mu'_i = \mu''_i$.

3.2 Ideale Mischungen

Ideale Mischungen sind charakterisiert durch $\Delta U = 0$ und somit

$$U = \sum_{i=1}^r U_i$$

wobei $U_i = U_i(U, V, N_1, \dots, N_r)$. Weiter gilt $T_i = T_j \quad \forall i, j = 1, \dots, r$ und

$$S(U, V, N_1, \dots, N_r) = \sum_{i=1}^r S_i(U_i, V, N_i)$$

Für ideale Mischungen ist die adiabatische Entmischung isotherm.

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, \{N_k\}} = \sum_{i=1}^r \left. \frac{\partial S_i}{\partial U_i} \right|_{V, N_i} \left. \frac{\partial U_i}{\partial U} \right|_{V, \{N_k\}} = \frac{1}{T_1} \sum_{i=1}^r \left. \frac{\partial U_i}{\partial U} \right|_{V, \{N_k\}} = \frac{1}{T_1}$$

mit $T_1 \equiv T_i \quad \forall i$ und T der Temperatur der Mischung. Für die Freie Energie gilt:

$$F(T, V, N_1, \dots, N_r) = U - TS = \sum_{i=1}^r U_i - T \sum_{i=1}^r S_i = \sum_{i=1}^r F_i(T, V, N_i)$$

Somit:

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N_i} = - \sum_{i=1}^r \left. \frac{\partial F_i}{\partial V} \right|_{T, N_i} = \sum_{i=1}^r p_i$$

Mit p_i den Partialdrücken. Dass die Summe der Partialdrücke den Gesamtdruck der Mischung ergibt ist bekannt unter dem Namen Daltons Gesetz. Weiter gilt:

$$G(T, p, N_1, \dots, N_r) = \sum_{i=1}^r U_i - T \sum_{i=1}^r S_i + V \sum_{i=1}^r p_i = \sum_{i=1}^r G_i(T, p_i, N_i)$$

Daraus folgt:

$$\left. \frac{\partial G_i}{\partial p_i} \right|_{T, N_i} = \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T, N_i} = V$$

$$\left. \frac{\partial G}{\partial N_i} \right|_{T, p, N_{j \neq i}} = \mu_i(T, p, N_1, \dots, N_r)$$

Hier ist μ_i das chemische Potential der i -ten Komponente in der Mischung. Für gegebenes p und T gilt $G_i(T, p_i, N_i) = G_i(T, p_i(N_1, \dots, N_r), N_i)$ und somit:

$$\mu_i(T, p, N_1, \dots, N_r) = \mu_i^0(T, p_i)$$

wobei μ_i^0 das chemische Potential des reinen Stoffes ist. Im Falle eines idealen Gases gilt:

$$\left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T, N} = V = \frac{NRT}{p}$$

und somit:

$$G_i(T, p_i, N_i) = G_i(T, p, N_i) + \int_p^{p_i} \left. \frac{\partial G_i}{\partial p'} \right|_{T, N_i} dp'$$

$$= G_i(T, p, N_i) + N_i RT \log \left(\frac{N_i}{N} \right)$$

$$\Rightarrow G(T, p, N_1, \dots, N_r) = \sum_{i=1}^r G_i(T, p, N_i) + N_i RT \log \left(\frac{N_i}{N} \right)$$

Weiter gilt:

$$\mu_i(T, p, N_1, \dots, N_r) = \left. \frac{\partial G}{\partial N_i} \right|_{T, p} = \underbrace{\left. \frac{\partial G_i}{\partial N_i} \right|_{T, p}}_{=\mu_i^0(T, p)} + RT \log \left(\frac{N_i}{N} \right)$$

$$= \mu_i^0(T, p) + RT \log(c_i)$$

Mit $\frac{p_i}{p} = \frac{N_i}{N} = c_i$ den Konzentrationen. Weiter folgt:

$$S(T, p, N_1, \dots, N_r) = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p, N_i} = \sum_{i=1}^r S_i(T, p, N_i) - R \sum_{i=1}^r N_i \log \left(\frac{N_i}{N} \right)$$

Der Term $-R \sum_{i=1}^r N_i \log \left(\frac{N_i}{N} \right) > 0$ wird Mischentropie genannt.

3.3 Verdünnte Mischung

In Fällen wo die Potentiale der gemischten Zustände vereinfacht geschrieben werden kann sind verdünnte Mischungen. Im folgenden soll Stoff 1 ein Lösungsmittel sein mit Konzentration $c_1 \approx 1$ und $c_i \ll 1 \quad \forall i = 2, \dots, r$. Wir nehmen an dass U und V bei festem T und p linearisiert werden können.

$$U(T, p, N_1, \dots, N_r) = N_1 U \left(T, p, 1, \frac{N_2}{N_1}, \dots, \frac{N_r}{N_1} \right)$$

$$\approx N_1 \left(\tilde{u}_1(T, p) + \sum_{i=2}^r \frac{N_i}{N_1} \tilde{u}_i(T, p) \right)$$

$$= \sum_{i=1}^r N_i \tilde{u}_i(T, p)$$

$$V(T, p, N_1, \dots, N_r) \approx \sum_{i=1}^r N_i \tilde{v}_i(T, p)$$

Hier ist $\tilde{u}_i = \frac{U_i}{N_i}$ die spezifische Energie und $\tilde{v}_i = \frac{V_i}{N_i}$ das spezifische Volumen. Nun haben wir ein hypothetisches System sodass:

$$\tilde{U} = \sum_{i=1}^r N_i \tilde{u}_i \quad , \quad \tilde{V} = \sum_{i=1}^r N_i \tilde{v}_i$$

Für fixes $\tilde{N} = (N_1, \dots, N_r)$ ist die Entropie ein exaktes Differential.

$$d\tilde{S} = \frac{1}{T} (d\tilde{U} + p d\tilde{V}) = \sum_{i=1}^r N_i \frac{1}{T} (d\tilde{u}_i + p d\tilde{v}_i) = \sum_{i=1}^r N_i d\tilde{s}_i^0$$

Also existiert eine Funktion $\tilde{s}_i^0(\tilde{u}_i, \tilde{v}_i)$ so dass

$$\tilde{S}(\tilde{U}, \tilde{V}, N_1, \dots, N_r) = \sum_{i=1}^r N_i \tilde{s}_i^0(\tilde{u}_i, \tilde{v}_i) - R \sum_{i=1}^r N_i \log\left(\frac{N_i}{N}\right)$$

Weiter gilt:

$$\tilde{G}(T, p, N_1, \dots, N_r) = \sum_{i=1}^r N_i \tilde{\mu}_i^0(T, p) + RT N_i \log\left(\frac{N_i}{N}\right)$$

mit $\tilde{\mu}_i^0(T, p) := \tilde{u}_i(T, p) - T \tilde{s}_i^0(T, p) + p \tilde{v}_i(T, p)$. Es gilt:

$$\tilde{\mu}_i(T, p, c_1, \dots, c_r) = \tilde{\mu}_i^0(T, p) + RT \log(c_i)$$

und

$$\left. \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial T} \right|_p = -\tilde{s}_i^0 + R \log(c_i) \quad , \quad \left. \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial p} \right|_T = \tilde{v}_i$$

$$\left. \frac{\partial \tilde{\mu}_i^0}{\partial T} \right|_p = -\tilde{s}_i^0 \quad , \quad \left. \frac{\partial \tilde{\mu}_i^0}{\partial p} \right|_T = \tilde{v}_i$$

Wenn $c_i \ll c_1 \quad \forall i = 2, \dots, r$, dann $\log(c_1) \approx -\sum_{i=2}^r c_i$ und wir können schreiben:

$$\mu_1(T, p, c_1, \dots, c_r) = \tilde{\mu}_1^0(T, p) - RT \sum_{i=2}^r c_i$$

3.4 Anwendungen

3.4.1 Osmotischer Druck

Betrachte eine feste semipermeable Wand die nur Stoff 1 und Energie austauschen lässt. Gleichgewichtsbedingung: $\frac{T, p}{T_1} = \frac{T_1, p_1}{T_1}$ und $\mu_1(T, p, c_1, \dots, c_r) = \mu_1^0(T, p_1)$. Wir nehmen an $c_i \ll c_1 \quad \forall i = 2, \dots, r$ und $c_1 \approx 1$.

$$\tilde{\mu}_1^0(T, p) - \mu_1^0(T, p_1) = RT \sum_{i=2}^r c_i \approx \mu_1^0(T, p) - \mu_1^0(T, p_1)$$

Nach Linearisieren:

$$\left. \frac{\partial \mu_1^0}{\partial p} \right|_T (p - p_1) = v_1 (p - p_1) = RT \sum_{i=2}^r c_i$$

Für den osmotischen Druck $p - p_1$ folgt:

$$p - p_1 = \frac{RT \sum_{i=2}^r c_i}{v_1}$$

3.4.2 Lösung eines idealen Gases

Ein Gas ist gelöst in einer Flüssigkeit. Der Druck und die Temperatur sind fix. Für $\bar{\mu}_2^0$ dem chemischen Potential der reinen Gasphase und μ_2 demjenigen der Mischung gilt:

$$\mu_2(T, p) = \bar{\mu}_2^0(T, p) = \tilde{\mu}_2^0(T, p) + RT \log(c_2)$$

$$\left. \frac{\partial \bar{\mu}_2^0}{\partial p} \right|_T = \bar{v}_2 \stackrel{\text{id. Gas}}{=} \frac{RT}{p} \quad , \quad \left. \frac{\partial \tilde{\mu}_2^0}{\partial p} \right|_T = \tilde{v}_2$$

Hier sind \bar{v}_2 das Molvolumen des idealen Gases und \tilde{v}_2 die Änderung des Lösungsvolumens bei der Lösung eines Mols des Gases. Unter der Annahme $\tilde{v}_2 \ll \bar{v}_2$ gilt $\bar{v}_2 - \tilde{v}_2 \approx \bar{v}_2$ und aus $\bar{v}_2 \approx RT \frac{\partial}{\partial p} \log(c_2)$ erhalten wir das **Henry-Gesetz**.

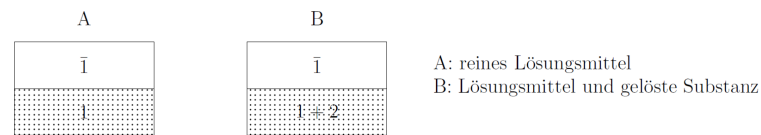
$$\left. \frac{\partial \log(c_2)}{\partial p} \right|_T = \frac{1}{p} = \frac{d \log(p)}{dp} \quad \Rightarrow \quad c_2 = \text{const} \cdot p$$

3.4.3 Konzentrationsverhältnisse in zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln

Betrachte zwei nicht mischbare Lösungsmittel 1 und 1* und Substanzen $2, \dots, r$ die gelöst sind in den Lösungsmitteln. Gleichgewichtsbedingung: $\tilde{\mu}_i^0(T, p) + RT \log(c_i) = \tilde{\mu}_i^{*0}(T, p) + RT \log(\bar{c}_i)$ wobei die linke Seite das chemische Potential in der Lösung 1 ist und die rechte Seite dasjenige in der Lösung 1* ist. Es folgt die **Nernst-Gleichung**:

$$\frac{\bar{c}_i}{c_i} = e^{\frac{\tilde{\mu}_i^0 - \tilde{\mu}_i^{*0}}{RT}}$$

3.4.4 Phasengleichgewicht binärer Systeme



Gleichgewichtsbedingung: $\bar{\mu}_1^0(T, p) = \mu_1(T, p)$. Wobei $\bar{\mu}_1^0(T, p)$ das chemische Potential der ersten Substanz in Phase $\bar{1}$ ist und $\mu_1(T, p)$ das von der reinen Phase 1 (A) respektive der Lösung 1 + 2 (B) bezeichnet. Nach Linearisierung:

$$\bar{\mu}_1^0(T^*, p^*) = \mu_1^0(T, p) \quad (A) \quad , \quad \bar{\mu}_1^0(T, p) = \mu_1^0(T, p) - RT c_2 \quad (B)$$

wobei T^* und p^* die Temperatur und der Druck sind wo der erste Stoff ohne das Lösungsmittel im Gleichgewicht ist. Weiter gilt:

$$\left. \frac{\partial \mu_1^0}{\partial p} \right|_T = v_1 \quad , \quad \left. \frac{\partial \mu_1^0}{\partial T} \right|_p = -s_1 \quad , \quad \left. \frac{\partial \bar{\mu}_1^0}{\partial p} \right|_T = \bar{v}_1 \quad , \quad \left. \frac{\partial \bar{\mu}_1^0}{\partial T} \right|_p = -\bar{s}_1$$

Mit $\Delta p = p - p^*$ und $\Delta T = T - T^*$ gilt:

$$\begin{aligned} \mu_1^0(T^* + \Delta T, p^* + \Delta p) &= \mu_1^0(T^*, p^*) + v_1 \Delta p - s_1 \Delta T \\ \bar{\mu}_1^0(T^* + \Delta T, p^* + \Delta p) &= \bar{\mu}_1^0(T^*, p^*) + \bar{v}_1 \Delta p - \bar{s}_1 \Delta T \\ &\Rightarrow \bar{\mu}_1^0 - \mu_1^0 = (\bar{v}_1 - v_1) \Delta p - (\bar{s}_1 - s_1) \Delta T \\ &\Rightarrow -RT c_2 = (\bar{v}_1 - v_1) \Delta p - (\bar{s}_1 - s_1) \Delta T \end{aligned}$$

Für $c_2 = 0$ erhalten wir die Clausius-Clepeyron Gleichung.

- Dampfdruckniedrigung ($\Delta T = 0$). Raoult'sches Gesetz:

$$\Delta p = -\frac{RT c_2}{\bar{v}_1 - v_1}$$

- Siedepunkterhöhung / Gefrierpunktsniedrigung ($\Delta p = 0$).

$$\Delta T = \frac{RT c_2}{\bar{s}_1 - s_1} = \frac{RT^2 c_2}{L_{1\bar{1}}}$$

wobei $L_{1\bar{1}}$ die Übergangswärme ist.

3.5 Chemische Gleichgewichte

Nun betrachten wir Reaktionen, bei denen sich die Stoffzahlen ändern können. Seien A_1, \dots, A_r die involvierten Stoffe die s Reaktionen durchlaufen. Es gilt:

$$\sum_{i=1}^r \nu_i^k A_i \quad (k = 1, \dots, s)$$

mit $\nu_i^k \in \mathbb{N}$ den stöchiometrischen Koeffizienten

Beispiel. Für $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$ schreibt man $-2H_2 - O_2 + 2H_2O = 0$ und somit $\nu = (-2, -1, 2)$.

Die Molzahlen N_1, \dots, N_r können sich im materiell abgeschlossenen System wie folgt verändern

$$dN_i = \sum_{k=1}^s \nu_i^k d\lambda^k \Rightarrow N_i = N_i^0 + \sum_{k=1}^s \nu_i^k \lambda_i^k$$

Hier ist $d\lambda^k$ der Grad bis zu dem die k -te Reaktion abgelaufen ist. Falls $d\lambda^k = 1$ und $d\lambda^j = 0 \ \forall j \neq k$, erhalten wir die Gleichgewichtsbedingung

$$0 = dG = \sum_{i=1}^r \frac{\partial G}{\partial N_i} dN_i = \vec{\nu} \cdot d\vec{N} = \sum_k \vec{\mu} \cdot \vec{\nu}^k d\lambda^k \\ \Rightarrow \sum_{i=1}^r \nu_i^k \mu_i = 0 \quad \forall k = 1, \dots, s$$

Bemerkung. Es gilt:

$$G_i = N_i \mu_i = U_i - TS_i + pV_i \Rightarrow \mu_i = u_i - Ts_i + pv_i$$

A priori können die Energie und die Entropie beliebig normiert sein.

$$u_i \mapsto u_i + a_i \quad , \quad s_i \mapsto s_i + b_i \quad \Rightarrow \quad \mu \mapsto \mu_i + a_i - b_i T =: \tilde{\mu}_i$$

Die Normierungskonstanten müssen erfüllen:

$$\sum_{i=1}^r \nu_i^k (\mu_i + a_i - Tb_i) = 0 \quad k = 1, \dots, s$$

Reaktionen in idealen Gasen Das chemische Potential der Komponenten im Gemisch:

$$\mu_i(T, p, c_1, \dots, c_r) = \mu_i^0(T, p) + RT \log(c_i)$$

wobei $\mu_i^0(T, p)$ das chemische Potential der reinen Komponente bezeichnet. Es folgt das **Massenwirkungsgesetz**:

$$\prod_{i=1}^r c_i^{\nu_i} = \exp\left(-\frac{1}{RT} \sum_i \nu_i \mu_i^0(T, p)\right) =: K(T, p)$$

$K(T, p)$ hängt nur von T und p ab und bestimmt den Gleichgewichtszustand N_1, \dots, N_r auf der stöchiometrischen Geraden $N_i = N_i^0 + \lambda \nu_i$.

Wichtige Merkmale sind Volumenänderungen ΔV und Reaktionswärme Q . Das Entfernen einer Wand bei festem T und p sind i.A. irreversibel. Nach Einstellung des Gleichgewichts: $\Delta U = -p\Delta V + Q$. Mit $H = pV + U$ folgt $Q = \Delta H$. Die Reaktion heisst endotherm, falls $\Delta H > 0$ und exotherm, falls $\Delta H < 0$.

3.5.1 Spezialfall: Ideale Gase

Für ideale Gase sind innere Energie U_i und Partialdrücke p_i additiv.

$$H(S, p, N_1, \dots, N_r) = \sum_{i=1}^r H_i(S_i, p_i, N_i)$$

$$H(T, p, N_1, \dots, N_r) = \sum_{i=1}^r H_i(T, p_i, N_i) = \sum_{i=1}^r N_i h_i(T, p_i)$$

Mit $h_i(T, p) = u_i(T) + pv_i(T, p) = u_i(T) + RT \equiv h_i(T)$.

$$\Delta H = \Delta \lambda \sum_{i=1}^r \nu_i h_i(T)$$

$$\Delta V = \Delta \lambda \sum_{i=1}^r \nu_i v_i(T, p) = \Delta \lambda \frac{RT}{p} \underbrace{\sum_{i=1}^r \nu_i}_{=: \nu}$$

Hier ist ν die Anzahl der in der Reaktion gewonnenen/verlorenen Teilchen. Für die (T, p) -Abhängigkeit des Gleichgewichts gilt wegen

$$\frac{\partial \mu_i^0}{\partial p} \Big|_T = v_i \quad , \quad \frac{\partial \mu_i^0}{\partial T} \Big|_p = -s_i \quad , \quad \frac{dh_i}{dT} = c_p^i(T)$$

mit c_p^i die isobare spezifische Wärme, dass

$$\frac{\partial \log(K)}{\partial p} \Big|_T = -\frac{1}{RT} \underbrace{\sum_{i=1}^r \nu_i v_i(T, p)}_{\Delta V} = -\frac{\nu}{p}$$

$$\frac{\partial \log(K)}{\partial T} \Big|_p = \frac{1}{RT^2} \sum_{i=1}^r \nu_i \underbrace{(\mu_i^0 + Ts_i)}_{h_i = \Delta V} = \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{Q}{RT^2}$$

$$\frac{d}{dT} \Delta H(T) = \sum_{i=1}^r \nu_i c_p^i(T)$$

Mit ΔV der Volumenänderung bei einmaligem Umsatz $\Delta \lambda = 1$ der Reaktion. Für $\Delta V = 0, \nu = 0$ ist K unabhängig von p und somit ist das Gleichgewicht druckunabhängig. ΔH ist die Entropieänderung und Reaktionswärme bei einmaligem Umsatz.

4 Klassische Statistische Mechanik

Ein klassisches System wird in der klassischen statistischen Mechanik beschrieben durch die Angabe eines endlichen 'Gefäßes' $\Lambda \subseteq \mathbb{R}^3$, des Phasenraums $\Gamma_N = \mathbb{R}^{6N}$, der Hamiltonfunktion H , und eines Zustandes. Der Zustand ist hier das Wahrscheinlichkeitsmass $d\mu(x) = \omega(x)dx$ auf dem Phasenraum Γ_N . Wir bezeichnen ω manchmal als die "Dichte". Reine Zustände haben eine Dichte der Form $\omega(x) = \delta(x - x_0)$ für ein $x_0 \in \Gamma$. Alle anderen Zustände heissen gemischt.

Die Zeitevolution eines klassischen mechanischen Systems ist gegeben durch den Hamilton'schen Fluss $x \mapsto \phi_t(x)$. Demnach ist die Zeitevolution eines 'statistischen' Zustandes $\omega_t(x) = \omega(\phi_{-t}(x))$. Es gilt: $D\phi_t = 1$.

4.0 Gibbs Paradox

Betrachte ein Gasgemisch. Mit semipermeablen Wänden lassen sich die Stoffe trennen. Wir nennen diesen Prozess p . Die dabei aufgewendete Arbeit ist

$$W = NRT \log(2) = -Q \quad , \quad W = nk_B T \log(2)$$

mit N der Anzahl Mol des Stoffes und n die Anzahl der Teilchen des Stoffes. Dieser Prozess ist reversibel. Betrachte den Spezialfall $n = 2$. Hier könnte man einen alternativen Prozess \bar{p} benutzen um die zwei Teilchen zu trennen: man kann eine Wand einschieben. Dieser Prozess kostet keine Arbeit. Nun gilt aber: $W(p^{-1} \circ \bar{p}) = -2k_B T \log(2)$ und $p^{-1} \circ \bar{p}$ ist zyklisch. Dies ist ein Widerspruch zum 2. HS! Betrachte das folgende Setup. Zwei Behälter mit einer Trennwand und zwei Stoffen mit je einem Molekül sollen am Schluss gleich getrennt sein, wobei am Anfang die Moleküle auf verschiedenen Seiten der Trennwand sind für die zwei Behälter. Ein Agent Memory wird eingeführt der misst welcher der beiden Stoffe auf der linken Seite des Behälters ist und diese Information speichert. Solange die Behälter nicht identisch sind, wird immer wieder die Trennwand entfernt und neu eingefügt. Diese Prozesse kosten keine Arbeit. Das Paradox wird nun damit erklärt, dass es Arbeit kostet um ein Bit Speicher zu löschen/initialisieren. Diese Arbeit beträgt mindestens $k_B T \log(2)$. Dies ist bekannt als das Bennett-Landauer-Prinzip. Das Löschen des Memory (zwei Bits) braucht $W = 2k_B T \log(2)$ Arbeit.

4.1 Die mikrokanonische Gesamtheit

Definition (Ensemble/Gesamtheit). Ein Ensemble (auch Gesamtheit) ist eine Menge gleichartiger präparierter Systeme von Teilchen im thermodynamischen Gleichgewicht. Es gibt drei verschiedene Ensembles: Das mikrokanonische, das kanonische und das grosskanonische. Beim mikrokanonischen sind Energie, Teilchenzahl und Volumen fixiert, beim kanonischen nur

die Teilchenzahl und das Volumen und beim grosskanonischen nur noch das Volumen.

4.1.1 Die Ergodenhypothese

Definition (Erwartungswert). Der Erwartungswert einer Observablen $f = f(x)$ zur Zeit t für ein System, welches zur Zeit $t = 0$ im Zustand ω ist, ist definiert als

$$\langle f \rangle_{\omega_t} := \int_{\Gamma_N} dx \omega_t(x) f(x) = \int_{\Gamma_N} dx \omega(x) f(\phi_t(x))$$

Die letzte Gleichheit gilt, weil der Hamiltonsche Fluss volumenerhaltend ist. Gleichbedeutend: $D\phi_t = 1$.

Der Wiederkehrrsatz von Poincaré sagt, dass für volumenerhaltende Flüsse fast alle Punkte $x_0 \in \Gamma_N$ Wiederkehrpunkte sind. Insbesondere konvergiert $\langle f \rangle_{\omega_t}$ für $t \rightarrow \infty$ für die meisten Zustände gar nicht.

Definition (Zeitmittelwert). Nach dem Ergodensatz von Birkhoff, existiert für jede Verteilung ω der Zeitmittelwert:

$$\langle f \rangle_{\bar{\omega}} := \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \langle f \rangle_{\omega_t}$$

Wir deuten diesen als Erwartungswert im thermodynamischen Gleichgewicht.

Definition (Wahrscheinlichkeitsdichte). Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist die zeitgemittelte Dichte ω_t :

$$\bar{\omega} := \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \omega_t$$

Definition (Mikrokanonische Gesamtheit). Die mikrokanonische Gesamtheit bei Energie E ist der Zustand

$$\omega_E(x) := \frac{1}{\Sigma(E)} \delta(H(x) - E)$$

und die zugehörige Zustandssumme ist:

$$\Sigma(E) := \int_{\Gamma_N} dx \delta(H(x) - E)$$

Weil H invariant ist unter dem Fluss ϕ_t ist es auch das Wahrscheinlichkeitsmass $d\mu_E = \omega_E(x) dx$ invariant, genau so wie die Energiefläche $\Gamma_N(E) = \{x \in \Gamma_N \mid H(x) = E\}$.

Bemerkung. 1) ω_E hat nur Support auf $\Gamma_N(E)$

2) $\omega_{E,t} = \omega_{E,0}(\phi_{-t}(x)) = \omega_E(x)$ da ω_E invariant ist unter ϕ_t .

Bemerkung. ω_E ist diejenige Verteilung auf $\Gamma_N(E)$, welche die Informationstheoretische Entropie $S(\omega)$ maximiert.

$$S(\omega) = -k_B \int_{\Gamma_N} dx \omega(x) \log(\omega(x) h^{3N})$$

Ergodenhypothese Fast alle Bahnen der Energie E kommen jedem Punkt in $\Gamma_N(E)$ immer wieder beliebig nahe und zwar gleichmässig oft. \Leftrightarrow Das einzige unter ϕ_t invariante Wahrscheinlichkeitsmass auf $\Gamma_N(E)$ ist die mikrokanonische Gesamtheit.

Nach der Ergodenhypothese gilt für jeden Zustand der Form $\omega(x) = \tilde{\omega}(x) \delta(H(x) - E)$ für feste Energie E : $\bar{\omega} = \omega_E$. Die zeitgemittelte Verteilung ist also die mikrokanonische. Dies impliziert für jede Funktion f auf dem Phasenraum Γ_N , dass ihr Zeitmittel gleich dem Ensemblemittel ist: $\langle f \rangle_{\bar{\omega}} = \langle f \rangle_{\omega_E}$.

Bemerkung. Für allgemeine Zustände

$$\omega(x) dx = \int dE (\tilde{\omega}(x) \delta(H(x) - E) dx)$$

lässt sich der Zeitmittelwert als Mittelwert über das Ensemble beschreiben.

$$\langle f \rangle_{\bar{\omega}} = \int dE W_E \int_{\Gamma_N} dx \omega_E(x) f(x)$$

wobei

$$W_E = \int dx \tilde{\omega}(x) \delta(H(x) - E)$$

somit sind die Erwartungswerte von Observablen im thermodynamischen Gleichgewicht alleine durch die Energieverteilung W_E bestimmt.

4.1.2 Das Gibbs'sche Variationsprinzip

Definition (Informationstheoretische Entropie). $x \in \Omega$ abzählbar. p : Wahrscheinlichkeitsverteilung auf Ω sodass $\sum_{x \in \Omega} p(x) = 1$.

$$S_{IT} = - \sum_{x \in \Omega} p(x) \cdot \log_2(p(x))$$

Hierbei haben wir $\omega(x)$ diskretisiert zu $p(x)$:

$$p(x) = \int_{\sigma(x)} \omega dx \approx \omega(x) h^{3N}$$

Wobei $\sigma \in \Gamma_N$ von Volumen h^{3N} ist.

Definition (Statistische-Mechanik Entropie). Wir definieren die Entropie einer Wahrscheinlichkeitsverteilung ω auf Γ_N als

$$S_{SM}(\omega) := -k_B \int_{\Gamma_N} dx \omega(x) \log(\omega(x) h^{3N})$$

wobei $h > 0$ eine Konstante mit der Dimension einer Wirkung ist.

Bemerkung.

$$S_{SM}(\omega) = -k_B \sum_x \underbrace{h^{3N} \omega(x)}_{=p(x)} \ln(\omega(x) h^{3N}) = -k_B \ln(2) S_{IT}(p)$$

Bemerkung. Die so definierte Entropie $S(\omega)$ lässt sich interpretieren als Mass für die fehlende 'Information', die nötig wäre um den reinen Zustand eines Systems bis zur Präzision h^{3N} zu bestimmen. Wenn man n Stichproben x_1, \dots, x_n gemäss Wahrscheinlichkeitsverteilung $\omega(x)$ nimmt, so ist die Anzahl Möglichkeiten die verschiedenen Stichproben aus den verschiedenen Zellen zu ziehen $\sim e^{nk_B^{-1} S(\omega)}$ und die Anzahl Ja/Nein-Fragen, die nötig wären um herauszufinden in welchem Zustand die n Kopien des Systems sind, ist $\sim \frac{n}{K_B \log(2)} S(\omega)$.

Lemma (Eigenschaften der Entropie). (i) Die Entropie ist strikt konkav: Für $\omega = \lambda \omega_1 + (1 - \lambda) \omega_2$, $0 \leq \lambda \leq 1$, gilt:

$$S(\omega) \geq \lambda S(\omega_1) + (1 - \lambda) S(\omega_2)$$

mit Gleichheit nur für $\lambda = 0, 1$ oder $\omega_1 = \omega_2$.

(ii) Trennungssatz: Sei ω ein Zustand auf $\Gamma_N = \Gamma_{N_1} \times \Gamma_{N_2}$ mit $N = N_1 + N_2$. Die Marginalverteilungen seien

$$\omega_1(x_1) = \int_{\Gamma_{N_2}} dx_2 \omega(x_1, x_2), \quad \omega_2(x_2) = \int_{\Gamma_{N_1}} dx_1 \omega(x_1, x_2)$$

Diese sind Zustände auf Γ_{N_1} respektive Γ_{N_2} . Es gilt: $S(\omega) \leq S(\omega_1) + S(\omega_2)$ mit Gleichheit genau dann, wenn die Systeme unkorreliert sind, d.h. falls $\omega(x_1, x_2) = \omega_1(x_1) \omega_2(x_2)$

(iii) Die Entropie bleibt unter der Hamiltonschen Dynamik erhalten: $S(\omega_t) = S(\omega)$, wobei $\omega_t(x) = \omega(\phi_{-t}(x))$ und ϕ_t der Hamiltonsche Fluss ist.

- (iv) Definiere den zeitgemittelten Zustand auf dem Zeitintervall $[0, T]$ als

$$\bar{\omega}_T := \frac{1}{T} \int_0^T dt \omega_t$$

Die Entropie dieser Zustände nimmt monoton mit T zu:

$$S(\bar{\omega}_{nT}) \geq S(\bar{\omega}_T)$$

für $T > 0$ und $n = 1, 2, \dots$. Das heisst: die Unsicherheit über den eigentlichen Zustand nimmt zu, wenn T grösser wird.

Gibbs'sches Variationsprinzip Unter allen Zuständen zu festen N, E hat der Gleichgewichtszustand die maximale Entropie.

Lemma (Maximierer der Entropie). Sei $\Omega \subset \Gamma_N$ eine Teilmenge des Phasenraums mit endlichem Volumen $0 < |\Omega| < \infty$ und ω eine Wahrscheinlichkeitsverteilung mit $\text{supp}(\omega) \subset \Omega$. Unter all diesen Verteilungen maximiert die Gleichverteilung $\omega_u \equiv |\Omega|^{-1}$ die Entropie.

Theorem (Mikrokanonische Gesamtheit und maximale Entropie). Für feste Energie E und Teilchenzahl N maximiert die mikrokanonische Gesamtheit die Entropie.

Bemerkung.

$$\begin{aligned} \omega_E(x) h^{3N} &= p(x) = \frac{h^{3N}}{\Sigma(E, V, N)} \\ S_{SM}(\omega_E) &= -k_B \int_{\Gamma_N} dx \omega_E(x) \log \left(\frac{h^{3N}}{\Sigma(E, V, N)} \right) \\ &= k_B \log \left(\frac{\Sigma(E, V, N)}{h^{3N}} \right) \end{aligned}$$

Beispiel (1-atomiges ideales Gas). Die Entropie des GGW Zst. ist

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &= k_B \log \left(\frac{\Sigma(E, V, N)}{h^{3N}} \right) \\ \Sigma(E, V, N) &= \int_{\Gamma_N} dx \delta(H(x) - E) \end{aligned}$$

Konkret gilt:

$$\begin{aligned} \Sigma(E, V, N) &= \int_{\Gamma_N} d^{3N}q \, d^{3N}p \, \delta(E - H(x)) \\ &= \int_{\Gamma_N} d^{3N}q \, d^{3N}p \, \frac{d}{dE} \theta(E - H(x)) \\ &= \frac{d}{dE} \int_{\Lambda^N} d^{3N}q \int_{\{H(q,p) \leq E\}} d^{3N}p \\ &= \frac{d}{dE} V^N A_{3N} (2mE)^{\frac{3N}{2}} \equiv \frac{d}{dE} \phi(E) \\ \phi(E) &:= \int_{\Gamma_N} dx \theta(E - H(x)) \\ A_d &= \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma(\frac{d}{2} + 1)} \quad , \quad \Gamma(k+1) = k! \approx k^k e^{-k} \\ S_{SM} &= k_B \left(\frac{3N}{2} + N \log \left(\left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \frac{1}{h^3} \right) + \log \left(\frac{3N}{2E} \right) \right) \end{aligned}$$

Der letzte Term ist vernachlässigbar für grosse N .

4.1.3 Der Gleichverteilungssatz

Wir betrachten ein Hamiltonsches System mit f Freiheitsgraden und arbeiten in den unabhängigen Koordinaten $(x_1, \dots, x_{2f}) = (q_1, p_1, \dots, q_f, p_f)$. Der Hamiltonian sei $H = H(x)$.

Theorem (Gleichverteilungssatz). Sei $\langle \cdot \rangle$ der Mittelwert über die Wahrscheinlichkeitsverteilung im Gleichgewicht. Weiter sei $\Sigma(E)$ die mikrokanonische Zustandssumme und $\Phi(E)$ wie oben definiert. Es gilt

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle \equiv \frac{1}{\Sigma(E)} \int_{\Gamma_N} dx \delta(H(x) - E) x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} = \delta \left[\frac{d}{dE} \log(\Phi(E)) \right]^{-1}$$

Korollar (Folgerung aus Gleichverteilungssatz). Mit der Definition der Entropie $S(E) = k_B \log(\Sigma(E)/h^{3N})$, und $\log(\Sigma(E)) \approx \log(\Phi(E))$ für grosse N , folgt

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{ij} \left[\frac{1}{k_B} \frac{d}{dE} S(E) \right]^{-1} = \delta_{ij} k_B T$$

Bemerkung (Anwendung). Für $H = \sum_i \underbrace{\frac{1}{2m} p_i^2}_{=K_i} + \sum_i \underbrace{c q_i^r}_{=V_i}$ sei $x_i = q_k$

und $x_j = q_k$. Dann gilt:

$$\langle V_k \rangle = \frac{1}{r} \left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{r} k_B T \quad , \quad \langle K_k \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

Beispiele

(i) 1-atomiges Gas: $V_i = 0$, $U = \frac{3}{2} N k_B T$, $c_v = \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_V \frac{1}{N} = \frac{3}{2} k_B$

(ii) 2-atomiges Gas mit d konstant: $U = \frac{5N}{2} k_B T$, $c_v = \frac{5}{2} k_B$

(iii) 2-atomiges Gas mit Verbindung die um $d > 0$ schwingt:
 $V_{\text{Molekül}} = c \cdot |x_{\text{rel}}|^2$, x_{rel} in eine Dimension beschränkt,
 $c_v = \frac{5+1+1}{2} k_B = \frac{7}{2} k_B$, x_{rel}

(iv) 2 atomiges Gas mit Verbindung die um $d = 0$ schwingt:
 $V_{\text{Molekül}} = c \cdot |x_{\text{rel}}|^2$, x_{rel} in allen 3 Dimensionen:
 $V_{\text{Molekül}} = c \cdot (x_{\text{rel},1})^2 + c (x_{\text{rel},2})^2 + c (x_{\text{rel},3})^2$,
 $c_v = \frac{3+2 \cdot 3}{2} k_B = \frac{9}{2} k_B$

Der Übergang von schwingend zu steif ist unstetig und kann nur quantenmechanisch erklärt werden. Den schwingenden Freiheitsgrad für grosse Schwingungsfrequenzen muss man nicht berücksichtigen.

4.2 Die kanonische Gesamtheit

Betrachte zwei Systeme im thermischen Kontakt mit $V' \gg V$ und $N' \gg N$. Die zwei Systeme können Wärme austauschen, doch ihre Volumen und Teilchenzahlen bleiben konstant. Der Zustand des Gesamtsystems sei die mikrokanonische Gesamtheit zur Energie E . Wir vernachlässigen die Wechselwirkung der beiden Systeme und können deshalb annehmen: $H_0(x, x') = H(x) + H'(x')$. Der Zustand des kleinen (ungestrichenen) Systems ist:

$$\begin{aligned} \omega(x) &= \frac{1}{\Sigma_0(E)} \int_{\Gamma_{N'}} dx' \delta(H(x) + H'(x) - E) \\ &= \frac{1}{\Sigma_0(E)} \Sigma'(E - H(x)) = \frac{1}{\Sigma_0(E)} e^{k_B^{-1} S'(E - H(x))} \end{aligned}$$

Taylorentwicklung von S' nach $H(x)$:

$$S'(E - H(x)) = \underbrace{S'(E)}_{\sim N'} - \underbrace{\frac{\partial S'}{\partial E}}_{=\frac{1}{T}} \underbrace{H(x)}_{\sim N} + \frac{1}{2} \underbrace{\frac{\partial^2 S'}{\partial E^2}}_{\sim \frac{1}{N'}} \underbrace{H(x)^2}_{\sim N^2} - \dots$$

$\sim \frac{N}{N'} \cdot N$

Im Limes $(E, V', N') \rightarrow \infty$ erhalten wir:

$$\begin{aligned}\omega(x) &= \frac{1}{\Sigma_0(E)} e^{k_B^{-1}(S'(E) - \frac{1}{T}H(x))} = \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta H(x)} \\ Z(\beta) &= \int_{\Gamma_N} e^{-\beta H(x)} = \int dE dx \delta(H(x) - E) e^{-\beta E} \\ &= \int dE e^{-\beta E} \Sigma(E)\end{aligned}$$

$\omega(x)$ heisst kanonische Gesamtheit und $Z(\beta)$ ist die kanonische Zustandssumme. Mit $\log(\omega(x)) = -\beta H(x) - \log(Z(\beta))$ folgt:

$$S(\omega) = -k_B \int_{\Gamma_N} dx \omega(x) \log(\omega(x)) = k_B \beta \langle H \rangle + k_B \log(Z(\beta))$$

Für die freie Energie folgt:

$$F(\beta) = U - TS \equiv \langle H \rangle - \frac{S}{\beta} = -\frac{1}{\beta} \log(Z(\beta))$$

4.3 Die grosskanonische Gesamtheit

Wir betrachten wieder zwei Systeme die nun aber im thermischen und materiellen Gleichgewicht sind und somit sowohl Wärme als auch Teilchen austauschen. Es gilt: $V' \gg V$, $H_0(x, x') = H(x) + H'(x')$ und $N_0 = N' + N$. Der Zustand des kleineren Systems ist:

$$\begin{aligned}\omega(N, x) &= \frac{1}{Z_0(\beta)} \int_{\Gamma_{N_0-N}} dx' e^{-\beta H'(x')} e^{-\beta H(x)} \\ &= \frac{e^{-\beta F'(\beta, N_0-N)}}{Z_0(\beta)} e^{-\beta H(x)}\end{aligned}$$

Taylorentwicklung von F' nach N liefert:

$$F'(\beta, N_0 - N) = F'(\beta, N_0) - \mu N + \mathcal{O}\left(\frac{1}{N_0}\right)$$

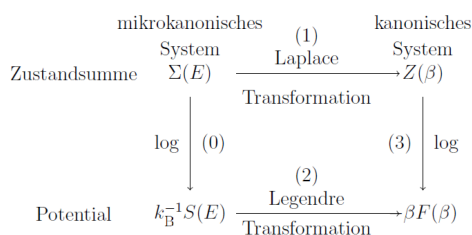
Für den Zustand des kleinen Systems folgt:

$$\begin{aligned}\omega(N, x) &= \frac{e^{-\beta(H(x) - \mu N)}}{\Xi(\beta, \mu)} \quad \text{mit} \\ \Xi(\beta, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma_N} dx e^{-\beta(H(x) - \mu N)} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(\beta) \quad \text{mit } z = e^{\beta \mu}\end{aligned}$$

$\omega(N, x)$ ist die grosskanonische Gesamtheit und $\Xi(\beta, \mu)$ ist die Zustandssumme. z wird auch als Fugazität bezeichnet. Wir definieren das grosskanonische Potential Ω als

$$\Omega(\beta, \mu) = U - TS - \mu N = -\frac{1}{\beta} \log(\Xi(\beta, \mu))$$

4.4 Äquivalenz der Gesamtheiten



Mittels Legendre Transformation erhalten wir:

$$-\beta F_{mikro}(\beta) = -\beta \inf_S (U(S) - TS) = \sup_E (k_B^{-1} S_{mikro}(E) - \beta E)$$

Wobei S_{mikro} jene Entropie ist, welche aus dem mikrokanonischen Ensemble hergeleitet wurde. Das Supremum wird angenommen für

$$k_B^{-1} \frac{\partial S_{mikro}}{\partial E} = \beta$$

Die kanonische Zustandssumme wird berechnet durch

$$\begin{aligned}Z(\beta) &= \int dE d^{-\beta E} \Sigma(E) \equiv \int dE d^{g(E)} \\ g(E) &= -\beta E + \log(\Sigma(E)) = -\beta E + k_B^{-1} S_{mikro}(E) \\ g'(E) &= -\beta + k_B^{-1} \frac{\partial S_{mikro}}{\partial E} \\ g''(E) &= k_B^{-1} \frac{\partial^2 S_{mikro}}{\partial E^2} = \mathcal{O}(1/N)\end{aligned}$$

Der grösste Beitrag zum Integral befindet sich bei der Energie $E = E_0$, wo $g'(E_0) = 0$, d.h. wo

$$k_B^{-1} \frac{\partial S_{mikro}}{\partial E} \Big|_{E_0} = \beta$$

Mit der Näherung

$$g(E) \approx g(E_0) + \frac{1}{2} g''(E_0) (E - E_0)^2$$

wenden wir die Sattelpunkapproximation an und erhalten:

$$\begin{aligned}Z(\beta) &\approx e^{-\beta E_0 + k_B^{-1} S_{mikro}(E_0)} \int dE e^{\frac{1}{2} g''(E_0) (E - E_0)^2} \\ &= e^{-\beta F_{mikro}(\beta)} \underbrace{\mathcal{O}(|g''(E_0)|^{-1/2})}_{=\mathcal{O}(N^{\frac{1}{2}})}\end{aligned}$$

Somit ist

$$F(\beta) \equiv -\beta^{-1} \log(Z(\beta)) = F_{mikro}(\beta) + \mathcal{O}(\log(N))$$

4.5 Äquivalenz der Entropien

Betrachte die informationstheoretische Entropie und die Statistische-Mechanik Entropie. Wir betrachten nun den Grenzfall wo wir $\omega \rightarrow p$ diskretisieren.

$$p(x) = \int_{\sigma(x)} \omega dx \approx \omega(x) \int_{\sigma} dx = \omega(x) h^{3N}$$

wobei $\sigma \subset \Gamma_N$ von Volumen h^{3N} , d.h. $\int_{\sigma} dx = h^{3N}$. σ ist die kleinste Einheit die man betrachten kann. D.h. ω kann sich darauf nicht ändern, bzw macht keinen Sinn. Damit folgt:

$$\begin{aligned}S_{SM}(\omega) &= -k_B \sum_x h^{3N} \omega(x) \ln(\omega(x) h^{3N}) = -k_B \sum_x p(x) \ln(p(x)) \\ &= k_B \ln(2) S_{IT}(p)\end{aligned}$$

Für ein 1-atomiges ideales Gas gilt: Bei einem Prozess bei dem $U_0 \rightarrow U$ und $V_0 \rightarrow V$ ist

$$\begin{aligned}S_{SM} &= k_B N \left(\frac{3}{2} + \log \left(\left(\frac{4\pi m}{3} \right)^{3/2} \frac{1}{h^3} \right) \right) + k_B N \frac{3}{2} \log \left(\frac{E}{N} \right) \\ &\quad + k_B N \log(V) \\ \Delta S_{SM} &= k_B N \frac{3}{2} \log \left(\frac{U}{U_0} \right) + k_B N \log \left(\frac{V}{V_0} \right) \\ \Delta S_p &= n \left(\int_{T_0}^T c_V \frac{dT}{T} + \int_{V_0}^V R \frac{dV}{V} \right) \\ &= n c_v \log \left(\frac{U}{U_0} \right) + n R \log \left(\frac{V}{V_0} \right) \\ \Rightarrow R &= k_B \frac{N}{n} = k_B N_A \\ c_v &= k_B \frac{N}{n} \frac{3}{2} = \frac{3}{2} R\end{aligned}$$

Wenn wir den Fall betrachten wo wir zwei Behälter mit jeweils N Atomen und Volumen V zu einem Behälter mit $2N$ Teilchen und Volumen $2V$ zusammenführen erhalten wir

$$\begin{aligned}\Delta S_p &= 2N k_B \log(2N) - 2N k_B \log(N) = 2N k_B \log(2) \\ \Delta S_{SM} &= k_B 2N \log(2V) - 2k_B N \log(V) = 2N k_B \log(2)\end{aligned}$$

Wir sehen, dass die SM Entropie derjenigen Entropie entspricht, wenn wir annehmen, dass jedes Atom unterscheidbar ist.

Der einzige Term in der SM Entropie welcher nicht extensiv ist, ist $k_B N \log(V)$. Wir nennen diesen Teil auch die Mischentropie. Falls wir annehmen, dass die Teilchen ununterscheidbar sind, verschwindet dieser Term.

4.5.1 Beweis der Äquivalenz

Die Differenz der phenomenologischen Entropie wird durch einen Prozess p beschrieben der ein System vom Zustand σ_1 in den Zustand σ_2 überführt: $\Delta S^p(p)$. Die Entropie der statistischen Mechanik nimmt eine Wahrscheinlichkeitsverteilung ω als Argument: $S^{SM}(\omega)$. Wir können mittels Gibbs'schem Variationsprinzip von σ auf $\omega = \omega(\sigma)$. Hierbei ist gemeint, dass $s^{SM}(\omega)$ maximiert wird unter der Randbedingung σ . Wir haben bereits festgestellt, dass nur Entropie Differenzen relevant sind. Wir wollen also zeigen, dass

$$\Delta S^p(\sigma_1 \rightarrow \sigma_2) = S^{SM}(\omega(\sigma_2)) - S^{SM}(\omega(\sigma_1)).$$

Wir bemerken ausserdem, dass der Referenzpunkt $S^{SM}(\omega_0) = 0$ von der Wahl von h abhängt.

$$\begin{aligned} \bar{S}^{SM}(\omega) &= -k_B \int dx \omega(x) \log(\omega(x) \bar{h}^{3N}) \\ &= -k_B \int dx \omega(x) \log(\omega(x) h^{3N}) \\ &\quad - k_B \int dx \omega(x) \log\left(\left(\frac{\bar{h}}{h}\right)^{3N}\right) \\ &= S^{SM}(\omega) - k_B 3N (\log(\bar{h}) - \log(h)) \end{aligned}$$

Weiter kann bewiesen werden, dass $S^{SM}(\omega)$ erhalten ist unter einem Hamiltonischen Fluss ϕ_t : $S^{SM}(\omega) = S^{SM}(\omega_t)$. Ausserdem gelten die folgenden Eigenschaften:

- (i) S^{SM} ist konkav mit WSK p_0 im Zst ω_0 und mit Wsk p_1 im Zst ω_1 : $S^{SM}(p_0 \omega_0 + p_1 \omega_1) \geq p_0 S^{SM}(\omega_0) + p_1 S^{SM}(\omega_1)$.
- (ii) S^{SM} ist additiv für unabhängige Systeme: $S^{SM}(\omega_A \times \omega_B) = S^{SM}(\omega_A) + S^{SM}(\omega_B)$

Betrachte ein System mit Volumen V und N Teilchen welche durch eine Wand in der linken Hälfte der Box gehalten werden. Betrachte nun den Prozess bei dem die Wand entfernt wird. Die Entropie differenz ist dann gegeben als

$$\begin{aligned} \Delta S^{IT} &= S^{IT}(\omega') - S^{IT}(\omega) \\ &= \log_2 \left(V^N \int_{\{H(p)=E\}} \right) - \log_2 \left(\left(\frac{V}{2} \right)^N \int_{\{H(p)=E\}} \right) \\ &= -\log_2 \left(\left(\frac{1}{2} \right)^N \right) = N \end{aligned}$$

Hier ist ω die Wsk.verteilung vor dem Entfernen der Wand und ω' die Wsk.verteilung nach dem Entfernen der Wand. Allgemeiner gilt das folgende

Theorem. Für jeden adiabatischen Prozess $\omega \rightarrow \omega'$ gilt immer

$$S^{SM}(\omega') \geq S^{SM}(\omega)$$

Im folgenden betrachten wir ein System wie oben mit $N = 1$. D.h. wir sind im gleichen Setup wie beim Gibbs'schen Paradox. Wir wählen den Referenzpunkt der Entropie so, dass die Entropie der Systeme $M0$ und $M1$ bei denen man weiss ob sich das Teilchen links oder rechts der Wand befindet Entropie 0 hat. Nach obiger Information über ΔS^{IT} folgt, dass das System $M?$ bei dem das Teilchen mit 50%-iger Wsk links oder rechts von der Wand ist, die Entropie 1 ist. Wir erinnern uns an die Betrachtung beim

Gibbs'schen Paradox und stellen fest, dass die Arbeit die für die Initialisierung r benötigt wird um das System $M?$ in entweder $M0$ oder $M1$ überzuführen gerade $W(r) = k_B T \log(2)$ ist. Somit folgt für die Entropieänderung bei der Messung, dass

$$\Delta S_M^p(r) = \frac{\Delta Q}{T} = -\frac{W}{T} = -k_b \log(2)$$

Sei K ein System auf dem ein reversibler Prozess p das System vom Zustand σ_1 in den Zustand σ_2 überführt. Die Entropieänderung bei diesem Prozess ist gegeben als

$$\Delta S_K^p(p) = \frac{\Delta Q_K(p)}{T} = S^p(\sigma_2) - S^p(\sigma_1)$$

Betrachte nun das System K , gekoppelt an ein Wärmereservoir R bei Temperatur T , welches wiederum an λ viele Memorysysteme M gekoppelt ist, was wir als M^λ schreiben. Ein Memorysystem ist ein Bit. Wir betrachten nun den Prozess $r^\lambda \circ p$ der den Prozess p ausführt und das Memorysystem M^λ resettet. Als λ wählen wir nun

$$\lambda = \frac{\Delta S_K^p}{k_B \ln(2)}$$

Nun folgt:

$$\begin{aligned} \Delta Q_R(p) &= -\Delta Q_K(p) = -T \Delta S_K^p(p) = -T \lambda k_B \ln(2) \\ &= -\lambda T k_B \ln(2) = \lambda \Delta Q_M(r) = \Delta Q_{M^\lambda}(r^\lambda) \\ &= -\Delta Q_R(r^\lambda) \end{aligned}$$

Somit folgt:

$$\Delta Q_R(r^\lambda \circ p) = 0$$

Da es sich um einen adiabatischen Prozess handelt, muss gelten $\Delta S_{KRM}^{IT}(r^\lambda \circ p) \geq 0$. Daraus folgt:

$$\begin{aligned} S_K^{IT}(\omega(\sigma_2)) + S_{M^\lambda}(M0^\lambda) + S_R &\geq S_K^{IT}(\omega(\sigma_1)) + S_{M^\lambda}(M?^\lambda) + S_R \\ S_K^{IT}(\omega(\sigma_2)) - S_K^{IT}(\omega(\sigma_1)) &\geq \lambda (S_M^{IT}(M?) - S_M^{IT}(M0)) = \lambda \\ \Delta S_K^{IT} &\geq \frac{\Delta S_K^p}{k_B \ln(2)} \end{aligned}$$

Da der Prozess reversibel ist, gilt Gleichheit. Also folgt:

$$\Delta S_K^p = k_B \log(2) \Delta S_K^{IT}$$

□