

Vorlesungsskript

Theoretische Physik II

Thermodynamik

Dozent Prof. Dr. Ulrich Schwarz

SS 2025

Stand 17. Juli 2025



Institut für Theoretische Physik
Universität Heidelberg

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	3
Vorwort	4
1 Thermodynamik	7
1.1 Die Postulate	7
1.2 Das Gleichgewicht	15
1.3 Euler- und Gibbs-Duhem-Beziehungen	18
1.4 Beispielsysteme	20
1) Ideales Gas	20
2) Van der Waals-Gas	23
3) Schwarzer Strahler	30
4) Gummiband	33
1.5 Materialgrößen	34
1.6 Thermodynamische Potentiale	36
Mathematischer Einschub: Legendre-Transformation	37
1.7 Guggenheim-Quadrat	45
1.8 Wärmekraftmaschinen	47
2 Statistische Mechanik	49
2.1 Entropie und mikrokanonisches Ensemble	49
2.2 Freie Energie und kanonisches Ensemble	54

Vorwort

Dieses Skript wurde erstmalig für die Anfängervorlesung *Theoretische Physik II - Analytische Mechanik und Thermodynamik* im Sommersemester 2011 erstellt. Der Heidelberger Studienplan für Bachelor-Studenten sieht keine eigenständige Vorlesung zu Thermodynamik und Statistik vor, allerdings können die Studierende nach Abschluss der Grundvorlesungen in Theoretischer Physik noch die Vorlesung Statistische Mechanik aus dem Master-Studium vorziehen. Damit aber alle Studierende einmal mit der Sichtweise der Theoretischen Physik auf die Physik der Wärme in Berührung kommen, ist der zweite Teil der Theoretische Physik II diesem Bereich gewidmet.

Die Physik der Wärme hat zwei Teile:

- 1) **Thermodynamik:** universelle Theorie der makroskopischen Eigenschaften von Viel-Teilchen-Systemen und ihrer Zustandsänderungen.
- 2) **Statistische Mechanik:** Herleitung der makroskopischen Eigenschaften von Viel-Teilchen-Systemen aus ihren mikroskopischen Wechselwirkungen.

In beiden Fällen wird als zentrale Größe die *Entropie* eingeführt, die ein Maß für die Unordnung des System darstellt und im thermodynamischen Gleichgewicht maximal wird. Die Statistische Mechanik ist wiederum Teil der *Statistischen Physik*, die etwas allgemeiner ist und auch Viel-Teilchen-Systeme beschreibt, die nicht mechanischer Natur sind.

Historisch sind beide Theorien im 19. Jahrhundert parallel zueinander entstanden, allerdings aus verschiedenen Wurzeln: die Thermodynamik hat sich aus der Wärmelehre entwickelt und die Statistische Mechanik aus der Mechanik. Beide kamen erst Anfang des 20. Jahrhunderts zur Blüte, da verschiedene Hürden überwunden werden mussten. Erstens wurden erst im Laufe des 19. Jahrhundert die Art von Experimenten entwickelt, die es erlauben, den Begriff der Wärme auch quantitativ zu erfassen (dabei spielten insbesondere die Industrialisierung und die allgemeine Tendenz zur Quantifizierung aller Lebensbereiche wichtige Rollen). Zweitens musste geklärt werden, dass Wärme als ungeordnete Bewegung von Atomen verstanden werden kann (und nicht z.B. als eigenständige Flüssigkeit, wie auch vorgeschlagen wurde). Die Realität von Atomen und Molekülen wurde von Atomgegnern wie Ernst Mach lange angegriffen, aber letztendlich durch die Messung der Avogadro-Konstante aus den Gasgesetzen bewiesen (Physik-Nobelpreis für Jean Baptiste

Inhaltsverzeichnis

Perrin 1926, der wiederum auf die Theorie der Brownschen Bewegung von Albert Einstein von 1905 aufbaute). Heute gibt es viele experimentelle Techniken, um sogar einzelne Atome und Moleküle sichtbar zu machen (z.B. das Rastertunnelmikroskop). Drittens ging die Entwicklung der Statistischen Physik Hand in Hand mit der Entwicklung der Quantenmechanik, da das Abzählen von Zuständen im Phasenraum nicht dem klassischen Vorgehen entspricht (z.B. Gibbs-Paradoxon für das ideale Gas). Die Statistische Mechanik wird deshalb auch im Gegensatz zur Thermodynamik zu den nicht-klassischen Theorien gezählt. Die Thermodynamik beruht vor allem auf den Arbeiten von Nicolas Carnot, Julius Robert Mayer, Rudolf Clausius, Hermann Helmholtz, James Joule und Lord Kelvin, während die Statistische Mechanik in entscheidenden Teilen von Ludwig Boltzmann (auf dessen Grabstein in Wien steht die berühmte Entropie-Formel $S = k_B \ln \Omega$), Josiah Willard Gibbs (der erste berühmte amerikanische Physiker) und James Clerk Maxwell (nach dem auch die Maxwell-Gleichungen der Elektrodynamik benannt sind) entwickelt wurde.

Da in der Vorlesung Theoretische Physik II relativ wenig Zeit für diese großen Gebiete zur Verfügung steht und außerdem die Quantenmechanik noch nicht bekannt ist, habe ich mich entschlossen, den Fokus auf die klassische Thermodynamik zu legen und die Statistische Mechanik relativ kurz zu behandeln. Generell lässt sich die Thermodynamik auf drei verschiedenen Weisen einführen:

- 1) **Phänomenologisch:** das entspricht etwa dem Ansatz des Buches von Wolfgang Nolting (Grundkurs Theoretische Physik 4, 7. Auflage, Springer 2010), ist aber relativ umständlich, da viele Einzelbeobachtungen herangezogen werden, bevor die Grundlagen klar werden.
- 2) **Aus der Statistischen Mechanik:** dies entspricht den meisten Lehrbüchern zur Statistik (wie etwa dem Lehrbuch IV von Torsten Fließbach zur Statistischen Physik, 5. Auflage, Spektrum 2010) und dem Vorgehen in den üblichen Statistik-Vorlesungen, die allerdings aus naheliegenden Gründen in der Regel nach der Quantenmechanik gegeben werden.
- 3) **Axiomatisch:** dieser Ansatz führt die Thermodynamik als eigenständige Theorie ein und zeigt, dass sie eine klare mathematische Struktur hat. Das Standardbuch dazu ist von Herbert Callen (Thermodynamics and an introduction to thermostatistics, John Wiley and Sons 1985). Die eingeführten Axiome entsprechen in etwa den Hauptsätzen der phänomenologischen Thermodynamik, verlegen den Fokus aber auf die mathematische Struktur.

Für dieses Skript haben wir den dritten Weg gewählt. Trotzdem können natürlich alle drei genannten Lehrbücher empfohlen werden, letztendlich sind es nur verschiedene Philosophien bei der Herangehensweise an den gleichen Stoff. Aufgrund

Inhaltsverzeichnis

der knappen, aber sehr präzisen Darstellung möchte ich auch noch die entsprechenden Kapitel im Lehrbuch von Josef Honerkamp und Hartmann Römer empfehlen (Grundlagen der Klassischen Theoretischen Physik, Springer 1986).

Noch ein paar Bemerkungen zur Stoffauswahl: die Thermodynamik kann als *dynamisch* verstanden werden, weil sie sich mit *Zustandsänderungen* beschäftigt. Im Kern handelt es sich dabei aber um eine Theorie des Gleichgewichts, weshalb der Begriff *Thermostatik* eigentlich angebrachter wäre. Es gibt auch eine *Nicht-Gleichgewichts-Thermodynamik*, an der nach wie vor aktiv geforscht wird, für die hier aber keine Zeit bleibt. Dafür wollen wir aber zum Schluss der Vorlesung auf jeden Fall noch die Begründung der Thermodynamik aus der Statistik behandeln, und zwar am Beispiel des idealen Gases.

Heidelberg, im Juli 2025

Ulrich Schwarz

1 Thermodynamik

1.1 Die Postulate

Wir betrachten ein makroskopisches System: Teilchenzahl $N \approx N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ (Avogadro-Zahl). N_A ist definiert als die Zahl der Atome in 12 g ^{12}C (ein Mol). Bei Normalbedingungen ($N = N_A$, Druck $p = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$, Temperatur $T = 273.15 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$) ergibt das ideale Gasgesetz für das Volumen $V = Nk_B T/p = 22.4 \text{ l}$. Für Luft entspricht das etwa 30 g. Das ideale Gasgesetz gilt für verdünnte Gase, wenn die Wechselwirkung zwischen den Teilchen vernachlässigt werden kann. Das Standardmodell der Thermodynamik und Statistik für diesen Fall ist das *ideale Gas*, bei dem die Teilchen keinerlei Wechselwirkung miteinander haben, aber durch Wände auf ein endliches Volumen eingegrenzt sind.

Für Flüssigkeiten wie Wasser ist die Dichte höher und deshalb werden das Eigenvolumen der Teilchen und die Anziehung zwischen ihnen wichtiger. Das Standardmodell der Thermodynamik und Statistik für diesen Fall ist das *van der Waals-Gas*, was ein einfaches Beispiel für ein *reales Gas* ist. Typische Volumina sind auch für reale Gase in der Größenordnung von Litern.

Wir betrachten ein einfaches thermodynamisches System, z.B. einen Behälter mit einer einfachen Flüssigkeit, also mit einer typischen Abmessung von ein Liter. So ein einfaches System ist homogen, isotrop, ungeladen, in Ruhe, zeigt keine Oberflächeneffekte und ist keinen äußeren Kräften ausgesetzt. Einfache Flüssigkeiten können heute auch sehr gut mit Computersimulationen untersucht werden. Das Standardmodell hierfür ist die *Lennard-Jones-Flüssigkeit*, d.h. jedes Teilchenpaar hat eine attraktive $1/r^6$ -Wechselwirkung bei großen Abständen (universelle van der Waals-Wechselwirkung zwischen Atomen und Molekülen) und eine $1/r^{12}$ -Abstoßung bei kleinen Abständen (Born-Effekt der Quantenmechanik, Überlapp der Orbitale). Die Lennard-Jones-Flüssigkeit ist ein mikroskopisches Modell für das thermodynamische System *van der Waals-Gas*.

1 Thermodynamik

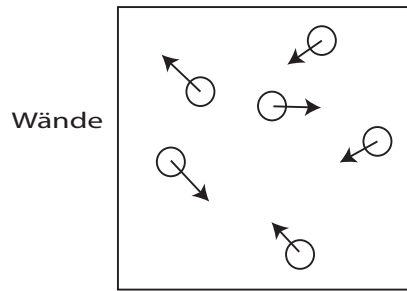


Abbildung 1.1: Wir betrachten einfache thermodynamische Systeme, also typischerweise eine Flüssigkeit in einem Behälter. Die Wechselwirkung mit der Umgebung wird durch die Wahl der Wände bestimmt.

Die Wechselwirkung des einfachen Systems mit der Umgebung wird wesentlich durch die Wahl der Wände bestimmt. Wir unterscheiden zwei Typen von Wänden:

- 1) *adiabatisch*: isolierend bezüglich Wärme- und Teilchenaustausch. Das ist die Situation in einer Thermoskanne.
- 2) *diathermisch*: Wärme-, aber kein Teilchenfluss, also ein Wärmebad. Das ist die Situation einer geschlossenen Bierflasche im See.

Aus der Mechanik erwarten wird, dass ein Viel-Teilchen-System durch bestimmte Normalmoden dominiert wird. Was also sind die kollektiven Moden auf der makroskopischen Skala? Diese werden als *Zustandsgrößen* oder *Zustandsvariablen* bezeichnet. Erfahrungsgemäß gibt es zwei Klassen:

- 1) *extensiv*: mengenartig, addieren sich beim Zusammenfügen zweier Systeme: z.B. Teilchenzahl N , Volumen V , etc.
- 2) *intensiv*: mengenunabhängig, überall gleich: z.B. Temperatur T , Druck p , etc.

Später werden wir noch lernen, dass die Dichte $\rho = N/V$ zwar formal eine intensive Größe ist, aber nicht im Sinne der Thermodynamik. Erfahrungsgemäß lassen sich alle makroskopischen Systeme durch wenige Zustandsgrößen beschreiben, allerdings sind diese nicht unbedingt unabhängig voneinander, wie z.B. die Gasgesetze zeigen. Dann gibt es mathematische Gleichungen der Form $f(V, N, p, T, \dots) = 0$, diese nennt man *Zustandsgleichungen*.

Erfahrungsgemäß geht jedes isolierte System von alleine in einen Zustand der Ruhe über, den sogenannten *Gleichgewichtszustand*, wenn man nur lange genug wartet

1 Thermodynamik

(nämlich länger als die *Relaxationszeit* des Systems). Wenn die äußeren Bedingungen geändert werden, dann geht das System in einen neuen Gleichgewichtszustand über (*Zustandsänderung*). Wichtige Typen von Zustandsänderungen:

- 1) *quasistatisch*: Dieser Prozess ist ausreichend langsam, so dass nur Gleichgewichtszustände auftreten. Z.B. würden in einem Fluid keine Wirbel auftreten, die typisch sind für Nicht-Gleichgewichtsprozesse.
- 2) *reversibel*: Dieser Prozess ist umkehrbar und kann auch spontan stattfinden. Ein rückwärts abgespielter Film wäre physikalisch plausibel.

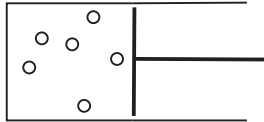


Abbildung 1.2: Das langsame Rausziehen und Reinschieben eines Kolbens ist umkehrbar, der Prozess ist reversibel.

- 3) *irreversibel*: Dieser Prozess ist nicht umkehrbar und würde nie spontan stattfinden, z.B. Durchmischen von zwei verschiedenen Gasen. Ein rückwärts abgespielter Film wäre physikalisch nicht plausibel.

1 Thermodynamik

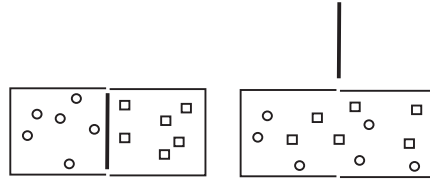


Abbildung 1.3: Das Entfernen des Schiebers führt zur Durchmischung der beiden verschiedenen Gase. Der Prozess ist irreversibel, um ihn umzukehren, müssten sich alle Teilchen in einer Hälfte sammeln, was extrem unwahrscheinlich ist.

An dieser Stelle sind wir bereit, die Postulate der Thermodynamik einzuführen. Das erste Postulat betrifft die Natur des Gleichgewichtszustandes:

Postulat I

Für einfache Systeme sind die Gleichgewichtszustände vollständig durch innere Energie U , Volumen V und Teilchenzahl N charakterisiert.

Bemerkungen

- 1) Die genannten Zustandsgrößen sind alle extensiv.
- 2) Die innere Energie wird durch das Noether-Theorem ausgezeichnet. Alle Bewegungsgleichungen der Physik sind invariant unter Zeittranslation (Newton, Schrödinger, etc.). Hieraus folgt, dass die Energie eine Erhaltungsgröße ist. Impuls- und Drehimpulserhaltung sind nur für bewegte Systeme relevant. Andere Erhaltungsgrößen sind für makroskopische Systeme unwahrscheinlich.
- 3) Ein einfaches System ist ein Ein-Komponenten-System. Mehr-Komponenten-System: $N \rightarrow (N_1, \dots, N_r)$, $r = \#$ Komponenten.
- 4) Der Gleichgewichtszustand hängt nicht von der Geschichte ab. Wenn die Probeneigenschaften von der Präparation abhängen, dann sind wir nicht im Gleichgewicht. Dies passiert typischerweise für Festkörper, die sehr lange Relaxationszeiten haben (Legierungen, Gläser).

1 Thermodynamik

- 5) Die Thermodynamik hat einen zirkulären Charakter: Ein System ist im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn es der Thermodynamik gehorcht. In der Mechanik ist das ähnlich: ein Inertialsystem liegt vor, wenn sich ein Massenpunkt kräftefrei bewegt. Deshalb sind diese Theorien aber nicht falsch. Entscheidend ist vielmehr, dass sie selbstkonsistent sind und nicht zu Widersprüchen führen. Außerdem müssen sie operationell sein, also zu experimentellen Verfahren führen, die überprüft werden können.

Problem

Postulat I macht nur Sinn, wenn wir die innere Energie U auch messen können. Das innere Energie sowohl mit Arbeit als auch mit Wärme zu tun hat, ist das konzeptionell und technisch nicht einfach.

Lösung

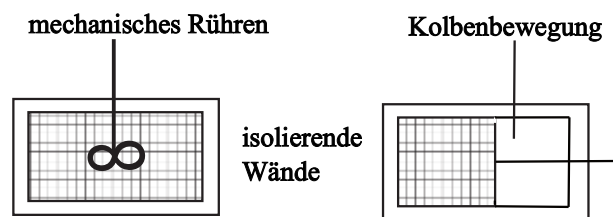


Abbildung 1.4: Um Änderungen in der inneren Energie messen zu können, muss man kontrolliert mechanische Arbeit bei adiabatischen Wänden verrichten. Dies kann mit Rühren oder durch Kolbenbewegung geschehen.

James Joule entwickelte zwischen 1840 und 1850 spezielle experimentelle Vorschriften zur Unterscheidung von Arbeit und Wärme. Als Bierbrauer war er technisch versiert und konnte Geräte bauen, die klare Messergebnisse lieferten. Seine Idee war, in zwei Schritten vorzugehen:

- 1) Die Verwendung von adiabatischen Wänden verhindert Wärmeaustausch, deshalb kann die Energieänderung in einem ersten Schritt durch kontrollierte

1 Thermodynamik

mechanische Mittel gemessen werden. Zwei Messmethoden bieten sich an. Bei der Kolbenbewegung gilt

$$dU = -Fdx = -pAdx = -pdV = \delta W_m$$

Das Minuszeichen deutet an, dass das System an der Umgebung Arbeit verrichtet, wenn es nach außen drückt. Beim Rühren gilt:

$$dU = Md\varphi = M\omega dt = \delta W_m$$

mit Drehmoment M und Winkelgeschwindigkeit ω . In beiden Fällen entspricht also die Änderung der inneren Energie dU genau der geleisteten mechanischen Arbeit δW_m .

- 2) Wenn in einem zweiten Schritt diathermale Wände verwendet werden, dann wird Wärme δQ ausgetauscht. Da die mechanische Arbeit nach wie vor kontrolliert wird, gibt es nur zwei Möglichkeiten, die innere Energie zu ändern: $dU = \delta W_m + \delta Q$. Dadurch kann man Wärme definieren als

$$\delta Q = \underbrace{dU}_{\text{gemessen in 1)}} - \underbrace{\delta W_m}_{-pdV \text{ wie bisher}}$$

Um dU zu kennen, ist es entscheidend zu wissen, dass man die gleichen Anfangs- und Endzustände hat wie in 1).

Die genaue Umsetzung dieses Programms ist eine technische Herausforderung und erfordert gute Ideen und Maschinen. Im Prinzip ist es damit aber möglich, jedem Systemzustand eindeutig eine innere Energie U zuzuordnen.

Arbeit und Wärme sind wegababhängige Größen und deshalb im Gegensatz zur inneren Energie keine totale Differentiale (deshalb schreiben wir z.B. δW statt dW). Wir betrachten ein System, das über verschiedene Wege im p-V-Raum quasistatisch von A nach B gebracht wird. Die dabei anfallende mechanische Arbeit ist dann

$$W_m = - \int_{V_A}^{V_B} p(V) dV$$

wobei $p(V)$ für jeden Weg anders sein kann. Wenn ein Weg ① vollständig unter einem anderen Weg ② liegt, dann gilt

$$W_m^{①} > W_m^{②}$$

d.h. die Arbeit ist offensichtlich vom Weg abhängig.

1 Thermodynamik

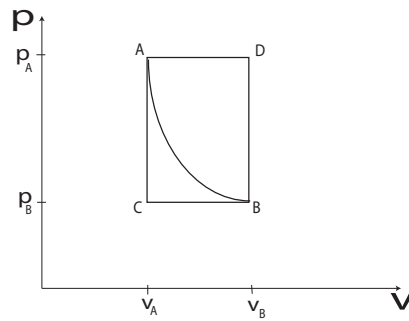


Abbildung 1.5: Verschiedene Wege von A nach B haben verschiedene Werte für mechanische Arbeit und Wärme.

Das zweite Postulat betrifft Zustandsänderungen. Wir betrachten ein isoliertes System, das aus zwei Subsystemen besteht, zwischen denen sich eine Wand befindet.

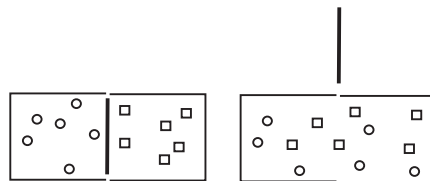


Abbildung 1.6: Die Thermodynamik sagt voraus, welcher Zustand nach Entfernen einer Einschränkung erreicht wird.

Was passiert, wenn die Wand entfernt wird? Das zentrale Problem der Thermodynamik ist die Vorhersage des neuen Gleichgewichtszustandes nach Entfernen einer Einschränkung. Die einfachste Lösung ist ein Extremalprinzip!

Postulat II

Für jeden Gleichgewichtszustand existiert eine Funktion $S = S(U, V, N)$, die *Entropie*, so dass diese nach Entfernen der Wand maximal wird über die Mannigfaltigkeit aller möglichen Einschränkungen.

Der letzte Halbsatz ist wichtig, weil die Entropie streng genommen nur für das Gleichgewicht definiert ist. Um sie maximieren zu können, muss man also Zustände im Gleichgewicht vergleichen. Man stellt sich also einen quasistatischen Prozess vor, der durch mehrere Gleichgewichtszustände führt, die durch verschiedene Einschränkungen definiert sind. Am einfachsten ist es, sich dies für das Volumen vorzustellen, verschiedene Volumina entsprechen einfach verschiedenen Positionen der Wand, d.h. die Wand wird hier nicht einfach entfernt, sondern gedanklich solange bewegt, bis das Maximum erreicht ist, dann kann sie auch physikalisch entfernt werden. In der Praxis kann ein System nach Entfernen einer Einschränkung auch aus dem Gleichgewicht gehen, aber wenn das Gleichgewicht wieder erreicht ist, wird die Entropie auf jeden Fall größer sein.

Die *Grundrelation* $S(U, V, N)$ enthält die vollständige thermodynamische Information über ein System. Dies wird später noch im Detail diskutiert werden. Um die Theorie einfach zu halten, sollte diese Funktion mathematisch einfach sein. Dies führt zum dritten Postulat:

Postulat III

Die Entropie ist additiv über Subsysteme (*extensive Zustandsgröße*), stetig, differenzierbar und monoton anwachsend als Funktion von U .

Daraus folgt insbesondere, dass die Grundrelation $S = S(U, V, N)$ nach U aufgelöst werden kann $\Rightarrow U = U(S, V, N)$. Dieses *Energie-Bild* ist aufgrund von Postulat III vollständig äquivalent zum *Entropie-Bild*.

Der Vollständigkeit halber erwähnen wir noch das vierte Postulat der Thermodynamik, das aber von untergeordneter Bedeutung ist und deshalb hier nicht weiter diskutiert wird:

Postulat IV

Die Entropie verschwindet, wenn die partielle Ableitung der inneren Energie nach der Entropie verschwindet.

Man kann zeigen, dass dies dem absoluten Nullpunkt der Temperatur entspricht, hier verschwindet also die Entropie, was sie zu einer absoluten Größe macht. Das ist auch operationell wichtig, z.B. in der Kalimetrie, die eine zentrale Rolle in der Physik der Wärme spielt, und in der Festlegung von Temperaturskalen. Solche Regeln werden in Deutschland von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) überwacht (Standorte in Braunschweig und Berlin).

1.2 Das Gleichgewicht

Von hier ab beschäftigen wir uns nur noch mit den Folgerungen aus den Axiomen. Grundrelation im Energie-Bild: $U = U(S, V, N)$

$$\Rightarrow dU = \underbrace{\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N}}_{=:T \text{ Temperatur}} dS + \underbrace{\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N}}_{=: -p \text{ Druck}} dV + \underbrace{\left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S,V}}_{=: \mu \text{ chemisches Potential}} dN \quad (1.1)$$

Vorerst handelt es sich hier lediglich um Definitionen, die wir erst noch mit physikalischem Leben füllen müssen, d.h. wir müssen noch zeigen, dass diese formale Definitionen mit unserem Alltagsverständnis von Temperatur und Druck übereinstimmen (das chemische Potential ist wie die Entropie keine Größe, die wir aus dem Alltag kennen). Klar ist aber schon, dass wir hier neue Zustandsgrößen einführen, die alle drei intensiv sind: $T = T(S, V, N)$, $p = p(S, V, N)$, $\mu = \mu(S, V, N)$. Für jeden Punkt (S, V, N) im Zustandsraum sind also (T, p, μ) festgelegt. Diese Gleichungen sind also Zustandsgleichungen, z.B. die Gasgesetze. Aus der Grundrelation folgen also die Zustandsgleichungen. Umgekehrt folgt die Grundrelation aber nur, wenn *alle* Zustandsgleichungen (partielle Ableitungen) bekannt sind. Die Einschränkung, dass alle Zustandsgleichungen mit einer Grundrelation vereinbar sein müssen, ist eine starke formale Forderung der Thermodynamik, die oft bei der Theorienbildung hilft. Insbesondere führt dies über die Vertauschbarkeit der zweiten Ableitungen zu starken Einschränkungen an die Zustandsgrößen. Später werden wir sehen, dass dies auf Materialgrößen wie die spezifische Wärme führt. Insgesamt kann man also drei Ebenen unterscheiden: oben steht die Grundrelation $S = S(U, V, N)$ oder $U = U(S, V, N)$ (Level 1), darunter kommen die Zustandsgleichungen wie $T = T(U, V, N)$ (Level 2, erste Ableitungen), und darunter kommen

1 Thermodynamik

noch die Materialgrößen (Level 3, zweite Ableitungen).

Das totale Differential der inneren Energie im Energie-Bild lautet also:

$$\boxed{dU = TdS - pdV + \mu dN} \quad \text{Gibb'sche Fundamentalform} \quad (1.2)$$

wobei $-pdV = \delta W_m$ die quasistatische mechanische Arbeit ist.

$$dN = 0 \Rightarrow \boxed{TdS = dU - \delta W_m = \delta Q} \quad (1.3)$$

Ein Wärmefluss in das System ($\delta Q > 0$) entspricht also einer Entropiezunahme ($dS > 0$).

Wir definieren die quasistatische chemische Arbeit: $dN \neq 0 : \mu dN =: \delta W_c$

$$\Rightarrow \boxed{dU = \delta Q + \delta W_m + \delta W_c} \quad (1.4)$$

Die Änderung in der inneren Energie setzt sich also zusammen aus Wärme, quasistatischer mechanischer Arbeit und quasistatischer chemischer Arbeit. Dies spiegelt die Energieerhaltung wieder und ist als *erster Hauptsatz der Thermodynamik* bekannt.

Entropie-Bild: hier haben wir als totales Differential

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N} dU + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U,N} dV + \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{U,V} dN \quad (1.5)$$

Gleichzeitig bekommen wir aus der Gibbs'schen Fundamentalform:

$$\Rightarrow \boxed{dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN} \quad (1.6)$$

so dass die intensiven Zustandsgrößen wieder aus den Ableitungen der Grundrelation folgen. Das Entropie-Bild ist angemessen, wenn wir die Entropie maximieren wollen.

Wir diskutieren als erstes die Rolle der Temperatur. Wir betrachten zwei Subsysteme mit diathermaler Wand, die als Ganzes isoliert sind. Über die diathermale Wand kann Energie ausgetauscht werden, wegen der Isolation gilt aber $U_1 + U_2 = \text{const} \Rightarrow dU_1 = -dU_2$.

$$\begin{aligned} 0 &\stackrel{\text{Postulat II}}{=} dS \stackrel{\text{Postulat III}}{=} dS_1 + dS_2 \stackrel{\text{Gibbs}}{=} \frac{1}{T_1}dU_1 + \frac{1}{T_2} \underbrace{dU_2}_{-dU_1} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)dU_1 \\ &\Rightarrow T_1 = T_2 \end{aligned}$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht sind also die zwei Temperaturen identisch, so wie es unserer Alltagserfahrung entspricht.

1 Thermodynamik

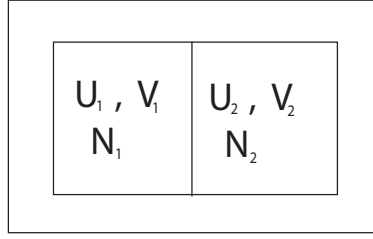


Abbildung 1.7: Zwei Subsysteme mit diathermaler Wand gleichen ihre Temperaturen an.

In welche Richtung fließt die Energie? Sei $T_1 > T_2$. Auf dem Weg zum endgültigen Gleichgewicht gilt $dS = (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})dU_1 > 0$ nach Postulat II $\Rightarrow dU_1 < 0 \Rightarrow$ Energie fließt vom wärmeren zum kälteren System. Dies deckt sich ebenfalls mit unserer Erfahrung.

Als nächstes betrachten wir die Rolle des Drucks. Dazu betrachten wir eine bewegliche diathermale Wand: $dV_1 = -dV_2$

$$0 = dS = (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})dU_1 + (\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2})dV_1$$

$$\Rightarrow \left. \begin{array}{l} T_1 = T_2 \\ p_1 = p_2 \end{array} \right\} \text{Im Gleichgewicht gleichen sich auch die Drücke an.}$$

$$p_1 > p_2 \Rightarrow dV_1 > 0 \text{ da } dS > 0$$

Das System mit dem größeren Druck dehnt sich also aus. Dies deckt sich mit unserer Erfahrung. Das gleiche Argument nur mit Volumenaustausch funktioniert leider nicht, hier ist die Situation komplizierter und wird deshalb hier nicht diskutiert. Das ist aber nicht schlimm, weil dieses Argument ja ausreicht, um die Rolle des Drucks zu verifizieren, wenn der sich in diesem Experiment angleicht, sollte es auch bei adiabatischen Wänden so sein.

Als Drittes betrachten wir noch die Rolle des chemischen Potentials. Wir betrachten eine unbewegliche, diathermale Wand mit Poren: $dN_1 = -dN_2$

$$0 = dS = (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})dU_1 - (\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2})dN_1$$

$$\Rightarrow \left. \begin{array}{l} T_1 = T_2 \\ \mu_1 = \mu_2 \end{array} \right\} \text{Im Gleichgewicht sind die chemischen Potentiale gleich.}$$

1 Thermodynamik

$$\mu_1 > \mu_2 \Rightarrow dN_1 < 0 \text{ da } dS > 0$$

$\Rightarrow$ Teilchenstrom geht zum System mit dem kleineren chemischen Potential. Die Dimension des chemischen Potentials ist Joule wie für die Energie.

$$dU = \mu dN, [N] = 1 \Rightarrow [\mu] = [U] = J$$

Für das chemische Potential haben wir natürlich weniger Intuition als für Temperatur und Druck, aber es ist klar, dass es so eine Größe geben muss. Wenn es positiv ist, dann ist es schwierig, mehr Teilchen ins System einzubringen, z.B. weil die vorhandenen Teilchen schon sehr günstige Konfigurationen eingenommen haben. Wenn es negativ ist, dann nimmt das System einfach neue Teilchen auf, z.B. weil die bestehenden Konfigurationen noch nicht optimal sind.

Zusammenfassung

Die Grundrelation enthält die gesamte thermodynamische Information über ein System und kann in zwei verschiedenen, aber äquivalenten Arten angegeben werden:

1. Energie-Bild: $U = U(S, V, N) \rightarrow$ besonders gut geeignet für Vorgänge mit Wärme und Arbeit, $dU = TdS - pdV + \mu dN$.
2. Entropie-Bild: $S = S(U, V, N) \rightarrow$ Extremalprinzip, besonders gut geeignet für Zustandsänderungen, $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$.

Diese zwei komplementären Formulierungen entsprechen in etwa den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik:

1. Hauptsatz der Thermodynamik (Robert Mayer 1841): In einem abgeschlossenen System ist die Gesamtenergie erhalten.

2. Hauptsatz der Thermodynamik (Rudolf Clausius 1850): In einem abgeschlossenen System nimmt die Entropie niemals ab und ist maximal im Gleichgewicht.

1.3 Euler- und Gibbs-Duhem-Beziehungen

Gibbs'sche Fundamentalform für die Energie:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \tag{1.7}$$

Der Formalismus der Thermodynamik ist auf den *energiekonjugierten* Paaren (T,S), (p,V) und (μ ,N) aufgebaut. Kompliziertere thermodynamische Systeme bringen weitere solche Paare ins Spiel.

Analogie zur Mechanik:

$$dE = \underbrace{\mathbf{v}d\mathbf{p}}_{E_{\text{kin}}} - \underbrace{\mathbf{F}d\mathbf{r}}_{E_{\text{pot}}}$$

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m} = \mathbf{v}(\mathbf{p}), \quad \mathbf{F} = -\nabla V = \mathbf{F}(\mathbf{r})$$

$(\mathbf{v}, \mathbf{p})$ und $(\mathbf{F}, \mathbf{r})$ sind energiekonjugiert. Jeder Term ist für sich ein totales Differential:

$$dE = d\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m}\right) + dV$$

Unterschied zur Thermodynamik: TdS usw sind keine totale Differentiale, da $T = T(S, V, N)$ usw.

Aus den Eigenschaften *extensiv* und *intensiv* für die verschiedenen thermodynamischen Zustandsgrößen folgen starke formale Aussagen. Die Entropie ist extensiv und deshalb eine homogene Funktion vom Grad 1:

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N) \quad (1.8)$$

$$\lambda = \frac{1}{N} \Rightarrow S(U, V, N) = N \cdot S\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}, 1\right) = Ns(u, v) \quad (1.9)$$

spezifische Zustandsgrößen: $s = \frac{S}{N}, u = \frac{U}{N}, v = \frac{V}{N}$. Das sind Größen pro Teilchen. Die Grundrelation hat also eigentlich nur zwei unabhängige Variablen:

$$s = s(u, v), \quad ds = \frac{1}{T}du + \frac{p}{T}dv$$

Die Temperatur ist intensiv und deshalb eine homogene Funktion vom Grad 0:

$$T(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = T(S, V, N)$$

$\lambda = \frac{1}{N} \Rightarrow T = T(s, v) \Rightarrow$ auch für die intensiven Zustandsgrößen gibt es nur zwei unabhängige Variablen. Eigentlich gibt es drei Zustandsgleichungen $T = T(S, V, N), p = p(S, V, N), \mu = \mu(S, V, N)$. Aber: nur (s, v) sind unabhängig, folglich muss eine Gleichung existieren, die (T, p, μ) verbindet, z.B. $\mu = \mu(T, p)$.

Die innere Energie U ist extensiv und deshalb eine homogene Funktion vom Grad 1:

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N)$$

$$\stackrel{\text{Abl.}}{\Rightarrow} U(S, V, N) = \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial(\lambda S)} \underbrace{\frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda}}_S + \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial(\lambda V)} \underbrace{\frac{\partial(\lambda V)}{\partial \lambda}}_V$$

$$+ \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial(\lambda N)} \underbrace{\frac{\partial(\lambda N)}{\partial \lambda}}_N$$

1 Thermodynamik

$$\begin{aligned} &\stackrel{\lambda=1}{\Rightarrow} \boxed{U = TS - pV + \mu N} \quad \text{Euler-Beziehung} \quad (1.10) \\ \Rightarrow dU &= TdS + SdT - pdV - Vdp + \mu dN + Nd\mu \\ \Rightarrow 0 &= SdT - Vdp + Nd\mu \end{aligned}$$

$$\stackrel{1/N}{\Rightarrow} \boxed{d\mu = -sdT + vdp} \quad \text{Gibbs-Duhem-Beziehung} \quad (1.11)$$

Das ist die differentielle Form einer Beziehung $\mu = \mu(T, p)$, von der wir oben schon bemerkt haben, dass sie existieren muss.

Dieselben Überlegungen gelten auch im Entropie-Bild:

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{T}U + \frac{p}{T}V - \frac{\mu}{T}N && \text{Euler} \\ 0 &= Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{p}{T}\right) - Nd\left(\frac{\mu}{T}\right) && \text{Gibbs-Duhem} \end{aligned}$$

Jetzt ist auch klar, warum die Dichte $\rho = N/V$ keine intensive Variable im Sinne der Thermodynamik ist: sie ist nicht Energie-konjugiert zu einer extensiven Größe, sondern nur die normierte Form der extensiven Größe N . Das Gleiche gilt für das spezifische Volumen $v = V/N = 1/\rho$.

1.4 Beispielsysteme

1) Ideales Gas

Das ideale Gas beschreibt einfache Systeme mit Atomen oder Molekülen, deren Wechselwirkung vernachlässigt werden kann, insbesondere verdünnte monoatomare Gase (z.B. Edelgase wie Ne oder Ar) oder verdünnte molekulare Gase (z.B. CO_2). Für diese Gase wurden empirisch folgende Zustandsgleichungen gefunden:

$$pV = Nk_B T \quad \text{thermische Zustandsgleichung, ideales Gasgesetz} \quad (1.12)$$

$$U = cNk_B T \quad \text{kalorische Zustandsgleichung} \quad (1.13)$$

wobei die Konstante $c = 3/2$ für monoatomare Gase wie die Edelgase Ne und Ar . Das Auftauchen von U motiviert das Entropie-Bild. Wir verwenden die Euler-Beziehung:

$$S = \underbrace{\frac{1}{T}U}_{=\frac{ck_B N}{U}=\frac{ck_B}{u}} + \underbrace{\frac{p}{T}V}_{=\frac{Nk_B}{V}=\frac{k_B}{v}} - \underbrace{\frac{\mu}{T}N}_{?}$$

1 Thermodynamik

Den dritten Term erhalten wir über die Gibbs-Duhem-Beziehung im Entropie-Bild:

$$\begin{aligned}
 d\left(\frac{\mu}{T}\right) &= u d\left(\frac{1}{T}\right) + v d\left(\frac{p}{T}\right) = u \underbrace{\left(\frac{-ck_B}{u^2}\right)}_{\frac{ck_B}{u}} du + v \underbrace{\left(\frac{-k_B}{v^2}\right)}_{\frac{k_B}{v}} dv \\
 \Rightarrow \frac{\mu}{T} &= \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 - ck_B \ln \frac{u}{u_0} - k_B \ln \frac{v}{v_0} \\
 &= \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 - k_B \ln \left[\left(\frac{u}{u_0}\right)^c \cdot \frac{v}{v_0} \right]
 \end{aligned} \tag{1.14}$$

Einsetzen von Gibbs-Duhem in Euler:

$$S = N(ck_B + k_B - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0) + Nk_B \ln \left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^c \left(\frac{V}{V_0}\right) \left(\frac{N}{N_0}\right)^{-(c+1)} \right] \tag{1.15}$$

$$\Rightarrow \boxed{S = S_0 + Nk_B \ln \left[\left(\frac{U}{N}\right)^c \left(\frac{V}{N}\right) \right]} \tag{1.16}$$

Grundrelation für das ideale Gas, enthält die vollständige thermodynamische Information.

Eine alternative Herleitung geht von der reduzierten Form der Gibbsschen Fundamentalform aus:

$$ds = \left(\frac{1}{T}\right)du + \left(\frac{p}{T}\right)dv = c \frac{k_B}{u} du + \frac{k_B}{v} dv \tag{1.17}$$

Oft funktioniert hier die Integration nicht mehr, weil gemischte Terme auftreten, aber für das ideale Gas geht es glücklicherweise und wir bekommen:

$$s = s_0 + k_B \ln \left[\left(\frac{u}{u_0}\right)^c \left(\frac{v}{v_0}\right) \right] \tag{1.18}$$

Ergänzung mit N gibt dann das gleiche Ergebnis wie oben.

Der Einfachheit halber verwenden wir ab jetzt den Wert $c = 3/2$ für das monoatomare Gas. Eine mikroskopische Herleitung aus der statistischen Mechanik (siehe unten) ergibt:

$$s_0 = k_B \left[\frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \right) \right] \tag{1.19}$$

wobei h dem Planck'schen Wirkungsquantum und m der Masse der Teilchen entspricht.

$$\Rightarrow S = Nk_B \left\{ \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi U m}{N 3 h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{5}{2} \right\} \tag{1.20}$$

$$= Nk_B \left\{ \ln \left(\frac{V}{N \lambda^3} \right) + \frac{5}{2} \right\} \tag{1.21}$$

1 Thermodynamik

Definition: $\lambda = \sqrt{\frac{3h^2N}{4\pi mU}}$ *thermische (de Broglie) Wellenlänge* (typischerweise $\lambda \approx \text{\AA}$ oder kleiner). Diese Formel für die Entropie ist als Sackur-Tetrode-Formel bekannt und experimentell eindrucksvoll bestätigt (z.B. Ne am Siedepunkt, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 27.2 \text{ K}$, theoretisch $S=96.45 \text{ J/mol K}$, experimentell $S=96.40 \text{ J/mol K}$). Aus der Grundrelation können wir die drei Zustandsgleichungen ausrechnen:

$$\begin{aligned}
 dS &= \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \\
 \frac{1}{T} &= \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N} = \frac{3}{2}Nk_B \frac{1}{U} \Rightarrow \boxed{U = \frac{3}{2}Nk_BT} \text{ kalorische Zustandsgleichung} \\
 \frac{p}{T} &= \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U,N} = Nk_B \frac{1}{V} \Rightarrow \boxed{pV = Nk_BT} \text{ thermische Zustandsgleichung} \\
 -\frac{\mu}{T} &= \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{U,V} = k_B \left\{ \ln \left(\frac{VU^{\frac{3}{2}}}{N^{\frac{5}{2}}} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \right) + \frac{5}{2} \right\} - \frac{5}{2}Nk_B \frac{1}{N} \\
 &\Rightarrow -\frac{\mu}{T} = k_B \ln \left(\frac{V}{N\lambda^3} \right) \\
 &\Rightarrow \boxed{\mu = k_BT \ln \left(\frac{N\lambda^3}{V} \right)} \text{ Zustandsgleichung für chemisches Potential}
 \end{aligned}$$

Die ersten zwei Gleichungen waren ja unser Ausgangspunkt und kommen deshalb wieder heraus. Die dritte Gleichung gibt uns endlich einen konkreten Ausdruck für das chemische Potential. Alle drei Gleichungen werden noch kompakter, wenn man die Dichte $\rho = \frac{N}{V}$ einführt ($\frac{1}{\rho} = \frac{V}{N} = v$ spezifisches Volumen):

$$\begin{aligned}
 \boxed{u &= \frac{3}{2}k_BT} \\
 \boxed{p &= \rho k_BT} \\
 \boxed{\mu &= k_BT \ln(\rho\lambda^3) = k_BT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)}
 \end{aligned}$$

mit $p_0 = \frac{k_BT}{\lambda^3}$. Man prüft leicht nach, dass die Dimensionen alle stimmen. $[p] = \frac{J}{m^3} = \frac{N}{m^2} = Pa$. Bei Raumtemperatur hat die *thermische Energie* den Wert $k_BT = 4.1 \cdot 10^{-21} J = \frac{1}{40} eV = 25 meV = 4.1 \text{ pN nm}$ (die letzte Form ist besonders angemessen für große Moleküle, die gerade Nanometer groß sind). Jedes Atom trägt $\frac{k_BT}{2}$ Energie pro Translationsmode. Da es drei Translationsmoden (drei Dimensionen) gibt, ergibt sich die Zahl $c = 3/2$. Der Druck kann auch als Energiedichte interpretiert werden und dann trägt jedes Molekül k_BT bei. Das ist kein Widerspruch zur Tatsache, dass es $\frac{3k_BT}{2}$ zur inneren Energie beiträgt, U und p sind

physikalisch unterschiedliche Größen. Für das ideale Gas hat das chemische Potential eine einfache Form, $\mu \sim \ln p$, und jedes Teilchen trägt die Energie $k_B T$ bei. Das chemische Potential spielt eine wichtige Rolle für Quantengase wie die Fermigas (Modell für Elektronen in einem Metal) oder das Bose-Einstein-Gas (Modell für Photonen oder Suprafluidität von Helium 4); in diesen Fällen hat es viel kompliziertere Formen, die in der Statistischen Physik hergeleitet werden.

2) Van der Waals-Gas

Reale Gase sind nur bei kleiner Dichte ideal. 1873 schlug van-der-Waals zwei Korrekturen vor:

① Atome und Moleküle haben in der Regel eine anziehende Wechselwirkung, das erniedrigt den Druck, dieser Wechselwirkungs-Effekt muss quadratisch in der Dichte sein. In der Statistischen Mechanik lernt man, dass es auch noch Terme höherer Ordnung gibt, hier genügen wir uns also mit der ersten relevanten Ordnung in der *Virialentwicklung*.

② Atome und Moleküle sind keine Punktteilchen, aufgrund ihres Eigenvolumens b ist das Volumen reduziert, das erhöht den Druck. Am besten kann man das experimentell mit kolloidalen Lösungen untersuchen, in denen kann man die Teilchengröße kontrollieren und anziehende Wechselwirkungen ausschalten (durch *Indexmatching*).

Mit diesen zwei Korrekturen schreiben wir jetzt:

$$p = \underbrace{\frac{Nk_B T}{V - Nb}}_{\textcircled{2}} - \underbrace{\frac{aN^2}{V^2}}_{\textcircled{1}} \quad (1.22)$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{p}{T} = \frac{k_B}{v - b} - \frac{a}{v^2} \frac{1}{T}} \quad (1.23)$$

Problem: eigentlich darf $\frac{p}{T}$ nur eine Funktion von u und v sein. Außerdem benötigen wir noch eine kalorische Zustandsgleichung, um die Fundamentalform integrieren zu können:

$$ds = \underbrace{\frac{1}{T}}_{\text{einfachstes Modell?}} du + \underbrace{\frac{p}{T}}_{vdW} dv$$

$$\frac{1}{T} = f(u, v)$$

1 Thermodynamik

Da ds ein totales Differential ist, muss gelten:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 s}{\partial v \partial u} &= \frac{\partial^2 s}{\partial u \partial v} \quad \text{Vertauschungsrelationen} \\ \Rightarrow \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{1}{T} \right) \Big|_u &= \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{p}{T} \right) \Big|_v = -\frac{a}{v^2} \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{1}{T} \right) \Big|_v \\ \Rightarrow \frac{\partial}{\partial(\frac{1}{v})} \left(\frac{1}{T} \right) \Big|_u &= \frac{\partial}{\partial(\frac{u}{a})} \left(\frac{1}{T} \right) \Big|_v \end{aligned}$$

Die Funktion $\frac{1}{T}$ muss also auf gleiche Weise von $\frac{1}{v}$ und $\frac{u}{a}$ abhängen. Einfachste Lösung: $\frac{1}{T}$ hängt von $(\frac{1}{v} + \frac{u}{a})$ ab. Für das ideale Gas hatten wir:

$$\frac{1}{T} = \frac{ck_B}{u} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{1}{T} = \frac{ck_B}{u + \frac{a}{v}}} \quad (1.24)$$

Damit haben wir die erste Zustandsgleichung gefunden. Die zweite Zustandsgleichung ist die van der Waals-Gleichung, in der wir T auf der rechten Seite entsprechend ersetzen:

$$\boxed{\frac{p}{T} = \frac{k_B}{v-b} - \frac{a}{v^2} \frac{ck_B}{u + \frac{a}{v}}} \quad (1.25)$$

Diese beiden Zustandsgleichungen sind thermodynamisch korrekt im Sinne der Vertauschungsrelationen und können deshalb auch integriert werden. Sie führen auf folgende Grundrelation:

$$\boxed{S = S_0 + Nk_B \ln \left[(v-b) \left(u + \frac{a}{v} \right)^c \right]} \quad (1.26)$$

Grundrelation für vdW-Gas, enthält die komplette thermodynamische Information. Für $a = b = 0$ erhalten wir wieder das ideale Gas.

Wir betrachten jetzt im Detail die Isotherme des vdW-Gases:

$$p = \frac{k_B T}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad \text{vdW-Gleichung} \quad (1.27)$$

Ein Plot zeigt, dass die Isothermen unterhalb einer kritischen Temperatur T_c ein Maximum haben:

1 Thermodynamik

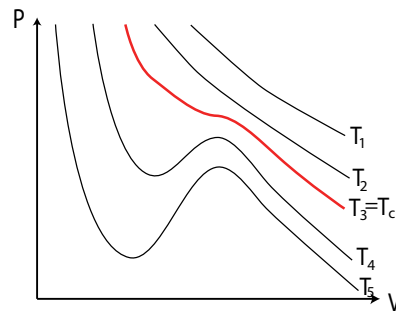


Abbildung 1.8: Isothermen laut van der Waals-Gleichung.

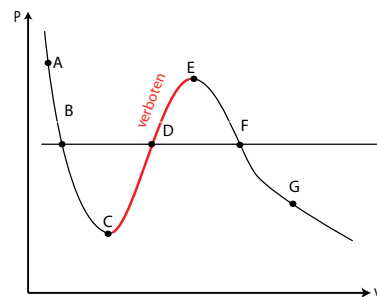


Abbildung 1.9: Eine Isotherme unterhalb der kritischen Temperatur hat verbotene Bereiche.

Zwischen C und E gilt: $\frac{\partial p}{\partial v}|_T > 0$. Das ist eine Instabilität! Eine Fluktuation zu höherem Volumen führt zu größerem Druck, damit steigt das Volumen noch weiter an. So ein thermodynamisches System kann nicht stabil sein, es würde seine Homogenität verlieren. Das Gleiche gilt auch in die andere Richtung: eine Fluktuation zu kleinerem Volumen führt zu kleinerem Druck, damit sinkt das Volumen noch weiter ab. Der Bereich zwischen C und E ist also eigentlich verboten. Was allerdings erst wie eine Schwäche der Theorie aussieht, wird zu einer Stärke, wenn man versteht, dass hier etwas Neues vorhergesagt wird, und zwar ein Phasenübergang. Wir konstruieren das chemische Potential aus der Isotherme mit der Gibbs-Duhem-Gleichung:

$$d\mu = -sdT + vdp$$

$$dT = 0 \Rightarrow \mu_B - \mu_A = \int_A^B v(p)dp$$

1 Thermodynamik

Wir benötigen also v als Funktion von p , was einfach einer Spiegelung der Beziehung p als Funktion von v entspricht.

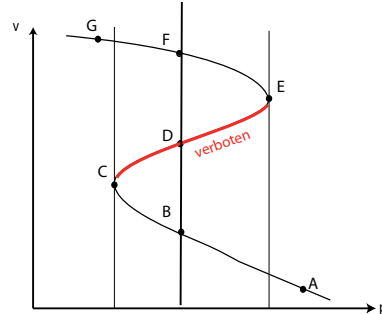


Abbildung 1.10: v als Funktion von p durch Spiegelung der Isothermen

Dann sieht man, dass es einen Bereich gibt, in dem es zwei stabile Äste der $v(p)$ -Kurve gibt (*bistabiler Bereich*). Der verbotene Bereich dazwischen ist ein instabiler Ast. Die zwei stabilen Äste entsprechen zwei thermodynamisch stabilen Phasen, die im Prinzip gleichzeitig existieren können. Bei sehr großen oder sehr kleinen Drücken gibt es aber nur jeweils eine Phase, die sich stark in ihrem spezifischen Volumen v (und damit in ihrer Dichte ρ) unterscheiden. Die Instabilität in der Isotherme führt also auf das Konzept eines *Phasenübergangs*, der dafür sorgt, dass der verbotene Bereich übersprungen wird. In der Theorie dynamischer Systeme bezeichnet man die zwei Umkehrpunkte übrigens als *Sattel-Knoten-Bifurkationen*. Der Phasenübergang muss von einem stabilen Ast auf den anderen stattfinden. Aber wo genau findet der Übergang zwischen diesen beiden Phasen statt? Dafür kommt im Prinzip ja die gesamte bistabile Region in Frage. Dazu konstruieren wir das chemische Potential und sehen, dass es eine Schleifenform hat. Der Phasenübergang findet statt, wenn sich die Kurve mit sich selbst schneidet, also an den Punkten B und F, die in dieser Auftragsung zusammenfallen. Da das chemische Potential eine intensive Größe ist, muss es bei der Phasenkoexistenz gleich sein.

1 Thermodynamik

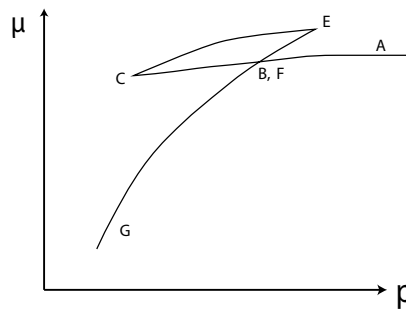


Abbildung 1.11: Chemisches Potential als Funktion des Drucks. Am Phasenübergang ist das chemische Potential der beiden Phasen gleich.

Wir fordern also

$$\begin{aligned}
 \mu_B &= \mu_F \\
 \Rightarrow 0 &= \int_B^F v(p) dp \\
 &= \int_B^C v(p) dp + \int_C^D v(p) dp + \int_D^E v(p) dp + \int_E^F v(p) dp \\
 \Rightarrow \underbrace{\int_F^E v(p) dp - \int_D^E v(p) dp}_{\text{Fläche ①}} &= \underbrace{\int_C^D v(p) dp - \int_C^B v(p) dp}_{\text{Fläche ②}}
 \end{aligned}$$

Die Lage des Phasenübergangs wird also durch die Forderung Fläche ① = Fläche ② festgelegt.

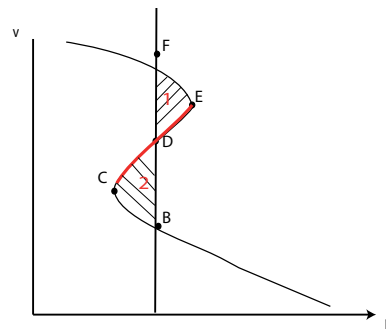


Abbildung 1.12: Die Maxwell-Konstruktion gleicher Flächen legt die Position des Phasenübergangs fest.

1 Thermodynamik

Der verbotene Bereich wird durch die *Maxwell-Konstruktion* gleicher Flächen umgangen, die Isotherme wird durch die Horizontale ersetzt. Wenn man diese Konstruktion für alle Isothermen durchführt, erhält man das vollständige *Phasendiagramm* für das van der Waals-Gas.

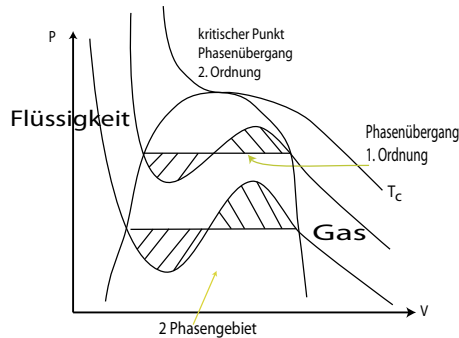


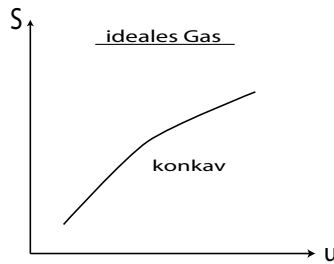
Abbildung 1.13: Phasendiagramm für das van der Waals-Gas.

Das Zwei-Phasen-Gebiet wird nach oben durch den *kritischen Punkt* abgeschlossen, der einem *kontinuierlichen Phasenübergang* entspricht (auch *Phasenübergang zweiter Ordnung*). Unterhalb der kritischen Temperatur gibt es *nicht-kontinuierliche Phasenübergänge* (auch *Phasenübergänge erster Ordnung*), bei denen die Dichte von einem kleinen Wert auf der Gasseite zu einem hohen Wert auf der Seite der Flüssigkeit springt.

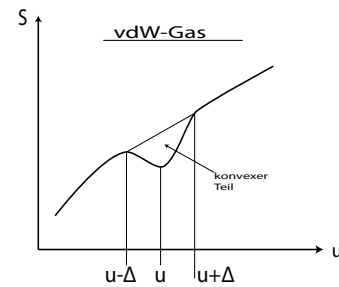
Interessanterweise ist der Sprung beim Phasenübergang größer als der verbotene Bereich. Dies führt uns auf die Unterscheidung zwischen lokaler und globaler Thermodynamik: wenn der Übergang bei einer mittleren Geschwindigkeit durchgeführt wird, gibt es die Möglichkeit, dass das System sich lokal noch im Gleichgewicht befindet, obwohl global schon ein Übergang in die andere Phase hätte stattfinden sollen, was das System aber erst bei entsprechend großen Zeiten merken würde. Erst wenn der verbotene Bereich erreicht wird, muss das System endgültig in den anderen Zustand übergehen, weil dann jede kleine Fluktuation zu einer Instabilität führt. Wenn man das System von der anderen Seite in gleicher Weise an den Übergang führt, wird man ebenfalls nicht am eigentlichen Phasenübergang, sondern etwas später springen. Das führt auf das Phänomen der *Hystereseschleife*. Wenn man diese experimentell realisieren will, muss man möglichst jede Störung vermeiden, die das System dazu führt, sich der anderen Phase zu nähern. Z.B. gelingt das Unterkühlen einer Flüssigkeit nur, wenn man keine Nukleationskeime für den Festkörper zulässt. Dieses Phänomen ist von unterkühlten Pfützen bekannt, die überfrieren, wenn man sie mit einer Nadel pieckt.

Da die Grundrelation die komplette thermodynamische Information enthält, muss

1 Thermodynamik



(a) Die Grundrelation $S(U)$ des idealen Gases ist konkav.



(b) Beim vdW-Gas gibt es eine konvexe Delle.

man Instabilitäten und Phasenübergänge auch dort ablesen können. Im Gegensatz zur Grundrelation $S(U, V, N)$ für das ideale Gas hat das vdW-Gas konvexe Bereiche als Funktion von U . Das hat dramatische Konsequenzen für die Stabilität. Wir betrachten zwei identische Subsysteme und transferieren ΔU von System 1 zu System 2. Für die Entropie gilt dann:

$$\text{alt: } 2S(U, V, N)$$

$$\text{neu: } S(U + \Delta U, V, N) + S(U - \Delta U, V, N)$$

Die neue Entropie entspricht also einer linearen Verbindung zwischen den Punkten und liegt im konvexen Bereich oberhalb der Kurve. Das bedeutet: das System kann spontan seine Entropie erhöhen. Wenn es eine konvexe Grundrelation hat, dann würde sich ein System spontan in zwei Phasen teilen und Wärme von 1 nach 2 fließen lassen. Aus Postulat II folgt also, dass stabile Systeme eine konkave Entropiefunktion haben müssen. Wenn aus Modellen oder Messungen eine Entropiefunktion folgt, die nicht konkav ist, dann muss sie durch ihre *konkave Hülle* ersetzt werden.

Im Grenzfall $\Delta U \rightarrow 0$ wird aus der obigen Überlegung ein *lokales* Stabilitätskriterium. Thermodynamische Stabilität bedeutet, dass für solche Konstruktionen die Entropie sich nicht erhöhen darf (sonst würden diese Prozesse spontan stattfinden):

$$S(U - \Delta U, V, N) + S(U + \Delta U, V, N) - 2S(U, V, N) \leq 0 \xrightarrow{\Delta U \rightarrow 0} \left. \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right|_{V, N} \leq 0$$

Die Entropie-Funktion muss also lokal überall konkav sein. Auch hier gilt wieder, dass das System lokal noch stabil sein kann, obwohl es global eigentlich schon einen Übergang hätte machen sollen. Im letzten Schritt wurde die Drei-Punkt-Formel für

1 Thermodynamik

die zweite Ableitung verwendet, die man aus der Taylorreihe erhält:

$$\begin{aligned}f(x_0 + \Delta x) &= f(x_0) + f'(x_0)\Delta x + \frac{1}{2}f''(x_0)\Delta x^2 \\f(x_0 - \Delta x) &= f(x_0) - f'(x_0)\Delta x + \frac{1}{2}f''(x_0)\Delta x^2 \\ \Rightarrow f''(x_0) &= \frac{f(x_0 + \Delta x) + f(x_0 - \Delta x) - 2f(x_0)}{\Delta x^2}\end{aligned}$$

Prinzipiell muss man diese Überlegungen in drei Dimensionen durchführen, da es drei Variablen U , V und N gibt. Das führt dann zu weiteren lokalen Stabilitätskriterien, insbesondere zu

$$\left. \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right|_{U,N} \leq 0, \quad \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} \right)^2 \geq 0$$

Lennard-Jones-Flüssigkeit

Dabei handelt es sich um ein mikroskopisches Modell für das van-der-Waals-Modell, das sehr gut mit dem Computer untersucht werden kann. Zusätzlich zum Flüssig-Flüssig-Übergang, der aus der Analyse der vdW-Isotherme folgt, kann dann auch das Erscheinen eines Festkörpers bei hohen Dichten untersucht werden. Da dabei die Translationssymmetrie gebrochen wird, muss dies notwendigerweise ein Phasenübergang erster Ordnung sein. Am Tripelpunkt kommt es zur Drei-Phasen-Koexistenz.

3) Schwarzer Strahler

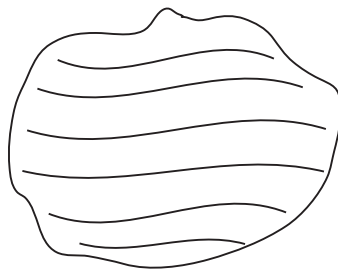
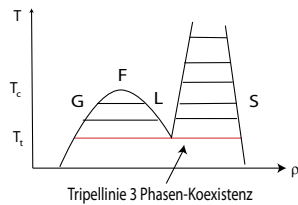
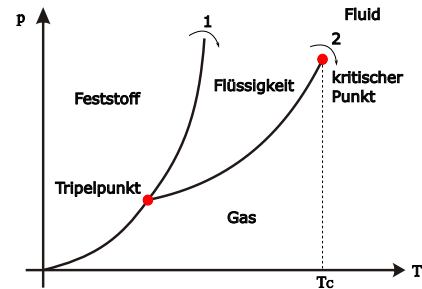


Abbildung 1.14: Hohlraum gefüllt mit elektromagnetischer Strahlung

1 Thermodynamik



(c) Phasendiagramm der Lennard-Jones-Flüssigkeit als Funktion von Dichte und Temperatur. Bei hohen Dichten existiert ein Festkörper.



(d) Phasendiagramm der Lennard-Jones-Flüssigkeit als Funktion von Temperatur und Druck. Linien sind Phasenübergänge erster Ordnung, da beide Zustandsgrößen intensiv sind, werden die Sprünge in den zugehörigen extensiven Zustandsgrößen dabei nicht wiedergegeben.

Der schwarze oder Hohlraumstrahler hat eine entscheidende Rolle bei der Entwicklung von Quantenphysik und Statistischer Mechanik gespielt, die ersten Experimente dazu wurden in Heidelberg von Kirchhoff gemacht. Er spielt in vielen Bereichen der Physik eine wichtige Rolle. Zum Beispiel ist er auch ein einfaches Modell für das Weltall, das sich bekanntlich bei $T = 2.7$ K befindet (gemessen aus der Hintergrundstrahlung).

Wir betrachten einen Hohlraum, der gefüllt ist mit elektromagnetischer Strahlung (die Form des Volumens ist beliebig). Die Strahlung soll im thermodynamischen Gleichgewicht mit den Wänden sein, d.h. sie hat die gleiche Temperatur. Die Teilchenzahl N spielt hier keine Rolle $\Rightarrow S = S(U, V)$. Wir starten wie beim idealen Gas mit zwei empirischen Befunden (alternativ: Herleitung aus Maxwell-Gleichungen):

- 1) $U = Vu(T)$ Energiedichte hängt nur von T ab

- 2) $p = \frac{u(T)}{3}$

Die Herleitung aus den Maxwell-Gleichungen würde zeigen, dass der Faktor 3 einfach die Zahl der Raumdimensionen ist. Die physikalischen Dimensionen für u und p stimmen überein, nämlich beides Mal Pa.

1 Thermodynamik

Wir betrachten die Fundamentalform:

$$dU = TdS - pdV$$

$$\Rightarrow u(T) = \frac{dU}{dV} = T \underbrace{\frac{dS(T, V)}{dV}}_{=\frac{S}{V} = \frac{1}{3} \frac{du(T)}{dT}} - \underbrace{p}_{\frac{u(T)}{3}}$$

Hierbei wurde die Gibbs-Duhem-Beziehung ausgenutzt, $0 = SdT - Vdp \Rightarrow \frac{S}{V} = \frac{dp}{dT}$, und angenommen, dass S die gleiche einfache Beziehung zum Volumen hat wie U . Wir haben jetzt eine ODE 1. Ordnung gefunden, die durch Separation der Variablen integriert werden kann:

$$\Rightarrow \frac{4}{3}u(T) = \frac{1}{3}T \frac{du(T)}{dT} \Rightarrow \frac{du}{u} = 4 \frac{dT}{T} \Rightarrow 4 \ln T = \ln u + \text{const}$$

$$\Rightarrow \boxed{u = bT^4} \quad \text{Stefan-Boltzmann-Gesetz} \quad (1.28)$$

Ein mikroskopische Herleitung in der Statistischen Mechanik ergibt für die Integrationskonstante: $b = \frac{\pi^2 k_B^4}{15h^3 c^3}$. Das Stefan-Boltzmann-Gesetz wurde 1879 von Josef Stefan experimentell entdeckt und folgt hier durch wenige thermodynamische Argumente. Besonders interessant ist es, dass die Raumdimension 3 sich direkt in den Exponenten 4 im Strahlungsgesetz übersetzt.

Wie beim idealen Gas verwenden wir die Euler-Beziehung, um die Grundrelation zu erhalten:

$$S = \frac{1}{T}U + \frac{p}{T}V, \quad \frac{1}{T} = b^{\frac{1}{4}} \left(\frac{V}{U} \right)^{\frac{1}{4}}, \quad \frac{p}{T} = \frac{u}{3T} = \frac{b^{\frac{1}{4}}}{3} \left(\frac{U}{V} \right)^{\frac{3}{4}}$$

$$\Rightarrow \boxed{S = \frac{4}{3} b^{\frac{1}{4}} V^{\frac{1}{4}} U^{\frac{3}{4}}} \quad \text{Grundrelation für Schwarzen Strahler} \quad (1.29)$$

$$\Rightarrow S = \frac{4}{3} b V T^3 = \text{const}$$

Einfache Anwendung: wir nehmen an, das Universum expandiert isentropisch:

$$S = \text{const} \Rightarrow T \sim \frac{1}{V^{\frac{1}{3}}} \sim \underbrace{\frac{1}{R}}_{\text{Radius des Weltalls}}$$

Wenn das Volumen sich isentropisch verdoppelt, dann verringert sich die Temperatur um einen Faktor $2^{\frac{1}{3}} = 1.26$, also von 2.7 K auf 2.1 K.

4) Gummiband

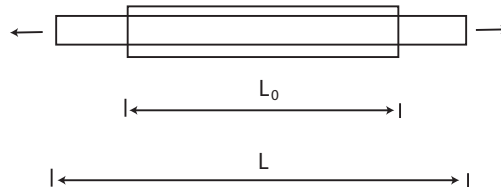


Abbildung 1.15: Ein Gummiband wird auf die Länge L gezogen.

Mit dem Gummiband betrachten wir jetzt wieder ein ganz anderes System als in den ersten drei Beispielen. Statt dem Volumen V gibt es jetzt die Länge L . Um die thermodynamische Theorie aufzubauen, müssen wir entscheiden, welche Größe dazu energiekonjugiert ist. Dabei muss es sich offensichtlich um eine *Linienspannung* σ handeln ($[\sigma] = \frac{J}{m} = N$). Dann haben wir

$$dU = \underbrace{TdS}_{\text{Wärme}} + \underbrace{\sigma dL}_{\text{Mechanik}}, \quad dS = \frac{1}{T}dU - \frac{\sigma}{T}dL$$

Wir starten wieder mit zwei empirischen Befunden (alternativ: Herleitung aus mikroskopischem Modell der Polymerphysik):

- 1) U hängt wie beim idealen Gas nur von T ab. Einfachste Annahme: $U = cT$
- 2) Hooke'sche Gesetz: $\sigma = K(L - L_0)$ mit K als Federkonstante

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S}{\partial L \partial U} &= \frac{\partial}{\partial L} \left(\frac{1}{T} \right) \bigg|_U = \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial L} = \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{-\sigma}{T} \right) \bigg|_L \\ &\quad \underbrace{\qquad\qquad\qquad}_{\substack{\cong T \\ = \text{const} \\ = 0}} \qquad \underbrace{\qquad\qquad\qquad}_{\substack{= f(L) \\ = 0}} \\ \Rightarrow \sigma &= T f(L) \Rightarrow K = K(T) = Tk \\ \Rightarrow \boxed{\sigma} &= Tk(L - L_0) \end{aligned}$$

Die Spannung muss also Temperatur-abhängig sein, sonst kann es keine thermodynamisch konsistente Grundrelation geben, die die Vertauschungsrelationen erfüllt.

1 Thermodynamik

Dies zeigt wieder einmal, dass die Thermodynamik aufgrund ihrer formalen Struktur auf überraschende Effekte führen kann.

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T}dU - \frac{\sigma}{T}dL = \frac{c}{U}dU - k(L - L_0)dL \\ \Rightarrow \boxed{S = S_0 + c \ln \left(\frac{U}{U_0} \right) - \frac{k}{2}(L - L_0)^2} \end{aligned} \quad (1.30)$$

Fazit: die Federkonstante hängt von der Temperatur ab, $K = kT$. Die mikroskopische Erklärung dazu sind entropische Effekte in der Polymerphysik: je weiter das Gummiband auseinandergezogen wird, desto weniger Konfigurationen kann das Band dazwischen einnehmen, weil immer weniger Länge zur Verfügung steht. Dies führt auf eine entropische lineare Rückstellkraft. Für das Modell der *freely jointed chain* ergibt eine Rechnung der Statistischen Mechanik das mikroskopische Ergebnis $K = 3k_B T / Na^2$, wobei N die Zahl der Segmente in der Polymerkette und a die Segmentlänge ist. Die Spannung verschwindet also mit der Temperatur und ist damit ein entropischer Effekt.

1.5 Materialgrößen

Für praktische Zwecke interessieren oft die partiellen Ableitungen von einer Zustandsgröße nach der anderen. Typische Frage: Welche Temperaturerhöhung dT ist nötig, um bei Druckerhöhung dp das Volumen konstant zu halten? Die Antwort wird durch eine partielle Ableitung gegeben:

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

Solche partielle Ableitungen nennt man *Material-* oder *Antwortgrößen*. Offensichtlich gibt es davon sehr viele.

Vorhersage der Thermodynamik (ohne Beweis): Es gibt lediglich *drei* unabhängige Materialgrößen. Die Thermodynamik sagt also, dass es nur sehr wenige Freiheitsgrade gibt, obwohl hier sehr viele unterschiedliche Beziehungen beschrieben werden, die zum Teil Größen aus scheinbar unverbundenen Bereichen miteinander verknüpfen. Genau diese Art von Vorhersage ist gemeint, wenn man die Thermodynamik als *universell* beschreibt.

Aus den vielen möglichen Materialgrößen werden in der Regel die folgenden drei als **Standardwahl** verwendet:

- 1) Koeffizient der thermischen Ausdehnung: $\alpha = \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$
relative Volumenzunahme bei Temperaturerhöhung und konstantem Druck

1 Thermodynamik

2) Isotherme Kompressibilität: $\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T$

relative Volumenabnahme bei Druckerhöhung und konstanter Temperatur

3) Isobare spezifische Wärme: $c_p = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_p = \frac{\delta Q}{\partial T} \Big|_p$

Wärmeaufnahme bei Temperaturerhöhung und konstantem Druck

Um p konstant zu halten, muss sich V vergrößern. Die nötige Energie fließt als Wärme zu $\Rightarrow c_p > c_v$. Man kann zeigen (ohne Beweis):

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

Dies ist ein erstes Beispiel dafür, dass es tatsächlich nur drei unabhängige Materialgrößen gibt.

Wir berechnen jetzt die drei Standardgrößen für das ideale Gas:

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p = \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{Nk_B T}{p} \right) \Big|_p = \frac{Nk_B}{Vp} = \frac{1}{T}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{Nk_B T}{p} \right) \Big|_T = \frac{Nk_B T}{Vp^2} = \frac{1}{p}$$

$$c_v = \frac{\delta Q}{\partial T} \Big|_V = \frac{dU}{dT} \Big|_V = \frac{d}{dT} \left(\frac{3}{2} Nk_B T \right) = \frac{3}{2} Nk_B = \text{const}$$

$$\Rightarrow c_p = c_v + \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} = \frac{3}{2} k_B N + \frac{T \overbrace{Vp}^{Nk_B T}}{T^2} = \frac{5}{2} k_B N = \text{const}$$

Diese Größen werden oft für ein Mol angegeben:

$$N = N_A \Rightarrow c_v = \frac{3}{2} k_B N_A = \frac{3}{2} R, \quad c_p = \frac{5}{2} R$$

mit $R = k_B N_A = 8.31 \text{ J/(mol K)}$ Allgemeine Gaskonstante.

Woher kommen diese tiefgreifende Zusammenhänge? Dahinter steckt natürlich wieder die Grundrelation, genauer die Vertauschbarkeit der 2. Ableitungen der Grundrelation. Beispiel: $dU = TdS - pdV + \mu dN$

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

$$\Rightarrow \underbrace{\frac{\partial}{\partial S}(-p)}_{-T \frac{\partial p}{\partial Q}} \Big|_{V,N} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial V}(T)}_{\text{Temperaturänderung bei Expansion}} \Big|_{S,N}$$

Druckänderung bei Wärmezufuss Temperaturänderung bei Expansion

1 Thermodynamik

Man kann zeigen, dass es so viele dieser *Maxwell-Beziehungen* gibt, dass eben nur drei unabhängige Materialgrößen übrigbleiben.

Zum Schluss betrachten wir noch das lokale Stabilitätskriterium: $\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \Big|_{V,N} \leq 0$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial U} = -\frac{1}{T^2} \frac{1}{C_V} \leq 0 \Rightarrow c_V \geq 0, c_p > c_V \geq 0$$

Stabile Systeme haben also positive spezifische Wärmen. Generell führt thermodynamische Stabilität auf das Vorzeichen von Materialgrößen.

1.6 Thermodynamische Potentiale

Wir kennen bisher zwei Grundrelationen:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Entropie-Bild } S = S(U, V, N) \\ \text{Energie-Bild } U = U(S, V, N) \end{array} \right\} \text{ unabhängige Variablen sind extensiv}$$

In der Praxis sind die intensiven Variablen (T, p, μ) aber oft einfacher zu kontrollieren (z.B. ist es offensichtlich leichter, in einem Experiment die Temperatur statt der Entropie konstant zu halten). Es stellt sich also die Frage, ob man die Grundrelationen auch auf die intensiven Variablen umformulieren kann. Mathematisch bedeutet das, dass man eine gegebene Funktion so umformulieren muss, dass sie eine Funktion ihrer Ableitung wird, ohne dass dabei Information verloren geht. Die gleiche Fragestellung hatten wir schon in der analytischen Mechanik, haben sie dort aber nicht explizit behandelt, nämlich beim Übergang von Lagrange zu Hamilton:

$$L = L(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}, t) \rightarrow H = H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \text{ mit } p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$$

Mathematisch wird dieser Übergang durch die Legendre-Transformation beschrieben.

Mathematischer Einschub: Legendre-Transformation

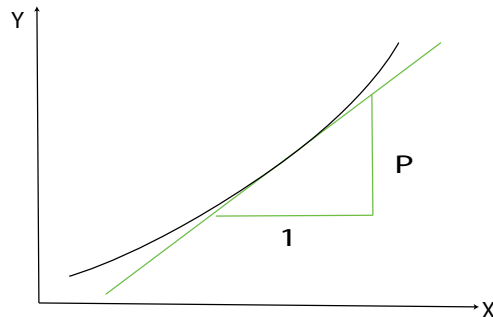


Abbildung 1.16: Wir betrachten monotone Funktionen, dann entspricht jedem Funktionswert y genau eine Ableitung p .

Der Einfachheit halber betrachten wir den eindimensionalen Fall. Wir schreiben eine gegebene Funktion naiv nach ihrer Ableitung um:

$$\begin{aligned} y = y(x) = f(x) &\Rightarrow f'(x) = p = g(x) \Rightarrow x = x(p) = g^{-1}(p) \\ &\Rightarrow y(p) = y(x(p)) = f(g^{-1}(p)) = (f \circ g^{-1})(p) \end{aligned}$$

Problem: eine Schar von Kurven, die relativ zueinander in x verschoben sind, führen alle auf die gleiche Funktion $y(p)$, d.h. die Transformation ist nicht eindeutig.

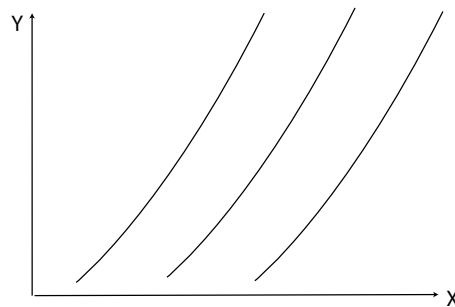


Abbildung 1.17: Die Umschreibung der Funktion auf ihre Ableitungen ist nicht eindeutig, weil eine in x verschobene Kurvenschar die gleiche Funktion $y(p)$ erzeugt.

Tatsächlich haben wir es hier ja mit einer ODE 1. Ordnung zu tun, deshalb bleibt

1 Thermodynamik

eine Integrationskonstante unbestimmt:

$$y(x) = (f \circ g^{-1})(y'(x))$$

Diese Problem kann umgangen werden, indem wir uns statt auf den Funktionswert $y(x)$ auf den y-Achsenabschnitt $\Psi(p)$ fokussieren. Geometrische Erklärung: die Kurve $y(x)$ folgt aus der Familie der Tangenten, die durch $\Psi(p)$ vollständig beschrieben wird.

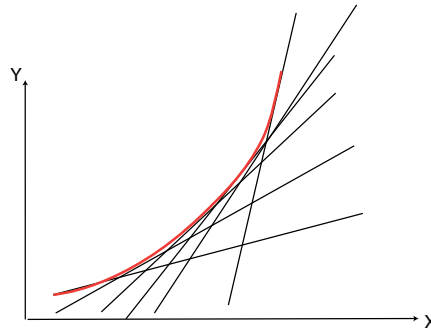


Abbildung 1.18: Eine Funktion kann durch die Familie ihrer Tangenten eindeutig beschrieben werden. Dafür müssen Ableitung und y-Achsenabschnitt berücksichtigt werden.

$$p = \frac{y - \Psi}{x} \Rightarrow \Psi(p) = y(x(p)) - px(p) \quad \text{Legendre-Transformation} \quad (1.31)$$

Die Legendre-Transformation geht also nach folgendem Rezept vor:

$$\boxed{y = y(x) \Rightarrow p = y'(x) \Rightarrow x = x(p) \Rightarrow \Psi(p) = y(x(p)) - px(p)}$$

Wie sieht die Rücktransformation aus ?

$$\begin{aligned} dy = p dx &\Rightarrow d\Psi = dy - p dx - x dp = -x dp \Rightarrow \frac{d\Psi}{dp} = -x \\ &\Rightarrow p = p(x) \Rightarrow \boxed{y(x) = \Psi(p(x)) + p(x)x} \end{aligned}$$

Achtung: hier ist das Vorzeichen zweimal anders als bei der Hintransformation.

Beispiel

Legendre-Transformation einer Parabel

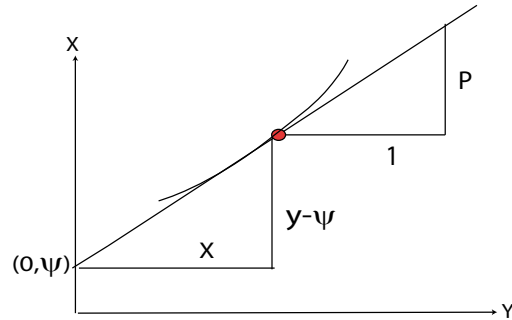


Abbildung 1.19: Der y-Achsenabschnitt und die Ableitung zusammen erlauben die Rekonstruktion von $y(x)$.

$$\begin{aligned}
 y = x^2 &\Rightarrow p = 2x \Rightarrow x = \frac{p}{2} \\
 \Rightarrow \Psi(p) &= \left(\frac{p}{2}\right)^2 - p\frac{p}{2} = -\frac{p^2}{4} \\
 \Rightarrow \frac{d\Psi}{dp} &= -\frac{1}{2}p = -x \Rightarrow p = 2x \\
 \Rightarrow y(x) &= -\frac{1}{4}(2x)^2 + 2xx = x^2
 \end{aligned}$$

Für beide Richtungen ist entscheidend, dass die Ableitung sich umkehren lässt.

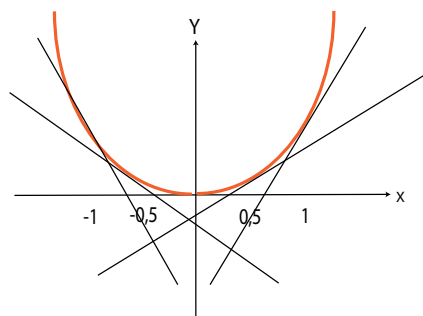


Abbildung 1.20: y-Achsenabschnitte und Tangenten für die Parabel.

Eine Verallgemeinerung auf $d > 1$ (TD: $d = 3$, AM: $d = 3N$) ist problemlos. Beispiel $d = 2$: die Ausgangsfläche $y(x_1, x_2)$ wird vollständig durch die Familie der Tangentialebenen beschrieben. Jede Tangentialebene führt zu einem y-Achsenabschnitt $\Psi(p_1, p_2)$, damit lässt sich die Ausgangsfläche rekonstruieren. Für beliebige Dimensionen d definiert man:

$$p_i = \frac{\partial y}{\partial x_i}, \quad \Psi(\mathbf{p}) = y((x(\mathbf{p}))) - \sum_{i=1}^d p_i x_i(\mathbf{p}) \quad \text{Hintransformation}$$

$$\left. \begin{aligned} d\Psi &= - \sum_{i=1}^d x_i dp_i, & \frac{\partial \Psi}{\partial p_i} &= -x_i, \\ y(\mathbf{x}) &= \Psi(\mathbf{p}(\mathbf{x})) + \sum_{i=1}^d p_i(\mathbf{x}) x_i \end{aligned} \right\} \quad \text{Rücktransformation}$$

Die Legendre-Transformation kann auch nur für einen Unterraum durchgeführt werden, z.B. $y(x_1, x_2) \rightarrow y[p_1] = f(p_1, x_2)$

Zurück zur Thermodynamik: Die Legendre-Transformation der inneren Energie $U = U(S, V, N)$ heißen *thermodynamische Potentiale* (Gibbs 1875). Die drei wichtigsten sind:

- 1) (Helmholtz) freie Energie: $F = U[T] = F(T, V, N)$

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N}, \quad F = U - TS = -pV + \mu N \quad (\text{mit Euler})$$

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

- 2) Enthalpie: $H = U[p] = H(S, p, N)$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, N} = -p, \quad H = U + pV = TS + \mu N \quad (\text{mit Euler})$$

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

- 3) Gibbs (freie) Energie: $G = U[T, p] = G(T, p, N)$

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

$$G = U - TS + pV = \mu N \quad (\text{mit Euler}), \quad dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

1 Thermodynamik

Die neuen Grundrelationen / Fundamentalformen sind vollkommen äquivalent zu den alten (kein Informationsverlust) $\Rightarrow$ Zustandsgleichungen, Maxwell-Beziehungen, Phasendiagramme etc sind wie bisher auszurechnen. Die neuen thermodynamischen Potentiale erzeugen jetzt auch Maxwell-Beziehungen, die sich auf externe Zustandsgrößen beziehen, z.B.

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial p}(-S) = \frac{\partial}{\partial T}V$$

Beispiel: Ideales Gas

Berechnung der freien Energie:

$$\begin{aligned} S(U, V, N) &= Nk_B \left\{ \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m U}{3h^2 N} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{5}{2} \right\} \\ &= Nk_B \left\{ \ln \left(\frac{V}{N\lambda^3} \right) + \frac{5}{2} \right\} \end{aligned} \quad (1.32)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow U &= \frac{3}{2}k_B T N \text{ von } \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \Big|_{V,N} \\ \Rightarrow F &= U - TS = \frac{3}{2}k_B T N - k_B T N \left\{ \ln \left(\frac{V}{N\lambda^3} \right) + \frac{5}{2} \right\} \\ \Rightarrow &\boxed{F = -Nk_B T \left\{ \ln \left(\frac{V}{N\lambda^3} \right) + 1 \right\}} \end{aligned} \quad (1.33)$$

Zusammenhang zwischen c_V und c_p :

$$c_p = \frac{\delta Q}{\partial T} \Big|_p = \frac{dH}{dT} \Big|_p = \frac{d(U + pV)}{dT} \Big|_p = \underbrace{\frac{3}{2}Nk_B}_{=c_V} + Nk_B = \frac{5}{2}Nk_B$$

Analytische Mechanik

Übergang $L \rightarrow H$. Wir betrachten der Einfachheit halber den eindimensionalen Fall:

$$\begin{aligned}
 p &= \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \Rightarrow L[p] = L(\dot{q}(p, q), q) - p\dot{q}(q, p) =: -H \Rightarrow H = p\dot{q} - L \\
 -dH &= \underbrace{\frac{dL}{\frac{\partial L}{\partial q} dq + \underbrace{\frac{\partial L}{\partial \dot{q}}}_{p} d\dot{q}}_{\frac{\partial L}{\partial q} dq + p d\dot{q}} - p d\dot{q} - \dot{q} dp = \frac{\partial L}{\partial q} dq - \dot{q} dp \\
 \Rightarrow \frac{\partial H}{\partial p} &= \dot{q}, \quad \frac{\partial H}{\partial q} = -\frac{\partial L}{\partial q} \stackrel{L.-Gl.}{=} -\frac{d}{dt}p = -\dot{p} \quad \text{Hamilton-Gleichungen}
 \end{aligned}$$

Der Übergang von der Lagrange-Mechanik zur Hamilton-Mechanik wird also durch die Legendre-Transformation bestimmt.

Extremalprinzipien für die Potentiale

Problem: Bisher haben wir nur eine Extremalprinzip für die Entropie formuliert. wie kommt man vom dem Max-Entropie-Postulat zu Prinzipien für die thermodynamischen Potentiale ?

Ergebnis (Beweis folgt): Man muss das entsprechende thermodynamische Potential minimieren.

Geometrische Veranschaulichung der Grundrelation im Entropie-Bild:

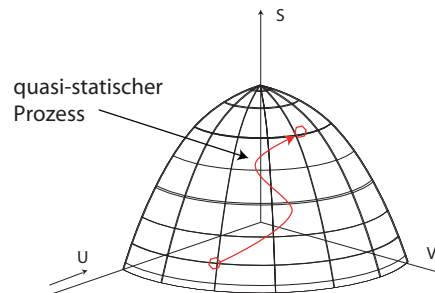


Abbildung 1.21: Erlaubte quasistatische Prozesse dürfen die Entropie nicht verringern, sie müssen sich auf der Entropiefläche seitwärts (reversible) oder nach oben (irreversible) bewegen.

Zustandsraum (S, U, V, N) , N weglassen $\Rightarrow S = S(U, V, N)$ ist eine Fläche im Raum. Jeder quasistatische Prozess ist eine Kurve auf dieser Fläche:

1 Thermodynamik

1. Prozess mit $\Delta S < 0$: nicht erlaubt wegen Postulat II.
2. Prozess mit $\Delta S = 0$: reversibler Prozess, geht in beide Richtungen, das Standardbeispiel hierfür ist die isothermische Expansion eines idealen Gases bei langsamer Absenkung von p .
3. Prozess mit $\Delta S > 0$: irreversibler Prozess, geht nur in eine Richtung, das Standardbeispiel ist isothermische Expansion eines idealen Gases ins Vakuum.

Wir betrachten jetzt zwei Subsysteme mit Zustandsraum $(S_1, U_1, V_1, N_1, S_2, U_2, V_2, N_2)$. Wir tragen die Entropie-Fläche auf im Raum (S, U, V_1) . Postulat II führt zum Max-Entropie-Prinzip: der GG-Wert einer unbeschränkten Variable (hier V_1) entspricht der maximalen Entropie für gegebenes U . Wegen der geometrischen Form der Fläche kann man das jetzt zu einem Min-Energie-Prinzip umformulieren: GG-Wert einer unbeschränkten Variable (hier V_1) entspricht der minimalen Energie für gegebenes S . Beweis: Wenn das System nicht bei minimaler Energie wäre, dann könnte man ihm Energie als Arbeit entziehen und als Wärme zurückgeben. Das System hätte dann wieder die gleiche Energie, aber höhere Entropie, was ein Widerspruch wäre.

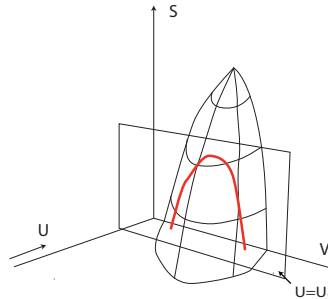


Abbildung 1.22: Einschränkung bezüglich V_1 aufheben bei konstanter Energie:
Punkt maximaler Entropie

1 Thermodynamik

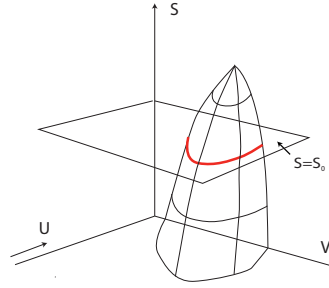


Abbildung 1.23: Einschränkung bezüglich V_1 aufheben bei konstanter Entropie: Punkt minimaler Energie

Mit dem Min-Energie-Prinzip können wir zu den thermodynamischen Potentialen übergehen. Wir betrachten ein System in Verbindung mit einem thermischen Reservoir der Temperatur T_r . Min-Energie-Prinzip:

$$d(U + U_r) = 0, \quad d^2(U + U_r) = d^2U > 0, \quad d(S + S_r) = 0$$

In der zweiten Gleichung verschwindet der Beitrag des Reservoirs, da es laut Definition eines Reservoirs keine zweite Ableitung hat (unendlich groß). Wir teilen jetzt das System in zwei Subsysteme auf, zwischen denen wir eine Einschränkung aufheben können. Wir geben nur die Terme an, die mit Wärme zu tun haben:

$$\begin{aligned} 0 = dU + dU_r &= T_1 dS_1 + T_2 dS_2 + T_r \underbrace{dS_r}_{=-dS = -dS_1 - dS_2} \\ &= (T_1 - T_r) dS_1 + (T_2 - T_r) dS_2 \Rightarrow \boxed{T_1 = T_2 = T_r} \end{aligned}$$

T gleicht sich an, gleiches Ergebnis wie bei maximaler Entropie. Umschreiben des Min-Energie-Prinzips auf reine Systemgrößen:

$$\begin{aligned} 0 = dU + dU_r &= dU + T_r dS_r = dU - T_r dS \\ &= d(U - T_r S) \quad \text{da } T_r = \text{const} \Rightarrow d(U - TS) = dF = 0 \\ d^2 F &= d^2(U - T_r S) = d^2U > 0 \end{aligned}$$

da T_r konstant und das Reservoir keine zweite Ableitungen hat. Bei konstanter Temperatur wird also die freie Energie F minimiert (Min-Freie-Energie-Prinzip). Entsprechende Aussagen gelten für die anderen thermodynamischen Potentiale: Druck-Reservoir $\Rightarrow$ minimale Enthalpie H , Temperatur- und Druck-Reservoir $\Rightarrow$ minimale Gibbs-Energie G (z.B. beim Phasenübergang vdW-Gas).

1.7 Guggenheim-Quadrat

Das Guggenheim-Quadrat, auch thermodynamisches Quadrat genannt, ist eine Merkhilfe zur Übersicht zentraler Beziehungen in der Thermodynamik. Es visualisiert die Verknüpfungen zwischen thermodynamischen Potentialen und ihren natürlichen Variablen.

$-S$	U	V
H		F
$-p$	G	T

Abbildung 1.24: Guggenheim-Quadrat

Relationen, die sich aus dem Quadrat ablesen lassen:

Totale Differentiale

1. Wähle ein thermodynamisches Potential (rot), dessen Differential bestimmt werden soll.
(Beispiel: Wir wollen dG finden.)
2. Die Symbole in den Ecken gegenüber des Potentials sind je die Koeffizienten, der Differentiale in den Ecken neben dem Potential. Und zwar so, das Koeffizient und Differential über die Diagonale verbunden sind. Dabei bekommt ein Differential kein negatives Vorzeichen, diese wirken sich nur auf die Koeffizienten aus.
(Im Beispiel finden wir damit vorläufig $-S dT + V dp$)
3. Letztlich muss man immer das chemische Potential μdN addieren.
(Es ergibt sich $dG = -S dT + V dp + \mu dN$)

Maxwell-Relationen

1. Wähle zwei Zustandsgrößen an einer Seite des Quadrats und bilde einen Differentialquotienten.
(Beispiel: V und $T \rightarrow \frac{\partial V}{\partial T}$)

1 Thermodynamik

2. Die zwei Zustandsgrößen auf der anderen Seite bilden die andere Seite der Maxwell-Relation. Dabei muss man auf die Richtung achten, in der man zuvor den Quotienten gebildet hat.
(Im Beispiel haben wir V und T von oben nach unten in den Quotienten geschrieben, daher müssen wir nun ebenfalls aus $-S$ und $-p$ zu $\frac{\partial S}{\partial p}$ kommen.)
3. Zwei negative Vorzeichen führen dabei zu einem negativen Vorzeichen der Relation. Und konstant gehalten wird jeweils die Größe im Nenner auf der anderen Seite.
(Beispiel: Das Ergebnis ist $(\frac{\partial V}{\partial T})_p = -(\frac{\partial S}{\partial p})_T$)

Zustandsgrößen als Differentialquotienten

1. Für eine Zustandsgröße (in einer der Ecken) wollen wir die Darstellung als Ableitung.
(Beispiel: T)
2. Abgeleitet wird dabei nach der Größe diagonal gegenüber.
(Hier S , also $\frac{\partial ?}{\partial S}$)
3. Man kann dabei jeweils die, an der gerade bestimmten Größe, angrenzenden Potentiale ableiten.
(Beispiel: Wir können T sowohl als $\frac{\partial H}{\partial S}$, als auch als $\frac{\partial U}{\partial S}$ darstellen.)
4. Konstant gehalten wird jeweils die dritte Größe der Seite.
(Beispiel: Final ergibt sich $T = (\frac{\partial H}{\partial S})_p = (\frac{\partial U}{\partial S})_V$
(Das negative Vorzeichen wirkt sich auch hier nicht auf die Größen im Differentialquotienten aus.)

Im Gleichgewicht minimierte Zustandsgrößen

1. Zwei benachbarte Ecken auswählen, die bei dem Prozess konstant gehalten werden.
(Beispiel: V und T sollen konstant sein.)
2. Die minimierte Größe steht nun zwischen den gewählten Größen.
(Im Beispiel wird dann also F im Gleichgewicht minimiert.)

1.8 Wärmekraftmaschinen

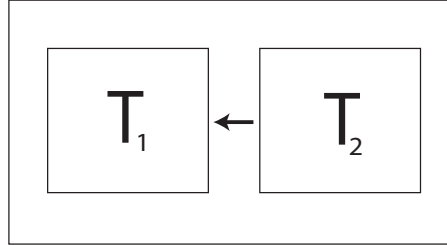


Abbildung 1.25: Wärme fließt vom wärmeren Subsystem 2 zum kälteren Subsystem 1.

Eine Frage von sehr großer praktischer Bedeutung ist die Kopplung von Wärme und Arbeit in Maschinen wie Verbrennungsmotoren, Kühlschränken oder Wärmepumpen. Wir betrachten ein einfaches Beispiel: ein thermodynamisches System mit konstanter Wärmekapazität C :

$$S = S_0 + C \ln\left(\frac{U}{U_0}\right) \Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{C}{U} \Rightarrow U = CT \quad (1.34)$$

Wir koppeln zwei solche Systeme mit $T_1 < T_2$, so dass sie sich zur Endtemperatur T_f angleichen:

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta Q = C(T_f - T_1) + C(T_f - T_2) = 0 \\ \Rightarrow T_f &= \frac{T_1 + T_2}{2} \\ \Delta S &= C \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right) + C \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right) = C \ln \frac{T_f^2}{T_1 T_2} = C \ln \underbrace{\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}}_{>1} > 0 \end{aligned}$$

Wärme fließt von 2 nach 1, die Entropie wird *erzeugt* (kein Austausch mit der Umgebung). Bei der letzten Abschätzung haben wir indirekt verwendet, dass das geometrische Mittel kleiner ist als das arithmetische Mittel:

$$(a + b)^2 = a^2 + 2ab + b^2 = (a - b)^2 + 4ab > 4ab \Rightarrow \frac{a + b}{2} > \sqrt{ab} \quad (1.35)$$

In einem zweiten Schritt koppeln wir jetzt den Wärmefluss an Arbeit. Die Endtemperatur T_f liegt jetzt noch nicht fest, sondern wird durch die Details der Prozessführung bestimmt:

1 Thermodynamik

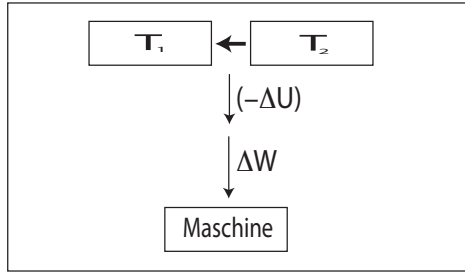


Abbildung 1.26: Bei Ankopplung einer nicht-thermischen Maschine wird dem System Energie entzogen und als Arbeit verwendet.

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W = 0 \Rightarrow \Delta W = C(T_1 + T_2 - 2T_f)$$

Maximale Arbeit kann also für minimales T_f gewonnen werden $\Rightarrow$ minimale Entropie, aber ΔS kann nicht kleiner als 0 sein:

$$\Delta S = 0 \Rightarrow T_f = \sqrt{T_1 T_2} < \frac{1}{2}(T_1 + T_2) \quad (1.36)$$

Jeder Prozess, der eine Endtemperatur T_f hat zwischen $\sqrt{T_1 T_2}$ und $\frac{1}{2}(T_1 + T_2)$ liefert Arbeit. Optimal ist das für $\Delta S = 0$, $T_f = \sqrt{T_1 T_2} \Rightarrow$ reversibler Prozess ist optimal für die Gewinnung von Arbeit. Die Maschine kann also den Temperaturausgleich abbremsten und dabei einen Teil der Wärme in Arbeit verwandeln. Die Entropieerzeugung wird dabei verringert, diese ist also Vergeudung von Arbeit.

2 Statistische Mechanik

2.1 Entropie und mikrokanonisches Ensemble

Wir wollen verstehen, wie die makroskopischen Eigenschaften eines Systems aus seinen mikroskopischen Wechselwirkungen folgen. Wir betrachten $N \approx N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ Teilchen, in von ihrer Umgebung isoliert sind (*mikrokanonisches Ensemble*). Ein Mikrozustand $(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ im $6N$ -dimensionalen Phasenraum entwickelt sich in der Zeit entsprechend der Hamilton-Funktion $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$. Offensichtlich gehören zu einem Makrozustand (U, V, N) sehr viele Mikrozustände $(\mathbf{q}, \mathbf{p})$, die sogenannte *mikrokanonische Gesamtheit*. Im thermodynamischen Gleichgewicht ändert das System seine Eigenschaften nicht mehr und deshalb ist die einfachste Annahme für die mikroskopische Ebene, dass dann die Wahrscheinlichkeit $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ für einen bestimmten Mikrozustand konstant ist. Außerdem berücksichtigen wir, dass für ein einfaches thermodynamische System die einzige relevante Erhaltungsgröße die Energie $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ ist. Deshalb nehmen wir an, dass alle Mikrozustände, die mit der Gesamtenergie $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = U$ verträglich sind, die gleiche konstante Wahrscheinlichkeit $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \text{const} = c$ haben, und dass die Wahrscheinlichkeit für alle anderen Mikrozustände verschwindet. Achtung: diese Überlegungen sind nicht rigoros, es handelt sich hier um ein Postulat, das man nicht exakt beweisen kann, aber das plausibel und sehr erfolgreich ist.

Exkurs: Wahrscheinlichkeitsverteilungen

Die Verteilung der Wahrscheinlichkeiten über die verschiedenen möglichen Ausgänge eines Zufallsprozesses heißt *Wahrscheinlichkeitsverteilung*. Es gibt davon zwei verschiedenen Arten:

- (1) **diskret**, z.B. Würfeln, Zahl der möglichen Ausgänge $n = 6$. Wahrscheinlichkeit $0 \leq p_i \leq 1$ für Ausgang i ($1 \leq i \leq n$), $\sum_{i=1}^n p_i = 1$ da ein Ereignis auf jeden Fall eintreten muss. In der Praxis werden Wahrscheinlichkeiten mit Häufigkeiten identifiziert. Für einen perfekten Würfel ist $p_i = 1/6$, für einen gezinkten Würfel ist typischerweise p_6 etwas größer und dafür müssen die anderen p_i etwas kleiner sein. Diskrete Wahrscheinlichkeitsverteilungen treten insbesondere in der Quantenmechanik auf, weil alle Zustände quantisiert und damit abzählbar sind.

- (2) **kontinuierlich**, z.B. eindimensionale Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens, etwa die Wahrscheinlichkeit, ein Gasmolekül in einer länglichen Box zu finden oder ein Auto auf der Autobahn. Die Ausgänge sind jetzt reelle Zahlen, $x \in [x_l, x_r]$. Wahrscheinlichkeit dass $x \in [x, x + dx] = p(x)dx$ mit *Wahrscheinlichkeitsdichte* $p(x)$. Die Normierung lautet jetzt $\int_{x_l}^{x_r} dx p(x) = 1$. Für die Gleichverteilung z.B. hätte man $p(x) = 1/(x_r - x_l)$. Kontinuierliche Wahrscheinlichkeitsverteilungen treten im klassischen Phasenraum auf, wo es ein Kontinuum an Positionen und Impulsen gibt.

Der diskrete Fall ist relevant für die Quantenmechanik, wenn die möglichen Zustände quantisiert sind (z.B. beim harmonischen Oszillator). Bei der klassischen Betrachtung haben wir den kontinuierlichen Fall, mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ für die Mikrozustände im Phasenraum. Tatsächlich gilt $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \text{const} = c$ auf der Energiefläche $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = U$ und 0 andernfalls. Die Energiefläche darf aber nicht ganz scharf sein, sonst gibt es kein Phasenraumvolumen. Deshalb muss man sie etwas ausschmieren:

$$U - \Delta \leq H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \leq U \quad (2.1)$$

Das Teilchen befindet sich mit Sicherheit in einem Mikrozustand:

$$1 = \int_{U-\Delta \leq H \leq U} \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p} = c \tilde{\Omega}_\Delta \Rightarrow \boxed{c = \frac{1}{\tilde{\Omega}_\Delta}} \quad (2.2)$$

mit dem erlaubten klassischen Phasenraumvolumen $\tilde{\Omega}_\Delta = \int_{U-\Delta \leq H \leq U} d\mathbf{q} d\mathbf{p}$. Je größer das Phasenraumvolumen, desto mehr Mikrozustände gibt es und desto kleiner die Wahrscheinlichkeit, dass genau ein bestimmter Mikrozustand vorliegt.

Beispiel: Ideales Gas

Wir betrachten N identische Teilchen mit Masse m und ohne Wechselwirkung in einem Volumen V . Im Inneren gilt, da es da keine Wände und damit kein Potential gibt:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \quad \mathbf{p} \text{ ist ein } 3N\text{-dimensionaler Vektor} \quad (2.3)$$

$$\Rightarrow \tilde{\Omega}_\Delta = \int_{U-\Delta \leq H \leq U} d\mathbf{q} d\mathbf{p} = V^N f_{\Delta R}(U) \quad (2.4)$$

$f_\Delta(U)$ ist das Volumen einer Kugelschale mit Radius $R = \sqrt{2mU}$ und Dicke ΔR in einem Raum der Dimension $D = 3N$. Die Dicke der Kugelschale folgt aus

2 Statistische Mechanik

einer Taylorentwicklung der Wurzel (nur der Vollständigkeit halber, wird für die Rechnung nicht benötigt):

$$\sqrt{x + \Delta x} = \sqrt{x} + \frac{1}{2\sqrt{x}}\Delta x + O(\Delta x^2) \Rightarrow \Delta R = \sqrt{\frac{m}{2U}}\Delta \quad (2.5)$$

Das Volumen einer Kugel mit Radius R im D -dimensionalen Raum beträgt (ohne Beweis, wird in der Analysis gezeigt):

$$V(R) = \frac{\pi^{\frac{D}{2}}}{(\frac{D}{2})!} R^D. \quad (2.6)$$

Diese Formel mag vielleicht etwas komisch erscheinen, wenn man sie für $D = 3$ spezifiziert, dann taucht hier nämlich $(3/2)!$ auf, also die Fakultät einer nicht-ganzen Zahl. Dazu muss man verstehen, dass die Fakultät über die Eulersche Gamma-Funktion auch für nicht ganze Zahlen definiert werden kann. Für die Gamma-Funktion gilt $\Gamma(N+1) = N!$ und $\Gamma(x+1) = \Gamma(x)x$. Deshalb gilt $(3/2)! = \Gamma(5/2) = (3/2)(1/2)\Gamma(1/2)$. Mit $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$ folgt dann das bekannte Ergebnis $V = (4\pi/3)R^3$.

Für das Volumen der Kugelschale in sehr hohen Dimensionen haben wir jetzt:

$$f_{\Delta}(U) = V(R) - V(R - \Delta R) = \frac{\pi^{\frac{D}{2}}}{(\frac{D}{2})!} \underbrace{\left[R^D - (R - \Delta R)^D \right]}_{R^D \left[1 - \left(1 - \frac{\Delta R}{R}\right)^D \right]} \quad (2.7)$$

$$\text{mit } \left(1 - \frac{\Delta R}{R}\right)^D = e^{D \ln(1 - \frac{\Delta R}{R})} \underset{\Delta R \ll R}{\approx} e^{-D\Delta R/R} \longrightarrow 0 \text{ für } D \rightarrow \infty$$

ΔR fällt raus, in hohen Dimensionen ist das Volumen der Kugelschale (fast) gleich dem Volumen der gesamten Kugel. Wichtig ist, dass wir hier zwar eine Taylorreihe in $\Delta R/R$ machen, aber trotzdem ΔR nicht gegen Null schicken, weil die Dicke endlich bleiben muss, damit es ein Phasenraumvolumen gibt.

Somit haben wir jetzt

$$f_{\Delta}(U) = f(U) = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\frac{3N}{2}!} (\sqrt{2mU})^{3N} \Rightarrow \tilde{\Omega}_{\Delta} = \tilde{\Omega} = \frac{(2m\pi)^{\frac{3N}{2}}}{\frac{3N}{2}!} V^N U^{\frac{3N}{2}}$$

Das ist das klassische Ergebnis für das erlaubte Phasenraumvolumen des idealen Gas.

Um auf das thermodynamisch korrekte Ergebnis zu kommen, muss man zwei Korrekturen aus der Quantenmechanik berücksichtigen (*Gibbs'sches Paradoxon*, wurde von Gibbs schon vor der Entwicklung der Quantenmechanik erkannt). Erstens

2 Statistische Mechanik

ist das Phasenraumvolumen pro Teilchen durch eine Größe h zu teilen, die die Dimension einer Wirkung hat. Das spiegelt wieder, dass in der Quantenmechanik Position und Impuls nicht beliebig genau zu bestimmten sind, die Ungenauigkeit wird durch das Plancksche Wirkungsquantum h beschrieben, der Phasenraum ist in Zellen dieser Größe einzuteilen. Klassisch ist dieser Faktor aus Dimensionsgründen nötig. Zweitens sind in der Quantenmechanik alle Teilchen ununterscheidbar, deshalb muss durch einen kombinatorischen Faktor $N!$ geteilt werden, nämlich durch die Zahl der Möglichkeiten, alle Teilchen zu vertauschen. Klassisch ist dieser Faktor nötig, weil sonst keine extensive Entropie folgt (wird später gezeigt). Damit folgt für die Zahl der Mikrozustände des idealen Gases das Endergebnis:

$$\Rightarrow \Omega(U, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{U-\Delta \leq H \leq U} d\mathbf{q} d\mathbf{p} = \frac{(2m\pi)^{\frac{3N}{2}} V^N U^{\frac{3N}{2}}}{\frac{3N}{2}! N! h^{3N}} \quad (2.8)$$

Das Phasenraumvolumen des idealen Gases nimmt also mit U , V und N in ganz spezieller Weise zu.

Was passiert, wenn man im mikrokanonischen System eine Einschränkung aufhebt? Offensichtlich erhöht sich dann Ω , die Zahl der Mikrozustände. In der Thermodynamik nimmt in diesem Fall die Entropie S zu. Die mikroskopische Entwicklung erinnert also stark an das Max-Entropie-Prinzip. Hypothese: $S = \Omega$? Problem: S ist additiv, aber Ω ist multiplikativ. Wenn man z.B. ein System verdoppelt, das n Zustände hat, dann gibt es hinterher n^2 Zustände für das Gesamtsystem, die Entropie ist aber nur verdoppelt. Außerdem stimmen die Dimensionen nicht. Die Lösung wurde von Boltzmann vorgeschlagen:

$$\boxed{S = k_B \ln \Omega} \quad (2.9)$$

Diese berühmte Formel steht auch auf seinem Grabstein in Wien. Die Kombination zweier Systeme führt jetzt zum richtigen Ergebnis: $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$

$$\Rightarrow S = k_B \ln(\Omega_1 \Omega_2) = k_B \ln \Omega_1 + k_B \ln \Omega_2 = S_1 + S_2 \quad (2.10)$$

Die Proportionalitätskonstante k_B stellt sich im Vergleich mit der Thermodynamik gerade als die Boltzmann-Konstante heraus.

Beispiel: Entropie des idealen Gas

Wir starten mit dem Ergebnis für die Zahl der Mikrozustände und verwenden zweimal die Stirling-Formel $\ln N! = N(\ln N - 1) + 0(\ln N)$:

$$\begin{aligned}
 \Omega &= \frac{(2\pi mU)^{\frac{3N}{2}} V^N}{(\frac{3N}{2})! N! h^{3N}} \\
 \Rightarrow S &= k_B \ln \Omega = k_B \left\{ N \ln \left[V \left(\frac{2\pi mU}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] - \underbrace{\ln \left[\left(\frac{3N}{2} \right)! \right] - \ln(N!)}_{\substack{N \gg 1 \\ \approx -N \left[\frac{3}{2} (\ln \frac{3N}{2} - 1) + (\ln N - 1) \right]}} \right\} \\
 &= -N \left[-\frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{3}{2} + \frac{5}{2} \ln N \right] \\
 &= N \left[\frac{5}{2} - \ln \left(\frac{3}{2}^{\frac{3}{2}} N^{\frac{5}{2}} \right) \right] \\
 \Rightarrow \boxed{S(U, V, N) = k_B N \left\{ \ln \left[\left(\frac{V}{N} \right) \left(\frac{4\pi mU}{3h^2 N} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{5}{2} \right\}} \quad (2.11)
 \end{aligned}$$

Das ist genau das gleiche Ergebnis wie in der Thermodynamik, mit einer mikroskopischen Herleitung von s_0 . Der Formalismus der mikrokanonischen Gesamtheit führt also auf das korrekte (experimentell bestätigte) Ergebnis. Ganz wichtig ist auch: ohne den Faktor $N!$ hätten wir keine extensive Entropie, d.h. das klassische Zählen ist nicht korrekt (Gibbs Paradoxon), hier ist schon ein Vorboten der Quantenmechanik.

Damit ist klar: die Entropie $S(U, V, N)$ ist einfach $S = k_B \ln \Omega$, wobei Ω die Zahl der Mikrozustände für vorgegebene Energie, Volumen und Teilchenzahl ist. Je größer die Zahl der Mikrozustände, desto größer die Entropie. Damit haben wir auch ein mikroskopisches Verständnis der Entropie erzielt: je größer die Entropie, desto weniger wissen wir, in welchem Mikrozustand das System ist, die Entropie ist also ein Maß für die Unkenntnis über den Mikrozustand. Tatsächlich kann die Entropieformel von Boltzmann auch mit Methoden der Informationstheorie hergeleitet werden. Claude Shannon hat in den 1940er Jahren am MIT die informationstheoretische Entropie definiert als

$$S = - \sum_{i=1}^{\Omega} p_i \ln p_i \quad (2.12)$$

und gezeigt, dass sie durch die homogene Verteilung maximiert wird (maximale Unkenntnis des Mikrozustandes). Mit $p_i = 1/\Omega$ und mit der Einheit k_B bekommt man das Ergebnis von Boltzmann, $S = k_B \ln \Omega$.

Ludwig Boltzmann hat versucht, das zweite Gesetz der Thermodynamik (die Entropie kann nur zunehmen) rigoros aus der Statistischen Mechanik herzuleiten (H-Theorem). Aufgrund der dabei gemachten Annahmen ist allerdings nicht ganz klar, ob er damit Erfolg hatte. Jüngere Forschungen zeigen, dass die Entropieproduktion auf mikroskopischer Ebene auch negativ sein kann (*violating trajectories* in der stochastischen Thermodynamik) und dass die Zunahme der Entropie auf der Makroskala eng mit dem Phänomen der Quantendekohärenz zu tun hat, insbesondere mit der Kopplung der Wellenfunktion an ihre Umgebung.

2.2 Freie Energie und kanonisches Ensemble

Das Prinzip der mikrokanonischen Gesamtheit ist einfach, aber in der Praxis schwer durchzuführen (beim idealen Gas ist das nur deswegen einfach, weil es keine potentielle Energie gibt). Wir entfernen die Einschränkung der vorgegebenen Energie U und betrachten ein System im Kontakt mit einem Wärmebad der festen Temperatur T (*kanonisches Ensemble*). In der Thermodynamik wurde dieser Übergang mit der Legendre-Transformation von innerer Energie U auf freie Energie F gelöst. Hier müssen wir mehr mikroskopisch argumentieren. Jetzt sind Zustände mit beliebiger Energie E_i möglich, aber sie werden mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit $p_i(E_i)$ vorliegen (hier benutzen wir der Einfachheit halber diskrete Wahrscheinlichkeitsverteilungen, wie in der Quantenmechanik). Wie kann man diese kanonische Wahrscheinlichkeitsverteilung berechnen ?

Das Gesamtsystem (System + Wärmebad) ist wieder ein abgeschlossenes System mit Gesamtenergie $E_{tot} = \text{const}$ und Ω_{tot} Zuständen.

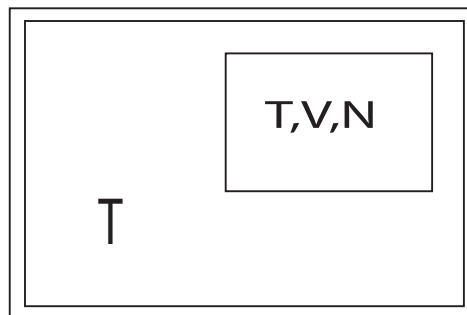


Abbildung 2.1: Wir betrachten ein System im Kontakt mit einem Wärmebad. Das Gesamtsystem ist wieder abgeschlossen.

Energieerhaltung: Wenn das System die Energie E_i hat, dann hat das Reservoir die Energie $E_r = E_{tot} - E_i$. Die Wahrscheinlichkeit für einen Zustand mit Energie

2 Statistische Mechanik

E_i folgt dann als der Bruchteil der entsprechenden Zustände:

$$p_i = \frac{\Omega_r(E_{tot} - E_i)}{\Omega_{tot}(E_{tot})} = \frac{e^{S_r(E_{tot}-E_i)/k_B}}{e^{S_{tot}(E_{tot})/k_B}}$$

Man beachte, dass das System nur einen Zustand i hat, d.h. die Wahrscheinlichkeit ergibt sich dann aus der Zahl der zugehörigen Zustände im Reservoir. Das System hat einen wohldefinierten Wert für die mittlere Energie $U = \sum_i E_i p_i$. Die Entropie ist additiv:

$$S_{tot}(E_{tot}) = S(U) + S_r(E_{tot} - U)$$

Entwicklung von S_r um das Gleichgewicht:

$$S_r(E_{tot} - E_i) = S_r((E_{tot} - U) + (U - E_i)) = S_r(E_{tot} - U) + \frac{1}{T}(U - E_i)$$

Diese Entwicklung hat nur zwei Terme. Für das Reservoir gibt es keine Terme höherer Ordnung, dabei handelt es sich ja um Antwortgrößen, die für so ein System nach Definition verschwinden.

$$\begin{aligned} \Rightarrow p_i &= \frac{e^{S_r(E_{tot}-U)/k_B} e^{U/(k_B T)} e^{-E_i/(k_B T)}}{e^{S_r(E_{tot}-U)/k_B} e^{S(U)/k_B}} \\ \beta &:= \frac{1}{k_B T}, \quad F = U - TS \\ \Rightarrow p_i &= e^{\beta(U-TS)} e^{-\beta E_i} = e^{\beta F} \underbrace{e^{-\beta E_i}}_{\text{Boltzmann-Faktor}} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Damit haben wir bis auf den Normierungsfaktor die kanonische Verteilung $\{p_i\}$ hergeleitet, die auch als *Boltzmann-Verteilung* bekannt ist (in der Mathematik auch *Gibbs-Verteilung*). Die Wahrscheinlichkeit eines Mikrozustandes sinkt also exponentiell mit seiner Energie. Die freie Energie F muss noch berechnet werden. Hier hilft uns allerdings die Normierung der Wahrscheinlichkeitsverteilung:

$$1 = \sum_i p_i = \underbrace{e^{\beta F}}_{=\frac{1}{Z}} \underbrace{\sum_i e^{-\beta E_i}}_{=:Z, \text{ Zustandssumme}} \quad (2.14)$$

$$\Rightarrow \boxed{F = -k_B T \ln Z, \quad p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}} \quad (2.15)$$

Rezept kanonischer Formalismus:

Aus einer Aufzählung der Zustände i und ihrer Energien E_i berechnet man die Zustandssumme $Z(T, V, N) = \sum_i e^{-E_i/(k_B T)}$. Die freie Energie folgt dann einfach als $F(T, V, N) = -k_B T \ln Z(T, V, N)$.

Bemerkungen:

- 1) Unsere Herleitung war für eine diskrete Wahrscheinlichkeitsverteilung, wie in der Quantenmechanik. Für ein klassisches System definiert man die Zustandssumme als

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int d\mathbf{p}d\mathbf{q} e^{-\beta H(\mathbf{q},\mathbf{p})}$$

Jeder Zustand wird also mit dem Boltzmann-Faktor $e^{-\beta H}$ gewichtet. Das ist einfacher als das Integrieren über Stufenfunktionen wie in der mikrokanonischen Gesamtheit. Außerdem kann dieses Rezept leicht in Computersimulationen umgesetzt werden (*Monte-Carlo-Simulationen*). Ganze Generationen von statistischen Physikern haben ihre Zeit damit verbracht, Zustandssummen für wichtige physikalische Modelle auszurechnen (z.B. Lars Onsager für das zwei-dimensionale Ising-Modell; das drei-dimensionale Ising-Modell ist immer noch ungelöst und eines der bekanntesten offenen Problemen in der theoretischen Physik).

- 2) Je größer die Energie, desto kleiner die Wahrscheinlichkeit für einen Mikrozustand $\rightarrow$ minimiert das System dann nicht einfach seine Energie? Müssten nicht alle Teilchen in der Atmosphäre einfach nach unten fallen?

$$\begin{aligned} p(E) &= \frac{1}{Z} \underbrace{\Omega(E)}_{\substack{\text{\# Zustände} \\ \text{mit dieser Energie}}} e^{-\beta E} \\ &= \frac{1}{Z} e^{S(E)/k_B} e^{-\beta E} = \frac{1}{Z} e^{-\beta(E-TS(E))} = \frac{1}{Z} e^{-\beta F(E)} \end{aligned}$$

Bei gegebener Temperatur T minimiert das System also seine freie Energie F , nicht seine Energie E . Das entspricht einem mittleren Wert der inneren Energie E . Das kleinere Gewicht im Boltzmann-Faktor bei wachsender Energie wird durch die wachsende Anzahl an Mikrozuständen kompensiert. Damit haben wir das Min-Freie-Energie-Prinzip der Thermodynamik wiedergefunden. Je tiefer die Temperatur, desto mehr dominiert die Energie und das System nähert sich seinem Grundzustand. Je höher die Temperatur, desto mehr dominiert die Entropie, desto ungeordneter wird das System. Es ist die Entropie, die die Teilchen bei endlicher Temperatur in der Luft hält.

Beispiele

- ① **Ideales Gas:** In der Thermodynamik folgte die freie Energie als Legendre-Transformierte der inneren Energie, $F(T, V, N) = U[T]$. Jetzt berechnen

2 Statistische Mechanik

wir sie aus der klassischen Zustandssumme. Die Volumenbeiträge sind wieder trivial und die Impuls-Beiträge für alle Teilchen und deren Koordinaten separieren in eindimensionale Gauß-Integrale. Das eindimensionale Gauß-Integral kann über einen einfachen Trick schnell berechnet werden, nämlich durch Transformation zu Polarkoordinaten:

$$\begin{aligned} \left(\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ax^2} \right)^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-a(x^2+y^2)} \\ &= 2\pi \int_0^{\infty} r dr e^{-ar^2} = \frac{2\pi}{a} \int_0^{\infty} u du e^{-u^2} = \frac{2\pi}{a} \left[-\frac{1}{2} e^{-u^2} \right]_0^{\infty} = \frac{\pi}{a} \\ \Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ax^2} &= \sqrt{\frac{\pi}{a}} \end{aligned}$$

Für das ideale Gas folgt damit:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int d\mathbf{q} d\mathbf{p} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 / (2m)} = \frac{1}{N! h^{3N}} V^N \left(\int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\beta p^2 / (2m)} \right)^{3N} \\ &\stackrel{\text{Gauß-Integr.}}{=} \frac{1}{N! h^{3N}} V^N (2\pi m k_B T)^{3N/2} \\ \Rightarrow F &= -k_B T \ln Z \\ &= -k_B T \left\{ N \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) \right] - \underbrace{\ln N!}_{=N(\ln N - 1)} \right\} \\ \Rightarrow F(T, V, N) &= -k_B T N \left\{ \ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) + 1 \right\} \end{aligned}$$

Das ist wieder genau das gleiche Ergebnis, dass wir schon in der Thermodynamik hergeleitet hatten, aber jetzt über einen vollständig anderen Weg berechnet.

- ② **Barometrische Höhenformel:** ein ideales Gas im Schwerfeld hat die Hamilton-Funktion $H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - mgz_i$. Was ist die Wahrscheinlichkeit, dass Teilchen 1 die Höhe z hat? $\Rightarrow$ alles ausintegrieren bis auf $z = r_{1z}$

$$\Rightarrow \omega(z) \sim e^{-mgz/(k_B T)}$$

Das ist genau das experimentell beobachtete Ergebnis. Der exponentielle Abfall der Dichte in der Atmosphäre ist also ein direkter Beweis für die Boltzmann-Verteilung.

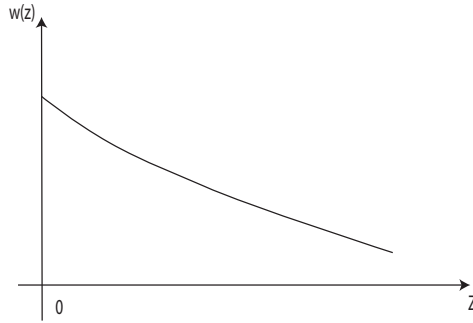


Abbildung 2.2: Die Dichte der Atmosphäre fällt exponentiell ab.

- ③ **Maxwell-Verteilung:** Wir betrachten ein beliebiges Gas mit Hamilton-Funktion

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) \quad (2.16)$$

Mit welcher Wahrscheinlichkeit $w(p)dp$ hat ein beliebiges Teilchen (z.B. Teilchen 1) einen Impulsbetrag im Intervall $p < p_1 < p + dp$? Dazu muss man einfach über alle Größen integrieren, die nicht interessieren, also alles außer $\mathbf{p}_1$ ausintegrieren. Diese Integrale müssen nicht einmal explizit ausgerechnet werden, da man $w(p)$ über $\int dp w(p) = 1$ normieren kann. Dann ergibt sich die *Maxwell-Verteilung*:

$$w(p) = \frac{4\pi}{(2\pi mk_B T)^{3/2}} p^2 e^{-p^2/(2mk_B T)} \quad (2.17)$$

Der Faktor p^2 ergibt sich hier aus der Jakobi-Determinante für die Kugelkoordinaten. Die Verteilung hat also $w(0) = 0$, steigt dann quadratisch an, hat ein Maximum und fällt exponentiell ab. Das Maximum spiegelt den durchschnittlichen Impuls wieder. Wir berechnen sein Betragsquadrat:

$$\langle p^2 \rangle = \int dp p^2 w(p) = 3mk_B T \quad (2.18)$$

Die durchschnittliche Energie ist dann $\langle p^2 \rangle / 2m = 3k_B T / 2$. Da es drei Translationsmoden gibt, kann man schließen, dass jede Mode genau die Energie $k_B T / 2$ trägt. Dieses Ergebnis hatten wir schon aus der kalorischen Zustandsgleichung für das ideale Gas geschlossen, jetzt gilt es für jedes beliebige Gas.