

Theorie der Wärme

FS 2014

R. Renner, ETH Zürich

“Eine Theorie ist desto eindrucksvoller, je grösser die Einfachheit ihrer Prämissen ist, je verschiedenartigere Dinge sie verknüpft und je weiter ihr Anwendungsbereich ist. Deshalb der tiefe Eindruck, den die klassische Thermodynamik auf mich machte. Es ist die einzige physikalische Theorie allgemeinen Inhalts, von der ich überzeugt bin, dass sie im Rahmen der Anwendbarkeit ihrer Grundbegriffe niemals umgestossen wird. (zur besonderen Beachtung der grundsätzlichen Skeptiker).”

A. Einstein

Diese Vorlesung behandelt zwei grosse Gebiete: Die *Thermodynamik* und die *statistische Mechanik*. Mit ihrer Hilfe lassen sich *Vielteilchensysteme* beschreiben, welche so viele Freiheitsgrade haben, dass sie sich nicht analytisch innerhalb einer *unterliegenden Theorie* (z.B. Mechanik, Quantenmechanik, Elektrodynamik) behandeln lassen.

In der Thermodynamik werden *makroskopische* Grössen betrachtet: insbesondere Energie in den Formen *Arbeit* und *Wärme*. Es wird kein Bezug auf die atomistische Struktur der Materie genommen. Insbesondere macht man sich keine Vorstellung über die Natur der Wärme.

Die Thermodynamik erlaubt es, allgemeine Eigenschaften von Arbeit und Wärme zu beschreiben, ermöglicht es jedoch nicht, spezifische Eigenschaften konkreter Systeme (z.B. dass sich das Volumen von Wasser vergrössert, wenn es zu Eis gefriert) herzuleiten. Die speziellen Eigenschaften konkreter makroskopischer Systeme können erst von der statistischen Mechanik erklärt werden. Diese Theorie liefert auch eine atomistische Begründung der Thermodynamik.

In der statistischen Mechanik werden die mikroskopischen Freiheitsgrade des Systems betrachtet. Wir werden einfache Rezepte kennenlernen, welche es uns ermöglichen, die Thermodynamik eines makroskopischen Systems herzuleiten. Es muss aber schon hier darauf hingewiesen werden, dass die Begründung dieser Rezepte unbefriedigend ist (z.B. bei der Ergodenhypothese). Wir werden uns genötigt sehen, eine Reihe von Grundannahmen zu machen, welche sich nicht in überzeugender Weise aus der mikroskopischen Theorie ableiten lassen. Ziel aktueller Forschung Ziel ist es, die Verbindung zwischen Thermodynamik und statistischer Mechanik rigoros zu machen.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1 Die Hauptsätze der Thermodynamik | 1 |
| 1.1 Thermodynamische Systeme und ihr Gleichgewicht | 1 |
| 1.2 Der 0. Hauptsatz | 3 |
| 1.3 Der 1. Hauptsatz | 4 |
| 1.4 Der 2. Hauptsatz | 10 |
| 1.5 Absolute Temperatur | 15 |
| 1.6 Entropie | 16 |
| 1.7 Anwendungsbeispiele aus der Elektrodynamik | 18 |
| 1.7.1 Dielektrikum zwischen zwei Kondensatorplatten | 19 |
| 1.7.2 Magnetisches Material in Spule | 20 |
| 1.8 Zustandsgleichungen | 20 |
| 2 Die Thermodynamischen Potentiale | 24 |
| 2.1 Das Extremalprinzip für die Entropie | 24 |
| 2.2 Homogenität | 27 |
| 2.3 Homogenitätsrelation | 28 |
| 2.4 Konkavität der Entropie | 28 |
| 2.5 Unvollständige Gleichgewichte | 30 |
| 2.6 Stabilitätsbedingungen | 32 |
| 2.7 Reine und gemischte Phasen | 35 |
| 2.8 Weitere thermodynamische Potentiale | 38 |
| 2.9 Das van der Waals'sche Gas | 44 |
| 3 Mehrstoffsysteme | 47 |
| 3.1 Ideale Mischungen | 49 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.1.1 | Beispiel für ideale Mischung: ideale Gase | 51 |
| 3.2 | Verdünnte Mischungen | 53 |
| 3.3 | Anwendungen | 56 |
| 3.3.1 | Osmotischer Druck | 56 |
| 3.3.2 | Lösung eines idealen Gases | 56 |
| 3.3.3 | Konzentrationsverhältnisse in zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln | 57 |
| 3.3.4 | Phasengleichgewichte binärer Systeme | 58 |
| 3.4 | Chemische Gleichgewichte | 60 |
| 4 | Die Boltzmann-Gleichung | 64 |
| 4.1 | Zustandsbeschreibung in der kinetischen Gastheorie | 65 |
| 4.2 | Die stossfreie Boltzmann-Gleichung | 65 |
| 4.3 | Zweierstöße | 66 |
| 4.4 | Die Boltzmann-Gleichung | 69 |
| 4.5 | Das Boltzmann'sche H-Theorem | 71 |
| 4.6 | Stossinvarianten | 76 |
| 4.7 | Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung | 80 |
| 4.8 | Verbindung zur Thermodynamik | 83 |
| 5 | Klassische statistische Mechanik | 85 |
| 5.1 | Die mikrokanonische Gesamtheit | 85 |
| 5.1.1 | Die Ergodenhypothese | 86 |
| 5.1.2 | Das Gibbs'sche Variationsprinzip | 88 |
| 5.1.3 | Entropie des idealen Gases | 93 |
| 5.1.4 | Der Gleichverteilungssatz | 96 |
| 5.2 | Die kanonische Gesamtheit | 98 |
| 5.3 | Äquivalenz der Gesamtheiten | 100 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5.4 | Die grosskanonische Gesamtheit | 102 |
| 6 | Magnetische Ordnung | 104 |
| 6.1 | Modellsysteme | 104 |
| 6.1.1 | Heisenberg-Modell (HbM) | 104 |
| 6.1.2 | XY-Modell | 105 |
| 6.1.3 | Ising-Modell | 106 |
| 6.2 | Relevante Grössen | 106 |
| 6.3 | Phasenübergänge und Symmetriebrechung | 107 |
| 6.4 | Molekularfeld (Mean-Field) Theorie | 109 |
| 6.5 | 1D-Ising Modell | 112 |
| 6.6 | 2D-Ising-Modell | 114 |
| 7 | Der dritte Hauptsatz | 119 |
| 8 | Maxwell-Dämon | 122 |
| A | Anhang: Die Legendre-Transformation | 124 |
| B | Herleitung des Stossterms $(\frac{\partial f}{\partial t})_S^+$ | 128 |

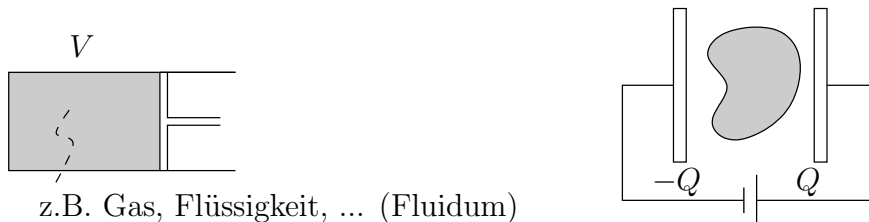
Dieses Skript basiert weitgehend auf einem Skript von G.M. Graf, welches wiederum auf Vorlesungsskripten von J. Fröhlich, W. Hunziker und N. Straumann zurückgeht. Zusätzliche Teile entstammen dem Skript von G. Blatter.

1 Die Hauptsätze der Thermodynamik

1.1 Thermodynamische Systeme und ihr Gleichgewicht

Die Thermodynamik beschreibt Systeme unabhängig von ihren mikroskopischen Freiheitsgraden. Sie eignet sich daher besonders zur Beschreibung von Systemen, deren Komplexität für eine mikroskopische Beschreibung zu gross ist. Häufig handelt es sich dabei um *Vielteilchensysteme*, d.h., Systeme die so viele Freiheitsgrade haben, dass es nicht mehr möglich ist, sie exakt mit Hilfe einer *unterliegenden Theorie* zu beschreiben. Anstatt die einzelnen Teilchen zu betrachten, beschreibt sie das Gesamtsystem durch makroskopische Grössen.

Der Ausgangspunkt für eine Beschreibung eines Systems mit Hilfe der Thermodynamik ist operationell: Es sind die möglichen Messgrössen, welche auch *Zustandsvariablen* genannt werden. Weiter wählen wir eine unterliegende Theorie, welche es erlaubt, die mit einer Änderung der Zustandsvariablen verbundene Arbeit zu berechnen. Wir unterscheiden zwischen *extensiven* Variablen, welche mit der Systemgrösse skalieren (zum Beispiel das Volumen), und den *intensiven* Variablen, welche unabhängig von der Systemgrösse sind (zum Beispiel der Druck).



Beispiele für thermodynamische Systeme: Gas in Zylinder mit Volumen V und Ladung Q zwischen zwei Kondensatorplatten

Im Folgenden bezeichnen wir mit S ein *thermodynamisches System*.¹ Weiter bezeichnen wir jedes Tupel von Werten, welche die zu einem System gehörenden makroskopischen Variablen annehmen können, als einen *Zustand* z des Systems. Ein System wird zu jedem Zeitpunkt t durch seinen Zustand $z(t)$ charakterisiert. Wir schreiben oft z_i für $z(t_i)$.

¹Es erweist sich als schwierig, genau zu definieren, was ein System ist. Eine Möglichkeit ist, ein System indirekt als die Menge der Zustandsvariablen zu definieren. In der Literatur findet man auch Beschreibungen wie, dass ein System ein wohldefiniertes Teilstück der Welt ist, welches durch einen geschlossenen Rand von der Umgebung abgegrenzt, aber nicht notwendig isoliert ist (z.B. ist das im Meer gelöste Salz kein System.) Dabei ist aber immer an ein gewisses Mass an Intuition vorausgesetzt.

Da die Zeit keine Variable innerhalb der Thermodynamik ist, müssen die Zustandsvariablen unabhängig von ihr definiert werden. Dafür gibt es verschiedene Möglichkeiten, z.B. könnte man sie als zeitlichen Mittelwert definieren. Häufig wird die zusätzliche Annahme gemacht, dass das System im *Gleichgewicht* ist, d.h., die Zustandsgrößen haben alle wohldefinierte Werte angenommen, welche sich unter zeitlich unveränderlichen Nebenbedingungen nicht mehr ändern. In der Praxis erreicht ein System den Gleichgewichtszustand nach $t \rightarrow \infty$.

Die unterliegende Theorie bestimmt für jedes System S

- den *Zustandsraum* (die Werte welche von den Zustandsvariablen angenommen werden können).
- die Menge der möglichen *Prozesse* \mathcal{P} welche ein System von einem Anfangszustand z_1 in einen Endzustand z_2 überführen.
- für jeden Prozess $P \in \mathcal{P}$ bestimmt sie die *Arbeit* $\bar{A}_P(z_1 \rightarrow z_2)$ welche aufgewendet werden muss, um den Prozess durchzuführen.
- welche $P \in \mathcal{P}$ *Arbeitsprozesse* sind.

Dabei müssen die Prozesse und Arbeitsprozesse so sein, dass sie mit den Hauptsätzen der Thermodynamik kompatibel sind.

Ein im Folgenden wichtiges Konzept ist die Reversibilität von Arbeitsprozessen.

Definition. Ein Arbeitsprozess $z_1 \rightarrow z_2$ heisst reversibel, falls es einen Arbeitsprozess $z_2 \rightarrow z_1$ gibt.

Beispiel. In denjenigen Theorien, die wir verwenden werden, ist Reibung kein reversibler Arbeitsprozess. Tatsächlich ist es aber auch eine Folge des ersten und zweiten Hauptsatzes, welche später kennenlernen werden. Intuitiv kann man es wie folgt verstehen: Bei Reibung wird die gesamte Arbeit in "Wärme" umgewandelt (wir werden Wärme im Folgenden definieren). Mit dem ersten Hauptsatz folgt, dass der umgekehrte Arbeitsprozess genau gleich viel Arbeit liefert, wie vorher investiert wurde. Die gesamte Wärme müsste also wieder in Arbeit umgewandelt werden. Dies ist nach dem zweiten Hauptsatz verboten.

Für zwei Systeme S und S' lässt sich das Gesamtsystem (S, S') wiederum als ein System beschreiben. Ein spezieller Prozess ist, die beiden Untersysteme miteinander in *thermischen Kontakt* zu bringen z.B. durch einen *Wärmeleiter*. Dies ist ein Arbeitsprozess auf

dem Gesamtsystem, welcher keine Arbeit kostet. Auf den einzelnen Untersystemen hingegen, ist es kein Arbeitsprozess und der Prozess kostet auch keine Arbeit auf ihnen. Allgemein sind Arbeitsprozesse dadurch ausgezeichnet, dass sie sich ohne Kontakt zu einem anderen System durchführen lassen.



Wir führen die Relation $z \sim z'$ ein, falls die Einführung des Wärmeleiters reversibel ist. Ein oft betrachteter Spezialfall ist der, wo eines der Systeme ein *Wärmereservoir* im Zustand r ist. Dieses ist dadurch ausgezeichnet, dass $r \sim r'$ gilt, wobei r' der Zustand des Reservoirs nach Kontakt mit einem “Nicht-Reservoir” ist,

Beachte, dass Gleichgewicht für ein oder zwei Systeme verschiedene operationelle Bedeutungen haben. Wie oben erklärt, bedeutet *Gleichgewicht für ein System*, dass alle Zustandsvariablen wohldefiniert sind. Hingegen spricht man von *Gleichgewicht zwischen zwei Systemen*, falls die Einführung des Wärmeleiters reversibel ist, d.h., die Zustände der einzelnen Systeme bleiben durch diese Operation unverändert.

1.2 Der 0. Hauptsatz

Im letzten Kapitel haben wir die Kopplung zweier Systeme durch einen Wärmeleiter betrachtet und eine Relation $z \sim z'$ eingeführt, um auszudrücken, dass die beiden Systeme z und z' im Gleichgewicht sind.

0. Hauptsatz:

Die eingeführte Relation \sim ist transitiv, d.h.

$$z \sim z', z' \sim z'' \Rightarrow z \sim z'' .$$

Damit ist \sim eine Äquivalenzrelation.

Beachte, dass dies eine notwendige Bedingung ist, um überhaupt von “Temperatur” sprechen zu können.

Definition. Ein Prozess heisst *isotherm*, falls das System während des Prozesses immer mit dem gleichen Wärmereservoir im Gleichgewicht steht.

Isothermen sind Mengen von Zuständen eines Systems während eines isothermen Prozesses.

Beispiel. Das *ideale Gas* ist dadurch charakterisiert, dass seine Isothermen von der Form sind:

$$pV = \text{konst} \quad (\text{Boyle}), \quad (1.1)$$

$$U = \text{konst} \quad (\text{Gay-Lussac}) \quad (1.2)$$

1.3 Der 1. Hauptsatz

A priori ist die aufgewendete Arbeit $\bar{A}_P(z_1 \rightarrow z_2)$ eine vom Prozess abhängige Grösse. Die fundamentale Aussage des 1. Hauptsatzes ist, dass sie für Arbeitsprozesse nur von z_1 und z_2 abhängt $\bar{A}_P(z_1 \rightarrow z_2) = \bar{A}(z_1 \rightarrow z_2)$. Damit können wir im Folgenden die *innere Energie* als *Zustandsgrösse*, d.h. als eine vom Prozess unabhängige Grösse, definieren. Weiter sagt der erste Hauptsatz auch, dass es für beliebige Zustände z_1 und z_2 auch tatsächlich einen Arbeitsprozess gibt, der sie ineinander überführt. Dies garantiert, dass die innere Energie für alle Zustände definiert ist.

1. Hauptsatz (Energiesatz):

- (i) Zu jedem Paar von Zuständen (z_1, z_2) gibt es einen Arbeitsprozess, der z_1 in z_2 oder z_2 in z_1 überführt.
- (ii) Die mit dem Prozess $z_1 \rightarrow z_2$ verbundene Arbeit $\bar{A}(z_1 \rightarrow z_2)$ hängt nur vom geordneten Paar (z_1, z_2) und nicht vom Prozess ab.

Definition. Wir definieren die *Energie* eines Systems im Zustand z als

$$U(z) := \bar{A}(z_0 \rightarrow z) + U(z_0) \quad \text{falls } z_0 \rightarrow z \text{ möglich ist.} \quad (1.3)$$

$$U(z) := -\bar{A}(z \rightarrow z_0) + U(z_0) \quad \text{falls } z_0 \rightarrow z \text{ nicht möglich ist.}$$

wobei z_0 ein Referenzzustand und $U(z_0)$ eine willkürliche Energiekonstante ist.

Bemerkung. Man kann es so sehen, dass der erste Hauptsatz eine Bedingung an die Menge der von der Theorie definierten Arbeitsprozesse stellt. Falls die Teilchenzahl eine Zustandsgrösse ist, muss es innerhalb der Theorie auch einen Arbeitsprozess geben, der diese verändert. Gibt es umgekehrt keinen solchen Arbeitsprozess, müssen zwei Systeme mit 10^{10} und 10^{20} Teilchen als unterschiedliche Systeme behandelt werden.

Bemerkung. In der Literatur wird der erste Hauptsatz oft als Energieerhaltung ausgedrückt. Man findet Formulierungen wie: “Die innere Energie eines Systems kann sich nur durch den Transport von Energie in Form von Arbeit oder Wärme über die Grenzen des Systems ändern.” An diesem Punkt haben wir “Wärme” jedoch noch gar nicht definiert. In der obigen Formulierung tritt dieser Konflikt nicht auf: Die Änderung der inneren Energie wird durch bereits bekannte Prozesse quantifiziert.

Weiter folgt aus dem ersten Hauptsatz dass

$$\bar{A}(z_1 \rightarrow z_2) + \bar{A}(z_2 \rightarrow z_3) = \bar{A}(z_1 \rightarrow z_3)$$

gilt. Indem wir $z_1 = z_2 = z_3$ setzen folgt damit auch

$$\bar{A}(z_1 \rightarrow z_1) = 0.$$

Für Arbeitsprozesse, für die sowohl $\bar{A}(z_1 \rightarrow z_2)$ wie auch $\bar{A}(z_2 \rightarrow z_1)$ existiert, folgt damit offensichtlich $\bar{A}(z_2 \rightarrow z_1) = -\bar{A}(z_1 \rightarrow z_2)$.

Für einen allgemeinen Prozess $P \in \mathcal{P}$, lässt sich die Definition von Reversibilität auf diejenige für einen Arbeitsprozess zurückführen, indem man ein grösseres System betrachtet.

Definition. Ein Prozess $P \in \mathcal{P}$ mit $z_1 \rightarrow z_2$ auf einem System S heisst reversibel, falls er durch einen reversiblen Arbeitsprozess auf einem grösseren System realisiert wird, d.h. falls der Prozess mit Hilfe eines weiteren System S' in Anfangs- und Endzuständen z'_1 und z'_2 mittels einem reversiblen Arbeitsprozess auf dem Gesamtsystem (S, S')

$$(z_1, z'_1) \rightarrow (z_2, z'_2)$$

durchgeführt wird.

Beispiel. Es sei S ein Gas in einem Gefäss mit beweglichen Kolben, welches thermisch an ein Wärmereservoir S' gekoppelt ist. Isotherme Kompression des Gases kann reversibel durchgeführt werden, indem man das System S' mit in die Beschreibung einbezieht.

Beispiel. In all den Theorien die wir verwenden werden, ist die Erwärmung eines Systems durch Reibung ist kein reversibler Arbeitsprozess (weil der umgekehrte Arbeitsprozess in diesen Theorien nicht existiert).

Beispiel. Kopplung zweier Systeme durch einen Wärmeleiter kann nicht reversibel durchgeführt werden, indem man zwei weitere Systeme mit den entsprechenden Temperaturen mit in die Beschreibung einbezieht. Der Grund ist, dass die Reservoirs bei der Kopplung zwar ihre Temperatur nicht ändern, wohl aber ihre innere Energie.

Falls wir daran interessiert sind, zu beschreiben, wie ein System von einem Zustand z_1 in einen anderen z_2 kommt, muss der Prozess so durchgeführt werden, dass auch zu jedem Zeitpunkt $t_1 < t < t_2$ der Zustand $z(t)$ bestimmt ist, die Zustandsvariablen also wohldefinierte Werte angenommen haben. Wir nennen solche Prozesse *quasistatisch*.

Definition. Ein Prozess von z_1 nach z_2 heisst *quasistatisch* falls es eine kontinuierliche Funktion

$$t \in [t_1, t_2] \rightarrow z(t),$$

gibt, mit $z(t_1) = z_1$ und $z(t_2) = z_2$, und so dass für jedes $t_1 < t < t_2$ der Zustand $z(t)$ wohldefiniert ist, d.h. $z(t) \rightarrow z(t + dt)$ ist ein allgemeiner Prozess.

Bemerkung. Obwohl in der Literatur manchmal reversibel und quasistatisch als äquivalent betrachtet werden, sind es zwei verschiedene Definitionen.²

Ein quasistatischer Prozess ist *reversibel*, falls die Prozesse $z(t) \rightarrow z(t + dt)$ reversibel sind.

Für einen quasistatischen Prozess lässt sich die infinitesimalen Arbeit definieren

$$\delta A_P := \bar{A}_P(z(t) \rightarrow z(t + dt)).$$

Wir schreiben explizit δA_P , da die infinitesimale Arbeit eine vom Prozess abhängige Grösse ist.

Hingegen ist die infinitesimale innere Energie dU nur abhängig von $z(t)$ und $z(t + dt)$. Wir unterteilen sie in einen Teil, der durch Arbeit zugeführt wurde und den "Rest", welchen wir als Wärme definieren.

Definition. Die *infinitesimal zugeführte Wärme* δQ_P ist definiert als

$$\delta Q_P := \underbrace{U(t + dt) - U(t)}_{=dU} - \delta A_P(t)$$

Im Folgenden werden wir, wie in der Literatur üblich, nur noch δQ statt δQ_P und δA statt δA_P schreiben.

Bemerkung. Wie bereits oben erwähnt ist Wärme kein objektives Konzept, das für alle Beobachter gleich ist. Vielmehr hängt es von der Wahl der unterliegenden Theorie ab, was ein Beobachter als Wärme beschreibt. Als Beispiel betrachte ein Gas welches durch Kontakt mit einem anderen Gas abgekühlt wird. Ein Beobachter der die Positionen

²Ein Beispiel für einen nicht-reversiblen quasistatischen Prozess ist langsame Reibung. Ein Beispiel für einen reversiblen nicht quasistatischen Prozess ist adiabatische Kompression eines Gases, welche so schnell durchgeführt wird, dass innerhalb des Gases während des Prozesses kein Temperaturengleich stattfindet.

und Impulse aller Teilchen kennt, beschreibt den Prozess durch eine Abfolge (elastischer) Stösse zwischen den Teilchen und kann die entsprechende Arbeit berechnen. Für ihn ist also $\delta Q = 0$. Für einen Beobachter der diese Informationen nicht hat, ist es kein Arbeitsprozess. Für ihn ist also $\delta A = 0$.

Wir nennen einen Prozess mit $\delta Q = 0$ *adiabatisch*.

Beispiel. Ein Beispiel für einen adiabatischen Prozess ist die Kompression eines Gases, welche so schnell durchgeführt wird, dass das Gas keine Zeit hat, mit der Umgebung Wärme auszutauschen.

Bemerkung:

- d: Notation für infinitesimale Grösse die einem exakten Differential entspricht, d.h. es gibt eine zugehörige Zustangsgrösse
- δ : Notation für allgemeine Differentiale

Für das exakte Differential dU gilt: \exists eine Zustandsvariable $U(z)$ s. d.

$$\int_{z_1}^{z_2} dU = U(z_2) - U(z_1)$$

d.h. unabhänhig ist vom Pfad (ausser den Endpunkten). Insbesondere gilt für einen geschlossenen Pfad $\oint dU = 0$.

Im Unterschied zu dU sind δA und δQ keine exakte Differentiale. Es gibt also keine Zustandsvariablen A und Q .

Definition. Bei einem *Kreisprozess* sind der Anfangs- und End-Zustand identisch und es gilt

$$\oint \delta A = \oint dU - \oint \delta Q$$

$$= - \oint \delta Q \tag{1.4}$$

$$\tag{1.5}$$

Bemerkung: Wir definieren die Vorzeichen von δA und δQ so, dass sie positiv sind, wenn an dem System Arbeit verrichtet bzw. dem System Wärme zugeführt wird. Graphisch

zeichnen wir im Folgenden oft Pfeile – die Arbeit (Wärme) ist dann positiv, wenn der Pfeil “in das System zeigt” und negativ falls der Pfeil “aus dem System hinauszeigt”.

Obwohl die bisherige Beschreibung nur von Arbeitsprozessen Gebrauch gemacht hat, erweist es sich in bestimmten Fällen als nützlich *Thermalisierungsprozesse* zu betrachten, bei denen das System in Kontakt mit einem Wärmereservoir gebracht wird, wir aber nur das System selbst und nicht das Gesamtsystem zusammen mit dem Reservoir betrachten. Ein quasistatischer Prozess kann dann als Abfolge von folgenden infinitesimalen Schritten beschrieben werden.

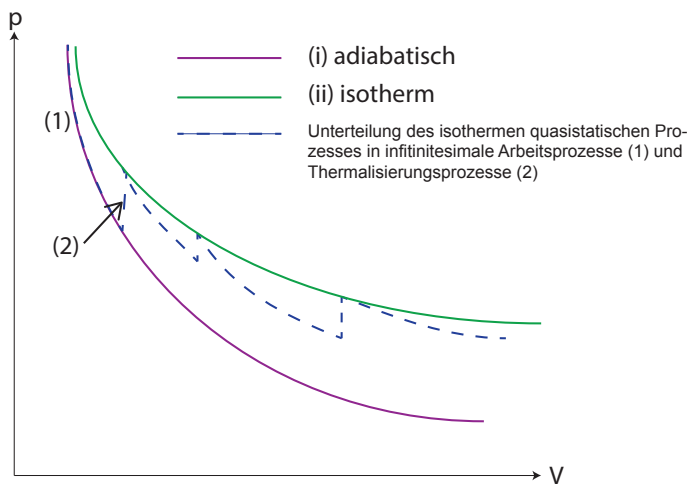
1. Arbeitsprozess auf dem System, ohne Kontakt zu Reservoir:

$$z(t) \rightarrow \tilde{z}(t + dt)$$

2. Kontakt mit Reservoir $r(d + dt)$, ohne Arbeitsverrichtung:

$$\tilde{z}(t + dt) \rightarrow z(t + dt) \text{ so dass } z(t + dt) \sim r(t + dt).$$

Beispiel (Volumenänderung ohne Reibung).



Die genaue Form der Kurven für das ideale Gas werden wir später herleiten. Mit Hilfe der obigen Unterteilung des Prozesses in infinitesimale Arbeits- und Thermalisierungsprozesse lässt sich jedoch verstehen, warum die Kurve im adiabatischen Fall steiler abfällt als im

isothermen Fall.

Im adiabatischen Fall (i) gilt

$$\delta Q = 0 \Rightarrow dU = \delta A = -pdV.$$

In diesem Fall nimmt der Druck aus zwei Gründen ab, wenn das Volumen vergrößert wird: Einerseits haben die Teilchen jetzt mehr Platz. Zusätzlich verrichtet das Gas in diesem Fall Arbeit, wodurch seine innere Energie zusätzlich abnimmt. Mikroskopisch betrachtet, bewegen sich die Teilchen also langsamer, was zu einer zusätzlichen Druckabnahme führt. Im Fall (ii) ist die Temperatur konstant.³ Wir unterteilen ihn in infinitesimale Prozesse, welche jeweils aus einem Arbeits- und einem Thermalisierungsprozess bestehen: die Kurve für den Arbeitsprozess (1) ist identisch mit Fall (i). Dann koppeln wir das System im Schritt (2) an ein Reservoir, wobei die Temperatur auf den Anfangswert erhöht wird und dadurch der Druck wieder steigt. Dies passiert bei konstantem Volumen, so dass das Gas im Schritt (2) keine Arbeit mehr verrichtet. Die Kurve für den Fall (ii) fällt deshalb weniger steil ab als im Fall (i). Für das ideale Gas gilt wegen (1.2) $dU = 0$ für einen isothermen Prozess, woraus folgt, dass die aufgenommene Wärme $\delta Q = \delta A = -pdV$ ist.

Beispiel (Volumenänderung mit Reibung). Falls die Verschiebung des Kolbens nicht mehr reibungsfrei ist, ist der entsprechende Arbeitsprozess nicht mehr reversibel. Es addiert sich zum Gasdruck p ein Term p' , der den Anteil der Reibung beschreibt.

| | | |
|-----|------------|--|
| V | $p \pm p'$ | Druck bei Kompression: $p + p'$ Druck bei Expansion: $p - p'$ |
|-----|------------|--|

Beachte, dass der Druck beim Reinstossen des Zylinders $p + p'$ ist. Es gilt

$$dU = -(p \pm p')dV.$$

Die infinitesimale Arbeit ist Beobachter-abhängig, wenn dieser nur die Zustände $z(t)$ und $z(t + dt)$ kennt. Für einen Beobachter der diese Zustandsänderung mittels dem durch den Kolben verrichteten Arbeitsprozesses (Kompression/Expansion und Reibung) beschreibt ist

$$\delta A = -(p \pm p')dV \Rightarrow \delta Q = 0.$$

Die gleiche Zustandsänderung könnte aber auch durch eine reibungslose Verschiebung des Kolbens und anschliessendem Kontakt zu einem Reservoir erreicht werden. Für einen Beobachter der den Prozess auf diese Weise beschreibt, gilt

$$\delta A = -pV \Rightarrow \delta Q = \pm pV.$$

³Beachte, dass wir Temperatur hier noch gar nicht definiert haben. Für das Beispiel reicht aber unser intuitives Verständnis.

In beiden Fällen gilt natürlich

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

Beispiel (Erwärmen ohne Volumenänderung). Beim Aufheizen eines Gases in einem Zylinder ohne Volumen-Änderung wird keine Arbeit verrichtet:

$$\delta A = 0.$$

Hier ist also nur der zweite Teil der Zerlegung für einen quasistatischen Prozess relevant.

1.4 Der 2. Hauptsatz

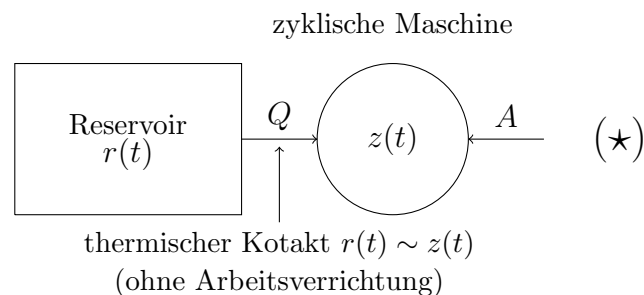
Der zweite Hauptsatz erlaubt es uns, quantitativ von Temperatur zu sprechen. Es gibt unendliche viele Formulierungen, diejenige von Kelvin lautet:

“Kein Prozess ist möglich, dessen **einziges** Resultat darin besteht, dass einem System Wärme entzogen und Arbeit geleistet wird.” (Kelvin)

Bemerkung. Obwohl man den 2. Hauptsatz einen “Satz” nennt, lässt er sich nicht innerhalb der Thermodynamik beweisen. Vielmehr ist er ein Postulat, auf dem die Thermodynamik beruht. Seine Formulierung ist nicht exakt, zum Beispiel ist es nicht eindeutig, was unter “dem einzigen Resultat” zu verstehen ist.

Statt von einem Prozess ist es sinnvoller, von einer *zyklischen Maschine* zu sprechen. Diese ist definiert als ein System, das nach einer gewissen Zeit Δt wieder in seinem ursprünglichen Zustand ist, d.h.

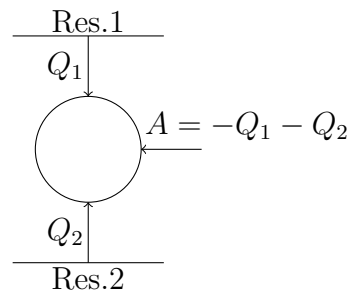
$$z(t + \Delta t) = z(t).$$



Graphisch bedeutet der 2. Hauptsatz, dass in jedem nicht trivialen Szenario der Form (\star) $Q < 0$ sein muss.⁴ Hier sind A und Q jeweils als die Arbeit bzw. Wärme über einen Zyklus definiert. Beachte, dass aus der Zyklizität folgt, dass

$$U(t) = U(t + \Delta t) \Rightarrow Q = -A.$$

Wir wenden den 2. Hauptsatz nun auf zyklische Maschinen an, die zwischen zwei Wärmereservoirs arbeiten. Beachte, dass wir ihn in diesem Fall nicht direkt anwenden können, weil in seiner Formulierung nur ein Reservoir vorkommt, weshalb wir das betrachtete System immer in die Form (\star) bringen müssen.



Konvention:

Q : Wärmefluss im Intervall Δt

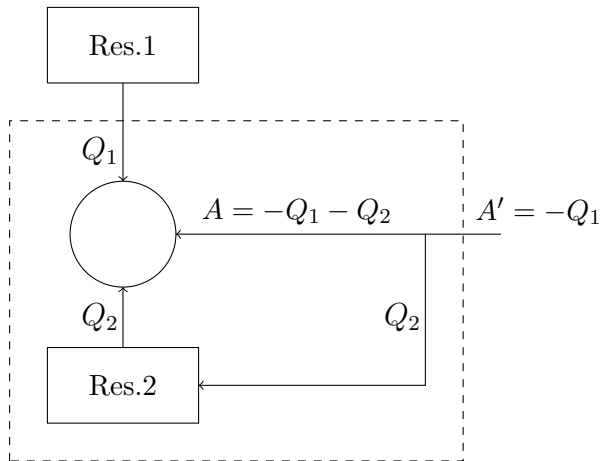
A : verrichtete Arbeit im Intervall Δt

Zyklizität $\Rightarrow Q_1 + Q_2 + A = 0$

Behauptung. Es gilt entweder $Q_1 < 0$ oder $Q_2 < 0$.

Beweis. Die Behauptung folgt aus dem 2. Hauptsatz. Wir machen einen Widerspruchsbeweis und nehmen an, dass sowohl Q_1 wie auch Q_2 beide positiv sind. Unter dieser Annahme, können wir das System in die Form (\star) bringen, indem wir ein erweitertes Szenario betrachten, wo ein Anteil Q_2 der Arbeit in das Reservoir 2 zurückgeführt wird.

⁴Dass die Maschine nicht trivial ist, bedeutet $A \neq 0$.

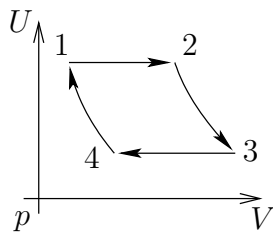


Dies ist eine zyklische Maschine, da auch Reservoir 2 nach einem Zyklus wieder im gleichen Zustand ist. Damit ist das System in der Form (\star) und es muss $Q_1 < 0$ gelten: Widerspruch zur Annahme $Q_1 > 0$.

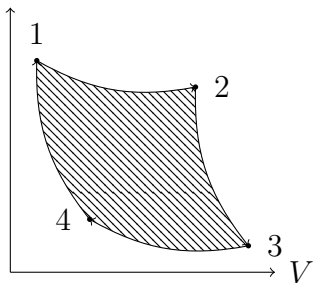
□

Im Folgenden dürfen wir deshalb ohne Beschränkung der Allgemeinheit annehmen, dass $Q_2 < 0$ gilt. Nicht-triviale Maschinen erfüllen $Q_1 > 0$. Falls $Q_1 > -Q_2$ gilt, ist $A < 0$ und es handelt sich um eine *Kraftmaschine*. Im umgekehrten Fall ($Q_1 < -Q_2$) wird die Arbeit $A > 0$ verwendet, um Wärme vom ersten in das zweite Reservoir zu transportieren und wir sprechen von einer *Wärmepumpe*.

Ein Beispiel für eine solche zyklische Maschine ist der *Carnot-Prozess* mit einem idealen Gas:



Isothermen $1 \rightarrow 2, 3 \rightarrow 4$: $dU = 0, \delta Q = pdV$.
 Adiabaten $2 \rightarrow 3, 4 \rightarrow 1$: $\delta Q = 0, dU = -pdV$.



Im $p-V$ -Diagramm sieht man, dass man tatsächlich die Arbeit

$$A = - \oint pdV$$

gewinnt, wenn man den Prozess in die richtige Richtung laufen lässt. Beachte, dass, wie wir schon gesehen haben, bei adiabatischer Expansion der Druck schneller abfällt als bei isothermer Expansion.

Eine mögliche Realisierung des Carnot-Prozesses ist, die isothermen Prozesse sehr langsam ablaufen zu lassen, so dass das System mit dem Wärmebad interagieren kann. Im

Gegensatz dazu können die adiabatischen Prozesse durch einen schnellen Ablauf realisiert werden. Der Carnot-Prozess zeigt, dass es nicht-triviale, reversible, zyklische Maschinen gibt. Alle solche Maschinen haben folgende Eigenschaft.

Satz (Carnot)

(a) Für alle **reversiblen**, zyklischen Maschinen zwischen zwei festen Wärmereservoirs ist das Verhältnis

$$-\frac{\dot{Q}_1}{\dot{Q}_2} \equiv \tau_{12} > 0 \quad \text{universell,}$$

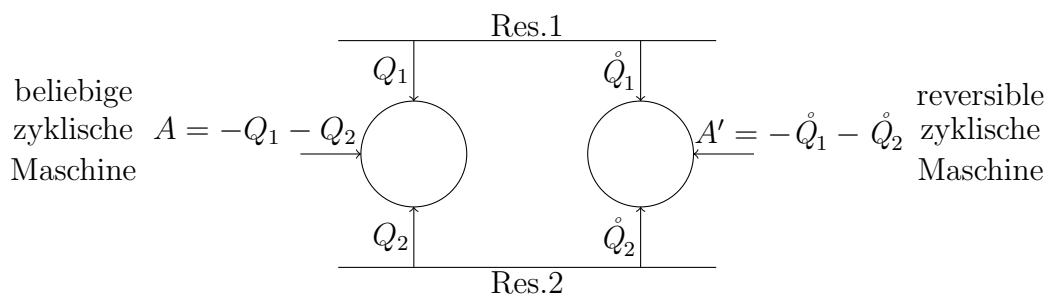
d.h. nur abhängig von den Äquivalenzklassen bzgl. \sim der beiden Reservoirs.

(b) Für jede **beliebige**, zyklische Maschine zwischen diesen Reservoirs ist

$$-\frac{Q_1}{Q_2} \leq \tau_{12} .$$

Wobei wir wiederum $Q_2 < 0$ annehmen.

Beweis.



Wir bemerken zuerst, dass für eine reversible Maschine

$$-\frac{\dot{Q}_1}{\dot{Q}_2} > 0$$

gelten muss, weil nicht beide \dot{Q}_1 und \dot{Q}_2 negativ sein können. Ansonsten wären bei Umkehrung der Maschine beide positiv, was, wie wir zuvor gezeigt haben, nicht möglich ist.

Wir beweisen jetzt Teil b). Es sei eine beliebige Maschine durch Q_1 beliebig und $Q_2 < 0$ zwischen zwei Reservoirs gegeben. Weiter betrachten wir eine reversible Maschine zwischen den gleichen Reservoirs mit $\dot{Q}_1 > 0$ und $\dot{Q}_2 < 0$. Falls $Q_1 < 0$ gilt, ist die Aussage offensichtlich erfüllt. Es sei also $Q_1 > 0$. Durch Umkehrung der reversiblen Maschine und passende Wahl der Zyklen erreichen wir $Q_2 = -\dot{Q}_2$. Das Gesamtsystem (beliebige und reversible Maschine) verrichtet damit die Arbeit

$$A_{\text{tot}} = -Q_1 - \dot{Q}_1.$$

Dabei wird nur dem ersten Reservoir Wärme entzogen. Damit der zweite Hauptsatz erfüllt ist, muss

$$A_{\text{tot}} \geq 0$$

gelten. Also ist

$$Q_1 \leq -\dot{Q}_1,$$

wobei zu beachten ist, dass jetzt $\dot{Q}_1 < 0$ ist, da wir die reversible Maschine umgekehrt haben. Damit folgt

$$-\frac{Q_1}{Q_2} \leq -\frac{\dot{Q}_1}{\dot{Q}_2}.$$

Teil a) folgt aus dem Beweis für Teil b), weil wir in diesem Fall die beiden Maschinen vertauschen können und damit Gleichheit gilt. \square

Bemerkung. Der Satz von Carnot überträgt sich auf den *Wirkungsgrad* der Kraftmaschinen mit $Q_1 > -Q_2$

$$\begin{aligned} -\frac{A}{Q_1} &= \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \\ &= 1 + \frac{Q_1}{Q_2} \leq 1 - \tau_{12}^{-1} := \eta_{12} \quad \text{universell} \end{aligned}$$

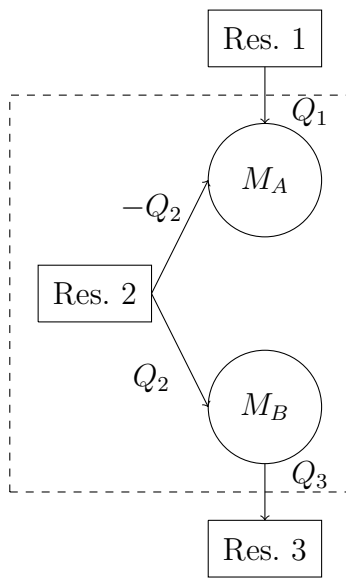
(mit “=” für reversible Maschinen). η_{12} entspricht dem Wirkungsgrad einer reversiblen Maschine und ist eine obere Schranke für beliebige Maschinen.

1.5 Absolute Temperatur

Der Satz von Carnot erlaubt es uns, das Konzept der Temperatur einzuführen. Dazu bemerken wir, dass τ_{12} folgende Eigenschaften hat.

- (i) $\tau_{12} \cdot \tau_{23} = \tau_{13}$
- (ii) $\tau_{11} = 1$
- (iii) $\tau_{12} = \tau_{21}^{-1}$

Beweis.



Das Problem beim Beweis ist, dass $-\frac{Q_1}{Q_2} = \tau_{12}$, $-\frac{Q_2}{Q_3} = \tau_{23}$ und $-\frac{Q_1}{Q_3} = \tau_{13}$ nur gilt, falls Q_1 , Q_2 und Q_3 über reversible zyklische Maschinen definiert sind. Links konstruieren wir aus zwei reversiblen zyklischen Maschinen M_A und M_B eine weitere zyklische Maschine, welche auch wieder reversibel ist, falls M_A und M_B dies sind.

Nach dem Satz von Carnot ist also $-\frac{Q_1}{Q_2} = \tau_{12}$ und $-\frac{Q_2}{Q_3} = \tau_{23}$. Weiter erlaubt uns obige Konstruktion die Aussage $-\frac{Q_1}{Q_3} = \tau_{13}$. Damit ist Teil (i) gezeigt.

Teil (ii) folgt mit $1 = 2 = 3$

$$\tau_{11} \cdot \tau_{11} = \tau_{11},$$

also ist $\tau_{11} = 1$. Beachte dabei, dass allgemein $\tau_{12} > 0$ gilt und deshalb $\tau_{11} = 0$ keine Lösung ist.

Teil (iii) folgt schliesslich, indem man $1 = 3$ setzt

$$\tau_{12} \cdot \tau_{21} = \tau_{11} = 1 \Rightarrow \tau_{12} = \tau_{21}^{-1}.$$

□

Definition. Es sei T_0 die “Temperatur” (eine beliebige positive Zahl) eines “Referenzreservoirs”. Damit ist die *Temperatur* T_1 von jedem anderen Wärmebad 1 definiert als

$$T_1 = T_0 \cdot \tau_{10}.$$

Bemerkung. Es ist stets $T_1 > 0$ und

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{\tau_{10}}{\tau_{20}} = \tau_{12} = -\frac{Q_1}{Q_2} \quad (1.6)$$

für zwei beliebige Reservoirs. Zwischen diesen hat eine Maschine den maximalen Wirkungsgrad

$$\eta_{12} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (1.7)$$

1.6 Entropie

Definition. Die Entropie eines Systems im Zustand z ist definiert als

$$S(z) = \int_{z_0}^z \frac{\delta Q}{T} + S(z_0) \quad (1.8)$$

wobei δQ die reversibel zugeführte Wärme ist und $S(z_0)$ eine willkürlich gewählte Konstante für einen beliebigen Referenzzustand z_0 ist.

Diese Definition macht nur Sinn, wenn das Integral von z_0 nach z wegunabhängig ist. Dies bedeutet, dass $\frac{\delta Q}{T}$ ein exaktes Differential ist. Da diese Aussage sehr wichtig ist, hat sie einen eigenen Namen: *Satz von Clausius*. Tatsächlich ist dieser noch allgemeiner, weil er auch den Fall betrachtet, wo die Wärme nicht reversibel zugeführt wird.

Satz (Clausius). Bei einem beliebigen Kreisprozess eines Systems S gilt

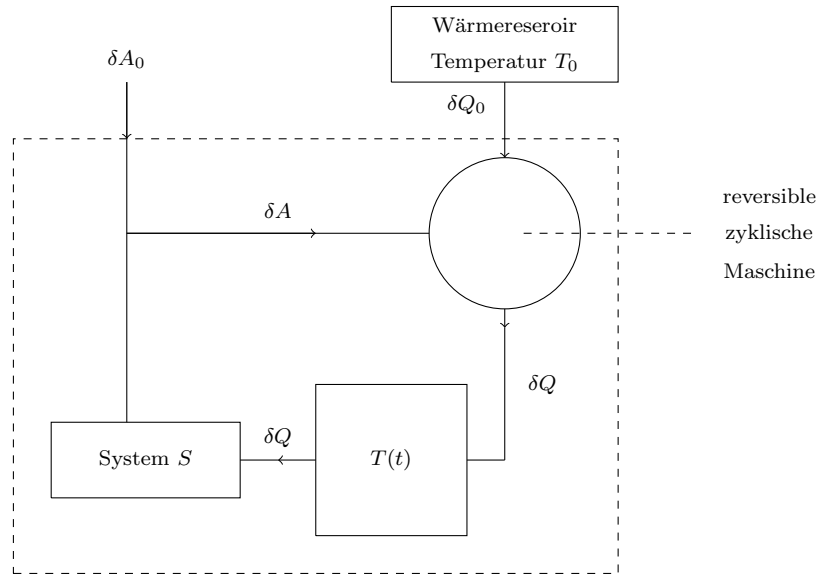
$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (1.9)$$

und, falls er reversibel ist,

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (1.10)$$

Bemerkung. Das System hat bei einem nicht quasistatischen Prozess keine wohldefinierte Temperatur. Wir können uns aber vorstellen, dass das System zu jedem Zeitpunkt t mit einem (jeweils anderen) Reservoir mit einer wohldefinierten Temperatur $T(t)$ in Kontakt steht, aus dem es die Wärme δQ bezieht.

Beweis.



Gesamtsystem aus beliebigem und einem reversiblen Kreisprozess.

Wir fügen dem System eine reversible zyklische Maschine hinzu (Abbildung 1), die zu jedem Zeitpunkt t des Prozesses die aufzunehmende Wärme δQ bereitstellt. Dies erlaubt es uns, die während des Prozesses variable Temperatur T durch eine Konstante T_0 zu ersetzen. Mit der Definition der Temperatur (1.6) gilt dann für jeden Zeitpunkt t

$$\frac{\delta Q_0}{T_0} = \frac{\delta Q}{T(t)}.$$

Das Gesamtsystem wandelt die Wärme $-Q_0 = -\oint \delta Q_0$ in Arbeit A_0 um. Damit wir keinen Widerspruch zum zweiten Hauptsatz bekommen, muss $A_0 \geq 0$ und damit

$$Q_0 = \oint \delta Q_0 \leq 0,$$

gelten. Also haben wir

$$0 \geq \frac{Q_0}{T_0} = \oint \frac{\delta Q_0}{T_0} = \oint \frac{\delta Q}{T}.$$

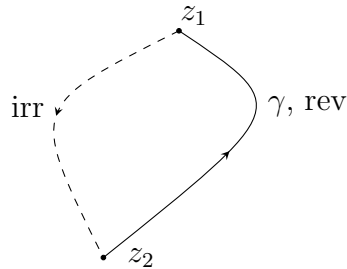
Für einen reversiblen Kreisprozess gilt auch das Umgekehrte: Wir können das System S umgekehrt operieren und erhalten ein Gesamtsystem, das die Arbeit $A_0 = -(-Q_0)$ leistet. Damit folgt $0 \leq \frac{\delta Q}{T}$ und somit, dass der Term verschwindet. \square

Entropiesatz. Die Entropie kann im *adiabatisch abgeschlossenen* System nicht abnehmen: Bei einem Prozess von z_1 nach z_2 gilt

$$S(z_1) \leq S(z_2). \quad (1.11)$$

Dabei gilt “=”, falls der Prozess von z_1 zu z_2 adiabatisch reversibel ist.

Beweis. Wir führen z_2 über einen reversiblen Prozess γ wieder zurück nach z_1 . Für den Zyklus finden wir dann gemäss (1.9)



$$\begin{aligned} 0 &\geq \oint \frac{\delta Q}{T} \\ &= \int_{z_1}^{z_2} \frac{\delta Q}{T} + S(z_1) - S(z_2). \end{aligned}$$

Für den adiabatischen Prozess mit $\delta Q = 0$ folgt

$$0 \geq S(z_1) - S(z_2).$$

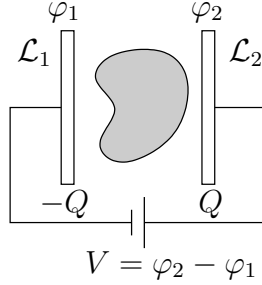
Falls der Prozess selber adiabatisch reversibel ist, müssen wir keinen alternativen Weg finden, über den wir die Entropie definieren können und es folgt direkt

$$S(z) - S(z_0) = \int_{z_0}^z \frac{\delta Q}{T} = 0$$

□

1.7 Anwendungsbeispiele aus der Elektrodynamik

In diesem Kapitel betrachten wir zwei elektromagnetische Analogons zum mechanischen Kolben. Dies illustriert, dass die vorhergehenden Betrachtungen allgemein gültig sind.



1.7.1 Dielektrikum zwischen zwei Kondensatorplatten

Ausserhalb der Leiter $\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2$ gelten die Maxwell-Gleichungen

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \vec{E} &= 0, & \operatorname{div} \vec{D} &= 0, \\ \vec{D} &= \vec{E} + \vec{P}, \end{aligned}$$

wobei \vec{P} die elektrische Polarisierung ist. Das Potential $\varphi(\vec{x})$ wird über $\vec{E} = -\vec{\nabla}\varphi$ eingeführt. Für einen reinen Arbeitsprozess ist $dU = \delta A$, daher betrachten wir die von der Batterie geleistete Arbeit bei Änderung dV der angelegten Spannung. Dies entspricht dem Transport der Ladung dQ vom Leiter \mathcal{L}_1 , ($dQ_1 = -dQ$) zum Leiter \mathcal{L}_2 , ($dQ_2 = dQ$). Wir definieren das System als das Dielektrikum. Um die entsprechende Energie zu berechnen, werden wir später den Betrag der Arbeit abziehen, den die Batterie ohne Anwesenheit des Dielektrikums leisten würde. Die totale durch die Batterie geleistete Arbeit ist

$$\delta A = V dQ = (\varphi_2 - \varphi_1) dQ = \sum_{i=1}^2 \varphi_i dQ_i,$$

wobei $\varphi_i = \varphi \upharpoonright \mathcal{L}_i$ (konstant über \mathcal{L}_i) und $V = \varphi_2 - \varphi_1$. Zudem ist

$$Q_i = - \int_{\partial \mathcal{L}_i} \vec{D} \cdot d\vec{\sigma},$$

($d\vec{\sigma}$: Innennormale), also mit $G = \mathbb{R}^3 \setminus \cup_{i=1}^2 \mathcal{L}_i$

$$\begin{aligned} \delta A &= - \sum_{i=1}^2 \int_{\partial \mathcal{L}_i} \varphi_i d\vec{D} \cdot d\vec{\sigma} = - \int_G \underbrace{\operatorname{div}(\varphi d\vec{D})}_{\varphi \operatorname{div} \vec{D} + \vec{\nabla} \varphi \cdot d\vec{D}} d^3x \\ &= \int_G (\vec{E} \cdot d\vec{D}) d^3x. \end{aligned} \tag{1.12}$$

Nun ziehen wir die Energie ab, die der von der Batterie geleisteten Arbeit in Abwesenheit des Dielektrikums entspricht. Sei \vec{E}_0 das Feld, das bei **derselben** Spannung $V_0 = V$ in Abwesenheit des Dielektrikums herrschen würde, und U_0 die entsprechende Feldenergie. Man kann nun $\tilde{U} = U - U_0$ als die eigentliche Energie des Systems auffassen. Die dazugehörige infinitesimale Arbeit ist

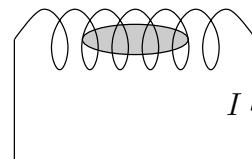
$$\begin{aligned} \delta\tilde{A} &= \delta A - \delta A_0 = VdQ - V_0dQ_0 \\ &= V_0(dQ - dQ_0) - (dV - dV_0)Q_0 \quad (V = V_0!) \\ &= \int_G [\vec{E}_0 \cdot (d\vec{D} - d\vec{E}_0) - (d\vec{E} - d\vec{E}_0) \cdot \vec{E}_0] d^3x \\ &= \int_G \vec{E}_0 \cdot d(\vec{D} - \vec{E}) d^3x = \int_G \vec{E}_0 \cdot d\vec{P} d^3x \end{aligned}$$

(Rechnung wie in (1.12)). Das Integral erstreckt sich nur noch über die Probe.

1.7.2 Magnetisches Material in Spule

Wir betrachten nun ein magnetisches System: Die bei einer Änderung des Stromes I geleistete Arbeit ist

$$\delta A = \int \vec{H} \cdot d\vec{B} d^3x .$$



Subtrahiert man die Variation der Feldenergie bei **gleichem** Strom, aber ohne Probe, so ist sie

$$\delta\tilde{A} = \int \vec{B}_0 \cdot d\vec{M} d^3x .$$

(Hier entspricht \vec{B}_0 dem Druck p und \vec{M} dem Volumen V für ein Gas.)

1.8 Zustandsgleichungen

Im Allgemeinen sind verschiedene Zustandsgrößen nicht unabhängig voneinander: beim idealen Gas zum Beispiel kann der thermodynamische Gleichgewichtszustand durch zwei der drei Größen p , V , T beschrieben werden.

Thermische Zustandsgleichungen sind von der Form

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

oder

$$p = p(T, V).$$

Sie beinhalten thermische Zustandsgrößen die direkt messbar sind. Im Gegensatz dazu enthalten *kalorische Zustandgleichungen* abgeleitete Zustandsgrößen und sind von der Form

$$U = U(T, V, \dots).$$

Die Zustandgleichungen bestimmen dann die übrigen Zustandsgrößen. Wie viele Freiheitsgrade ein System hat und welche Zustandgleichungen gelten, hängt von den jeweiligen Stoffen und Randbedingungen im System ab. Die thermische und die kalorische Zustandgleichung sind nicht unabhängig, wie wir in folgendem Beispiel sehen werden.

Maxwell-Relationen stellen Zusammenhänge zwischen den Zustandsgrößen her. Wir betrachten als Beispiel die Abhängigkeit zwischen dem Druck p und der Temperatur T .

Gegeben sei

$$\begin{aligned} p = p(T, V) &: \text{thermische Zustandsgleichung,} \\ U = U(T, V) &: \text{kalorische} \quad \text{''} \end{aligned}$$

Damit

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T}(dU + pdV) \\ &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right) dV \end{aligned} \quad (1.13)$$

ein exaktes Differential ist, muss gelten:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V &= \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right), \quad \text{d.h.} \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T &= T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{T} \right)_V. \end{aligned} \quad (1.14)$$

(Die Indizes geben an, welche Variablen bei der partiellen Differentiation fest sind.) Die thermische und die kalorische Zustandsgleichung sind also nicht unabhängig. Eine Relation dieser Art nennt man Maxwell-Relation. Ein System, das diese Gleichung nicht erfüllt, ist notwendigerweise im Widerspruch zu einem der Hauptsätze. Als Beispiel dafür werden wir später das Van-der-Waals Gas betrachten, dessen Zustandsgleichungen deshalb modifiziert werden müssen.

Als Beispiel betrachten wir das ideale Gas. In diesem Fall hat die kalorischen Gleichung die folgende Form

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

folgt direkt aus (1.14)

$$p = Tf(V)$$

Daraus folgt, dass der Gasdruck bei festem Volumen ein direktes Mass für die absolute Temperatur ist. Aus der experimentellen Beobachtung, dass U unabhängig von V ist, findet man damit schon fast das ideale Gasgesetz

$$pV = n_{\text{mol}}RT \quad (1.15)$$

und die kalorische Zustandsgleichung

$$U = c_V T$$

wobei n_{mol} die Molzahl (Stoffmenge), R die Gaskonstante und c_V die spezifische Wärme ist. Die spezifische Wärme ist gleich $c_V = (\delta Q/\partial T)_V = (\partial U/\partial T)_V$ und unabhängig von V .

Mit Gleichung (1.13) folgt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{c_V(T)}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{R}{V},$$

wie auch

$$S - S_0 = \int_{T_0}^T c_V(T) \frac{dT}{T} + R \log \frac{V}{V_0} \quad (1.16)$$

Für ein ideales Gas ist zudem c_V unabhängig von T und damit $U = c_V T$ bei passender Wahl der Energiekonstanten. Damit ist

$$S - S_0 = c_V \log \frac{U}{U_0} + R \log \frac{V}{V_0}. \quad (1.17)$$

Allgemein lässt sich die Thermodynamik eines Systems statt durch zwei Zustandsgleichungen auch nur durch die Entropie

$$S = S(U, V)$$

beschreiben. Aus ihr folgen die bekannten Zustandsgleichungen sowie die zu (1.14) äquivalente *Maxwell-Relation*. Wie wir sehen werden, ist es wichtig S in den Variablen U und V zu

beschreiben und nicht zum Beispiel in T und V . Letztere Wahl ermöglicht es nämlich nicht die Zustandsgleichungen zu bestimmen.

Mit (1.13) und $S = S(U, V)$ folgt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}. \quad (1.18)$$

Aus $S(U, V)$ lässt sich damit $T(U, V)$ und $p(U, V)$ bestimmen. Ausserdem gilt die Maxwell-Relation

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T}\right)_U = \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{p}{T}\right)_V, \quad (1.19)$$

Im Gegensatz dazu folgen die Zustandsgleichungen nicht aus $S(T, V)$, denn mit jeder Lösung $U = U(T, V)$, $p = p(T, V)$ der Gleichungen, vgl. (1.13),

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

ist auch $\tilde{U} = U + f(V)$, $\tilde{p} = p - f'(V)$ (f : beliebige Funktion) eine Lösung. □

Die Entropie S , als Funktion von U und V , ist das erste Beispiel eines *thermodynamischen Potentials*. Später werden wir weitere Potentiale – zu anderen unabhängigen Variablen – einführen.

2 Die Thermodynamischen Potentiale

Bemerkung. Wir werden zur Veranschaulichung den konkreten Fall betrachten, wo ein System durch die Variablen V (Volumen) und p (Druck) charakterisiert ist und

$$\delta A = -pdV$$

gilt. Alle Betrachtungen können aber verallgemeinert werden für beliebige Zustandsvariablen, sofern δA definiert ist. Zum Beispiel ist für ein magnetisches System $\delta A = HdM$, wobei H das magnetische Feld und M die Magnetisierung des Materials bezeichnet.

Bemerkung. Daraus können wir weitere Zustandsgrößen ableiten wie zum Beispiel die innere Energie U und die Entropie S . Diese sind durch die Zustandsgleichungen bestimmt, welche wir im letzten Kapitel betrachtet haben.

Bemerkung. Wir werden die extensiven Größen U und V zusammenfassend als z bezeichnen

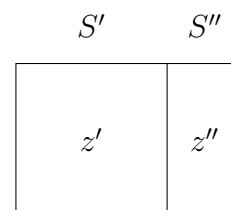
$$z = (U, V).$$

Thermodynamische Potentiale sind skalare Funktionen thermodynamischer Zustandsgrößen. Solche Funktionen sind zur Charakterisierung von Systemen besonders nützlich, wenn sie gewisse Extremalbedingungen erfüllen. Diese werden wir nun zuerst am Beispiel der Entropie betrachten.

2.1 Das Extremalprinzip für die Entropie

Im letzten Kapitel haben wir die Entropie definiert (1.8). Wie wir bereits gesehen haben, ist die so definierte Funktion eine Zustandsgröße und erfüllt ein Extremalprinzip. Die Entropie ist durch rein makroskopische Größen definiert. Später in der Vorlesung werden wir die Entropie aus einem mikroskopischen Standpunkt heraus betrachten und sehen, dass diese die Unordnung in einem System quantifiziert.

Wir betrachten *gehemmte Gleichgewichte*: (z', z'') ist der Zustand des Gesamtsystems, das aus zwei durch eine Trennwand voneinander isolierte Teilsystemen S' und S'' in den Zuständen z' und z'' besteht. Isoliert bedeutet, dass die Systeme nicht in thermischem Kontakt sind.



Im Gegensatz dazu ist ein *vollständiges Gleichgewicht* dadurch definiert, dass die beiden Systeme im thermischen Kontakt und damit miteinander im Gleichgewicht sind. Wie im letzten Kapitel besprochen, sind zwei Systeme miteinander im Gleichgewicht, falls die Einführung einer Trennwand ein reversibler Prozess ist. Wir schreiben dann $z' \sim z''$. Insbesondere ist das Gesamtsystem (z', z'') dann im Gleichgewicht, d.h. die Zustandsvariablen sind alle wohldefiniert.

Wegen der Additivität der zugeführten Arbeit (1.3) können wir die Referenzpunkte für die innere Energie so wählen, dass

$$U(z', z'') = U(z') + U(z'') \quad (2.1)$$

gilt. Beachte dabei, dass die Referenzpunkte für das Gesamtsystem (z', z'') und die Subsysteme im Allgemeinen nicht gleich sind. Da sich die Systeme in der Teilchenzahl unterscheiden, handelt es sich nämlich tatsächlich um unterschiedliche System und nicht das gleiche System in anderen Zuständen. Formal haben wir

$$U(z') = U_0^{S'}(z'_0) + \int_{z'_0}^{z'} dU^{S'}$$

und

$$U(z'') = U_0^{S''}(z''_0) + \int_{z''_0}^{z''} dU^{S''}$$

Damit

$$U(z', z'') = U(z') + U(z'')$$

gilt, muss

$$dU^{S'} + dU^{S''} = dU^{(S', S'')}$$

und

$$U_0^{(S', S'')}(z'_0, z''_0) = U_0^{S'}(z'_0) + U_0^{S''}(z''_0)$$

gelten. Die erste Forderung folgt aus der Additivität der bei Arbeitsprozessen zugeführten Arbeit. Die zweite Forderung muss per Konvention festgelegt werden.

Analog gilt wegen der Additivität der zugeführten Wärme δQ (1.8)

$$S(z', z'') = S(z') + S(z''). \quad (2.2)$$

Wir betrachten nun den Zustand des Gesamtsystems nach Entfernung der Trennwand. Da die Entropie in einem adiabatisch abgeschlossenen System nur zunehmen kann (1.11), gilt

$$S(z', z'') \leq S(z' + z''). \quad (2.3)$$

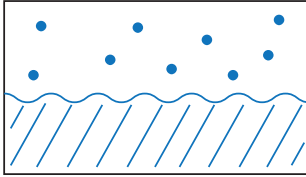
Hier ist (z', z'') der Zustand des Gesamtsystems vor Entfernung der Trennwand und $z' + z''$ derjenige danach, sobald das System wieder ein Gleichgewicht erreicht hat. Dabei nehmen wir an, dass die Entfernung der Trennwand keinen Einfluss auf die Zustände hat.

Bemerkung. Die Notation $z' + z''$ ist durch die Verwendung extensiver Größen motiviert, z.B.

$$z' + z'' = (U' + U'', V' + V'').$$

Falls $z' \sim z''$ ist, dann ist die Entfernung der Trennwand reversibel und (2.3) gilt mit Gleichheit, d.h.

$$S(z', z'') = S(z' + z''). \quad (2.4)$$



Ein Beispiel für ein System im vollständigen Gleichgewicht ist Wasser und Wasserdampf. Die Trennung ist reversibel und deshalb sind die Entropien additiv. Die Wasseroberfläche ist die Trennwand.

Aus den Gleichungen (2.3) und (2.2) folgt

$$S(z') + S(z'') \leq S(z' + z'').$$

Weiter gibt es zu jedem Zustand z des Gesamtsystems Zustände z' und z'' der Untersysteme so, dass

$$S(z) = S(z') + S(z'')$$

gilt. Daraus folgt das *Extremalprinzip für die Entropie*:

Im abgeschlossenen System ist die Entropie im Gleichgewicht maximal: Verglichen wird dabei $S(z)$ mit der Entropie $S(z') + S(z'')$ aller gehemmten Gleichgewichte (z, z') mit $z + z' = z$:

$$S(z) = \max_{\substack{z', z'' \\ (z' + z'' = z)}} (S(z') + S(z'')).$$

Dasselbe gilt sinngemäss für die Trennung in beliebig viele Teilsysteme. Das Extremalprinzip erlaubt es uns zu beschreiben, wie sich Systeme im Gleichgewicht verhalten. Zum Beispiel können wir den Anteil Dampf und den Anteil Wasser bei einer bestimmten Temperatur bestimmen.

2.2 Homogenität

Wir wollen nun verstehen, wie wir Systeme unterschiedlicher Grösse vergleichen können. Dazu betrachten wir folgende Vergrößerung des Systems: Es sei λz der “um $\lambda > 0$ vervielfältigte” Zustand z . Für ganzzahlige λ ist

$$\lambda z = \underbrace{z + \dots + z}_{\lambda \text{ mal}}$$

Wir verwenden den Begriff aber auch für nicht ganzzahlige λ . Im Fall $\lambda = \frac{1}{\nu}$ mit $\nu \in \mathbb{N}$ ist λz definiert als derjenige Zustand, welcher

$$\underbrace{\lambda z + \dots + \lambda z}_{\nu \text{ mal}} = z$$

erfüllt. Allgemein gilt für $\lambda = \frac{\mu}{\nu}$

$$\lambda z = \mu \left(\frac{1}{\nu} z \right).$$

Aus der Additivität von U folgt

$$U(\lambda z) = \lambda U(z). \quad (2.5)$$

Weiter gilt $z \sim z$ und damit $S(z + z) = S(z) + S(z)$. Mit Gleichung (2.4) folgt damit

$$S(\lambda z) = \lambda S(z). \quad (2.6)$$

Wir führen nun eine zusätzliche Systemvariable, die *Substanzmenge* N , ein mit der Eigenschaft, dass $N(\lambda z) = \lambda N(z)$ gilt. N ist sonst unabhängig von den anderen Systemvariablen. D.h. dass $N(z) = N(z')$ gilt, falls es einen Arbeitsprozess von z nach z' gibt.

Bemerkung. Für eine Variable X gilt: Falls

$$X(\lambda z) = \lambda^i X(z)$$

gilt, dann nennen wir X *homogen vom Grad i* .

Zustandsvariablen, die homogen vom Grad 1 sind, heissen *extensiv*. Grössen, die homogen vom Grad 0 sind (wie zum Beispiel der Druck p oder die Temperatur T) nennen wir *intensiv*.

Wir führen nun das *chemische Potential* μ ein, welches ein Mass dafür ist, wie gross der Aufwand ist, um ein Teilchen ins System einzuführen. Wie wir im vorherigen Kapitel gesehen haben (siehe Gleichung (1.13)), gilt für die Entropie $S(U, V)$

$$dS = \frac{1}{T}(dU + pdV) \quad (2.7)$$

und damit

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{p}{T}. \quad (2.8)$$

Wir definieren jetzt analog, was passiert, wenn man N verändert. Offensichtlich kann man dies nicht aus Gleichung (2.7) ausrechnen, aber wir können trotzdem definieren

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} =: -\frac{\mu}{T}. \quad (2.9)$$

Dann gilt

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

Im nächsten Kapitel werden wir sehen, dass die Ableitung auch wirklich existiert und μ damit wohldefiniert ist. Beachte, dass dies eine rein mathematische Erweiterung von $S(U, V)$ zu $S(U, V, N)$ ist. Es gibt keinen physikalischen Prozess, mit dem man N verändern kann. Wir werden später sehen, dass diese Definition von μ Sinn macht, weil sie derjenigen aus der Chemie entspricht.

2.3 Homogenitätsrelation

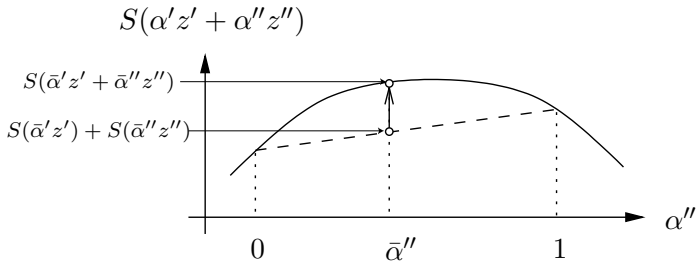
Durch Ableiten von (2.6) an der Stelle $\lambda = 1$ ergibt sich unter Benutzung von (2.8) die *Homogenitätsrelation*

$$S = U \frac{\partial S}{\partial U} + V \frac{\partial S}{\partial V} + N \frac{\partial S}{\partial N} = \frac{1}{T}(U + pV - \mu N). \quad (2.10)$$

Bemerkung: Wir haben das chemische Potential μ durch (2.9) definiert. A priori ist es jedoch nicht klar, dass die partielle Ableitung $\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}$ überhaupt existiert. Dies folgt aber aus der Homogenitätsrelation (2.10). Die linke Seite der Relation $S(z)$ ist wohldefiniert und damit auch die rechte Seite. Da die partiellen Ableitungen $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}$ und $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N}$ mit (2.8) ebenfalls definiert sind (p und T sind eindeutig durch den Zustand bestimmt, da sie Zustandsvariablen sind), folgt, dass auch $\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}$ definiert ist.

2.4 Konkavität der Entropie

Die Konkavität der Entropie ist eine Umformulierung der bereits bekannten Tatsache, dass die Entropie für adiabatische Prozesse nur zunehmen kann.



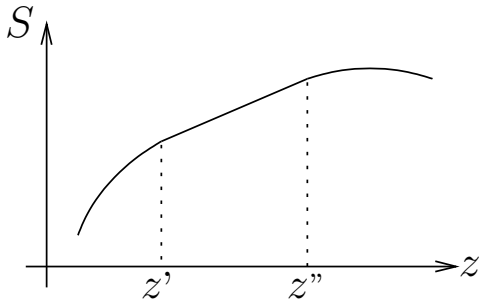
Für beliebige $\alpha', \alpha'' \geq 0$ mit $\alpha' + \alpha'' = 1$ folgt aus (2.3) und (2.6):

$$S(\alpha'z' + \alpha''z'') \geq \underbrace{\alpha'S(z') + \alpha''S(z'')}_{=S(\alpha'z')} . \quad (2.11)$$

Geometrisch: Der Graph von $S(z)$, $z = \alpha'z' + \alpha''z''$, verläuft oberhalb der linearen Interpolation zwischen zwei seiner Punkte: S ist eine konkave Funktion von z .

Physikalisch: $\alpha'S(z') + \alpha''S(z'')$ ist die Entropie des gehemmten Gleichgewichts von zwei Teilsystemen mit Zuständen $(\alpha'z', \alpha''z'')$. Nach Entfernung der Wand stellt sich der Zustand $\alpha'z' + \alpha''z''$ ein. Man kann damit Punkte des Graphen als Gleichgewichtszustände deuten, solche darunter als gehemmte.

Bemerkung. Im Folgenden werden wir Achse mit z (dem Zustand des Gesamtsystems) statt mit α' beschriften. Gemeint ist aber das gleiche.



Eine Entartung, d.h. ein linearer Verlauf von $S(z)$ zwischen z' und z'' , ist charakteristisch für Gleichgewicht. Folgende Aussagen sind äquivalent:

- (a) $S(z)$ ist linear zwischen z' und z'' .
- (b) z' und z'' sind im vollständigen Gleichgewicht: $S(z' + z'') = S(z') + S(z'')$.
- (c) $\nabla S(z') = \nabla S(z'')$, d.h. für $z = (U, V, N)$ folgt aus (2.8) und (2.9)

$$T' = T'' , \quad p' = p'' , \quad \mu' = \mu'' . \quad (2.12)$$

Beweis. Beachte, dass (b) äquivalent ist zu

$$S\left(\frac{z' + z''}{2}\right) = \frac{1}{2}S(z') + \frac{1}{2}S(z'') . \quad (2.13)$$

Ferner bedeutet die Konkavität von $S(z)$: In jedem Punkt z gibt es eine Tangentialebene zu Graphen von $S(z)$, und sie liegt über diesem. Die Tangentialebene ist eindeutig, da S differenzierbar ist.

(a) \Rightarrow (b):

Folgt direkt daraus, dass (b) in der Form (2.13) ein Spezialfall von (a) ist.

(b) \Rightarrow (c):

Wir argumentieren geometrisch. Aus der Konkavität von $S(z)$ und (2.13) folgt, dass die Richtung der Tangentialebenen bei $(z' + z'')/2$ und der bei z' bzw. z'' zusammenfallen.

(c) \Rightarrow (a):

Ebenfalls geometrisch folgt, dass die Tangentialebenen zusammenfallen. \square

Wir merken uns, dass vollständiges Gleichgewicht zwischen z' und z'' äquivalent dazu ist, dass T , p und μ gleich sind und dass $S(z)$ zwischen den beiden Zuständen linear ist.

Wir zeigen nun, dass zwei beliebige der Bedingungen (2.12) genügen, damit auch die dritte gilt.

Aus (2.10) folgt nämlich, dass

$$TdS + SdT = dU + Vdp + pdV - Nd\mu - \mu dN$$

und Subtraktion von $TdS = dU + pdV - \mu dN$ liefert die *Gibbs-Duhem Relation*

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0. \quad (2.14)$$

Demnach sind nur 2 der 3 Größen (T, p, μ) unabhängig.

2.5 Unvollständige Gleichgewichte

Neben den gehemmten Gleichgewichten betrachten wir noch folgende Kopplungen zwischen Teilsystemen. Dabei nehmen wir immer an, dass das Gesamtsystem gegen Aussen isoliert ist.

i) Diathermische feste Wand (Wärmeaustausch möglich, Volumen- und Materieaustausch unterbunden). Der Zustand des in V und N gehemmten Gesamtsystems sei $z = (U' + U'', (V', V''), (N', N''))$. Aus dem Maximalprinzip für die Entropie folgt, dass

$$S(z) = \max_{\Delta U} S(U' + \Delta U, V', N') + S(U'' - \Delta U, V'', N'')$$

Es folgt, dass die Temperaturen der Systeme nach der Einstellung des Gleichgewichts gleich sind. Um dies zu sehen, sei ΔU^* das ΔU , welches die Entropie maximiert. Damit ist

$$\left(\frac{\partial S}{\partial(\Delta U)} \right) \Big|_{\Delta U = \Delta U^*} = 0$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial(\Delta U)} S(U' + \Delta U, V', N') \Big|_{\Delta U = \Delta U^*} + \frac{\partial}{\partial(\Delta U)} S(U'' - \Delta U, V'', N'') \Big|_{\Delta U = \Delta U^*} = 0$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial \tilde{U}} S(\tilde{U}, V', N') \Big|_{\tilde{U} = U' + \Delta U^*} - \frac{\partial}{\partial \tilde{U}} S(\tilde{U}, V'', N'') \Big|_{\tilde{U} = U'' - \Delta U^*} = 0$$

$$\Leftrightarrow T(U' + \Delta U^*, V', N') = T(U'' - \Delta U^*, V'', N'').$$

ii) Bewegliche, adiabatische Wand (Volumenaustausch möglich, Wärme- und Materieaustausch unterbunden).

Wir benutzen, dass $\delta Q', \delta Q'' = 0$

$$\Rightarrow dU' + p'dV' = 0 \text{ und } dU'' + p''dV'' = 0.$$

Wir addieren und erhalten

$$dU' + dU'' + p'dV' + p''dV'' = 0$$

Die Randbedingungen bedeuten

$$dV' + dV'' = 0$$

und

$$dU' + dU'' = 0,$$

woraus folgt, dass

$$p' = p''.$$

iii) Für eine bewegliche diathermische Wand gilt

$$T' = T''.$$

und

$$p' = p''.$$

Dies lässt sich folgendermassen sehen: Zuerst lassen wir das System sein Gleichgewicht erreichen. Die Wand bewegt sich nicht mehr im Gleichgewicht und wir können sie uns fixiert denken, womit aus dem Vorhergehenden $T' = T''$ folgt. Analog fließt im Gleichgewicht keine Wärme mehr und es folgt $p' = p''$.

Mit der Gibbs-Duhem Relation (2.14) folgt dann auch

$$\mu' = \mu''.$$

Bemerkung. Wir haben nur die physikalisch realisierbaren Hemmungen betrachtet. Es ist zum Beispiel nicht möglich eine Wand zu konstruieren, welche Teilchenaustausch erlaubt, aber den Austausch von Energie unterbindet. Welche Hemmungen realisierbar sind, wird durch die unterliegende Theorie bestimmt.

2.6 Stabilitätsbedingungen

Bemerkung. In diesem Kapitel behandeln wir Stabilitätsbedingungen welche aus der Konkavität der Entropie und damit aus dem 2. Hauptsatz folgen. Sie sind nicht zu verwechseln mit dem Begriff der Stabilitätsbedingungen aus der klassischen Mechanik, wo man kleine Störungen des Systems betrachtet.

Bemerkung. Konkavität von $S = S(U, V, N)$ gilt, wenn sie es für $N = 1$ tut. Dies lässt sich folgendermassen sehen: Nehme an, dass $S = S(U, V, N)$ konkav ist für $N = 1$. Es seien nun

$$z' = (U', V', N')$$

und

$$z'' = (U'', V'', N'')$$

zwei beliebige Zustände. Wir definieren

$$\beta' = \alpha' N' / N, \beta'' = \alpha'' N'' / N$$

wobei $N = \alpha' N' + \alpha'' N''$ ist.

Falls $\alpha' + \alpha'' = 1$ gilt, dann ist auch $\beta' + \beta'' = 1$. Damit folgt

$$\begin{aligned} S(\alpha' z' + \alpha'' z'') &= S\left(N\beta' \frac{z'}{N'} + N\beta'' \frac{z''}{N''}\right) \\ &= NS\left(\beta' \frac{z'}{N'} + \beta'' \frac{z''}{N''}\right) \\ &\geq N\beta' S\left(\frac{z'}{N'}\right) + N\beta'' S\left(\frac{z''}{N''}\right) \\ &= \frac{N}{N'} \beta' S(z') + \frac{N}{N''} \beta'' S(z'') \\ &= \alpha' S(z') + \alpha'' S(z''). \end{aligned}$$

Die Ungleichung folgt aus der Konkavität für $N = 1$.

Im Folgenden beschränken wir uns deshalb auf die Betrachtung von $S(U, V)$. Konkavität der Entropie ist also gleichbedeutend damit, dass die Hesse-Matrix

$$\partial^2 S = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} & \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \end{pmatrix} \leq 0 \quad (2.15)$$

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

Bemerkung. Die Annahme, dass S differenzierbar ist, lässt sich nicht physikalisch begründen. Vielmehr kann man es so sehen, dass eine Theorie im Allgemeinen einen beschränkten Gültigkeitsbereich hat, in dem sich die relevanten Funktionen “vernünftig” verhalten.

Wir betrachten nun die *spezifische Wärme* für festes Volumen V

$$c_V := \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.16)$$

und festen Druck p

$$\begin{aligned} c_p &:= \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U + p\partial V}{\partial T} \right)_p \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Aus (2.15) folgt, dass⁵

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \leq 0.$$

Mit

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_V = \left(\frac{\partial T^{-1}}{\partial U} \right)_V = -T^{-2} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V^{-1}$$

erhalten wir die Bedingung:

$$c_V \geq 0 \quad (2.18)$$

Bemerkung: Es gilt sogar $c_V > 0$.

Weiter lässt sich die Hesse-Matrix durch die Jacobi-Matrix ausdrücken und es folgt mit der Kettenregel

$$\begin{aligned} \det \partial^2 S &= \det \frac{\partial \left(\frac{1}{T}, \frac{p}{T} \right)}{\partial (U, V)} = \det \frac{\partial \left(\frac{1}{T}, \frac{p}{T} \right)}{\partial (T, V)} \cdot \det \frac{\partial (T, V)}{\partial (U, V)} \\ &= -\frac{1}{T^2} \cdot \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_V \geq 0, \end{aligned}$$

Dabei haben wir benutzt, dass wegen $\partial^2 S \leq 0$ die Determinante positiv ist (die Eigenwerte sind beide negativ und die Determinante ist das Produkt der Eigenwerte). Damit folgt

$$0 \leq \kappa_T := -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (\text{isotherme Kompressibilität}). \quad (2.19)$$

⁵Dies folgt daraus, dass für eine negativ semidefinite Matrix A der Erwartungswert $v^T A v \leq 0$ für jeden Vektor v negativ sein muss. Wähle nun $v = (1, 0)$.

Auch für die spezifische Wärme bei konstantem Druck c_p lässt sich die natürliche Eigenschaft $c_p \geq 0$ herleiten. Wir verwenden, dass für Variablen x , y und z , welche durch eine Funktion $f(x, y, z)$ verknüpft sind, und eine Funktion $w(y, z)$ von zwei der drei Variablen

$$\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z = \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_w + \left. \frac{\partial x}{\partial w} \right|_y \left. \frac{\partial w}{\partial y} \right|_z \quad (2.20)$$

gilt. Weiter gilt die Relation

$$-1 = \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_x \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y, \quad (2.21)$$

welche wir später benutzen werden.

Wir setzen nun $x \rightarrow U$, $y \rightarrow T$, $z \rightarrow p$, $w \rightarrow V$. Dann folgt unter Verwendung von (2.17)

$$\begin{aligned} c_p &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ &= \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V}_{c_V} + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \end{aligned}$$

Nun benutzen wir die Maxwell-Relation (1.14)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{T} \right)_V = T^2 \left(-\frac{p}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

Es folgt dann, dass

$$c_p = c_V + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

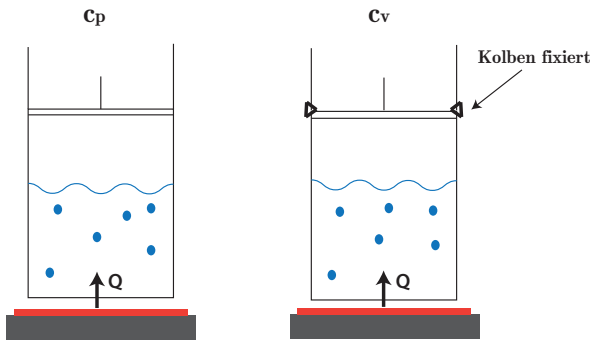
Wir benutzen jetzt (2.21), wobei wir $x \rightarrow p$, $y \rightarrow T$, $z \rightarrow V$ setzen, womit folgt

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

Somit erhalten wir

$$\begin{aligned} c_p - c_V &= -T \frac{(\partial V / \partial T)_p^2}{(\partial V / \partial p)_T} \\ &= -T \frac{(\partial V / \partial T)_p^2}{-V \kappa_T} \geq 0 \end{aligned} \quad (2.22)$$

Das heisst, wenn wir den Druck fixieren, ist mehr Wärme nötig, um das System zu erhitzen.



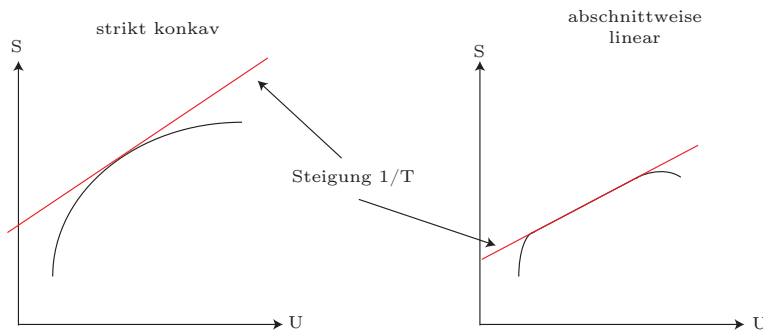
Ein anschauliches Beispiel ist, dass es mehr Energie braucht, Wasser in einem Topf mit einem beweglichen Kolben, welcher den Druck konstant hält, zu erwärmen, als in einem wo der Kolben fixiert ist. Dies liegt daran, dass es im ersten Fall zusätzlich Energie braucht, um den Kolben nach oben zu stossen.

2.7 Reine und gemischte Phasen

In diesem Kapitel wollen wir verschiedene Phasen eines Systems verstehen. Wie bei allen Betrachtungen in der Thermodynamik beschreiben wir das System auf makroskopischer Ebene. Wir benutzen dass $S(U, V)$ konkav ist. Die Ableitungen sind gegeben durch (2.8)

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

Kann man T, p statt U, V als Koordinaten zur Beschreibung der Gleichgewichtszustände verwenden?



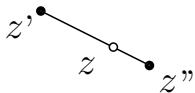
Im Allgemeinen geht das nicht. Dies lässt sich folgendermassen sehen: Da die Entropiefläche konkav ist, bestimmt jeder Wert von T, p genau eine Tangentialebene.⁶ Da $S(U, V)$ aber nicht strikt konkav ist, können auch lineare Abschnitte auftreten (typisch für gemischte Phasen). Auf diesen ist U, V nicht eindeutig bestimmbar aus p und T .

Aus T lässt sich U also nur eindeutig bestimmen, falls S strikt konkav ist (typisch für reine Phasen).

Im Allgemeinen treten bei Systemen mit zwei Parametern (hier U und V) folgende Fälle auf.

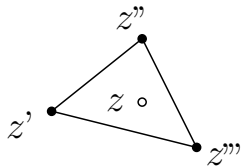


Berührung in einem Punkt: $z = (U, V)$ ist durch (T, p) eindeutig bestimmt.



Berührung in einer Strecke: Jeder Zustand z zu diesem (T, p) ist eindeutig darstellbar als "Mischung"

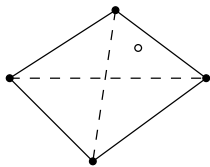
$$z = \alpha' z' + \alpha'' z'', \quad \alpha', \alpha'' \geq 0, \quad \alpha' + \alpha'' = 1. \quad (2.23)$$



Berührung in einem Dreieck: Jeder Zustand zu diesem (T, p) ist eindeutig darstellbar als "Mischung"

$$z = \alpha' z' + \alpha'' z'' + \alpha''' z''', \quad \alpha', \alpha'', \alpha''' \geq 0, \quad \alpha' + \alpha'' + \alpha''' = 1.$$

Die Extrempunkte der konvexen Berührungsfigur (z', z'', z''' in den Bsp.) heißen *reine Phasen*.



Rein geometrisch sind auch andere Fälle denkbar, z.B. Berührung in einem n -Eck ($n > 3$). Jeder Zustand z ist eine Mischung von 3 reinen Phasen, die Eindeutigkeit seiner Zerlegung geht aber verloren, da er zu mehreren Dreiecken gehört.

Erfahrungsgemäss treten aber nur die Fälle Punkt, Strecke, Dreieck auf – für Systeme mit zwei Zustandsvariablen (U, V) . Allgemein gilt die *Gibbs'sche Phasenregel*: Die Berührungsflächen sind *Simplices*.⁷

Die Gibbs'sche Phasenregel besagt ferner, dass die Simplizes in Scharen vorkommen: Für ein System mit 2 Koordinaten (U, V) ist

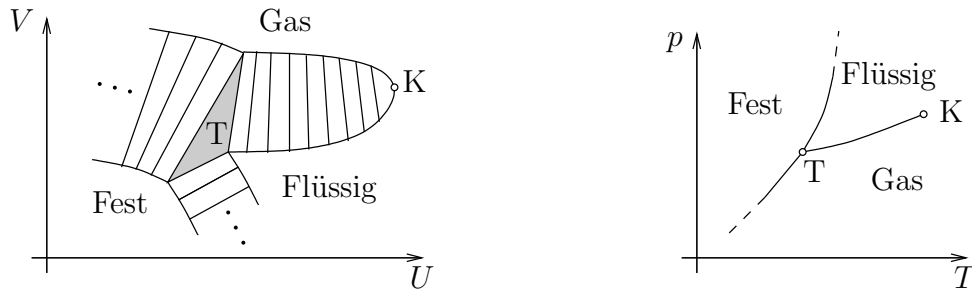
$$f = 3 - n \quad (2.24)$$

⁷Simplices sind n -dimensionale Polytope mit $n + 1$ Ecken. Dies ist die kleinste Anzahl Ecken die ein Polytop definieren.

n = Zahl der koexistierenden reinen Phasen $n = 1, 2, 3$

f = Zahl der “Freiheitsgrade”, d.h. der bei festem n frei veränderlichen intensiven Grössen (T, p) : $f = 2, 1, 0$.

Bemerkung: Die Gibbs’sche Phasenregel lässt sich nicht beweisen. Während sie für die meisten Systeme gilt, gibt es Spezialfälle, in denen die Regel verletzt ist.



Typische Entropiefläche (Ansicht von oben) und das dazugehörige Phasendiagramm

Die Entropiefläche enthält ein Dreieck; dieses entspricht den 3-Phasen-Gleichgewichten und wird im p, T -Diagramm im *Tripelpunkt* T abgebildet. An das Dreieck schliessen sich Regelflächen (1-parametrische Scharen von geraden Strecken, d.h. von 2-Phasen-Gleichgewichten). Da jede Strecke auf einen Punkt im p, T -Diagramm abgebildet wird, entsprechen den Regelflächen die *Übergangskurven* im Phasendiagramm, die vom Tripelpunkt ausgehen: Schmelzkurve, Sublimationskurve, Dampfdruckkurve. Die Dampfdruckkurve endet in einem *kritischen Punkt* K: dort läuft die Regelfläche aus. Die weissen Gebiete im (V, U) - und im (p, T) -Diagramm entsprechen *reinen Phasen*: Die Entropie ist dort strikt konkav und der Zusammenhang $(U, V) \leftrightarrow (T, p)$ bijektiv. Die Bezeichnungen “Flüssig”, “Gas” haben aber nur längs den Übergangskurven einen strikten Sinn: über den kritischen Punkt herum kann man den Übergang Flüssig–Gas über reine Phasen machen. Hier ist die Temperatur so gross, dass man nicht mehr zwischen flüssig und gasförmig unterscheiden kann. Die Moleküle sind zwar nahe zusammen, aber ihre Energie ist so gross, dass sie nicht mehr aneinander binden.

Die Phasenübergänge bei T und längs den Übergangskurven heissen *erster Ordnung*. Bei K, wo sich die beteiligten Phasen angleichen, liegt ein Phasenübergang *zweiter Ordnung* vor.

Bemerkung: Wir werden die Ordnung von Phasenübergängen erst später genau definieren. Grundsätzlich werden Phasenübergänge nach der Ehrenfest-Klassifikation in unterschiedliche Ordnungen eingeteilt. Das System wird durch ein Thermodynamisches

Potential G (Gibbs-Energie, siehe (2.40)) beschrieben. Bei einem Phasenübergang n -ter Ordnung ist G als Funktion zum Beispiel der Temperatur (oder des Drucks) betrachtet in seinen ersten $(n - 1)$ Ableitungen stetig, erst die n -te Ableitung ist unstetig.

Die Ehrenfest Klassifikation lässt sich nicht für Phasenübergänge verwenden, bei denen eine Ableitung von G divergiert. Zum Beispiel bei ferromagnetischen Übergängen divergiert die spezifische Wärme. Für solche Fälle gibt es eine moderne Definition. Ein erster Ordnung Phasenübergang involviert hier latente Wärme, d.h. es wird Energie von System aufgenommen oder abgegeben ohne Temperaturänderung. Ein Beispiel ist kochendes Wasser. Alle anderen Phasenübergänge sind zweiter Ordnung.

2.8 Weitere thermodynamische Potentiale

Wir haben die Entropie $S = S(U, V, N)$ als erstes Beispiel für ein thermodynamisches Potential kennengelernt. Mit (2.8) und (2.9) erhalten wir aus den Ableitungen der Entropie physikalisch interessante Größen wie die Temperatur T oder den Druck p als Funktion von U , V und N . Die Einführung weiterer thermodynamischer Potentiale ermöglicht es uns, diese Größen durch andere Abhängigkeiten auszudrücken.

Statt $S(U, V, N)$ kann man zum Beispiel $U(S, V, N)$ als das grundlegende Potential betrachten. Da S strikt monoton wachsend ist in U (dies folgt aus (2.8)), ist der Zusammenhang $S \leftrightarrow U$ bei festen V , N bijektiv.

Für $U(S, V, N)$ gilt die Homogenitätsrelation (2.10)

$$U = TS - pV + \mu N, \quad (2.25)$$

U ist homogen vom Grad 1 in S , V , N . Da $S(U, V, N)$ konkav ist, folgt geometrisch, dass $U(S, V, N)$ konvex ist. Die natürlichen Variablen von U sind S , V und N : für diese können wir Eigenschaften wie das Extremalprinzip herleiten. Insbesondere gilt

$$dU = TdS - pdV + \mu dN, \quad (2.26)$$

und damit erhalten wir aus $U = U(S, V, N)$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = -p, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = \mu. \quad (2.27)$$

In anderen Worten: $U(S, V, N)$ liefert uns Ausdrücke der Form $T(S, V, N)$, $p(S, V, N)$ und $\mu(S, V, N)$ und bestimmt, so wie $S(U, V, N)$, die ganze Thermodynamik des Systems.

Experimentell ist das System oft nicht abgeschlossen (d.h. U , V , N fest), sondern einer festen Temperatur T und/oder einem festen Druck p ausgesetzt. Dann sind wir zum Beispiel an der Entropie $S(T, V, N)$ als Funktion von T , V , N interessiert. Diese Funktion

können wir als Inverse von $T(S, V, N)$ aus (2.27) erhalten. Unser Ziel ist also die Inverse Funktion der Ableitung

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} \quad (2.28)$$

zu bestimmen. Im Allgemeinen ist diese Aufgabe nicht trivial (wenn überhaupt möglich). Die *Legendre-Transformation* erlaubt es uns jedoch die Umkehrfunktion einer Ableitung selber wieder als Ableitung zu schreiben. Im Gegensatz zum Invertieren ist das Ableiten einer Funktion im Allgemeinen einfach. Die Definition der Legendre-Transformation sowie eine Herleitung ihrer wichtigsten Eigenschaften befindet sich im Anhang A. Unter Verwendung von Gleichung (A.5) gilt

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}^{-1} = \frac{\partial}{\partial T} U^{*(S \rightarrow T)}(T, V, N).$$

Die (Helmholtz) freie Energie

Die obigen Betrachtungen zeigen, dass wir durch Legendre-Transformationen weitere nützliche thermodynamische Potentiale erzeugen können. Ein erstes Beispiel ist die freie Energie

$$F(T, V, N) = -U^{*(S \rightarrow T)}(T, V, N). \quad (2.29)$$

$F(T, V, N)$ ist ein thermodynamisches Potential und wird als *Helmholtz freie Energie* bezeichnet. Es gilt also

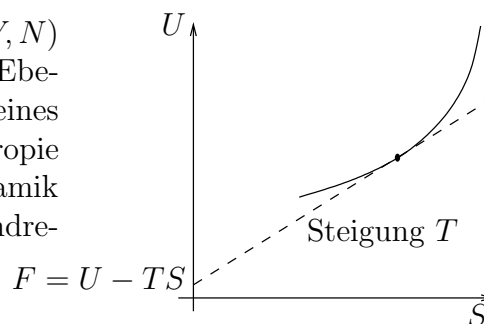
$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= \inf_S (U(S, V, N) - TS) \\ &= U(S, V, N) - TS \\ &= -pV + \mu N, \end{aligned} \quad (2.30)$$

wobei S als eine Lösung von

$$\frac{\partial U}{\partial S}(S, V, N) = T$$

gewählt ist. Wir haben die Homogenitätsrelation (2.25) verwendet. Damit folgt, dass $F(T, V, N)$ homogen vom Grad 1 ist in (V, N) .

Bemerkung: Die Zuordnung $(S, V, N) \mapsto (T, V, N)$ ist nicht umkehrbar, falls die Energiefläche ein Ebenstück enthält. Zum Beispiel beim Verdampfen eines Gases bleibt die Temperatur konstant aber die Entropie nimmt zu. Trotzdem wird die ganze Thermodynamik eines Systems durch F beschrieben, weil die Legendre-Transformation umkehrbar ist.



Unter Verwendung von (2.26) gilt dann

$$\begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT \\ &= TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT \\ &= -pdV + \mu dN - SdT \end{aligned} \quad (2.31)$$

d.h.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -p, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu. \quad (2.32)$$

Damit haben wir unser Ziel erreicht und Funktionen $S(T, V, N)$, $p(T, V, N)$ und $\mu(T, V, N)$ hergeleitet.

Es folgen die Maxwell-Relationen⁸:

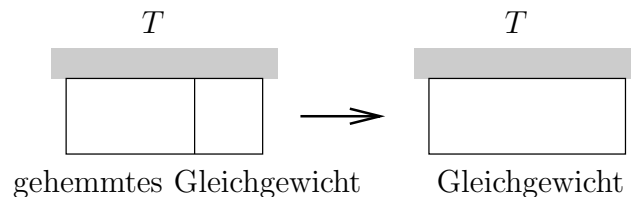
$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad -\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}, \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}. \quad (2.33)$$

$F(T, V, N)$ ist konkav in $T > 0$ und konvex in (V, N) (vgl. Satz auf S. 125).

Aus der Kovexität in (V, N) folgt

$$\frac{1}{2}F(T, V', N') + \frac{1}{2}F(T, V'', N'') \geq F\left(T, \frac{1}{2}V' + \frac{1}{2}V'', \frac{1}{2}N' + \frac{1}{2}N''\right).$$

Zusammen mit der Homogenität von $F(T, V, N)$ in (V, N) folgt damit das *Extremalprinzip für die freie Energie*



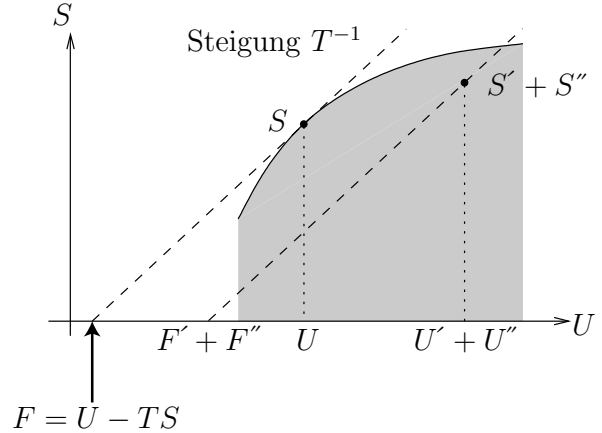
$$F(T, V', N') + F(T, V'', N'') \geq F(T, V' + V'', N' + N''). \quad (2.34)$$

“Bei festem Gesamtvolumen und fester Temperatur ist die freie Energie im Gleichgewicht minimal”

⁸Allgemein erlauben es die maxwellschen Beziehungen, Änderungen von Zustandsgrößen durch die Änderungen anderer Zustandsgrößen auszudrücken.

Das Prinzip folgt auch graphisch aus dem Extremalprinzip für die Entropie.

Rechts sehen wir eine Ebene der Entropiefläche $S(U, V)$ für festes $V = V' + V''$. (Verschiedene Ebenen entsprechen verschiedenen Werten für V .) Vor Einstellung des Gleichgewichts ist die Entropie gleich $S'(U', V') + S''(U'', V'')$. Beachte, dass die Punkte $S'(U', V')$ und $S''(U'', V'')$ in anderen Ebenen liegen, die jeweils den Schnitten der Entropiefläche für V' und V'' entsprechen.



Da die Entropie im Gleichgewicht maximal ist für festes U und V liegt der Punkt $(S' + S'', U' + U'')$ unterhalb von (S, U) . Nun ist aber nicht mehr die innere Energie U fixiert sondern die Temperatur T . Nach Einstellung des Gleichgewichts liegt die Entropie deshalb an der Tangente mit Steigung $(\frac{\partial S}{\partial U})_V = \frac{1}{T}$. Aus der Definition der Legendre-Transformation $F = U - TS$ folgt, dass die freie Energie vor bzw. nach Erreichen des Gleichgewichts den Achsenabschnitten der Geraden mit der Steigung $\frac{1}{T}$ durch $S' + S''$ bzw. S entspricht.

Wir können uns den Vorgang vorstellen als eine Zustandsänderung, bei der das System isoliert bleibt (die innere Energie bleibt konstant), gefolgt von einer, bei der das System in Kontakt zu einem thermischen Reservoir mit der Temperatur T gebracht wird. Es wäre also möglich, dass $S < S' + S''$ gilt.

Stabilitätsbedingungen für F (vgl. (2.18, 2.19)):

Aus der Konkavität in T folgt mit $\Delta S = \frac{\delta Q}{T}$

$$0 \geq \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N} = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = - \frac{1}{T} \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V = - \frac{c_V}{T} \\ \Rightarrow 0 \leq c_V . \quad (2.35)$$

Die Konvexität in V bedeutet

$$0 \leq \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{V \kappa_T} \\ \Rightarrow 0 \leq \kappa_T . \quad (2.36)$$

Weitere Potentiale können durch Legendre-Transformation bezüglich anderer Variablen erhalten werden.

Die Enthalpie

$$H(S, p, N) = -U^{*(V \rightarrow -p)}(S, p, N) \quad (2.37)$$

$$= \inf_V (U(S, V, N) + pV) \quad (2.38)$$

$$= U(S, V, N) + pV$$

$$= TS + \mu N ,$$

wo V eine Lösung von

$$\frac{\partial U}{\partial V}(S, V, N) = -p$$

ist: $-H(S, p, N)$ ist die Legendretransformierte von U bzgl. V in der Variablen $-p$.

$$\begin{aligned} dH &= dU + pdV + Vdp \\ &= TdS + Vdp + \mu dN . \end{aligned} \quad (2.39)$$

Daraus folgen wie früher die partiellen Ableitungen und die Maxwell-Relationen für H . Die Enthalpie ist konkav in p und konvex in (S, N) (siehe entsprechender Satz im Anhang [A](#)).

Die Gibbs'sche freie Energie

$$\begin{aligned} G(T, p, N) &= -U^{*(V \rightarrow -p, S \rightarrow T)}(T, p, N) \\ &= \inf_{S, V} (U(S, V, N) - TS + pV) \\ &= \inf_V (F(T, V, N) + pV) \\ &= \inf_S (H(S, p, N) - TS) \\ &= \mu(T, p) \cdot N. \end{aligned} \quad (2.40)$$

$$\begin{aligned} dG &= dU - d(TS) + d(pV) \\ &= -SdT + Vdp + \mu dN . \end{aligned} \quad (2.41)$$

Die Gibbs'sche freie Energie ist konkav in T, p und linear in N . Dass $\mu = \mu(p, T)$ eine Funktion von p und T ist, folgt aus der Gibb-Duhem Relation ([2.14](#)).

Das Grosskanonische Potential

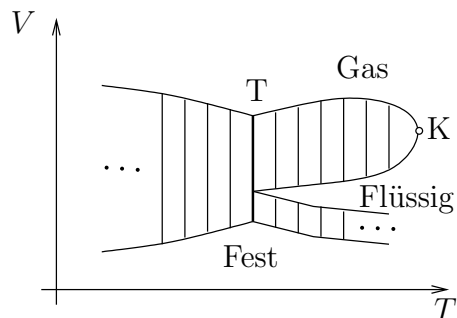
$$\begin{aligned} \Omega(T, V, \mu) &= -U^{*(S \rightarrow T, N \rightarrow \mu)}(T, V, \mu) \\ &= \inf_{S, N} (U(S, V, N) - TS - \mu N) \\ &= \inf_N (F(T, V, N) - \mu N) \end{aligned} \quad (2.42)$$

$$\begin{aligned} &= -p(T, \mu) \cdot V , \\ d\Omega &= -SdT - pdV - Nd\mu . \end{aligned} \quad (2.43)$$

Ω ist konkav in (T, μ) und linear in V .

Anwendung: Die Gleichung von *Clausius-Clapeyron*

Die Freie-Energie-Fläche am Phasenübergang zur Entropie-Fläche aus Abbildung 2 (Ansicht von oben):



Entlang der Phasenübergänge ist T und p konstant. Wir wollen nun einen Zusammenhang zwischen diesen Größen herleiten.

Aus (2.33) erhalten wir die Gleichung von *Clausius-Clapeyron*

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{L_{12}}{T(V_2 - V_1)}. \quad (2.44)$$

Dabei kann für V ein beliebiger Wert im Phasenübergang eingesetzt werden. Da $\frac{\partial p}{\partial T}$ unabhängig von V ist, muss auch $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N}$ unabhängig von V sein. Also ist S linear in V und damit folgt die vorletzte Gleichung, wobei V_i und S_i für $i = 1, 2$ das Volumen und die Entropie der reinen Phasen am Übergang bezeichnen. In der letzten Gleichung ist L_{12} die Übergangswärme von Phase 1 zu Phase 2 (Schmelzwärme, Verdampfungswärme).

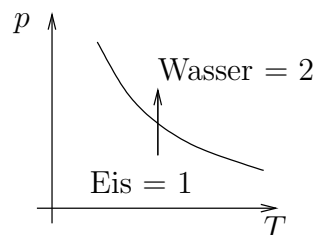
Folgendes sind zwei Anwendungen dieser Gleichung.

(a) Bestimmung von $L_{12}(T)$ aus den leichter messbaren Größen $p(T)$ und $\Delta V = V_2 - V_1$.

(b) Gleichgewicht Eis-Wasser: Es ist $L_{12} > 0$, aber $V_2 - V_1 < 0$, also

$$\partial p / \partial T < 0.$$

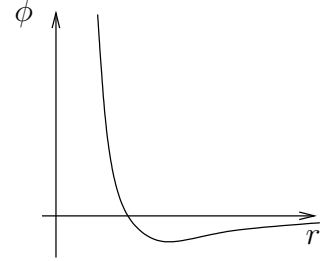
Bei isothermer Druckzunahme kann Eis schmelzen (Bsp: Fließen der Gletscher).



2.9 Das van der Waals'sche Gas

Bisher haben wir Gase mit der idealen Gasgleichung (1.15) beschrieben. Dies ist eine gute Näherung, falls die Dichte des Gases sehr klein ist. In der Nähe von Phasenübergängen ist dies jedoch nicht mehr der Fall: hier kann man die kurz- und langreichweitigen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen nicht mehr vernachlässigen. In diesem Kapitel werden wir deshalb in einem ersten Schritt die ideale Gasgleichung modifizieren und sie im Folgenden auf Konsistenz mit den schon hergeleiteten Prinzipien der Thermodynamik prüfen.

Eine heuristische Herleitung der van der Waals'schen Gasgleichung beruht auf einer Annahme über die Paarwechselwirkungen zwischen den Molekülen. Als mikroskopische Betrachtung fällt sie somit ausserhalb der Thermodynamik. Ihr Potential $\phi(r)$ sei qualitativ wie in der Figur dargestellt: (i) Abstossung bei kleinen Abständen r und (ii) Anziehung bei etwas grösseren.



Ausgehend von der idealen Gasgleichung $p = RT/V$ sind deshalb zwei Korrekturen anzubringen. (i) Das Volumen, das einem Molekül effektiv zur Verfügung steht, ist geringer, $V \rightsquigarrow V - b$; (ii) Der Druck (Kraft pro Flächeneinheit der Wand) ist geringer: Teilchen in der Nähe der Wand werden gegen innen gezogen, denn im Unterschied zum Gasinnern ist die Anziehung durch die Nachbarn nicht isotrop. Der Effekt ist proportional zur Anzahl Teilchen in der Nähe der Wand, sowie zu der der Teilchen, die ziehen; also zu $(1/V)^2$.

Für ein Mol Gas lautet die thermische Zustandsgleichung damit

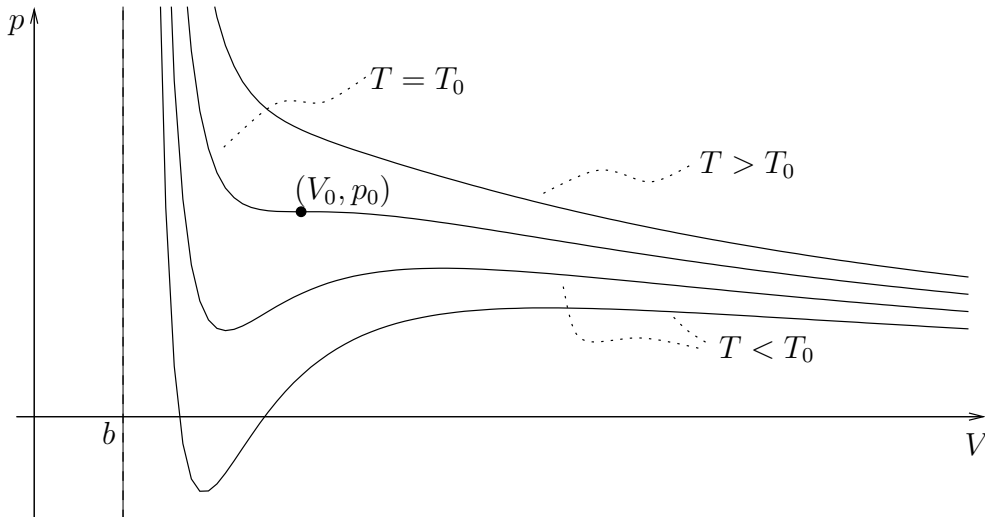
$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT ,$$

bzw.

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (2.45)$$

($a, b > 0$; R : ideale Gaskonstante).

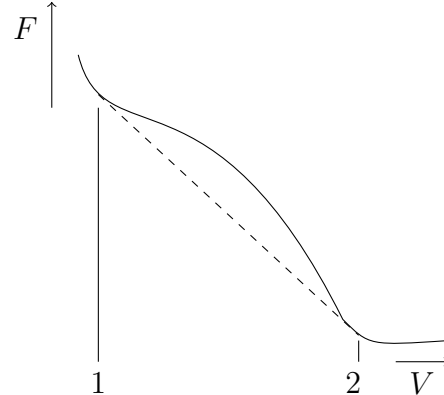
Wir werden nun diese durch Detailbetrachtungen in der statistischen Mechanik motivierte Gasgleichung auf Konsistenz mit den quantitativen Aussagen der Thermodynamik prüfen. Insbesondere kann man feststellen, dass die von der freien Energie $F(T, V, N)$ verlangten Stabilitätsbedingungen durch die obige Gleichung für bestimmte Temperaturen verletzt werden. Da diese jedoch universell gelten, zwingt uns diese Beobachtung die Gasgleichung nochmals zu korrigieren. Wir betrachten dafür die in Abbildung 3 dargestellten Isothermen der Gasgleichung.



Isothermen der van der Waals'schen Gasgleichung

Die ansteigenden Stücke für $T < T_0$, d.h. $(\partial p / \partial V)_T > 0$, verletzen die Stabilitätsbedingung (2.36) und somit die Konvexität von $F(T, V)$ als Funktion von V .

Dieser Mangel wird dadurch behoben, dass F (wie rechts dargestellt) durch seine *konvexe Hülle* ersetzt wird: für $T < T_0$ ergibt sich ein 2-Phasengleichgewicht: 1 = reine Flüssigkeit; 2 = reiner Dampf.

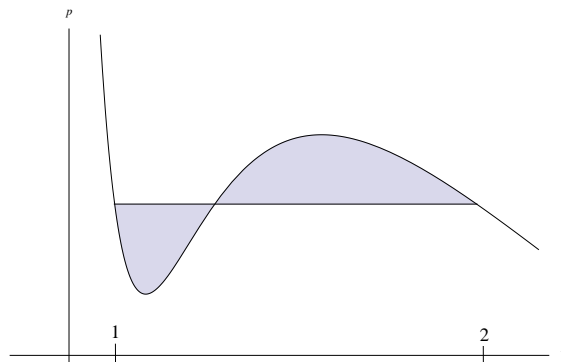


Mit $p = -(\partial F / \partial V)_T$ ist der Dampfdruck $p^* = p^*(T)$ bestimmt durch

$$p^*(V_2 - V_1) = -(F_2 - F_1) = \int_1^2 p dV \quad (2.46)$$

(mit p aus (2.45)).

Für die Isothermen entspricht dies einem konstanten Druck $p = p^*(T)$ zwischen Punkten 1, 2 derart, dass die beiden schraffierten Flächen in obiger Figur gleich sind (*Maxwell Konstruktion*).



Der kritische Punkt (T_0, V_0, p_0) ist bestimmt durch die Gasgleichung (2.45) und

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0.$$

Mit

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4}$$

findet man

$$V_0 = 3b, \quad RT_0 = \frac{8a}{27b}, \quad p_0 = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}.$$

Insbesondere hat

$$\frac{RT_0}{p_0 V_0} = \frac{8}{3}$$

einen universellen (d.h. von den Parametern a, b des Gases unabhängigen) Wert. Experimentell trifft dies nur bis auf etwa einen Faktor 2 genau zu. Ausgedrückt durch $\tilde{T} = T/T_0$, $\tilde{V} = V/V_0$, $\tilde{p} = p/p_0$ nimmt (2.45) eine parameterunabhängige Form an:

$$\left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{V}^2}\right)(3\tilde{V} - 1) = 8\tilde{T}.$$

Danach entsprechen sich Zustände verschiedener Gase mit denselben $(\tilde{T}, \tilde{V}, \tilde{p})$ (Gesetz der korrespondierenden Zustände).

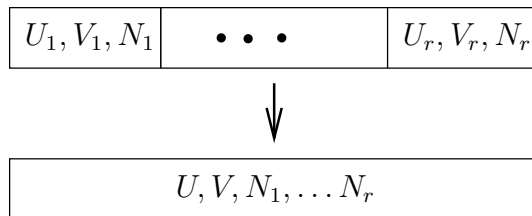
3 Mehrstoffsysteme

Wir betrachten Systeme bestehend aus r Komponenten (= Stoffen), welche zunächst chemisch inert sein sollen. Die Zustände des Systems sind

$$z = (U, V, N_1, \dots, N_r)$$

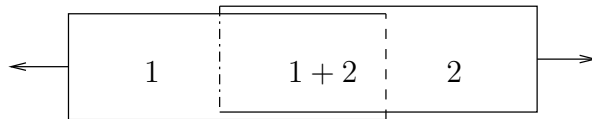
und können durch spontane Mischung im abgeschlossenen System erzeugt werden. Damit gilt (siehe Gleichungen (2.1) und (2.2))

$$U = U_1 + \dots + U_r, \quad V = V_1 + \dots + V_r.$$



Zur Bestimmung der Entropie von z benötigt man aber reversible Prozesse der Mischung/Entmischung. Diese können mittels semipermeabler Wände⁹ realisiert werden:

Rechts ist die Adiabatische Entmischung von zwei Komponenten 1, 2 mit semipermeablen Wänden illustriert.



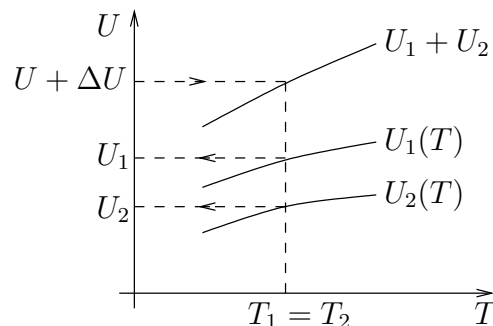
Die dabei zugeführte Arbeit sei ΔU . Damit ist

$$S(U, V, N_1, N_2) = S_1(U_1, V, N_1) + S_2(U_2, V, N_2), \quad (3.1)$$

wobei (U_1, V, N_1) , (U_2, V, N_2) die Zustände der beiden Komponenten nach der Entmischung sind. Sie sind durch (U, V, N_1, N_2) eindeutig bestimmt, und zwar durch

$$U_1 + U_2 = U + \Delta U, \quad T_1 = T_2 :$$

Das Diagramm illustriert, wie U_1 und U_2 aus U und der zugeführten Energie ΔU erhalten werden können. Dies ist unter der Annahme, dass die Abhängigkeiten von U_1 und U_2 von T bekannt sind.



⁹Die Idee ist, dass die semipermeable Wand des linken Systems (also die gestrichelte Linie rechts) nur für Komponente 2 durchlässig ist, aber nicht für Komponente 1. Umgekehrt ist die andere semipermeable Wand nur für Komponente 1 durchlässig. Beide semipermeablen Wände sind überdies wärmeleitend (es wäre in der Tat schwierig, semipermeable Wände, welche Teilchen durchlassen und gleichzeitig adiabatisch sind, zu definieren).

Das Vorgehen ist wie folgt:

- gegeben die Kurven $U_1(T)$ und $U_2(T)$, zeichne die Kurve $U_1(T) + U_2(T)$ als Summe
- zeichne auf Höhe $U + \Delta U$ eine horizontale Linie und schneide sie mit der Kurve $U_1(T) + U_2(T)$
- zeichne am Schnittpunkt eine vertikale Linie und schneide sie mit $U_1(T)$ und $U_2(T)$
- aus diesen Schnittpunkten können wiederum U_1 und U_2 bestimmt werden.

U_1 und U_2 sind eindeutig bestimmt, da nach (2.18) ist nämlich $U_1 + U_2$ eine strikt monoton wachsende Funktion von T (bei festen V, N_1, N_2) ist.

Ansonsten hat $S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$ dieselben Eigenschaften wie früher, insbesondere haben wir Homogenität, Konkavität, Extremalprinzip und das Differential

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

wobei μ_i für jedes i definiert ist als

$$\mu_i = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{U, V, N_j \neq i}.$$

Über die offensichtliche Verallgemeinerung der Gibbs-Duhem-Relation (2.14) kann man zeigen, dass von den $r + 2$ intensiven Größen $(T, p, \mu_1, \dots, \mu_r)$ nur $r + 1$ frei wählbar sind. Anders ausgedrückt: Die Größen $\mu_i(T, p, N_1, \dots, N_r)$ können nur von den Verhältnissen der N_i abhängen:

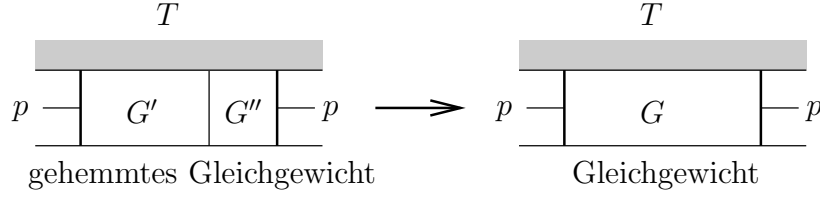
$$\mu_i = \mu_i(T, p, c_1, \dots, c_r); \quad c_i = \frac{N_i}{N}; \quad N = \sum_{i=1}^r N_i,$$

wobei wegen $\sum_i c_i = 1$ nur $r - 1$ Konzentrationen c_i frei wählbar sind.

Nun hat der z -Raum die Dimension $r + 2$, die Gibbs'sche Phasenregel lautet also

$$f = r + 2 - n.$$

Aus $S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$ entstehen wie früher die thermodynamischen Potentiale $U(S, V, N_1, \dots, N_r)$, $F(T, V, N_1, \dots, N_r)$, $H(S, p, N_1, \dots, N_r)$, $G(T, p, N_1, \dots, N_r)$ mittels Legendre-Transformation.



So ist z.B. $G(T, p, N_1, \dots, N_r)$ konkav in (T, p) und konvex in (N_1, \dots, N_r) , woraus das *Extremalprinzip für die Gibbs'sche freie Energie* folgt:

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

“Bei fester Temperatur und Druck ist die Gibbs'sche freie Energie im Gleichgewicht minimal.”

Für $r = 1$ ist G linear in N , vgl. (2.40), das Extremalprinzip ist also trivial. Analog zu Kapitel 2.5 lässt sich eine Hemmung in Form einer semipermeablen Wand betrachten, die nur die i -te Substanz durchlässt. Dann ist G im Gleichgewicht minimal bzgl. allen verträglichen gehemmten Gleichgewichten, d.h.

$$G(T, p, N'_1, \dots, N'_i + \Delta N_i, \dots, N'_r) + G(T, p, N''_1, \dots, N''_i - \Delta N_i, \dots, N''_r)$$

ist minimal bei $\Delta N_i = 0$ und es gilt $\mu' = \mu''$: Es sei ΔN_i^* das ΔN_i welches den obigen Ausdruck minimiert. Dann ist (wir lassen die konstant bleibenden Argumente für die Lesbarkeit weg)

$$\frac{\partial G}{\partial(\Delta N_i)}(N'_i + \Delta N_i)|_{\Delta N_i = \Delta N_i^*} + \frac{\partial G}{\partial(\Delta N_i)}(N''_i - \Delta N_i)|_{\Delta N_i = \Delta N_i^*} = 0$$

$$\frac{\partial G}{\partial \tilde{N}}(\tilde{N})|_{\tilde{N} = N'_i + \Delta N_i^*} - \frac{\partial G}{\partial \tilde{N}}(\tilde{N})|_{\tilde{N} = N''_i - \Delta N_i^*} = 0$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \underbrace{\mu(T, p, N'_1, \dots, N'_i + \Delta N_i^*, \dots, N'_r)}_{:=\mu'} - \underbrace{\mu(T, p, N''_1, \dots, N''_i - \Delta N_i^*, \dots, N''_r)}_{:=\mu''} &= 0 \\ \Leftrightarrow \mu' = \mu'' & \quad (3.2) \end{aligned}$$

3.1 Ideale Mischungen

Ideale Mischungen sind charakterisiert durch $\Delta U = 0$ bei reversibler adiabatischer Entmischung.¹⁰ Dann ist die innere Energie U der Mischung gleich der Summe der inneren

¹⁰Vom mikroskopischen Standpunkt gesehen, trifft $\Delta U = 0$ zu, falls die Moleküle verschiedener Komponenten nicht miteinander wechselwirken.

Energien U_i der reinen Komponenten

$$U = \sum_i U_i.$$

Weiter gilt für adiabatisch reversible Entmischung

$$S(U, V, N_1, \dots, N_r) = \sum_i S_i(U_i, V, N_i). \quad (3.3)$$

Nach der Entmischung soll die Temperatur des Gesamtsystems \tilde{T} für alle Komponenten gleich sein (da die semipermeablen Wände wärmedurchlässig sind):

$$T(U_i, V, N_i) = \tilde{T} \quad (3.4)$$

ist unabhängig von i . Damit ist die Thermodynamik der Mischungen vollständig bestimmt durch die der reinen Komponenten.

Im Allgemeinen gilt zwar nicht, dass die Temperatur vor und nach der Mischung gleich ist, aber die adiabatische Entmischung ist tatsächlich isotherm: Mit (3.4) folgt nämlich

$$T^{-1} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \sum_i \left(\frac{\partial S_i}{\partial U_i} \right) \cdot \left(\frac{\partial U_i}{\partial U} \right) = \tilde{T}^{-1} \sum_i \left(\frac{\partial U_i}{\partial U} \right) = \tilde{T}^{-1},$$

wobei T die Temperatur der Mischung ist. Daraus ergibt sich für die freie Energie

$$\begin{aligned} F(T, V, N_1, \dots, N_r) &= U - TS \\ &= \sum_i U_i - T \sum_i S_i \\ &= \sum_i F_i(T, V, N_i). \end{aligned} \quad (3.5)$$

Die letzte Gleichung gilt, weil man zeigen kann, dass falls S eine Lösung von $\frac{\partial U}{\partial S}(S, V, N) = T$ ist, dann ist S_i eine Lösung von $\frac{\partial U_i}{\partial S_i}(S_i, V, N_i) = T$ (siehe (1.13)).

Damit folgt für den Druck

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \sum_i - \left(\frac{\partial F_i}{\partial V} \right)_{T,N} = \sum_i p_i.$$

Die Summe der Partialdrücke ergibt also den Gesamtdruck der Mischung.

Daraus folgt weiter

$$\begin{aligned} G(T, p, N_1, \dots, N_r) &= U - TS + pV \\ &= \sum_i U_i - T \sum_i S_i + V \sum_i p_i \\ &= \sum_i G_i(T, p_i, N_i), \end{aligned} \quad (3.6)$$

wobei

$$\frac{\partial G_i}{\partial p_i} = \frac{\partial G}{\partial p} \quad (= V)$$

gilt.

Das chemische Potential der i -ten Komponente in der Mischung ist gleich

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,p} = \mu_i^g(T, p, N_1, \dots, N_r).$$

Mit p konstant ist $G_i(T, p_i, N_i) = G_i(T, p_i(N_1, \dots, N_r, T), N_i)$ und wir können schreiben

$$\begin{aligned} \mu_i^g(T, p, N_1, \dots, N_r) &= \left(\frac{\partial G_i}{\partial N_i} \right)_{T,p_i} + \sum_j \underbrace{\frac{\partial G_j}{\partial p_j}}_{=V} \frac{\partial p_j}{\partial N_i} \\ &= \left(\frac{\partial G_i}{\partial N_i} \right)_{T,p_i} + V \underbrace{\sum_j \frac{\partial p_j}{\partial N_i}}_{=\frac{\partial p}{\partial N_i}=0} \\ &= \left(\frac{\partial G_i}{\partial N_i} \right)_{T,p_i} = \mu_i(T, p_i), \end{aligned}$$

wobei μ_i das chemische Potential des reinen Stoffes i bezeichnet (nach der Entmischung). Also ist das chemische Potential nach der Entmischung gleich wie davor.

$$\mu_i^g(T, p, N_1, \dots, N_r) = \mu_i(T, p_i) \quad (3.7)$$

Das ist nicht erstaunlich, weil die Teilchen nicht interagieren.

3.1.1 Beispiel für ideale Mischung: ideale Gase

Gleichung (3.7) stellt einen Zusammenhang zwischen dem chemischen Potential der i -ten Komponente in der Mischung beim Druck p und demjenigen als reine Substanz bei dem entsprechenden Druck p_i . Oft betrachten wir aber Situationen in denen der Druck konstant bleibt: Vor der Mischung haben die Komponenten das Potential $\mu_i(T, p)$ und nicht $\mu_i(T, p_i)$. Im Allgemeinen lässt sich dieser Ausdruck nicht direkt bestimmen. Für das ideale Gas ist dies hingegen möglich. Hier ist für einen reinen Stoff

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N} = V = \frac{NRT}{p}, \quad (N : \text{Molzahl}).$$

Damit gilt

$$\begin{aligned}
 G_i(T, p_i, N_i) &= G_i(T, p, N_i) + \int_p^{p_i} \left(\frac{\partial G_i}{\partial p'} \right)_{T, N_i} dp' \\
 &= G_i(T, p, N_i) + \int_p^{p_i} \frac{N_i RT}{p'} dp' \\
 &= G_i(T, p, N_i) + N_i RT \log \left(\frac{p_i}{p} \right) \\
 &= G_i(T, p, N_i) + N_i RT \log \left(\frac{N_i}{N} \right),
 \end{aligned}$$

wobei wir im letzten Schritt das ideale Gasgesetz verwendet haben.

Wir verwenden nun, dass die Gibbs'sche Freie Energie in der Mischung additiv ist

$$\begin{aligned}
 G(T, p, N_1, \dots, N_r) &= \sum_i G_i(T, p_i, N_i) \\
 &= \sum_i G_i(T, p, N_i) + N_i RT \log \left(\frac{N_i}{N} \right)
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

Ableitung nach N_i liefert das chemische Potential in der Mischung

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

Mit

$$\frac{p_i}{p} = \frac{N_i}{N} = c_i,$$

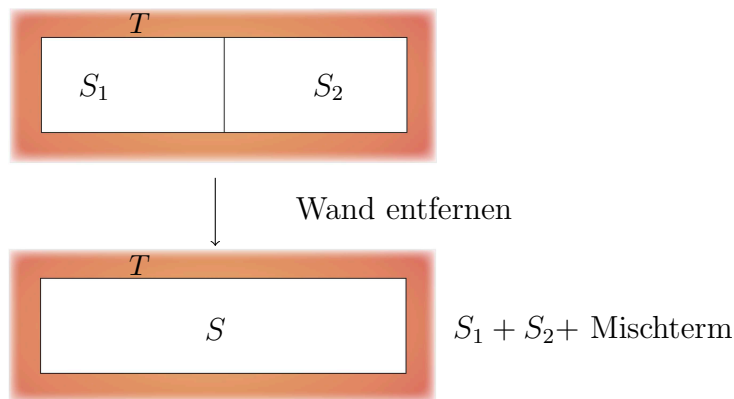
wobei c_i die Konzentration des i -ten Stoffes bezeichnet, erhalten wir

$$\mu_i^g(T, p, N_1, \dots, N_r) = \mu_i(T, p) + RT \log c_i. \tag{3.9}$$

Bei reversibler adiabatischer Entmischung hatten wir gesehen, dass die Entropie additiv ist (siehe Gleichung (3.3)). Prozesse mit konstantem p und T müssen nicht adiabatisch reversibel sein. Für das ideale Gas lässt sich aber trotzdem ein Ausdruck für die Entropie der Mischung finden. Es gilt mit Gleichung (2.41)

$$S(T, p, N_1, \dots, N_r) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N} = \sum_i S_i(T, p, N_i) - R \underbrace{\sum_i N_i \log \frac{N_i}{N}}_{\text{Mischentropie} \geq 0} \tag{3.10}$$

Die Entropiezunahme bei diesem Diffusionsprozess ist die Mischentropie.



Gibbs Paradox: Für einen Beobachter A, der die beiden Teilchensorten 1 und 2 nicht unterscheiden kann, ist der Mischprozess reversibel. Für ihn gilt deshalb $S = S_1 + S_2$. Hingegen ist der gleiche Prozess für einen Beobachter B, der die Teilchensorten unterscheiden kann, irreversibel. Damit er der Mischung eine Entropie zuordnen kann, muss er den Prozess durch einen reversiblen Prozess ersetzen, z.B. mittels semipermeablen Wänden. Dabei muss er Arbeit gegen den Druck verrichten, welche durch Wärme aus dem Reservoir ersetzt wird. Also ist für ihn $\delta Q > 0$ und damit $dS > 0$: $S = S_1 + S_2 + \text{Mischterm}$.

Wir haben also ein scheinbares Paradox, weil man verschiedene Werte für die Entropie bekommt. Das Paradox löst sich auf, wenn man konsistent in der Beschreibung ist. Das heisst, man muss sich entscheiden, ob man die Analyse bezüglich eines Beobachters A macht, der die Teilchen nicht unterscheiden kann, oder bezüglich eines anderen Beobachters B, der das kann.

Obwohl dies in der Literatur oft so erklärt wird, trägt die Quantenmechanik nichts zur Lösung des Paradox bei. Sie schliesst aber (für identische Teilchen) fundamental aus, dass es überhaupt einen Beobachter B geben kann. Und wenn es nur noch eine Betrachtungsweise gibt, kann natürlich nichts mehr verwechselt werden.

3.2 Verdünnte Mischungen

Stoff 1: Lösungsmittel $c_1 \approx 1$ (z.B. Wasser)

Stoffe 2, ..., r: gelöste Stoffe.; $c_i \ll 1$ ($i = 2, \dots, r$) (z.B. Salz)

Annahme: Man kann U, V bei festem T, p um eine reine Phase des reinen Lösungsmittels

herum in den kleinen Konzentrationen linearisieren:

$$\begin{aligned}
U(T, p, N_1, \dots, N_r) &= N_1 U\left(T, p, 1, \frac{N_2}{N_1}, \dots, \frac{N_r}{N_1}\right) \\
&\cong N_1 \left(u_1(T, p) + \sum_{i=2}^r \frac{N_i}{N_1} u_i(T, p) \right) := \sum_{i=1}^r N_i u_i(T, p), \\
V(T, p, N_1, \dots, N_r) &\cong \sum_{i=1}^r N_i v_i(T, p). \tag{3.11}
\end{aligned}$$

Wobei wir im ersten Schritt die Homogenität von U verwendet und im zweiten Schritt linearisiert haben. Die Funktionen $u_i(T, p)$ und $v_i(T, p)$ sind nicht weiter spezifiziert, wichtig ist nur, dass sie existieren. Sie lassen sich in der obigen *linearen* Form als spezifische Energie $U_i = N_i u_i$ beziehungsweise als spezifisches Volumen $V_i = N_i v_i$ interpretieren (bei einer Entwicklung für höhere Ordnungen wäre dies nicht möglich).

Die Entropie $dS = dU + pdV$ ist ein exaktes Differential für beliebige N_1, \dots, N_r .

$$dS = \sum_{i=1}^r N_i \frac{1}{T} (du_i + pdv_i).$$

Damit müssen auch die einzelnen Terme

$$ds_i := \frac{1}{T} (du_i + pdv_i)$$

exakte Differentiale sein. Also existieren Funktionen $s_i(T, p)$ so, dass

$$S(T, p, N_1, \dots, N_r) = \sum_{i=1}^r N_i s_i(T, p) + C(N_1, \dots, N_r), \tag{3.12}$$

mit einer Konstanten $C(N_1, \dots, N_r)$ und s_i kann als spezifische Entropie interpretiert werden. Um die Konstante $C(N_1, \dots, N_r)$ zu bestimmen, müssen wir eine zusätzliche Annahme treffen: Für $T \rightarrow \infty$, $p \rightarrow 0$ sollte (3.12) mit dem Ausdruck (3.10) für ideale Gase übereinstimmen. Damit erhalten wir

$$C(N_1, \dots, N_r) = -R \sum_{i=1}^r N_i \log \frac{N_i}{N}.$$

und es gilt

$$S(T, p, N_1, \dots, N_r) = \sum_{i=1}^r N_i s_i(T, p) - R \sum_{i=1}^r N_i \log \frac{N_i}{N}, \tag{3.13}$$

für eine geeignete Referenzwahl der s_i .

Die Gibbs'sche freie Energie ist gleich

$$\begin{aligned}
 G(T, p, N_1, \dots, N_r) &= U - TS + pV \\
 &= \sum_i \underbrace{N_i u_i}_{=: U_i} - T \sum_i \underbrace{N_i s_i}_{=: S_i} + p \sum_i \underbrace{N_i v_i}_{=: V_i} - TC(N_1, \dots, N_r) \\
 &= \sum_i N_i \mu_i + RT \sum_i N_i \log \frac{N_i}{N}
 \end{aligned}$$

mit

$$\mu_i(T, p) := u_i - T s_i + p v_i.$$

Also können wir mit Gleichung mit (3.8) schreiben

$$G(T, p, N_1, \dots, N_r) = \sum_i G_i(T, p, N_i) + N_i RT \log \left(\frac{N_i}{N} \right) \quad (3.14)$$

$$= \sum_{i=1}^r N_i \mu_i(T, p) + RT \sum_{i=1}^r N_i \log \frac{N_i}{N}. \quad (3.15)$$

Für die chemischen Potentiale findet man mit $\mu_i^g = \frac{\partial G}{\partial N_i}$ wieder (3.9), d.h. ¹¹

$$\mu_i^g(T, p, c_1, \dots, c_r) = \mu_i(T, p) + RT \log c_i. \quad (3.16)$$

Für $c_1 = 1 - \sum_{i=2}^r c_i$ gilt

$$\log(c_1) \approx - \sum_{i=2}^r c_i,$$

wobei wir verwendet haben, dass

$$\log(1 + \epsilon) \approx \epsilon$$

für $|\epsilon| \ll 1$ gilt. Damit folgt für die erste Komponente (das Lösungsmittel)

$$\mu_1^g(T, p, c_1, \dots, c_r) = \mu_1(T, p) - RT \sum_{i=2}^r c_i. \quad (3.17)$$

¹¹

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\sum_{j=1}^r N_j \log \frac{N_j}{N} \right) &= \sum_{j=1}^r \left(\log \frac{N_j}{N} \delta_{ij} + N_j \frac{\partial}{\partial N_i} \log \frac{N_j}{N} \right) \\
 &= \log \frac{N_i}{N} + \sum_{j=1}^r N_j \frac{1}{N_j} \delta_{ij} - N_j \frac{1}{N} \cdot 1 \\
 &= \log \frac{N_i}{N}.
 \end{aligned}$$

3.3 Anwendungen

3.3.1 Osmotischer Druck

| | |
|---------------------|------------|
| $1 + 2 + \dots + r$ | 1 |
| T, p | T_1, p_1 |

Wir betrachten eine feste semipermeable Wand: lässt nur Austausch von Energie und Substanz 1 zu. Die Gleichgewichtsbedingungen lauten:

$$T = T_1, \quad \mu_1^g(T, p, c_1, \dots, c_r) = \mu_1(T, p_1).$$

Die letztere Bedingung folgt aus dem Extremalprinzip für G (siehe Gleichung (3.2)). Für eine verdünnte Lösung gilt Gleichung (3.17), also folgt zusammen mit der Gleichgewichtsbedingung

$$\mu_1(T, p) - \mu_1(T, p_1) = RT \sum_{i=2}^r c_i.$$

Linearisieren von $\mu_1(T, p)$ in p liefert

$$\underbrace{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T}_{v_1} \cdot (p - p_1) = RT \sum_{i=2}^r c_i,$$

sodass

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

folgt: Der osmotische Druck $p - p_1$ entspricht dem Druck, den die gelösten Stoffe als ideales Gas ausüben würden.

3.3.2 Lösung eines idealen Gases

Wir betrachten ein ideales Gas, welches als reine Phase und gelöst in einer schwerflüchtigen Flüssigkeit vorkommt.

| | |
|---------|------------------------------|
| 2 | ideales Gas |
| $1 + 2$ | Flüssigkeit (schwerflüchtig) |

Die Gleichgewichtsbedingung lautet $\bar{\mu}_2(T, p) = \mu_2^g(T, p)$, wobei $\bar{\mu}_2(T, p)$ das chemische Potential in der reinen Gasphase und $\mu_2^g(T, p)$ das in der Mischung bezeichnet. Zusammen mit (3.16) folgt

$$\begin{array}{ccc} \bar{\mu}_2(T, p) & = & \mu_2(T, p) + RT \log c_2 \\ \text{(Gas)} & & \text{(Lösung)} \end{array}$$

Die Ableitungen nach p sind:¹²

$$\left(\frac{\partial \bar{\mu}_2}{\partial p}\right)_T = \bar{v}_2 = \frac{RT}{p} \quad (\text{Molvolumen des idealen Gases})$$

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right) = v_2 \quad : \quad \begin{array}{l} \text{Änderung des Lösungsvolumens} \\ \text{bei Lösung eines Mols des Gases (siehe (3.11))} \end{array}$$

$$\Rightarrow \bar{v}_2 - v_2 = RT \frac{\partial}{\partial p} \log c_2.$$

Unter der Annahme $v_2 \ll \bar{v}_2$ (experimentiell überprüfbar), approximieren wir $\bar{v}_2 - v_2 \approx \bar{v}_2$ und erhalten

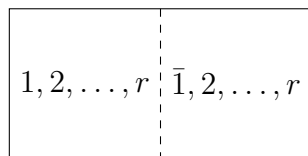
$$\left(\frac{\partial \log c_2}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{p} = \frac{d \log p}{dp},$$

d.h.

$$c_2 = \text{konst} \cdot p \quad \text{bei festem } T \quad (\text{Henry}).$$

3.3.3 Konzentrationsverhältnisse in zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln

Wir betrachten zwei nicht mischbare Lösungsmittel oder zwei Phasen des gleichen Lösungsmittels.



1, $\bar{1}$: Lösungsmittel
2, \dots , r : gelöste Stoffe, frei beweglich

Die Gleichgewichtsbedingung (3.16) lautet hier

$$\begin{array}{ccc} \mu_i(T, p) + RT \log c_i & = & \bar{\mu}_i(T, p) + RT \log \bar{c}_i \quad (i = 2, \dots, r). \\ (\text{Lösung 1}) & & (\text{Lösung } \bar{1}) \end{array}$$

Damit folgt

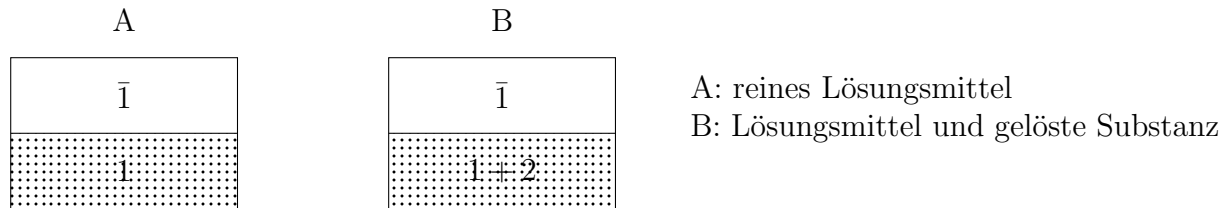
$$\frac{\bar{c}_i}{c_i} = e^{\frac{\mu_i - \bar{\mu}_i}{RT}}, \quad (\text{Nernst}).$$

Das Konzentrationsverhältnis ist eine Funktion von T , p alleine und insbesondere unabhängig von den anderen Konzentrationen.

¹² $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_T = v_i$ da $G_i = \mu_i N_i$ und $\left(\frac{\partial G_i}{\partial p}\right)_T = V_i$.

3.3.4 Phasengleichgewichte binärer Systeme

Wir betrachten ein Lösungsmittel in Phasen 1 und $\bar{1}$ und einen Stoff 2, welcher nur in Phase 1 lösbar ist (z.B. Salz in Wasser in den Phasen flüssig und gasförmig/fest).

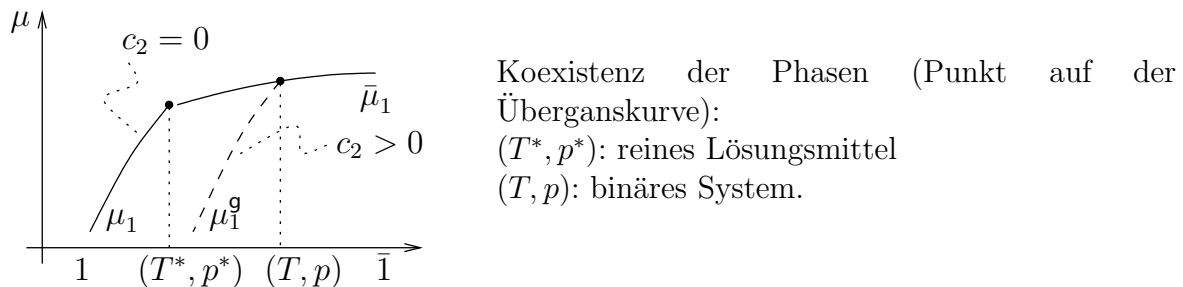


Die Gleichgewichtsbedingungen lauten $\bar{\mu}_1(T, p) = \mu_1^g(T, p)$, wobei $\bar{\mu}_1(T, p)$ das chemische Potential der ersten Substanz in Phase $\bar{1}$ und $\mu_1^g(T, p)$ das in der Lösung 1+2 bezeichnen. Mit (3.17) folgt

$$\bar{\mu}_1(T^*, p^*) = \mu_1(T^*, p^*) \quad \text{A} \quad (3.18)$$

$$\bar{\mu}_1(T, p) = \mu_1(T, p) - RTc_2 \quad \text{B} \quad (3.19)$$

Wobei (T^*, p^*) die Temperatur und den Druck bezeichnet, wo der erste Stoff ohne das Lösungsmittel im Gleichgewicht ist.



Bei Hinzufügung kleiner Konzentrationen $c_2 > 0$ verringert sich μ_1^g , aber nicht $\bar{\mu}_1^g = \bar{\mu}_1$. Im Phasendiagramm findet damit eine Ausweitung (im p - T -Diagramm) der Phase 1 auf Kosten der Phase $\bar{1}$ statt. Wir wollen nun verstehen, was bei kleinen Konzentrationen c_2 passiert. Mit

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T = v_1, \quad \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p = -s_1$$

beziehungsweise

$$\left(\frac{\partial \bar{\mu}_1}{\partial p}\right)_T = \bar{v}_1, \quad \left(\frac{\partial \bar{\mu}_1}{\partial T}\right)_p = -\bar{s}_1$$

lauten die linearisierten Ausdrücke für das chemische Potential in der reinen Phase und der Lösung

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

wobei

$$\Delta p = p - p^*, \quad \Delta T = T - T^* .$$

ist. Die Differenz dieser Gleichungen ergibt unter Verwendung von Gleichung (3.18)

$$\bar{\mu}_1 - \mu_1 = (\bar{v}_1 - v_1) \Delta p - (\bar{s}_1 - s_1) \Delta T .$$

Wir benutzen jetzt Gleichung (3.19) und erhalten

$$(\bar{v}_1 - v_1) \Delta p - (\bar{s}_1 - s_1) \Delta T = -RTc_2 .$$

Insbesondere folgt für $c_2 = 0$ nochmals die Clausius-Clapeyron Gleichung (2.44). Die Temperatur beziehungsweise der Druck, wo der Phasenübergang stattfindet, ändern sich folgendermassen.

- Dampfdruckerniedrigung (bei gleicher Temperatur). Mit $\Delta T = 0$ ist

$$\Delta p = -\frac{RTc_2}{\bar{v}_1 - v_1}, \quad (\text{Raoult}).$$

- Siedepunktserhöhung, Gefrierpunkterniedrigung. ($\Delta p = 0$).

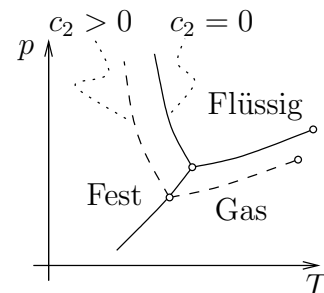
$$\Delta T = \frac{RTc_2}{\bar{s}_1 - s_1} = \frac{RT^2c_2}{L_{1\bar{1}}}$$

$L_{1\bar{1}}$: Übergangswärme $1 \rightarrow \bar{1}$ (> 0 für flüssig \rightarrow Gas, < 0 für flüssig \rightarrow fest).

Typischerweise ist

1: flüssige Phase

$\bar{1}$: gasförmige oder feste Phase (z.B. für 2 = Salz)



3.4 Chemische Gleichgewichte

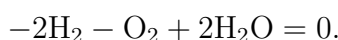
Bisher haben wir nur chemisch inerte Komponenten behandelt, d.h. die Stoffzahlen waren konstant. Jetzt betrachten wir chemische Reaktionen, bei denen sich die Stoffzahlen ändern können.

Unter r reinen Stoffen mit chemischen Symbolen A_1, \dots, A_r sollen sich s Reaktionen abspielen können. Symbolisch beschreiben wir diese Reaktionen durch Gleichungen der Form

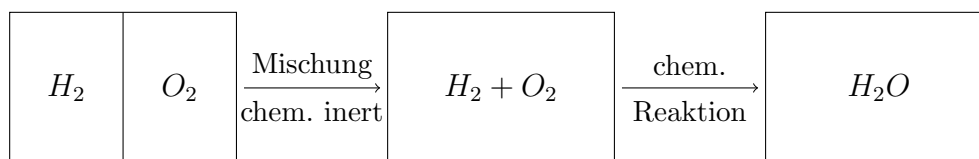
$$\sum_{i=1}^r \nu_i^k A_i = 0, \quad (k = 1, \dots, s)$$

mit den stöchiometrischen Koeffizienten ν_i^k (ganze Zahlen).

Beispiel: Für $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ schreibt man



Hier ist $s = 1$, $A_1 = \text{H}_2$, $A_2 = \text{O}_2$, $A_3 = \text{H}_2\text{O}$ und $\nu_1^1 = -2$, $\nu_2^1 = -1$, $\nu_3^1 = 2$.



Durch chemische Umwandlungen können sich nun selbst im materiell abgeschlossenen System die Molzahlen N_1, \dots, N_r verändern, und zwar so, dass

$$dN_i = \sum_{k=1}^s \nu_i^k d\lambda^k \quad (3.20)$$

mit beliebigen $d\lambda^1, \dots, d\lambda^s$ gilt. Hier ist $d\lambda^k$ der Grad bis zu dem die k -te Reaktion abgelaufen ist. Zusammen mit einem Anfangswert N_1^0, \dots, N_r^0 ist damit im Raum der Molzahlen eine s -dimensionale Ebene

$$N_i = N_i^0 + \sum_{k=1}^s \nu_i^k \lambda^k \quad (3.21)$$

definiert, auf der sich das chemische Gleichgewicht einstellt.¹³

Bei vorgegebenen (T, p) ist dieses bestimmt als Minimum der Gibbs'schen freien Energie $G(T, p, N_1, \dots, N_r)$, d.h. durch

$$0 = dG = \sum_{i=1}^r \mu_i^g dN_i$$

¹³Jede Reaktion entspricht einer Geraden, welche zusammen eine Hyperebene aufspannen.

für alle stöchiometrisch zulässigen dN_i , also denjenigen die mit der Bedingung (3.20) kompatibel sind. Dies führt (mit $d\lambda^k = 1$ und $d\lambda^j = 0$ für $j \neq k$) auf die s Gleichgewichtsbedingungen:

$$\sum_{i=1}^r \nu_i^k \mu_i^g = 0, \quad (k = 1, \dots, s). \quad (3.22)$$

Bemerkung: Das chemische Potential μ_i eines Stoffes i hängt per Definition von der inneren Energie und der Entropie ab

$$\begin{aligned} N_i \mu_i &= G_i = \inf_{S,V} U_i - TS_i + pV_i \\ &\Rightarrow \mu_i = u_i - Ts_i + pv_i. \end{aligned}$$

Deshalb können die chemischen Potentiale beliebig normiert werden

$$\mu_i \rightarrow \mu_i + a_i - b_i T$$

wobei

$$u_i \rightarrow u_i + a_i, \quad s_i \rightarrow s_i + b_i, \quad (3.23)$$

für Konstanten a_i und b_i gilt. Die Gleichgewichtsbedingung (3.22) bringt nun die chemischen Potential verschiedener Stoffe, die bisher jeweils separat normiert wurden, miteinander in Verbindung. Deshalb können die Referenzwerte a_i und b_i nicht mehr beliebig gewählt werden. Obwohl sie a priori nicht bekannt sind, können sie aus (3.22) bestimmt werden, falls das Gleichgewicht für verschiedene Reaktionen bekannt ist. Die Bedingung kann geschrieben werden als

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

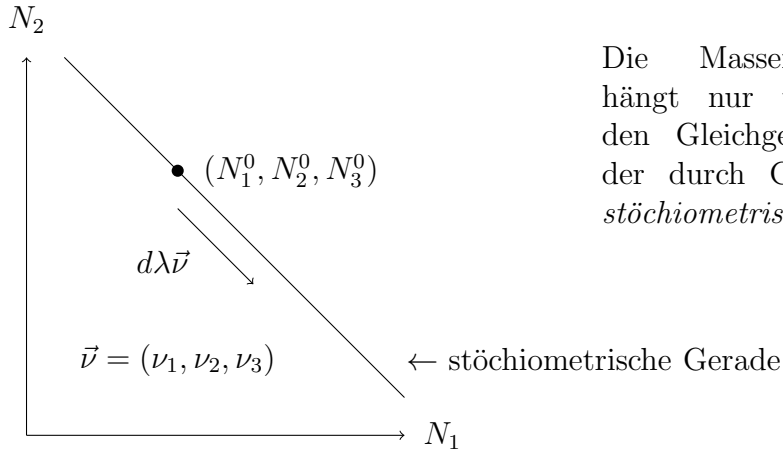
Die Summen $\sum_{i=1}^r \nu_i^k a_i$ und $\sum_{i=1}^r \nu_i^k b_i$ lassen sich aus der experimentellen Beobachtung der k ten Reaktion bestimmen.

Wir betrachten nun als Beispiel eine einzige Reaktion $\sum_{i=1}^r \nu_i A_i = 0$ in einem Gemisch von idealen Gasen. Die chemischen Potentiale der Komponenten im Gemisch sind gegeben durch Gleichung (3.9)

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

wobei $\mu_i(T, p)$ die (passend normierten) chemischen Potentiale der reinen Komponenten bezeichnet. Aus der Gleichgewichtsbedingung (3.22) $\sum_i \nu_i \mu_i^g = 0$ folgt das *Massenwirkungsgesetz*

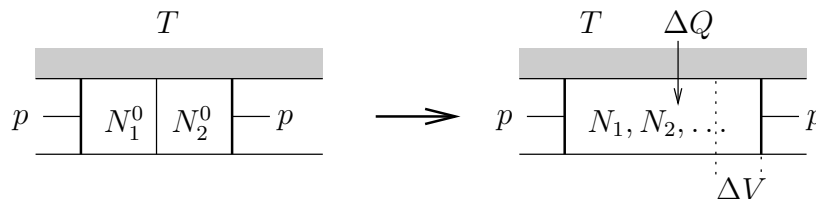
$$\prod_{i=1}^r c_i^{\nu_i} = e^{-\frac{1}{RT} \sum_{i=1}^r \nu_i \mu_i(T, p)} := K(T, p). \quad (3.24)$$



Die Massenwirkungskonstante $K(T, p)$ hängt nur von T, p ab und bestimmt den Gleichgewichtszustand N_1, \dots, N_r auf der durch Gleichung (3.21) bestimmten *stöchiometrischen Geraden* $N_i = N_i^0 + \lambda \nu_i$.

Dabei muss man die Potentiale μ_i (welche i.A. schwierig zu bestimmen sind, weil wir sie korrekt normieren müssen) nicht kennen. Indem wir also bestimmen, wo auf der Gerade der Wert von K den richtigen Wert annimmt, können wir die alle Konzentrationen berechnen.

Wichtige Merkmale der Reaktion sind die damit verbundene *Volumenänderung* ΔV und die *Reaktionswärme* ΔQ . Wir betrachten die Entfernung der Wand (oder Zugabe eines Katalysators) bei festen T und p :



Der Prozess ist i.A. irreversibel. Nach Einstellung des Gleichgewichts gilt $\Delta U = -p\Delta V + \Delta Q$, d.h.

$$\Delta Q = \Delta H, \quad (3.25)$$

wobei $H = U + pV$ die Enthalpie ist. Für ein ideales Gas sind U_i und p_i additiv (siehe Kapitel 3.1) und deshalb ist

$$H(S, p, N_1, \dots, N_r) = \sum_i H_i(S_i, p_i, N_i)$$

beziehungsweise

$$H(T, p, N_1, \dots, N_r) = \sum_i H_i(T, p_i, N_i) = \sum_i N_i h_i(T, p_i).$$

Dabei ist die molare Enthalpie $h_i(T, p) = u_i(T) + pv = u_i(T) + RT \equiv h_i(T)$ für das ideale Gas unabhängig von p , sodass

$$\Delta H = \Delta \lambda \sum_i \nu_i h_i(T)$$

gilt.

Für die Volumenänderung gilt

$$\Delta V = \Delta \lambda \sum_i \nu_i v_i(T, p) = \Delta \lambda \cdot \frac{RT}{p} \underbrace{\sum_i \nu_i}_{=: \nu} .$$

Dabei bezeichnet ν die Anzahl in der Reaktion gewonnen/verlorenen Teilchen. Wir untersuchen nun die (T, p) -Abhängigkeit des Gleichgewichts. Wegen $(\partial \mu_i / \partial p)_T = v_i$ ist

$$\left(\frac{\partial \log K}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{RT} \underbrace{\sum_i \nu_i v_i(T, p)}_{\Delta V} = -\frac{\nu}{p} . \quad (3.26)$$

Hier ist ΔV die Volumenänderung bei einmaligem Umsatz $\Delta \lambda = 1$ der Reaktion. Für $\Delta V = 0$ ($\nu = 0$) ist $K = K(T)$ unabhängig von p : Das Gleichgewicht ist druckunabhängig.

Weiter ist wegen $(\partial \mu_i / \partial T)_p = -s_i$:

$$\left(\frac{\partial \log K}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{RT^2} \sum_i \nu_i \underbrace{(\mu_i + Ts_i)}_{h_i(T)} = \frac{\Delta H}{RT^2} , \quad (3.27)$$

wobei ΔH die Enthalpieänderung (und zugleich die Reaktionswärme) bei einmaligem Umsatz ist.

$\Delta H > 0$: endotherme Reaktion,

$\Delta H < 0$: exotherme Reaktion.

Weiter ist mit Gleichung (2.17)

$$\frac{dh_i}{dT} = c_p^i : \text{ isobare spezifische Wärme der reinen Komponente } i,$$

womit folgt, dass

$$\frac{d}{dT} \Delta H(T) = \sum_i \nu_i c_p^i(T) , \quad (3.28)$$

gilt. Insgesamt ist also $K(T, p)$ über (3.26, 3.27, 3.28) (bis auf 2 Konstanten, welche man experimentell bestimmen muss) bestimmt durch zwei chemische Konstanten (z.B. $K(T_0, p_0)$ und $\Delta H(T_0)$) sowie durch die Eigenschaften der reinen Komponenten (z.B. den c_p^i).

2. Teil: Statistische Physik

Im ersten Teil dieser Vorlesung haben wir uns mit der Thermodynamik befasst d.h. wir haben die Eigenschaften eines Vielteilchensystems im Gleichgewicht durch seine makroskopischen Eigenschaften beschrieben. Diese Beschreibung ist unabhängig von der Dynamik der einzelnen Teilchen. Im zweiten Teil dieser Vorlesung möchten wir die Ergebnisse aus der Thermodynamik auf mikroskopischer Ebene verstehen. Dabei werden wir zuerst annehmen, dass wir die Teilchen klassisch beschreiben können. Wir werden sehen, dass wir unter dieser Annahme viele Resultate aus der Thermodynamik verstehen können. In anderen Fällen werden wir allerdings Widersprüche finden, die darauf zurückzuführen sind, dass die Teilchen korrekterweise mit Hilfe der Quanten Mechanik beschrieben werden müssten.

In einer klassischen (wie auch in einer quantenmechanischen) Beschreibung ist es offensichtlich aussichtslos, die Bewegungsgleichungen für die $N \sim 10^{23}$ Teilchen analytisch zu lösen. Um die Anzahl der Freiheitsgrade zu reduzieren, kombinieren wir die mechanische Analysis mit Elementen aus der Wahrscheinlichkeitstheorie.

Im nächsten Kapitel werden wir die Boltzmann-Gleichung herleiten. Hier starten wir mit einem a priori deterministischen Anfangszustand und beschreiben die Prozesse (Stöße), unter denen sich der Anfangszustand entwickelt, probabilistisch. Die Dynamik ist dann im Gegensatz zu einer rein mechanischen Beschreibung nicht mehr invariant unter Zeitumkehr und wir werden sehen, dass dies zu scheinbaren Widersprüchen führt.

Im 5. Kapitel werden wir einen Ansatz betrachten, bei dem statt von einem bestimmten Anfangszustand von einem *Ensemble* ausgegangen wird: der Menge aller mikroskopischen Realisierungen des makroskopischen Systems. Prozesse werden hier deterministisch beschrieben. Die *Ergodenhypothese* erlaubt es uns dann, dass wir trotzdem eine Aussage über die zeitliche Entwicklung eines Zustands machen können. Ihre Aussage ist, dass alle diese mikroskopischen Realisierungen gleichmässig oft angenommen werden. Damit können Zeitmittel durch Ensemblemittel ersetzt werden.

4 Die Boltzmann-Gleichung

Die Boltzmann-Gleichung wurde 1872 von Boltzmann entwickelt. Sie ist eine Gleichung für die statistische Verteilung von Teilchen in einem Medium und wird verwendet, wenn die mittlere freie Weglänge der Teilchen gross ist, sodass die mittlere Stossdauer klein ist gegen die mittlere Stosszeit und nur Zweiteilchen-Stöße betrachtet werden müssen.

4.1 Zustandsbeschreibung in der kinetischen Gastheorie

Wir betrachten ein (klassisches) verdünntes Gas als System von N Massenpunkten, welche nur durch instantane Zweierstösse wechselwirken. Weiter betrachten wir nur eine Teilchensorte der Masse m .

Der Zustand (\vec{x}, \vec{v}) eines Teilchens ist ein Punkt im 1-Teilchen-Phasenraum $\Gamma = \mathbb{R}^6$.

Der Zustand $(\vec{x}_1, \vec{v}_1, \dots, \vec{x}_N, \vec{v}_N)$ des Gases ist ein Punkt im grossen Phasenraum $\Gamma^N = \mathbb{R}^{6N}$. Anstatt die zeitliche Entwicklung des N -Teilchen Zustandes direkt zu behandeln, verwenden wir eine gröbere Beschreibung: Der Zustand eines Gases wird durch die Verteilungsfunktion $f(\vec{x}, \vec{v}, t)$ beschrieben, wobei

$$f(\vec{x}, \vec{v}, t) d^3x d^3v = \text{Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Teilchen zur Zeit } t \text{ in } d^3x d^3v \text{ um } (\vec{x}, \vec{v}) \text{ aufhält.}$$

Falls $d^3x d^3v$ gross genug gewählt ist (d.h. $N \cdot f(\vec{x}, \vec{v}, t) d^3x d^3v \gg 1$), dann gilt wegen dem Gesetz der grossen Zahlen, dass folgende Bedeutung äquivalent ist:

$$N \cdot f(\vec{x}, \vec{v}, t) d^3x d^3v = \text{durchschnittliche Anzahl Teilchen die sich zur Zeit } t \text{ in } d^3x d^3v \text{ befinden.}$$

4.2 Die stossfreie Boltzmann-Gleichung

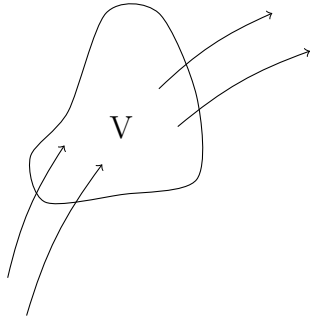
Auf das Gas wirke ein äusseres Kraftfeld $m\vec{a}(\vec{x}, t)$, (\vec{a} = Beschleunigung). Die zeitliche Entwicklung der Verteilungsfunktion für eine Situation in der die Teilchen nicht miteinander kollidieren (z.B. in Kugelsternhaufen) wird durch die *stossfreie Boltzmann-Gleichung* beschrieben. Sie lautet

$$\underbrace{\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{x}} + \vec{a} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}}}_{=: \mathcal{D}f} = 0. \quad (4.1)$$

In den folgenden Kapiteln werden wir diese modifizieren, für den Fall in dem Zweierstösse auftreten.

Herleitung:

Die stossfreie Boltzmann-Gleichung folgt aus der Kontinuitätsgleichung für die Dichte $f(\vec{x}, \vec{v}, t)$ und die dazugehörige Stromdichte $(\vec{v}, \vec{a}) \cdot f(\vec{x}, \vec{v}, t)$.



Die Änderung der Anzahl Teilchen in einem bestimmten Volumen V ist gegeben durch den Fluss durch die Oberfläche:

$$\frac{d}{dt} \underbrace{\int_V N \cdot f(\vec{x}, \vec{v}, t) dV}_{\text{Anzahl Teilchen in } V} = - \underbrace{\int_{\partial V} N \cdot (\vec{v}, \vec{a}) \cdot f(\vec{x}, \vec{v}, t) d\vec{\sigma}}_{\text{Anzahl Teilchen die aus } V \text{ rausfließen}} .$$

Unter Verwendung des Gauss'schen Integralsatzes folgt die Kontinuitätsgleichung (4.2)

$$\begin{aligned} \Rightarrow \int_V \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{x}, \vec{v}, t) dV &= - \int_V \text{div}_{\vec{x}, \vec{v}} ((\vec{v}, \vec{a}) f(\vec{x}, \vec{v}, t)) dV \\ \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{x}, \vec{v}, t) &= - \text{div}_{\vec{x}, \vec{v}} ((\vec{v}, \vec{a}) f(\vec{x}, \vec{v}, t)) . \end{aligned} \quad (4.2)$$

Da wir \vec{x} und \vec{v} als unabhängige Parameter betrachten und da \vec{a} unabhängig von \vec{v} ist, gilt $\text{div}_{\vec{x}, \vec{v}}(\vec{v}, \vec{a}) = 0$. Damit folgt die stossfreie Boltzmann-Gleichung (4.1) aus der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\vec{x}, \vec{v}, t) = -(\vec{v}, \vec{a}) \text{grad}_{\vec{x}, \vec{v}} f(\vec{x}, \vec{v}, t) .$$

4.3 Zweierstöße

Um den Einfluss von Stößen auf die Verteilungsfunktion zu verstehen, müssen wir die Mechanik von Zweierstößen untersuchen. Es seien \vec{v}_1, \vec{v}_2 die Geschwindigkeiten von Teilchen (1) bzw. (2) vor dem Stoß und \vec{v}'_1, \vec{v}'_2 diejenigen danach.



Impulserhaltung:

$$\vec{v}_1 + \vec{v}_2 = \vec{v}'_1 + \vec{v}'_2 \quad (4.3)$$

Energieerhaltung:

$$\vec{v}_1^2 + \vec{v}_2^2 = \vec{v}'_1{}^2 + \vec{v}'_2{}^2 \quad (4.4)$$

Wir definieren die Relativgeschwindigkeit vor und nach dem Stoß als

$$\vec{u} := \vec{v}_2 - \vec{v}_1 \quad (4.5)$$

und

$$\vec{u}' := \vec{v}'_2 - \vec{v}'_1.$$

Die Geschwindigkeiten nach dem Stoss, lassen sich unter Verwendung von (4.3) schreiben als

$$\vec{v}'_1 := \frac{1}{2}(\vec{v}_1 + \vec{v}_2) - \frac{1}{2}\vec{u}' \quad (4.6)$$

und

$$\vec{v}'_2 := \frac{1}{2}(\vec{v}_1 + \vec{v}_2) + \frac{1}{2}\vec{u}'. \quad (4.7)$$

Mit der Energieerhaltung (4.4) folgt, dass die Beträge der Relativgeschwindigkeiten $|\vec{u}| := u$, $|\vec{u}'| := u'$ vor und nach dem Stoss gleich sind

$$u = u'.$$

Damit sind die Stösse vollständig charakterisiert durch die Geschwindigkeiten \vec{v}_1 und \vec{v}_2 vor dem Stoss und dem Richtungsvektor $\hat{u}' := \frac{\vec{u}'}{u'}$ nach dem Stoss.

Die durch (4.6), (4.7) und (4.5) definierte Abbildung

$$S : (\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{u}') \mapsto (\vec{v}'_1, \vec{v}'_2, \vec{u}) \quad (4.8)$$

wird *Stossabbildung* genannt. Wegen

$$\vec{v}_1 = \frac{1}{2}(\vec{v}'_1 + \vec{v}'_2) - \frac{1}{2}\vec{u}$$

$$\vec{v}_2 = \frac{1}{2}(\vec{v}'_1 + \vec{v}'_2) + \frac{1}{2}\vec{u}$$

$$\vec{u}' = \vec{v}'_2 - \vec{v}'_1$$

gilt $S^{-1} = S$ und es folgt, dass die Funktionaldeterminanten gleich sind

$$\frac{\partial(\vec{v}'_1, \vec{v}'_2, \vec{u})}{\partial(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{u}')} = \frac{\partial(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{u}')}{\partial(\vec{v}'_1, \vec{v}'_2, \vec{u})}.$$

Ausserdem ist ihr Produkt gleich 1

$$1 = \det(S \cdot S^{-1}) = \det(S \cdot S) = |\det S| \cdot |\det S| \Rightarrow |\det S| = 1.$$

Damit gilt für das Differential

$$\begin{aligned} d^3v_1 d^3v_2 d^3u' &= \left| \frac{\partial(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{u}')}{\partial(\vec{v}'_1, \vec{v}'_2, \vec{u})} \right| d^3v'_1 d^3v'_2 d^3u \\ &= d^3v'_1 d^3v'_2 d^3u. \end{aligned}$$

In sphärischen Koordinaten lässt sich das schreiben als

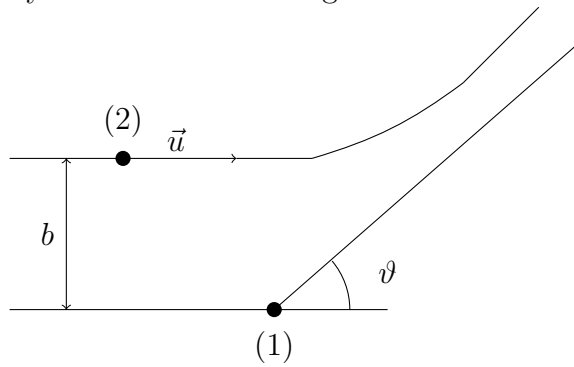
$$d^3v_1 d^3v_2 u'^2 du' d^2\hat{u}' = d^3v'_1 d^3v'_2 u^2 du d^2\hat{u},$$

wobei $d^2\hat{u} = \sin\vartheta d\varphi d\vartheta$ ($\vartheta = \angle(\hat{u}, \hat{u}')$: Winkel zwischen den Relativgeschwindigkeiten) ist. Wegen $u = u'$ folgt dann

$$d^3v_1 d^3v_2 d^2\hat{u}' = d^3v'_1 d^3v'_2 d^2\hat{u}. \quad (4.9)$$

Der Wirkungsquerschnitt

Wir betrachten den Streuvorgang bezüglich eines Koordinatensystems, dessen Ursprung immer der Schwerpunkt des Teilchens (1) ist. Vor dem Stoss hat das Teilchen (2) in diesem System die Geschwindigkeit \vec{u} und danach \vec{u}' .



b : Stossparameter

Streuwinkel ϑ : bestimmt durch
 $\cos\vartheta = \hat{u} \cdot \hat{u}'$

Der *Streuquerschnitt* ist definiert als

$$d\sigma = \frac{\text{Anzahl pro Zeiteinheit in den Raumwinkel } d\Omega \text{ gestreuten Teilchen}}{\text{einfallende Intensität}}.$$

Die Anzahl der Teilchen die in den Raumwinkel zwischen Ω und $\Omega + d\Omega$ gestreut werden, ist gleich der Anzahl $|db|bd\varphi \cdot I$ der Teilchen zwischen dem entsprechenden b und $b + db$. Mit $d\Omega = \sin\vartheta d\varphi d\vartheta$ folgt

$$\begin{aligned} d\sigma &= |db|bd\varphi \\ &= b \left| \frac{db}{d\vartheta} \right| d\varphi d\vartheta \\ &= b \left| \frac{db}{d\vartheta} \right| \frac{1}{\sin\vartheta} d\Omega. \end{aligned}$$

Also gilt für den differentiellen Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{b}{\sin\vartheta} \left| \frac{db}{d\vartheta} \right| \quad (4.10)$$

4.4 Die Boltzmann-Gleichung

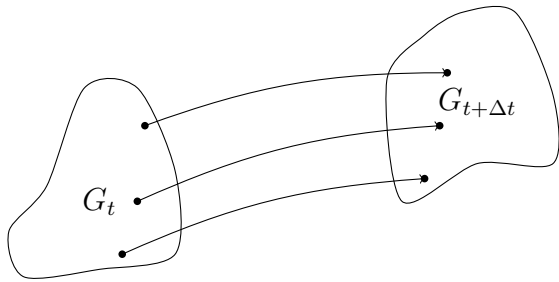
Wir berücksichtigen nun die Änderung der Verteilungsfunktion durch Zweierstöße. Dadurch wird die stossfreie Boltzmann-Gleichung (4.1) durch einen Stossterm $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S$ modifiziert und wir erhalten eine Gleichung der Form

$$\mathcal{D}f = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S.$$

Genauer gesagt, werden wir in diesem Kapitel die *Boltzmann-Gleichung* herleiten

$$\underbrace{\frac{\partial f_1}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \vec{x}} + \vec{a} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \vec{v}}}_{= \mathcal{D}f_1} = \underbrace{\int d^3v_2 d^2\hat{u}' u \frac{d\sigma}{d\Omega} (f'_1 f'_2 - f_1 f_2)}_{= \left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_S}. \quad (4.11)$$

Dazu betrachten wir ein Volumenelement $G_t \subset \mathbb{R}^6$ zur Zeit t und dessen Bild unter dem stossfreien Fluss zur Zeit $t + \Delta t$.



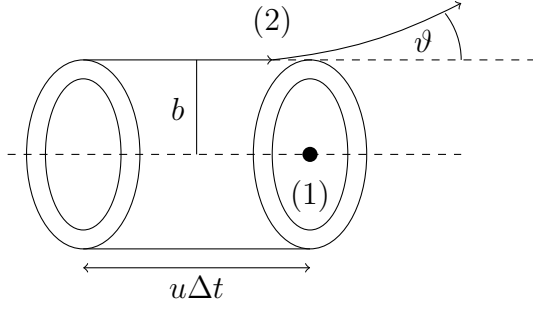
Δt soll gross gegen die Stossdauer und klein gegen die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen sein.

Mit dieser Wahl enden Stöße die innerhalb von Δt beginnen auch in diesem Intervall. Ausserdem stösst ein bestimmtes Teilchen im Allgemeinen nur einmal in dieser Zeitspanne mit einem anderen zusammen.

Die Zusammenstöße bewirken, dass nicht mehr alle Teilchen in G_t nach $G_{t+\Delta t}$ gelangen und dafür andere von ausserhalb G_t dazu kommen. Der Stossterm kann also in zwei Terme aufgeteilt werden

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S = \underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S^+}_{\text{WSK, dass ein Teilchen hinein gestreut wird}} - \underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S^-}_{\text{WSK, dass ein Teilchen hinaus gestreut wird}}$$

Wir leiten nun Ausdrücke für die beiden Terme einzeln her und beginnen mit $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S^-$. Dafür wählen wir ein bestimmtes Teilchen (1) aus und betrachten den Stosszylinder mit Stossparametern zwischen b und $b + db$.



Seine Höhe ist $u\Delta t$ und somit das Volumen $u\Delta t 2\pi b db$. Die mittlere Zahl der Teilchen (2) in diesem Stosszylinder und im Geschwindigkeitsbereich d^3v_2 um \vec{v}_2 beträgt also $f(\vec{x}, \vec{v}_2, t) u 2\pi b db d^3v_2 \Delta t$.

Für alle $N \cdot f(\vec{x}, \vec{v}_1, t) d^3x d^3v_1$ Teilchen (1), die sich innerhalb d^3v_1 um \vec{v}_1 und d^3x um \vec{x} befinden, können wir uns einen Stosszylinder für die Teilchen (2) vorstellen. Bei genügend kleiner Zylinderbasis ergibt sich für hinreichend verünnte Gase keine Überlappung. Dann ist die mittlere Stosszahl in d^3x um \vec{x} während der Zeit Δt zwischen Teilchen (1) und (2) die im Geschwindigkeitsbereich $d^3v_1 d^3v_2$ um (\vec{v}_1, \vec{v}_2) liegen und im Stossintervall $(b, b+db)$ sind gleich

$$N \cdot f(\vec{x}, \vec{v}_1, t) f(\vec{x}, \vec{v}_2, t) u 2\pi b db d^3v_1 d^3v_2 d^3x \Delta t. \quad (4.12)$$

In diesem *Stosszahlansatz* wurden Korrelationen zwischen den Teilchen vernachlässigt, wodurch Determinismus und Invarianz unter Zeitumkehr verloren gehen.

Jeder Stoss eines Teilchens, das sich im Bereich $d^3v_1 d^3x$ um (\vec{v}_1, \vec{x}) befindet, verlässt diesen Bereich und liefert also einen Betrag zu $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S^-$. Nach (4.12) ist die Anzahl der Teilchen die durch Stösse mit (2) im Zeitintervall Δt das Phasengebiet $d^3v_1 d^3x$ um (\vec{v}_1, \vec{x}) verlassen gleich

$$N \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S^- d^3v_1 d^3x \Delta t = N \cdot \int f(\vec{x}, \vec{v}_1, t) f(\vec{x}, \vec{v}_2, t) u 2\pi b db d^3v_1 d^3v_2 d^3x \Delta t,$$

wobei über d^3v_2 zu integrieren ist. Damit haben wir

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S^- = \int f(\vec{x}, \vec{v}_1, t) f(\vec{x}, \vec{v}_2, t) u 2\pi b db d^3v_2,$$

oder mit (4.10) sowie $\int d^2\hat{u}' = 2\pi \int d\vartheta \sin\vartheta d\vartheta$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S^- = \int f(\vec{x}, \vec{v}_1, t) f(\vec{x}, \vec{v}_2, t) u \frac{d\sigma}{d\Omega} d^2\hat{u}' d^3v_2. \quad (4.13)$$

Zur Bestimmung von $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S^+$ müssen wir die Stösse zählen bei denen (1) nach dem Stoss in $d^3v_1 d^3x$ um (\vec{v}_1, \vec{x}) liegt. Das sind gerade die inversen Stösse $(\vec{v}'_1, \vec{v}'_2) \rightarrow (\vec{v}_1, \vec{v}_2)$. Die Wirkungsquerschnitte sind für beide Prozesse gleich. Da auch $u = u'$ ist, folgt aus (4.13)

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S^+ d^3v_1 = \int f(\vec{x}, \vec{v}'_1, t) f(\vec{x}, \vec{v}'_2, t) u \frac{d\sigma}{d\Omega} d^2\hat{u}' d^3v'_1 d^3v'_2$$

und mit (4.9)

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_s^+ = \int f(\vec{x}, \vec{v}'_1, t) f(\vec{x}, \vec{v}'_2, t) u \frac{d\sigma}{d\Omega} d^2\hat{u}' d^3v_2.$$

Eine ausführliche Herleitung kann im Appendix B gefunden werden. Wir führen noch folgende Abkürzungen ein

$$\begin{aligned} f_1 &:= f(\vec{x}, \vec{v}_1, t) & f_2 &:= f(\vec{x}, \vec{v}_2, t) \\ f'_1 &:= f(\vec{x}, \vec{v}'_1, t) & f'_2 &:= f(\vec{x}, \vec{v}'_2, t), \end{aligned}$$

mit denen die Boltzmann-Gleichung in der Form (4.14) geschrieben werden kann

$$\mathcal{D}f_1 = \int d^3v_2 d^2\hat{u}' u \frac{d\sigma}{d\Omega} (f'_1 f'_2 - f_1 f_2). \quad (4.14)$$

4.5 Das Boltzmann'sche H-Theorem

Die Verteilungsfunktion erlaubt es eine Entropie auf dem Phasenraum zu definieren d.h. ein Mass für die in $f(\vec{x}, \vec{v}, t)$ nicht enthaltene Information. Dieses Mass ist die sogenannte *H-Funktion*, welche definiert ist als

$$H(t) = -N \cdot \int d^3x d^3v f \log f.$$

Weiter definieren wir folgende nützliche Grössen

$$\begin{aligned} N \cdot \eta(\vec{x}, t) &= - \int d^3v f \log f, \\ N \cdot \vec{j}(\vec{x}, t) &= - \int d^3v \vec{v} f \log f. \end{aligned}$$

Um zu verstehen, warum sich die H-Funktion als Entropie interpretieren lässt, denke man sich den Phasenraum $\Gamma = \mathbb{R}^6$ in kleine Zellen \mathcal{C}_i vom Volumen h^3 aufgeteilt (die Wahl von h ist unwesentlich). Dann enthält \mathcal{C}_i ungefähr

$$N_i = \int_{\mathcal{C}_i} f d^3x d^3v \quad (4.15)$$

Teilchen. Durch f ist nicht spezifiziert, welche Teilchen in welcher Zelle untergebracht sind. Die entsprechende Anzahl Möglichkeiten ist

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_i N_i!}.$$

Ω ist also die Anzahl Punkte (Zustände) im “grossen” Phasenraum Γ^N aller N Teilchen, die mit (4.15) kompatibel sind.

$\log \Omega$ ist ein Mass für die mikroskopische, in f nicht enthaltene Information über den Zustand in Γ^N : Falls es nur eine mögliche Konfiguration gibt, haben wir volle Information über das System und $\log \Omega = 0$. Ausserdem ist für zwei Teilsysteme mit Ω_A und Ω_B die Anzahl Konfigurationen des Gesamtsystems gleich $\Omega_A \cdot \Omega_B$ und $\log \Omega$ somit additiv bezüglich Teilsystemen.

Falls $N_i \gg 1$, ist mit der Stirlingschen Formel $\log n! \approx n(\log n - 1)$ und damit

$$\log \Omega \approx N \log N - \sum_i N_i \log N_i .$$

Für kleine h ist f annähernd konstant über die Zelle, sodass

$$N_i \log N_i = \int_{C_i} N \cdot f \log(N \cdot f h^3) d^3x d^3v$$

und

$$\begin{aligned} \log \Omega &= -N \cdot \int f \log f d^3x d^3v + \text{konst} \\ &= H(t) + \text{konst} , \end{aligned} \tag{4.16}$$

wobei konst eine von f unabhängige Konstante ist.

Satz. (H-Theorem)

$$1) \quad \frac{\partial \eta}{\partial t} + \text{div } \vec{j} \geq 0 ,$$

mit Gleichheit nur falls $f_1 f_2 = f'_1 f'_2$ für alle $\vec{v}_1, \vec{v}_2, \hat{u}'$ gilt.

2) Falls das Gas durch reflektierende Wände eingeschlossen ist, gilt

$$\frac{dH}{dt} \geq 0 , \tag{4.17}$$

mit Gleichheit nur falls $f_1 f_2 = f'_1 f'_2$ für alle $\vec{x}, \vec{v}_1, \vec{v}_2, \hat{u}'$.

Beweis.

1) Mit der Definition von \mathcal{D} in Gleichung (4.1) ist

$$\begin{aligned}\frac{\partial \eta}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial t} \int d^3v f \log f \\ &= \int d^3v \left(\vec{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{x}} + \vec{a} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}} - \underbrace{\mathcal{D}}_{(1 + \log f)\mathcal{D}f} \right) (f \log f) \\ &= \int d^3v \left(\underbrace{(\vec{v}, \vec{a}) \cdot \text{grad}_{\vec{x}, \vec{v}} f \log f}_{\text{div}_{\vec{x}, \vec{v}}((\vec{v}, \vec{a})f \log f)} - (1 + \log f)\mathcal{D}f \right),\end{aligned}$$

wobei wir verwendet haben, dass wie zuvor erklärt $\text{div}_{\vec{x}, \vec{v}}(\vec{v}, \vec{a}) = 0$ gilt. Dies lässt sich nun unter Verwendung der Boltzmann-Gleichung (4.14) schreiben als

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \underbrace{\int d^3v \frac{\partial}{\partial \vec{x}} (\vec{v} f \log f)}_{(a)} + \underbrace{\int d^3v \frac{\partial}{\partial \vec{v}} (\vec{a} f \log f)}_{(b)} - \underbrace{\int d^3v_1 d^3v_2 d^2\hat{u}' u \frac{d\sigma}{d\Omega} (1 + \log f_1)(f'_1 f'_2 - f_1 f_2)}_{(c)}$$

Der erste Term (a) ist gleich

$$- \text{div}_{\vec{x}} \vec{j}.$$

Mit dem Gauss'schen Integralsatz ist der zweite Term (b) gleich

$$\int_{\partial V} d\vec{\sigma} \cdot \vec{a} f \log f = 0,$$

wobei wir verwendet haben, dass f im Unendlichen des Geschwindigkeitsbereichs schnell abfällt, da die Gesamtenergie des Systems beschränkt ist.

Der dritte Term (c) ist grösser Null. Um dies zu sehen, betrachten wir die Abbildung

$$T : (\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{u}') \mapsto (\vec{v}_2, \vec{v}_1, -\vec{u}'), \quad (4.18)$$

welche die beiden Teilchen vertauscht. Das Differential $d^3v_1 d^3v_2 d^2\hat{u}'$ und der Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ sind invariant unter T und wie wie zuvor gesehen haben, gilt das gleiche auch für die Stossabbildung S (4.8).

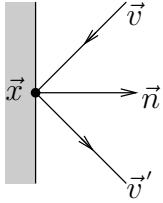
Wir schreiben $z = (\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{u}')$ und $(1 + \log f_1)(f'_1 f'_2 - f_1 f_2) = F(z)$. Damit lässt sich der

dritte Term schreiben als

$$\begin{aligned}
& \int d^3v_1 d^3v_2 d^2\hat{u}' u \frac{d\sigma}{d\Omega} (1 + \log f_1) (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) \\
&= \int d^3v_1 d^3v_2 d^2\hat{u}' u \frac{d\sigma}{d\Omega} F(z) \\
&= \frac{1}{4} \int d^3v_1 d^3v_2 d^2\hat{u}' u \frac{d\sigma}{d\Omega} (F(z) + F(Tz) + F(Sz) + F(TSz)) \\
&= -\frac{1}{4} \int d^3v_1 d^3v_2 d^2\hat{u}' u \frac{d\sigma}{d\Omega} \underbrace{(\log f'_1 f'_2 - \log f_1 f_2)(f'_1 f'_2 - f_1 f_2)}_{\geq 0} \\
&\leq 0,
\end{aligned}$$

wobei wir verwendet haben, dass $(x - y)(\log x - \log y) \geq 0$. Gleichheit gilt falls $x = y$, also falls $f'_1 f'_2 = f_1 f_2$ für alle Variablen über die integriert wird: $\vec{v}_1, \vec{v}_2, \hat{u}'$.

2) Falls das Gas in einem Gefäß mit ideal reflektierenden Wänden eingeschlossen ist, gelten folgende Randbedingungen



$$\begin{aligned}
\vec{v}' &= \vec{v} - 2(\vec{v} \cdot \vec{n})\vec{n} \Rightarrow \\
f(\vec{x}, \vec{v}, t) &= f(\vec{x}, \vec{v}', t) .
\end{aligned} \tag{4.19}$$

Damit gilt unter Verwendung des Gauss'schen Integralsatzes

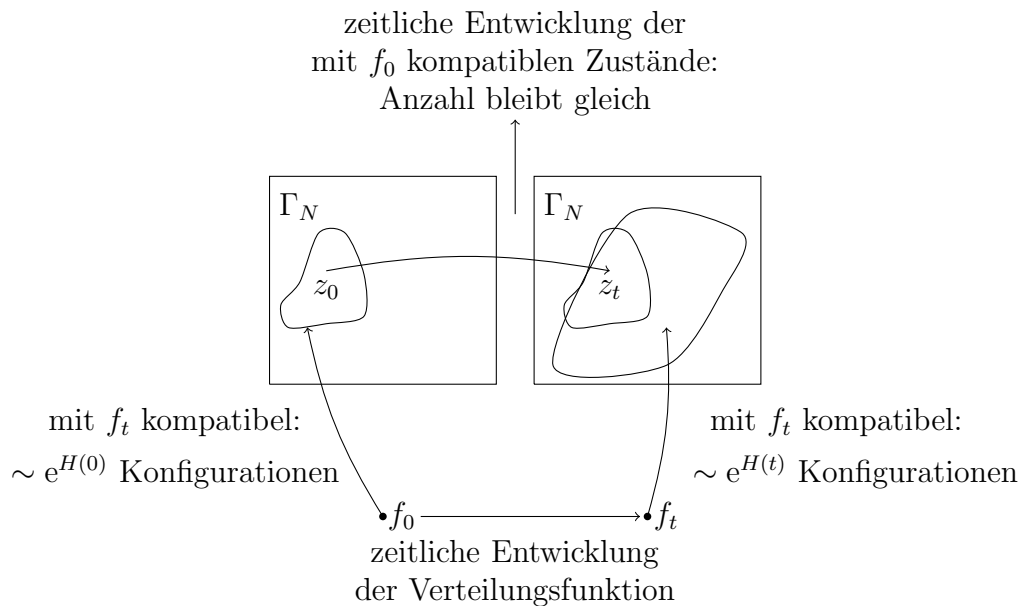
$$\begin{aligned}
\frac{dH}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial t} = \int d^3x \frac{\partial \eta}{\partial t} \\
&\stackrel{(1)}{\geq} - \int d^3x \operatorname{div}_{\vec{x}} \vec{j} = \int d^3v d^3x \operatorname{div}_{\vec{x}} (\vec{v} f \log f) \\
&= - \int d^3v \int_{\partial V} d\vec{\sigma} \cdot \vec{v} f \log f \\
&= 0.
\end{aligned} \quad \square$$

Bemerkungen:

1) Die Gleichgewichtsbedingung im H-Theorem $f_1 f_2 = f'_1 f'_2$ hängt nicht vom Streuquerschnitt ab: Die Gleichgewichtsverteilung ist unabhängig vom Prozess, durch den das Gleichgewicht erreicht wird.

2) Die Boltzmann-Gleichung scheint den Gesetzen der Mechanik zu widersprechen:

- i) “Umkehrinwand”: Durch das H-Theorem zeichnet sich eine Zeitrichtung aus, was unverträglich ist mit der Invarianz der mechanischen (Newtonschen) Gleichungen unter Zeitumkehr. Der Ursprung dieses scheinbaren Widerspruchs liegt darin, dass wir in der Herleitung der Boltzmann-Gleichung im Stossansatz Korrelationen zwischen den Teilchen vernachlässigt und den Stossprozess probabilistisch beschrieben haben. Dadurch gingen Determinismus und Invarianz unter Zeitumkehr verloren. Der Grund warum wir typischerweise experimentell keine Verletzung des H-Theorems finden ist unten skizziert: z_0 sei die Menge aller Konfigurationen, die einer bestimmten Verteilungsfunktion f_0 zum Zeitpunkt $t = 0$ entsprechen. Mit Gleichung (4.16) sind das ungefähr $e^{H(0)}$. Das Bild dieser Menge zum Zeitpunkt $t > 0$ sei z_t . Nach dem Satz von Liouville ist die Anzahl Zustände in z_t immer noch gleich. Das Bild der Verteilungsfunktion sei f_t . Nach Gleichung (4.16) hat sich die Anzahl kompatibler Zustände vergrößert: jetzt sind das ungefähr $e^{H(t)} > e^{H(0)}$. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein mit f_0 kompatibler Zustand nicht mit f_t kompatibel ist, ist also klein.



ii) “Wiederkehrinwand”: Nach einer hinreichend langen Zeit wiederholen sich die mikroskopischen Zustände mit beliebiger Genauigkeit (Satz von Poincaré), was dem H-Theorem widerspricht.

Die Wiederkehrigkeit ging in der Herleitung der Boltzmann-Gleichung verloren, weil wir die N -Teilchenkonfiguration $z = (x_1, v_1, \dots, x_N, v_N)$ durch eine Verteilungsfunktion f ersetzt haben. Experimentell finden wir keine Verletzung des H-Theorems, weil die Wiederkehrzeiten sehr gross (länger als das Alter des Universums) sind.

Die Frage, warum wir im Alltag eine ausgezeichnete Zeitrichtung wahrnehmen, ist Gegenstand aktueller Forschung.

4.6 Stossinvarianten

Stossinvarianten sind Funktionen $\varphi(\vec{v})$ mit

$$\varphi(\vec{v}_1) + \varphi(\vec{v}_2) = \varphi(\vec{v}'_1) + \varphi(\vec{v}'_2) \quad (4.20)$$

für alle Stösse $(\vec{v}'_1, \vec{v}'_2, \vec{u}) = S(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{u}')$. Offenbar gehören dazu

| | | | |
|--------------------|---|----------------------|---------------------|
| $\varphi(\vec{v})$ | = | 1 | Teilchenzahl |
| | = | $v_i, (i = 1, 2, 3)$ | Impuls |
| | = | \vec{v}^2 | Kinetische Energie. |

Mitsamt ihrer Linearkombinationen

$$\varphi(\vec{v}) = A + \vec{B} \cdot \vec{v} + C\vec{v}^2.$$

Satz. Für jede Stossinvariante $\varphi(\vec{v})$ gilt

$$\int d^3v \varphi(\vec{v}) \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_S = 0, \quad (4.21)$$

d.h. der Wert von φ ändert sich durch Stösse nicht.

Beweis.

Bereits im vorigen Kapitel hatten wir die Abbildung T eingeführt (4.18), welche die Stossparameter vertauscht

$$T : (\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{u}') \mapsto (\vec{v}_2, \vec{v}_1, -\vec{u}')$$

und festgestellt, dass sowohl das Differential $dz = d^3v_1 d^3v_2 d^2\hat{u}'$ wie auch der Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ invariant unter T und auch unter S sind. Dies gilt unter der Annahme, dass wir ein Zentralkraftproblem haben. Für diese ist der Wirkungsquerschnitt nur abhängig

vom Winkel $\angle(\hat{u}, \hat{u}')$ zwischen den Relativgeschwindigkeiten und von deren Betrag u . In diesem Fall ist die Physik invariant unter Rotationen. Es folgt dann

$$\begin{aligned}
\int d^3v \varphi_1 \left(\frac{\partial f_1}{\partial t} \right)_S &= \int \underbrace{d^3v_1 d^3v_2 d^2\hat{u}'}_{dz} \underbrace{u \frac{d\sigma}{d\Omega}}_{\sigma(z)} \underbrace{\varphi_1(f'_1 f'_2 - f_1 f_2)}_{F(z)} \\
&= \frac{1}{4} \int dz \sigma(z) [F(z) + F(Tz) + F(Sz) + F(TSz)] \quad (4.22) \\
&= \frac{1}{4} \int dz \sigma(z) \underbrace{(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi'_1 - \varphi'_2)}_{=0} (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) = 0,
\end{aligned}$$

wobei

$$\begin{aligned}
\varphi_1 &:= \varphi(\vec{v}_1) & \varphi_2 &:= \varphi(\vec{v}_2) \\
\varphi'_1 &:= \varphi(\vec{v}'_1) & \varphi'_2 &:= \varphi(\vec{v}'_2).
\end{aligned}$$

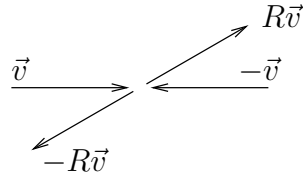
□

Satz. Jede Stossinvariante $\varphi(\vec{v})$ ist von der Form

$$\varphi(\vec{v}) = A + \vec{B} \cdot \vec{v} + C\vec{v}^2. \quad (4.23)$$

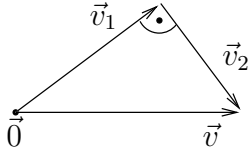
Beweis.

Wir betrachten zwei spezielle Typen von Stößen.



$$\begin{aligned}
1) \quad (\vec{v}, -\vec{v}) &\mapsto (R\vec{v}, -R\vec{v}), \quad (R \in \text{SO}(3)) \\
&\Rightarrow \varphi(\vec{v}) + \varphi(-\vec{v}) = \varphi(R\vec{v}) + \varphi(-R\vec{v}) \quad (4.24)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
2) \quad (\vec{0}, \vec{v} = \vec{v}_1 + \vec{v}_2) &\mapsto (\vec{v}_1, \vec{v}_2) \quad \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 = 0 \\
&\quad \vec{v}_1 + \vec{v}_2 = \vec{v} \\
&\Rightarrow \varphi(\vec{0}) + \varphi(\vec{v}_1 + \vec{v}_2) = \varphi(\vec{v}_1) + \varphi(\vec{v}_2) \quad (4.25)
\end{aligned}$$



Jede Funktion kann als Summe einer geraden und einer ungeraden Funktion geschrieben werden

$$\begin{aligned}\varphi(\vec{v}) &= \varphi_g(\vec{v}) + \varphi_u(\vec{v}) + \varphi(0) \\ \varphi_g(\vec{v}) &= \frac{1}{2} (\varphi(\vec{v}) + \varphi(-\vec{v})) - \varphi(0) \\ \varphi_u(\vec{v}) &= \frac{1}{2} (\varphi(\vec{v}) - \varphi(-\vec{v})).\end{aligned}$$

Dann gilt

$$\varphi_g(\vec{v}) = \varphi_g(-\vec{v}), \quad \varphi_u(\vec{v}) = -\varphi_u(-\vec{v})$$

und

$$\varphi_g(0) = 0.$$

Da die Eigenschaft eine Stossinvariante zu sein linear ist, genügt es zeigen, dass die Behauptung für gerade sowie ungerade Funktionen stimmt.

- Es sei φ gerade. Für Stoss 1) gilt

$$\varphi(\vec{v}) = \varphi(R\vec{v}), \text{ d.h. } \varphi(\vec{v}) = f(|\vec{v}|^2).$$

Damit haben wir für Stöße der Form 2)

$$\begin{aligned}f(|\vec{v}_1 + \vec{v}_2|^2) &= \varphi(\vec{v}_1 + \vec{v}_2) = \varphi(\vec{v}_1) + \varphi(\vec{v}_2) \\ &= f(|\vec{v}_1|^2) + f(|\vec{v}_2|^2)\end{aligned}$$

$$\Rightarrow f(\alpha + \beta) = f(\alpha) + f(\beta).$$

Also ist f linear: $f(|\vec{v}|^2) = \lambda|\vec{v}|^2$ und damit

$$\varphi(\vec{v}) = \lambda|\vec{v}|^2 \tag{4.26}$$

- Es sei nun φ ungerade.

Aus 2) folgt

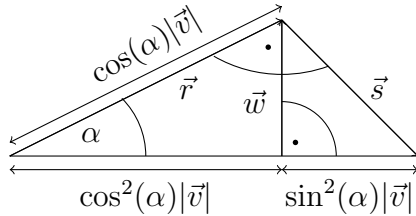
$$\varphi((\cos^2 \alpha)\vec{v}) + \varphi(\vec{w}) = \varphi(\vec{r})$$

und

$$\varphi(-\vec{w}) + \varphi((\sin^2 \alpha)\vec{v}) = \varphi(\vec{s}).$$

sowie

$$\varphi(\vec{r}) + \varphi(\vec{s}) = \varphi(\vec{v}).$$



Addieren der drei Gleichungen ergibt unter Verwendung, dass φ ungerade ist

$$\varphi(\vec{v}) = \varphi((\cos^2 \alpha)\vec{v}) + \varphi((\sin^2 \alpha)\vec{v}).$$

Damit gilt für α, β mit $\alpha + \beta = 1$

$$\varphi((\alpha + \beta)\vec{v}) = \varphi(\alpha\vec{v}) + \varphi(\beta\vec{v}).$$

Das gilt dann auch für beliebige α, β , weil man dann schreiben kann

$$\begin{aligned} \varphi((\alpha + \beta)\vec{v}) &= \varphi\left(\left(\frac{\alpha}{\alpha + \beta} + \frac{\beta}{\alpha + \beta}\right)(\alpha + \beta)\vec{v}\right) \\ &= \varphi\left(\frac{\alpha}{\alpha + \beta}(\alpha + \beta)\vec{v}\right) + \varphi\left(\frac{\beta}{\alpha + \beta}(\alpha + \beta)\vec{v}\right) \\ &= \varphi(\alpha\vec{v}) + \varphi(\beta\vec{v}) \end{aligned}$$

Damit folgt für ganzzahlige λ

$$\varphi(\lambda\vec{v}) = \varphi((\lambda - 1)\vec{v}) + \varphi(\vec{v}) = \lambda\varphi(\vec{v}).$$

Für nicht ganzzahlige $\alpha = \frac{m}{n} \in \mathbb{Q}$ haben wir

$$\begin{aligned} \alpha\varphi(\vec{v}) &= \alpha\varphi\left(n\frac{\vec{v}}{n}\right) = \alpha n\varphi\left(\frac{\vec{v}}{n}\right) \\ &= m\varphi\left(\frac{\vec{v}}{n}\right) = \varphi\left(m\frac{\vec{v}}{n}\right) = \varphi(\alpha\vec{v}). \end{aligned}$$

Wegen Kontinuität gilt dann auch $\alpha\varphi(\vec{v}) = \varphi(\alpha\vec{v})$ für beliebige $\alpha \in \mathbb{R}$.

Also gilt für eine Orthonormalbasis $\{e_1, e_2, e_3\}$ unter Verwendung von 2)

$$\varphi(\vec{v}) = \varphi(v_1\vec{e}_1 + v_2\vec{e}_2 + v_3\vec{e}_3) = \varphi(v_1\vec{e}_1) + \varphi(v_2\vec{e}_2) + \varphi(v_3\vec{e}_3) = \sum_{i=1}^3 \varphi(\vec{e}_i) \cdot v_i .$$

Wir setzen $B_i := \varphi(\vec{e}_i)$ und können damit $\varphi(\vec{v}) = \vec{B}\vec{v}$ schreiben.
Zusammengefasst finden wir

$$\varphi(\vec{v}) = \underbrace{\varphi_g(\vec{v})}_{C\vec{v}^2} + \underbrace{\varphi_u(\vec{v})}_{\vec{B}\vec{v}} + \underbrace{\varphi(0)}_A$$

□

4.7 Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung

Satz:

In einem Gefäss mit ideal reflektierenden Wänden welches nicht zylindersymmetrisch ist, sind die Gleichgewichts-Lösungen der Boltzmann-Gleichung mit $dH/dt \equiv 0$ von der Form

$$f(\vec{x}, \vec{v}) = \mathcal{N} e^{-\beta(m\frac{\vec{v}^2}{2} + V(\vec{x}))} . \quad (4.27)$$

mit konstanten \mathcal{N} , β .

Das äussere Kraftfeld $m\vec{a}$ wird also durch ein geschwindigkeits-unabhängiges Potential V erzeugt.

Diese Verteilung wird die *Maxwell-Boltzmann-Verteilung* genannt.

Dies ist eine sehr starke Aussage: Da \mathcal{N} eine Normierungskonstante ist, hat die Verteilungsfunktion nur noch einen freien Parameter β .

Im Gleichgewicht ist der Zustand stationär, d.h. dass sich die Gewichte im Phasenraum nicht mehr verschieben. Zylindersymmetrische Systeme bilden eine Ausnahme, weil für sie ein im Raum rotierender Zustand eine valide Gleichgewichtslösung ist.

Beweis:

Im Gleichgewicht ist nach (4.17) $\log f$ eine Stossinvariante (4.20) und damit von der Form (4.23):

$$\log f = A + \vec{B} \cdot \vec{v} + C\vec{v}^2 ,$$

wobei A, \vec{B}, C Funktionen von \vec{x}, t sind. Wegen $f_1 f_2 - f'_1 f'_2 = 0$ verlangt die Boltzmann-Gleichung

$$\mathcal{D} \log f = \frac{1}{f} \mathcal{D} f = 0 . \quad (4.28)$$

Dies hat im Wesentlichen zur Folge, dass A nur von \vec{x} abhängt, $\vec{B} = 0$ und C eine Konstante ist:

Wir ordnen (4.28) nach Potenzen von \vec{v} : ($\mathcal{D} = \vec{a} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}} + \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{x}}$)

$$\begin{aligned} 0 &= \mathcal{D} \log f \\ &= \left(\frac{\partial A}{\partial t} + \vec{a} \cdot \vec{B} \right) + \left(\frac{\partial A}{\partial \vec{x}} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} + 2C\vec{a} \right) \cdot \vec{v} + \left(\frac{\partial B_i}{\partial x_j} + \frac{\partial C}{\partial t} \delta_{ij} \right) v_i v_j + \left(\frac{\partial C}{\partial \vec{x}} \cdot \vec{v} \right) \vec{v}^2, \end{aligned}$$

was identisch in \vec{v} erfüllt sein muss: die Koeffizienten dieses Polynoms 3. Grades in \vec{v} müssen einzeln verschwinden.

$$\begin{aligned} v^3 : \quad & \frac{\partial C}{\partial \vec{x}} = 0 \quad \implies \quad C = C(t). \\ v^2 : \quad & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial B_i}{\partial x_j} + \frac{\partial B_j}{\partial x_i} \right) + \frac{\partial C}{\partial t} \delta_{ij} = 0 : \end{aligned}$$

Die Spur davon ist $\text{div } \vec{B} + 3(\partial C / \partial t) = 0$. Mit (4.19) folgt, dass $\vec{B} \cdot \vec{n} = 0$ auf dem Rand. Damit folgt mit dem Satz von Gauss $\partial C / \partial t = 0$, d.h. C ist auch unabhängig von t . Weiter folgt

$$\frac{\partial^2 B_i}{\partial x_j \partial x_k} = -\frac{\partial^2 B_k}{\partial x_j \partial x_i} = \frac{\partial^2 B_j}{\partial x_k \partial x_i} = -\frac{\partial^2 B_i}{\partial x_k \partial x_j},$$

d.h. $\partial^2 B_i / \partial x_j \partial x_k = 0$ und $\vec{B}(\vec{x}, t)$ ist ein Polynom 1. Grades in \vec{x} :

$$B_i(\vec{x}, t) = B_i^0(t) + \omega_{ik}(t)x_k, \quad \omega_{ik} + \omega_{ki} = 0. \quad (4.29)$$

Behauptung: Entweder $\vec{B}(\vec{x}, t) \equiv 0$, oder $\vec{B}(\vec{x}, t) = \omega(t)\vec{e} \wedge (\vec{x} - \vec{x}_0)$ und das Gefäss weist eine zylindrische Symmetrie mit Achse \vec{e} durch \vec{x}_0 auf. Denn: Falls $\vec{\omega} = 0$, folgt aus $\vec{B} \cdot \vec{n} = 0$ für alle Normalenvektoren \vec{n} , dass $\vec{B}^0 = 0$. Für $\vec{\omega} \neq 0$ folgt daraus mit $\vec{n} \parallel \vec{\omega}$ immerhin $\vec{B}^0 \cdot \vec{\omega} = 0$, d.h. es gilt $\vec{B}^0 = -\vec{\omega} \wedge \vec{x}_0$ für ein \vec{x}_0 , und damit

$$[\vec{\omega} \wedge (\vec{x} - \vec{x}_0)] \cdot \vec{n} = 0 :$$

zylindrische Symmetrie mit Achse $\vec{\omega}$ durch \vec{x}_0 . Das heisst, dass das Gefäss rotationssymmetrisch bezüglich der $\vec{\omega}$ -Achse ist, die Schnittkurven senkrecht zu dieser Achse müssen also Kreise sein.

Wir verfolgen bloss den ersten Fall weiter.

$$v^1 : \quad \frac{\partial A}{\partial \vec{x}} + 2C\vec{a} = 0 :$$

Die Kraft $m\vec{a}(\vec{x}, t)$ hat ein Potential, $m\vec{a} = -\vec{\nabla}V$, also $A(\vec{x}, t) = -(2C/m)V(\vec{x}, t) + A^0(t)$.

$$v^0 : \quad \frac{\partial A}{\partial t} = 0 :$$

$V = V(\vec{x})$ und A^0 sind unabhängig t . □

Die Maxwell-Boltzmann-Verteilungen (4.27) lassen sich auch durch ein *Extremalprinzip* charakterisieren: Unter den Verteilungen $f(\vec{x}, \vec{v})$ zu gegebenen

$$N = \int d^3x d^3v f(\vec{x}, \vec{v}) \quad (\text{Teilchenzahl})$$

und

$$U = \int d^3x d^3v \left(m \frac{\vec{v}^2}{2} + V(\vec{x}) \right) f(\vec{x}, \vec{v}) \quad (\text{Energie})$$

wird das Funktional

$$H[f] = -N \cdot \int d^3x d^3v f \log f$$

maximal für die Maxwell-Boltzmann-Verteilung (mit diesen N, U).

Beweis:

Die Funktion $-x \log x$ ist konkav, daher ist das Funktional $H(f)$ konkav. Für eine konkave Funktion wird das Maximum dort angenommen, wo die Ableitung verschwindet. Also gilt für beliebiges f und f_0 so dass $\delta H(f_0) = 0$

$$H(f) \leq H(f_0),$$

wobei f_0 bestimmt ist durch

$$\delta H[f_0] = -N \cdot \int d^3x d^3v (1 + \log f_0) \delta f = 0.$$

In Vektorschreibweise können wir für Funktionen a, b durch

$$\langle a, b \rangle = \int d^3x d^3v a(x, v) b(x, v)$$

ein Skalarprodukt auf dem Raum der Funktionen definieren. In dieser Notation betrachten wir das Optimierungsproblem

$$\langle 1 + \log f_0, \delta f \rangle = 0$$

unter den Randbedingungen

$$\int d^3x d^3v \delta f = \langle 1, \delta f \rangle = 0$$

und

$$\int d^3x d^3v \left[\frac{1}{2} m \vec{v}^2 + V(x) \right] \delta f = \langle \frac{1}{2} m \vec{v}^2 + V(x), \delta f \rangle = 0.$$

Also gilt¹⁴

$$(1 + \log f_0) \in \text{span}\left\{1, \frac{1}{2} m \vec{v}^2 + V(x)\right\}$$

und damit

$$1 + \log f_0 = \lambda + \mu \left(\frac{1}{2} m \vec{v}^2 + V(x) \right),$$

was aufgelöst werden kann zu

$$f_0 = e^{\lambda-1} \cdot e^{\frac{1}{2} m \vec{v}^2 + V(x)}.$$

Die Konstanten $\mathcal{N} = e^{\lambda-1}$ und μ sind eindeutig durch N und U bestimmt.

4.8 Verbindung zur Thermodynamik

Wir betrachten Teilchen in einem Gefäss vom Volumen V mit verschwindendem Potential $V(\vec{x}) = 0$. Die Parameter \mathcal{N} , β sind durch N , U , V :

$$1 = \int d^3x d^3v f_0(\vec{x}, \vec{v}) = \mathcal{N} \cdot V \cdot \left(\frac{2\pi}{m\beta} \right)^{3/2}$$

$$U = -\frac{\partial N}{\partial \beta} = \frac{3}{2\beta} N.$$

Damit ist für festes N : $\mathcal{N} \propto V^{-1} \beta^{3/2} \propto V^{-1} U^{-3/2}$ und

$$\begin{aligned} H &= -N \cdot \int d^3x d^3v f(\vec{x}, \vec{v}) \left(\log \mathcal{N} - \beta \frac{m \vec{v}^2}{2} \right) \\ &= -N \log \mathcal{N} + \beta U = -N \log \mathcal{N} + \frac{3}{2} N \\ &= N \left(\frac{3}{2} \log U + \log V \right) + C_N, \end{aligned}$$

wobei C_N eine Konstante ist, welche nur von N abhängt.

Die Identifikation von kH mit der Entropie schafft die Verbindung zur Thermodynamik, wobei die Boltzmann-Konstante k das Gegenstück zur willkürlichen Temperatur T_0 des

¹⁴Dies kommt daher, dass δf beliebig sein kann, ausser dass es gemäss Randbedingungen orthogonal zu $S = \text{span}\left\{1, \frac{1}{2} m \vec{v}^2 + V(x)\right\}$ liegen muss. Damit nun, wie im Ausdruck für δH gefordert, $1 + \log f_0$ orthogonal liegt zu *jedem* solchen δf , kann es nur noch in S liegen.

Standardreservoirs auf S. 16 ist: Eine andere Referenztemperatur T_0 entspricht der Multiplikation von T mit einem Faktor. Nach (1.17) ist die Entropie eines idealen Gases gegeben durch

$$S - S_0 = c_V \log \frac{U}{U_0} + R \log \frac{V}{V_0}.$$

Damit ist kH die Entropie eines idealen Gases mit $c_V = (3/2)kN_A$ und $R = kN_A$, wobei N_A die Avogadro Zahl ist. Insbesondere ist

$$\frac{1}{kT} = \left(\frac{\partial H}{\partial U} \right)_V = \frac{3}{2} \frac{N}{U} (= \beta), \quad \frac{p}{kT} = \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_U = \frac{N}{V}. \quad (4.30)$$

Durch die Teilchendichte $n = N/V$ und die Temperatur T ausgedrückt ist die Maxwell-Boltzmann-Verteilung (4.27) gleich

$$f(\vec{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT} \vec{v}^2}. \quad (4.31)$$

5 Klassische statistische Mechanik

Die Makrozustände, mit denen sich die Thermodynamik beschäftigt, sind in Realität Vielteilchensysteme aus N ($\sim 10^{23}$) Teilchen, deren Dynamik durch die klassischen oder quantenmechanischen Bewegungsgleichungen bestimmt wird. In diesem Kapitel betrachten wir den klassischen Fall. Ein klassisches System von N ($\sim 10^{23}$) Teilchen wird beschrieben durch Angabe eines endlichen ‘‘Gefässes’’ $\Lambda \subset \mathbb{R}^3$, des Phasenraums $\Gamma_N = \mathbb{R}^{6N}$, der Hamiltonfunktion H , und eines *Zustandes*. Der Zustand ist ein Wahrscheinlichkeitsmass

$$d\mu(x) = \omega(x)dx \tag{5.1}$$

über dem grossen Phasenraum. Diese allgemeinen, gemischten Zustände umfassen als Spezialfall auch die *reinen Zustände* $x_0 \in \Gamma_N$ in der Form

$$\omega(x) = \delta(x - x_0).$$

Bemerkung: Es gibt viele mögliche Interpretationen der Wahrscheinlichkeit ω (5.1). Eine Möglichkeit ist die *Frequentist-Interpretation*: Hier betrachtet man N Kopien des gleichen Systems für $N \rightarrow \infty$ und interpretiert dann ω als die relative Anzahl der Systeme im Zustand x .¹⁵ In dieser Interpretation wird keine Aussage über den *einzelnen* Zustand gemacht. Im Gegensatz dazu macht die *Subjective-Interpretation* eine Aussage über die Information eines Beobachters über das System.

Die Zeitevolution ist $\omega_t(x) = \omega(\phi_{-t}(x))$, wobei $x \mapsto \phi_t(x)$ der *Hamiltonsche Fluss* ist. Nach dem *Satz von Liouville* ist das Phasenvolumen jeder Teilmenge $\Omega \subset \Gamma^N$ invariant unter $\phi_t : x \mapsto y$

$$\int_{\phi_t(\Omega)} dy_1 \dots dy_N = \int_{\Omega} dx_1 \dots dx_N, \tag{5.2}$$

was aus

$$\det D\phi_t = 1 \tag{5.3}$$

folgt. Hier ist $D\phi_t = \left(\frac{\partial y_i}{\partial x_j} \right)_{i,j}$ die Jacobi-Matrix von ϕ_t . Der Beweis ist Inhalt der Vorlesung über klassische Mechanik.

5.1 Die mikrokanonische Gesamtheit

Ein *Ensemble*, beziehungsweise eine Gesamtheit, bezeichnet in der statistischen Physik eine Menge gleichartig präparierter Systeme von Teilchen im thermodynamischen Gleichgewicht. In der klassischen statistischen Physik betrachtet man üblicherweise drei verschiedene Ensembles: Das mikrokanonische, das kanonische und das gross-kanonische. In

¹⁵Genau genommen ist ein Zustand wie oben definiert ein Wahrscheinlichkeitsmass. Manchmal spricht man jedoch auch von einem Zustand x und meint damit einen Punkt im Phasenraum.

diesem Kapitel werden wir das mikrokanonische Ensemble besprechen, welches einem System mit fixierter Energie, Teilchenzahl und Volumen entspricht. Im Gegensatz dazu wird beim kanonischen Ensemble nur die Teilchenzahl und das Volumen festgehalten (siehe Kapitel 5.2) und im gross-kanonischen nur noch das Volumen (siehe Kapitel 5.4).

5.1.1 Die Ergodenhypothese

In diesem Kapitel werden wir die mikrokanonische Gesamtheit definieren und ein erstes Argument für ihre physikalische Relevanz geben. Ein weiteres Argument dafür werden wir im darauf folgenden Kapitel sehen.

Da unser Ziel die Beschreibung eines Systems im Gleichgewicht ist, müssen wir letzteres zuerst auf mikroskopischer Ebene definieren.

Der *Erwartungswert einer beliebigen Observablen* $f = f(x)$ zur Zeit t ist definiert als

$$\langle f \rangle_t = \int_{\Gamma} dx f(x) \omega_t(x) = \int_{\Gamma} dx f(\phi_t(x)) \omega(x) \quad (5.4)$$

wobei die zweite Gleichung gilt, da $\det D\phi_t = 1$ nach dem Satz von Liouville (5.3). Die Thermodynamik postuliert die Einstellung des Gleichgewichts für $t \rightarrow \infty$. Die Frage ist nun, wie wir das Gleichgewicht auf mikroskopischer Ebene definieren sollen. Ein natürlicher Ansatz wäre, das Gleichgewicht des Erwartungswertes einer Observablen (5.4) als den Grenzwert für $t \rightarrow \infty$ zu definieren. Das Problem dabei ist, dass dieser Grenzwert nicht für alle Zustände existiert. Für reine Zustände $\phi_t(x_0)$ besagt der Wiederkehrsatz von Poincaré (siehe klassische Mechanik) nämlich, dass diese ihrem Anfangswert x_0 immer wieder beliebig nahe kommen. Damit kommt auch $\langle f \rangle_t = f(\phi_t(x_0))$ seinem Anfangswert $\langle f \rangle_0$ immer wieder nahe. Die Einstellung des Gleichgewichts kann also nicht im Sinne der Konvergenz von $\langle f \rangle_t$ für $t \rightarrow \infty$ verstanden werden.

Da ϕ_t masserhaltend ist (5.2), gilt aber mit dem *Satz von Birkhoff*, dass der *Zeitmittelwert*

$$\langle f \rangle := \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \langle f \rangle_t \quad (5.5)$$

für jede Anfangsverteilung ω existiert. Wir deuten ihn als *Erwartungswert im thermodynamischen Gleichgewicht*.

Bemerkung. Eine alternative Möglichkeit ist, das Gleichgewicht für *offene Systeme* zu definieren. Für solche resultiert die zeitliche Entwicklung eines zu Beginn reinen Zustandes durch Wechselwirkung mit der Umgebung immer in einem *gemischten Zustand*, für welche der Wiederkehrsatz von Poincaré kein Problem mehr darstellt und der zeitliche Mittelwert (5.4) für $t \rightarrow \infty$ konvergiert. Eine solche Definition ist auch natürlicher, weil realistische Systeme in der Regel offen sind.

Bemerkung. Beachte, dass die obige Definition unser natürliches Verständnis von Gleichgewicht nicht impliziert. Makroskopische Observablen (z.B. der Druck auf einen Kolben, die Teilchenzahl in einem makroskopischen Teilvolumen, usw.) zeichnen sich dadurch aus, dass sie nicht nur einen zeitlichen Mittelwert haben (wie jede Observable, nach (5.4)), sondern diesen rasch anpeilen und während der meisten Zeit nur sehr wenig davon abweichen. Dies ist eine stärkere Bedingung als die Konvergenz des Zeitmittelwerts (5.5).

Als nächstes wollen wir den Zeitmittelwert (5.5) berechnen. Die *Ergodenhypothese* erlaubt es uns, die zeitliche Mittelung durch eine Mittelung über alle mikroskopischen Realisierungen, welche mit dem Markozustand kompatibel sind, zu ersetzen. Diese werden auch als *Ensemble* bezeichnet.

Der Makrozustand ist zum Beispiel durch seine Energie H definiert. Sie ist eine erhaltene Grösse, und die Energiefläche

$$\Gamma(E) = \{x \in \Gamma_N \mid H(x) = E\} \quad (5.6)$$

der Energie E somit invariant unter dem Fluss ϕ_t .

Die *Ergodenhypothese* lautet: Fast alle Bahnen der Energie E kommen jedem Punkt in $\Gamma(E)$ immer wieder beliebig nahe, und zwar gleichmässig oft. Formal lautet sie

$$\begin{aligned} d\mu_E(x) &= \Sigma(E)^{-1} \cdot \delta(H(x) - E) dx, \\ \Sigma(E) &= \int_{\Gamma} \delta(H(x) - E) dx, \end{aligned} \quad (5.7)$$

ist das *einzig*e unter ϕ_t invariante Wahrscheinlichkeitsmass auf $\Gamma(E)$. Der Zustand $d\mu_E$ heisst *mikrokanonische Gesamtheit* und $\Sigma(E)$ ist die *mikrokanonische Zustandssumme*.

Bemerkung: Für viele Systeme ist die Ergodenhypothese nicht erfüllt. So zum Beispiel für Systeme, die neben der Energie eine weitere Erhaltungsgrösse besitzen. Für sie lässt sich ein invariantes Mass analog zu (5.7) definieren, wobei die Energie durch die entsprechende Erhaltungsgrösse ersetzt wird. Statt auf $\Gamma(E)$, (5.6), sollte sich die Ergodenhypothese in diesen Fällen auf eine durch konstante Werte aller Erhaltungsgrössen definierte Fläche beziehen.

Für jede Verteilung auf $\Gamma(E)$ von der Form

$$d\mu(x) = \tilde{\omega}(x) \delta(H(x) - E) dx \quad (5.8)$$

mit $\int_{\Gamma} \tilde{\omega}(x) \delta(H(x) - E) dx = 1$ gilt, dass

$$\underbrace{\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \langle f \rangle_t}_{\text{Zeitmittel}} = \underbrace{\int f(x) d\mu_E(x)}_{\text{Ensemblemittel}}. \quad (5.9)$$

Dies folgt aus der Ergodenhypothese, denn die linke Seite liefert ein invariantes Mass auf $\Gamma(E)$.

Auch für einen allgemeinen Zustand $\omega(x)dx = \int dE(\delta(H(x) - E)\omega(x)dx)$ mit einem Energiespektrum, lässt sich der Zeitmittelwert als Mittelwert über das Ensemble schreiben:

$$\begin{aligned}\langle f \rangle &= \int dE W_E \cdot \int_{\Gamma} f(x) d\mu_E(x), \\ W_E &= \int \omega(x)\delta(H(x) - E) dx.\end{aligned}$$

Damit ist das thermodynamische Gleichgewicht alleine durch die *Energieverteilung* W_E bestimmt.

Beweis.

$$\begin{aligned}\langle f \rangle_t &= \int_{\Gamma} dx f(\phi_t(x))\omega(x) \\ &= \int_{\Gamma} dx \int dE f(\phi_t(x))\omega(x)\delta(H(x) - E) \\ &= \int dE W_E \int_{\Gamma} dx \frac{1}{W_E} f(\phi_t(x))\omega(x)\delta(H(x) - E).\end{aligned}$$

Nun ist $\frac{1}{W_E}\omega(x)\delta(H(x) - E)dx$ ein normierter Zustand mit Energie E und damit von der Form (5.8). Also gilt für ihn (5.9). Damit finden wir

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \langle f \rangle_t = \int dE W_E \cdot \int_{\Gamma} f(x) d\mu_E(x)$$

□

Eine alternative Formulierung der Ergodenhypothese lautet (Boltzmann 1866):

“Der Gleichgewichtszustand eines Systems der Energie E ist die mikrokanonische Gesamtheit.”

5.1.2 Das Gibbs'sche Variationsprinzip

Eine weitere Begründung dafür, dass die mikrokanonische Gesamtheit (5.7) physikalisch relevant ist, wird durch das Gibbs'sche Variationsprinzip geliefert. Das Prinzip basiert auf dem Begriff der Entropie. Diese hat a priori nichts mit Temperatur oder Wärme zu tun.

Der Zusammenhang mit dem Entropie-Begriff aus der Thermodynamik wird erst später hergestellt. Die Entropie ist definiert als

$$S(\omega) = -k \int_{\Gamma} \omega(x) \log(\omega(x)h^{3N}) dx, \quad (5.10)$$

wobei $h > 0$ eine Konstante mit der Dimension [Energie] · [Zeit] also einer Wirkung ist.

$S(\omega)$ lässt sich (in einem Frequentist-Bild) als Mass für die fehlende Information, die nötig wäre, um den reinen Zustand eines Systems bis zur Präzession h^{3N} zu bestimmen, interpretieren: Nimmt man n Stichproben x_1, \dots, x_n aus der Wahrscheinlichkeitsverteilung $\omega(x)$, so ist die Anzahl Möglichkeiten die verschiedenen Stichproben aus den verschiedenen Zellen zu ziehen ungefähr $\sim e^{\frac{n}{k}S(\omega)}$, wie wir gleich sehen werden. Das heisst die Anzahl Ja/Nein-Fragen die nötig wären, um herauszufinden in welchem Zustand die n Kopien des Systems sind, ist $\sim \frac{n}{k}S(\omega) \frac{1}{\log 2}$.

Dass die Anzahl Möglichkeiten die Stichproben zu ziehen ist gleich $\sim e^{\frac{n}{k}S(\omega)}$ ist, sieht man folgendermassen: Die Anzahl Systeme im Zustand x (oder bis auf h in seiner Umgebung) ist nämlich

$$n\omega(x)h^{3N}. \quad (5.11)$$

Die Anzahl Konfigurationen der n Kopien, die mit (5.11) kompatibel sind, ist gleich

$$\frac{n!}{n_1! \dots n_M!}, \quad (5.12)$$

wobei M gleich der Anzahl Phasenraumvolumen-Elemente ist und $n_i = n\omega(x_i)h^{3N}$ die Anzahl Teilchen in dem durch x_i definierten Element bezeichnet.

Die Stirling-Formel besagt dass für $n \gg 1$ die Näherung $n! \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n$ gilt. Damit können wir (5.12) schreiben als

$$\begin{aligned} \frac{n^n}{n_1^{n_1} \dots n_M^{n_M}} &= \frac{e^{n \log n}}{e^{n_1 \log n_1} \dots e^{n_M \log n_M}} \\ &= e^{-n_1 \log \frac{n_1}{n} \dots -n_M \log \frac{n_M}{n}} \\ &= e^{-\sum_i n_i \omega(x_i)h^{3N} \log \omega(x_i)h^{3N}} \\ &\xrightarrow{h \rightarrow 0} e^{\frac{n}{k}S(\omega)} \end{aligned}$$

□

Eigenschaften der Entropie:

1) Die Entropie ist strikt konkav: Für $\omega = \lambda\omega_1 + (1 - \lambda)\omega_2$, $0 \leq \lambda \leq 1$, ($\omega_{1,2}$: Zustände) gilt

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

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

Beweis. Dies folgt aus der strikten Konkavität von $t \mapsto -t \log t$.

2) Trennungssatz: Sei ω ein Zustand auf $\Gamma = \Gamma_1 \times \Gamma_2$. Die Marginalverteilungen

$$\omega_1(x_1) = \int_{\Gamma_2} dx_2 \omega(x_1, x_2), \quad \omega_2(x_2) = \int_{\Gamma_1} dx_1 \omega(x_1, x_2)$$

sind Zustände auf Γ_1 , bzw. Γ_2 . Es gilt

$$S(\omega) \leq S(\omega_1) + S(\omega_2),$$

mit Gleichheit genau dann, falls die Systeme Γ_1 und Γ_2 unkorreliert sind, d.h. falls $\omega(x_1, x_2) = \omega_1(x_1)\omega_2(x_2)$.

Beweis.

$$\begin{aligned} S(\omega) - S(\omega_1) - S(\omega_2) &= -k \int_{\Gamma} \omega \log \omega dx + k \int \omega (\log \omega_1 + \log \omega_2) dx = -k \int_{\Gamma} \omega \log \frac{\omega}{\omega_1 \omega_2} dx \\ &\leq -k \int_{\Gamma} \omega_1 \omega_2 \left(\frac{\omega}{\omega_1 \omega_2} - 1 \right) dx = -k \int_{\Gamma} (\omega - \omega_1 \omega_2) dx = 0. \end{aligned}$$

(= nur, wenn $\omega = \omega_1 \omega_2$), wobei $t \log t \geq t - 1$ (= nur, wenn $t = 1$) benützt wurde.

3) Die Entropie bleibt unter der Hamiltonschen Dynamik erhalten:

$$S(\omega_t) = S(\omega). \quad (5.13)$$

Beweis. Mit $\omega_t(x) = \omega(\phi_{-t}(x))$ ist

$$S(\omega_t) = -k \int_{\Gamma} \omega(\phi_{-t}(x)) \log \omega(\phi_{-t}(x)) dx = -k \int_{\Gamma} \omega(y) \log \omega(y) dy = S(\omega),$$

da $\det(\partial \phi_t(y) / \partial y) = 1$.

4) Der (endliche) Zeitmittelwert in (5.5) ist der Erwartungswert von f im zeitlich gemittelten Zustand

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

Die Entropie dieser Zustände nimmt zu,

$$S(\bar{\omega}_{nT}) \geq S(\bar{\omega}_T), \quad (T > 0, n = 1, 2, \dots).$$

Beweis. Analog zu (5.13) gilt

$$S\left(\frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} \omega_t dt\right) = S\left(\frac{1}{T} \int_0^T \omega_t dt\right).$$

Zusammen mit (5.9) und

$$\frac{1}{nT} \int_0^{nT} \omega_t dt = \frac{n-1}{n} \cdot \frac{1}{(n-1)T} \int_0^{(n-1)T} \omega_t dt + \frac{1}{n} \cdot \frac{1}{T} \int_{(n-1)T}^{nT} \omega_t dt$$

folgt

$$S(\bar{\omega}_{nT}) \geq \frac{n-1}{n} S(\bar{\omega}_{(n-1)T}) + \frac{1}{n} S(\bar{\omega}_T).$$

Wir sind nun bereit, das Gibbs'sche Variationsprinzip zu formulieren.

Das Gibbs'sche Variationsprinzip:

“Unter allen Zuständen zu festen N, E hat der Gleichgewichtszustand die maximale Entropie”.

Eine moderne informationstheoretische Begründung dieses Prinzips geht auf Jaynes zurück, welcher das Gibbs'sche Prinzip mit dem Prinzip des maximalen Unwissens erklärt.

Bemerkung. Wir werden zeigen, dass dieser Zustand die mikrokanonische Gesamtheit ist. Damit liefert das Gibbs'sche Variationsprinzip eine weitere Rechtfertigung dafür, die mikrokanonische Gesamtheit als Gleichgewichtszustand zu interpretieren. Eine erste Rechtfertigung hatten wir im vorigen Kapitel gesehen: Falls die mikrokanonische Gesamtheit den Gleichgewichtszustand charakterisiert, lassen sich Zeitmittelungen durch Ensemblemittelungen ersetzen.

Beweis. (Die mikrokanonische Gesamtheit maximiert die Entropie).

Die relevante Zustände sind diejenigen mit gegeben N und E und damit von der Form $d\mu(x) = \omega(x)dx$ mit

$$\omega(x) = \tilde{\omega}(x)\delta(H(x) - E). \quad (5.14)$$

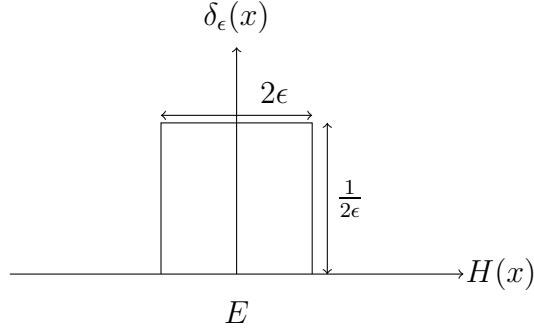
Für alle Zustände dieser Form ist die Entropie $-\infty$.¹⁶ Um dieses Problem zu umgehen, nehmen wir an, dass wir die Energie nicht exakt kennen, sondern nur bis auf eine Konstante $\epsilon > 0$ genau.

¹⁶Intuitiv kann dies mit Hilfe der Interpretation der Entropie als die Information über den reinen Zustand verstanden werden. Im Vergleich zu einer Situation, in der man nichts über das System weiss, hat man nämlich ∞ mehr Information, wenn man die Energie genau kennt.

Formal betrachten wir statt $\omega(x)$ den Zustand

$$\omega^\epsilon(x) = \tilde{\omega}(x)\delta_\epsilon(H(x) - E), \quad (5.15)$$

wobei $\delta_\epsilon(H(x) - E)$ die approximierte δ -Funktion ist



$$\delta_\epsilon(H(x) - E) = \frac{1}{2\epsilon}\theta(|H(x) - E| < \epsilon).$$

Das Problem ist nun, dass der Zustand $\omega^\epsilon(x)$ nicht mehr zwingend normiert ist, weil wir für diejenigen Zustände mit $H(x) \neq E$ nichts über $\tilde{\omega}(x)$ wissen. Deshalb machen wir die Annahme, dass

$$\left| \int \omega^\epsilon(x) dx - 1 \right| < \epsilon \quad (5.16)$$

gilt.

Ausserdem gilt

$$\delta_\epsilon \log \delta_\epsilon = -(\log 2\epsilon)\delta_\epsilon.$$

Wir betrachten nun zwei Verteilungen ω_1 und ω_2 von der Form (5.14). Dann gilt unter der Annahme (5.16)

$$S(\omega_i^\epsilon) \Big|_1^2 = -k \int dx \delta_\epsilon(H(x) - E) \tilde{\omega}_i \log \tilde{\omega}_i \Big|_1^2 + k \log(2\epsilon) \underbrace{\int dx \delta_\epsilon(H(x) - E) (\tilde{\omega}_2 - \tilde{\omega}_1)}_{\Theta(\epsilon)} \xrightarrow{\epsilon \rightarrow 0} \tilde{S}(\tilde{\omega}_i) \Big|_1^2$$

mit

$$\tilde{S}(\tilde{\omega}) = -k \int dx \delta(H(x) - E) \tilde{\omega}(x) \log \tilde{\omega}(x) .$$

Wir lassen nun die $\tilde{\omega}$ weg. Für die mikrokanonische Gesamtheit (5.7) ist $\omega(x) = \Sigma(E)^{-1}$ mit Entropie

$$\begin{aligned} S &= -k \underbrace{\int dx \delta(H(x) - E) \Sigma^{-1} \log \Sigma^{-1}}_{= 1} \\ &= k \log \Sigma(E). \end{aligned} \quad (5.17)$$

Allgemein ist

$$S(\omega) - S = -k \int dx \delta(H(x) - E) \underbrace{\omega(\log \omega - \log \Sigma^{-1})}_{\geq \omega - \Sigma^{-1}} \leq 0,$$

wieder mit $t \log t \geq t - 1$ (“=” für $t = 1$), wie behauptet. \square

Wir werden nun die thermodynamische Entropie mit der hier definierten identifizieren. Warum dies gerechtfertigt ist, wird im Folgenden besprochen.

Die mikrokanonische Zustandssumme $\Sigma(E)$ bestimmt damit die Entropie $S(E, V, N)$ und dadurch die gesamte Thermodynamik des Systems. Die Berechnung dieser Zustandssumme ist die Grundaufgabe der statistischen Mechanik. Im nächsten Kapitel werden wir dies für ein ideales Gas tun.

5.1.3 Entropie des idealen Gases

Die Entropie des Gleichgewichtszustandes (der mikrokanonischen Gesamtheit) ist gleich

$$S(E, V, N) = k \log [\Sigma(E)/h^{3N}], \quad (5.18)$$

wobei

$$\Sigma(E) = \int_{\Gamma} \delta(H(x) - E) dx.$$

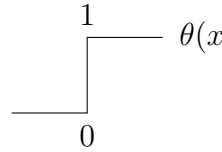
Für ein 1-atomiges Gas (d.h. die Atome haben keine inneren Freiheitsgrade) mit N Atomen ist die Hamiltonfunktion gleich

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \quad (5.19)$$

und damit

$$\Sigma(E) = \int \delta(H(q, p) - E) dq dp.$$

Die δ -Funktion kann als Ableitung der Heavy-Side Funktion geschrieben werden



$$\delta(x) = \frac{d}{dx}\theta(x).$$

$$\begin{aligned}\Sigma(E) &= \int \frac{d}{dE} \underbrace{\theta(E - H(q, p))}_{\substack{=1 \text{ falls } H(q, p) \leq E \\ =0 \text{ sonst}}} dqdp = \frac{d}{dE} \int_{H(q, p) \leq E} \theta(E - H(q, p)) dqdp \\ &= \frac{d}{dE} \int_{H(q, p) \leq E} dqdp = V^N \frac{d}{dE} A_{3N} (2mE)^{3N/2} \\ &= \frac{3N}{2E} V^N A_{3N} (2mE)^{3N/2},\end{aligned}$$

wobei V das Volumen des Behälters ist und

$$A_k = \frac{\pi^{k/2}}{\Gamma\left(\frac{k}{2} + 1\right)}$$

das Volumen einer k -dimensionalen Einheitskugel im \mathbb{R}^k mit $\Gamma(n + 1) = n!$ bezeichnet. Nach (5.18) ist

$$k^{-1}S(E, V, N) = \log A_{3N} + N \left(\log \frac{V}{h^3} + \frac{3}{2} \log 2mE \right) + \log \frac{3}{2} \frac{N}{E}. \quad (5.20)$$

Der letzte Term ist für grosse Systeme mit $E \sim N$ unbedeutend. Mit der Formel von Sitrling

$$\Gamma(N + 1) = N! \cong N^N e^{-N}, \quad A_{3N} \cong \left(\frac{2\pi}{3N} \right)^{\frac{3N}{2}} e^{\frac{3}{2}N}$$

ist dann

$$k^{-1}S(E, V, N) \cong \frac{3}{2}N + \underbrace{N}_{\substack{\text{linear in} \\ \text{Systemgrösse}}} \cdot \left\{ \log \left(\underbrace{\left(\frac{2\pi m E}{\frac{3}{2}N} \right)^{3/2}}_{\text{konstant}} \cdot \underbrace{\frac{V}{h^3}}_{\substack{\text{linear in} \\ \text{Systemgrösse}}} \right) \right\} \quad (5.21)$$

Dieser Ausdruck wächst stärker als linear in N und ist damit nicht mit der Extensivität der Entropie im Einklang. Der Vorschlag von Gibbs ist: dividiere Σ durch $N!$. Damit bekommen wir einen Zusatzterm $-N(\log N - 1)$ zur Entropie $k^{-1}S$. Die modifizierte Entropie lautet

$$k^{-1}S(E, V, N) \cong N \cdot \frac{5}{2} + N \cdot \left\{ \log \left(\left(\frac{2\pi m E}{\frac{3}{2} N} \right)^{3/2} \cdot \underbrace{\frac{V}{Nh^3}}_{\text{konstant}} \right) \right\}. \quad (5.22)$$

Dieser Ausdruck ist extensiv und stimmt mit demjenigen (1.17) für die Entropie, wie wir sie in der Thermodynamik hergeleitet hatten, überein

$$S - S_0 = c_V \log \frac{U}{U_0} + R \log \frac{V}{V_0}.$$

Dabei ist $E = U$, U_0 und V_0 sind Konstanten und $c_V = \frac{3}{2}$.

Die physikalische Begründung der Gibbs'schen Vorschrift ist, dass (reine) Zustände, die sich durch Permutation identischer Teilchen unterscheiden, zu identifizieren sind. So löst sich auch das Gibbs'sche Paradoxon (3.10): Sobald die Teilchen sich in zwei infinitesimal verschiedene Sorten aufteilen, ist durch $N_1!N_2!$ statt $N!$ zu dividieren, d.h. zu (5.22) kommt hinzu

$$\log \left(\frac{N!}{N_1!N_2!} \right) \cong - \sum_{i=1}^2 N_i \log \frac{N_i}{N}.$$

Das ist gerade die Mischentropie.

Dass identische Teilchen fundamental ununterscheidbar sind, kann erst mit Hilfe der Quantenmechanik erklärt werden. Wir werden im folgenden die Gibbs'sche Vorschrift jeweils implizit enthalten ist.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass der Zustand

$$\begin{aligned} \omega(x) dx &= \phi(E)^{-1} \theta(E - H(x)) dx, \\ \phi(E) &= \int_{H(x) \leq E} dx \end{aligned}$$

für grosse Systeme dieselbe Entropie pro Teilchen liefert wie die mikrokanonische Gesamtheit. So würde in (5.20) bloss der letzte (unbedeutende) Term entfallen. Dies liegt daran, dass die Zustandssumme im Gleichgewicht exponentiell in der Energie wächst

$$\begin{aligned} \Sigma(E) &= e^{S(E)} \\ &\cong e^{S(E_0) + \frac{\partial S}{\partial E} |_{E_0} (E - E_0)} \\ &= e^{S(E_0) + \frac{1}{kT} (E - E_0)}. \end{aligned}$$

5.1.4 Der Gleichverteilungssatz

Wir betrachten ein Hamiltonsches System mit f Freiheitsgraden. Sei $(x_1, \dots, x_{2f}) = (q_1, p_1, \dots, q_f, p_f)$.

Gleichverteilungssatz:

$$\begin{aligned} \left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle &\equiv \Sigma(E)^{-1} \int_{\Gamma} dx \delta(H(x) - E) x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \\ &= \delta_{ij} \left[\frac{d}{dE} \log \phi(E) \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (5.23)$$

Dabei bezeichnet $\langle \cdot \rangle$ den Mittelwert über die Wahrscheinlichkeitsverteilung im Gleichgewicht.

Mit $S = k \log \Sigma(E) \approx k \log \phi(E)$ gilt

$$\begin{aligned} \left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle &= \delta_{ij} \left[\frac{1}{k} \frac{d}{dE} S(E) \right]^{-1} \\ &= \delta_{ij} kT. \end{aligned}$$

Beispiel:

$$H = \sum_{i,k} g^{ik} (q_1, \dots, q_f) p_i p_k + V(q_1, \dots, q_f), \quad (g^{ik} = g^{ki}).$$

Hier ist

$$p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} = 2 \sum_k g^{ik} p_i p_k,$$

also

$$\left\langle \sum_k g^{ik} p_i p_k \right\rangle = \frac{1}{2} kT, \quad (i = 1, \dots, f),$$

Falls g^{ik} diagonal ist, finden wir

$$\sum_k g^{ik} p_i p_k = g^{ii} p_i^2.$$

Das ist gerade die kinetische Energie dieses Freiheitsgrades. Diese ist also unabhängig von i : In jedem Freiheitsgrad ist der gleiche durchschnittliche Betrag an kinetischer Energie.

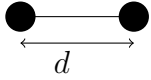
Bemerkung: Dasselbe Argument gilt auch für die Terme für die potentielle Energie, falls sie quadratisch sind.

Beweis.

$$\begin{aligned}
 \left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle &= \Sigma(E)^{-1} \int_{\{H(x)=E\}} dx x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \\
 &= \Sigma(E)^{-1} \frac{d}{dE} \int_{\{H(x) \leq E\}} dx x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \\
 &= \Sigma(E)^{-1} \frac{d}{dE} \left(\underbrace{\int_{\{H \leq E\}} dx \frac{\partial}{\partial x_j} [x_i (H(x) - E)]}_{= 0 : H(x) = E \text{ auf dem Rand}} - \delta_{ij} \int_{\{H \leq E\}} dx (H(x) - E) \right) \\
 &= \delta_{ij} \Sigma(E)^{-1} \int_{\{H \leq E\}} dx = \delta_{ij} \frac{\phi(E)}{d\phi/dE} \\
 &= \delta_{ij} \left[\frac{d}{dE} \log \phi(E) \right]^{-1},
 \end{aligned}$$

da $\Sigma(E) = d\phi/dE$. □

Beispiel. Ideales Gas aus 2-atomigen Molekülen.



Als Lagekoordinaten verwenden wir Schwerpunkts- und Relativkoordinaten, wobei wir letztere in den Fällen (i) und (ii) durch Polarkoordinaten darstellen. Der Gesamtimpuls ist \vec{P} und die relativen Impulskordinaten sind p_r, p_θ, p_φ .

Die kinetische Energie ist

$$K = \frac{\vec{P}^2}{2M} + \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \frac{p_\theta^2}{r^2} + \frac{p_\varphi^2}{r^2 \sin^2 \theta} \right).$$

i) Starre Verbindung:

Es gilt die Zwangsbedingung $r = d$ und p_r entfällt. $V = 0$ und die Anzahl Freiheitsgrade ist $f = 3 + 2 = 5$ pro Molekül: Translation (p_x, p_y, p_z) und Rotation (p_θ, p_φ). Die mittlere Energie ist also gleich

$$\langle H \rangle = \frac{5}{2} N \cdot kT, \quad c_V = \frac{5}{2} k.$$

ii) Verbindung elastisch schwingend um Distanz $d > 0$ (Potentialterm ist quadratisch):

Die Anzahl Freiheitsgrade ist gleich $f = 3 + 3 + 1$: Translation (p_x, p_y, p_z) , Rotation und Schwingung $(p_r, p_\theta, p_\varphi)$ und ein weiterer vom Potentialterm $\sim (r - d)^2$.

$$\langle H \rangle = \frac{7}{2} N \cdot kT, \quad c_V = \frac{7}{2} k.$$

Wird das Potential steifer, so ist der Übergang zu (i) unstetig. Der Widerspruch wird innerhalb der Quantenmechanik aufgelöst: Der harmonische Oszillator hat diskrete Energieniveaus. Der Übergang zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand ist diskret. Der Energieunterschied entspricht der Anregungsenergie für die Schwingung.

iii) Verbindung elastisch schwingend um Distanz $d = 0$:

In diesem Fall gibt es drei Freiheitsgrade, welche den Potentialtermen entsprechen und proportional sind zu (x^2, y^2, z^2) .

$$\langle H \rangle = \frac{9}{2} N \cdot kT, \quad c_V = \frac{9}{2} k.$$

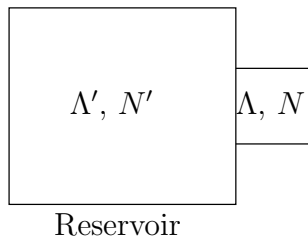
Falls die potentielle Energie $V \sim q^r$ ist, gilt

$$q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} = r q^r = rV$$

$$\Rightarrow V = \frac{1}{r} \langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \rangle = \frac{1}{r} kT.$$

Ein Beispiel für ein solches Potential mit sehr grossem r ist der rechteckige Potentialtopf. Hier ist fast die gesamte Energie kinetisch.

5.2 Die kanonische Gesamtheit



Wir betrachten zwei Systeme im thermischen Kontakt mit $V' \gg V$, $N' \gg N$. Der Zustand des Gesamtsystems "0" sei die mikrokanonische Gesamtheit zur Energie E . Die Hamiltonfunktion sei

$$H_0(x, x') = H(x) + H'(x') \quad (5.24)$$

(bis auf vernachlässigbare Wechselwirkungen). Der Zustand des kleinen Systems ist dann

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

Im Gegensatz zu Σ' , ist S' eine langsam veränderliche Funktion in der Energie (siehe zum Beispiel Kapitel 5.1.3). Wir betrachten ihre Taylorentwicklung:

$$S'(E - H(x)) = S'(E) - \frac{\partial S'}{\partial E} \cdot H(x) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S'}{\partial E^2} \cdot H(x)^2 + \dots \quad (5.25)$$

Im Limes $(E, V', N') \rightarrow \infty$ (homogen) ist

$$\begin{aligned}S'(E) &= O(N') , && \text{(extensiv)} \\ \frac{\partial S'}{\partial E} &= \frac{1}{T} = O(1) , && \text{(intensiv)} \\ \frac{\partial^2 S'}{\partial E^2} &= O\left(\frac{1}{N'}\right) ,\end{aligned}$$

sodass man in (5.25) nur die ersten beiden Terme behalten muss:

$$\omega(x) = \frac{1}{\Sigma_0(E)} e^{k^{-1}(S'(E) - \frac{1}{T}H(x))} \quad (5.26)$$

$$\begin{aligned}&= \frac{\Sigma'(E)}{\Sigma_0(E)} e^{-\beta H(x)} , && \left(\beta = \frac{1}{kT}\right) \\ &= \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta H(x)}\end{aligned} \quad (5.27)$$

(Boltzmann 1884, Gibbs 1902) mit

$$Z(\beta) = \int_{\Gamma} dx e^{-\beta H(x)} . \quad (5.28)$$

Der Zustand (5.27) heisst *kanonische Gesamtheit* und beschreibt ein System, das an ein Reservoir der inversen Temperatur $\beta := \frac{1}{kT}$ gekoppelt ist. Die *kanonische Zustandssumme* (5.28) ist

$$Z(\beta) = \int dE dx \delta(H(x) - E) e^{-\beta H(x)} = \int dE e^{-\beta E} \Sigma(E) . \quad (5.29)$$

Mathematisch ist die kanonische Zustandssumme also die Laplace-Transformierte der mikrokanonischen.

Mit $\log \omega(x) = -\beta H(x) - \log Z(\beta)$ ist die Entropie der kanonischen Gesamtheit

$$S(\beta) = -k \int \omega(x) \log \omega(x) dx = k\beta \langle H \rangle + k \log Z(\beta) \quad (5.30)$$

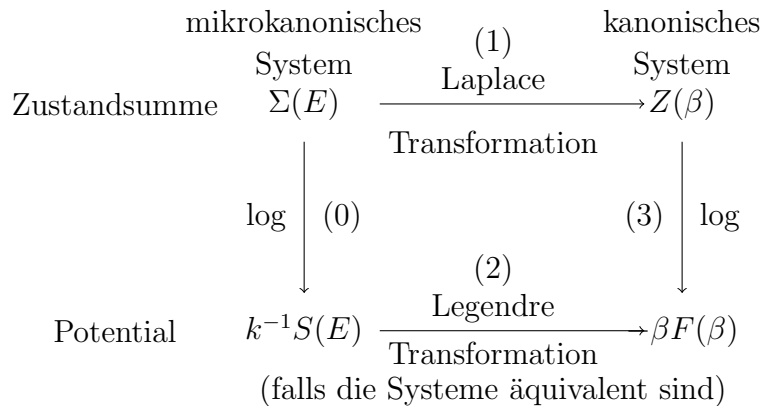
und die freie Energie

$$\begin{aligned} F(\beta) &= U - TS = \langle H \rangle - \frac{S}{k\beta} \\ &= -\frac{1}{\beta} \log Z(\beta) : \end{aligned} \quad (5.31)$$

die kanonische Zustandssumme bestimmt $F(T, V, N)$ und dadurch die Thermodynamik, wie schon (5.17).

5.3 Äquivalenz der Gesamtheiten

Ist die Thermodynamik, die durch (5.17) aus der mikrokanonischen Gesamtheit, bzw. durch (5.31) aus der kanonischen bestimmt wird, dieselbe? Wir werden sehen: für grosse Systeme, ja. Die Äquivalenz der Gesamtheiten ist im folgenden, für grosse Systeme kommutativen Diagramm dargestellt:



Pfeil (0) ist gegeben durch (5.17). Wie wir oben gesehen haben gehen Mathematisch die Zustandssummen durch die Laplace-Transformation ineinander über (Pfeil (1)). In der statistischen Mechanik haben wir aber nicht verlangt, dass die Systeme äquivalent sind (einmal haben wir die Energie und einmal die Temperatur fixiert). Wir werden jetzt

zeigen, dass die Beschreibungen auf thermodynamischer Ebene gleich sind. Wir beginnen mit Pfeil (2). In der Thermodynamik (vgl. (2.31)) ist

$$\begin{aligned} -\beta F(\beta) &= -\beta \inf_S (U(S) - TS) \\ &= \sup_E \left(\frac{S(E)}{k} - \beta E \right), \end{aligned} \quad (5.32)$$

d.h. $-\beta F(\beta)$ ist (als Funktion von $-\beta$) die Legendretransformierte von $-S(E)/k$. Das Supremum wird angenommen für

$$\frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial E} = \beta.$$

Es ist apriori nicht klar, dass dies der freien Energie aus (5.31) entspricht. Dies (Pfeil (3)) zeigen wir jetzt. Nach (5.29) ist

$$\begin{aligned} Z(\beta) &= \int dE e^{-\beta E} \Sigma(E) \\ &= \int dE e^{g(E)} \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} g(E) &= -\beta E + \log \Sigma(E) \\ &= \frac{1}{k} S - \beta E \quad (\text{extensiv}). \end{aligned}$$

Weiter gilt

$$\begin{aligned} g'(E) &= -\beta + \frac{1}{k} \frac{dS}{dE}, \\ g''(E) &= \frac{1}{k} \frac{d^2 S}{dE^2} = O\left(\frac{1}{N}\right). \end{aligned}$$

Das Maximum des Integranden¹⁷ befindet sich bei der Energie $E = E_0$, wo $g'(E_0) = 0$, d.h. wo

$$\left. \frac{1}{k} \frac{dS}{dE} \right|_{E_0} = \beta.$$

Der grösste Beitrag zum Integral (5.29) stammt also von der der Energie $E = E_0$, die mikrokanonisch dieselbe Temperatur hat wie das Reservoir. Mit der Näherung

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

¹⁷Aus der Definition 5.28 folgt, dass das Integral existiert, falls der Zustandsraum räumlich begrenzt ist. Weiter wissen wir, dass die Entropie konkav ist, somit ist $\frac{dS}{dE}$ eine monoton fallende Funktion in E . Aus dem Ausdruck für $g'(E)$ sieht man dann, dass $g(E)$ nur einen Extrempunkt haben kann, der somit dem Maximum entspricht. Aus der Existenz des Integrals 5.28 folgt ausserdem, dass $g(E)$ im Unendlichen gegen $-\infty$ gehen muss. Damit hat die Funktion $g(E)$ mindestens ein Maximum.

können wir eine Sattelpunktsapproximation anwenden

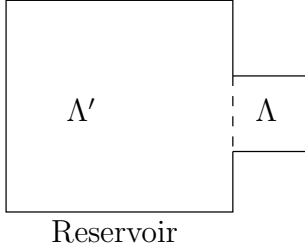
$$\begin{aligned} Z(\beta) &= e^{-\beta E_0 + \frac{1}{k} S(E_0)} \int dE e^{\frac{1}{2} g''(E_0)(E-E_0)^2} \\ &= e^{-\beta F(\beta)} O\left(\sqrt{\frac{1}{|g''(E_0)|}}\right). \end{aligned}$$

wobei $-\beta F(\beta)$ nun durch (5.32) gegeben ist. Damit gilt

$$\log Z(\beta) = -\beta F(\beta) + O(\log N),$$

was für grosse Systeme mit (5.31) übereinstimmt.

5.4 Die grosskanonische Gesamtheit



Wir betrachten zwei Systeme im thermischen und materiellen Kontakt mit $V' \gg V$. Die reinen Zustände des Gesamtsystems "0" sind $(x', x) \in \Gamma_{N'}(\Lambda') \times \Gamma_N(\Lambda)$, wobei N', N beliebig sind bis auf $N' + N = N_0$. Die Hamiltonfunktion sei (5.27) und das Gesamtsystem sei in der kanonischen Gesamtheit. Der Zustand des kleinen Systems ist dann

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

Hier ist

$$F'(\beta, N_0 - N) = F'(\beta, N_0) - \mu N + O(1/N_0),$$

und damit, wenn das Reservoir unendlich gross wird,

$$\begin{aligned} \omega(N, x) &= \frac{e^{-\beta(H(x) - \mu N)}}{\Xi(\beta, \mu)}, \\ \Xi(\beta, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma_N} dx e^{-\beta(H(x) - \mu N)}. \end{aligned} \tag{5.33}$$

Dies ist *grosskanonische Gesamtheit*, bzw. *Zustandssumme*. Die Zustandssumme lässt sich auch schreiben als

$$\Xi(\beta, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(\beta), \quad z = e^{\beta\mu} \quad (5.34)$$

(z : Fugazität). Analog zu vorher findet man

$$\begin{aligned} \Omega(\beta, \mu) &= U - TS - \mu N \\ &= -\frac{1}{\beta} \log \Xi(\beta, \mu). \end{aligned} \quad (5.35)$$

Analog zu vorher kann man wieder zeigen, dass sich daraus dieselbe Thermodynamik ergibt.

6 Magnetische Ordnung

Auf dem Weg zum Verständnis der allgemeinen Theorie der Phasenübergänge ist das Studium magnetischer Systeme besonders instruktiv. Wir definieren die gebräuchlichen Modellsysteme – das *Heisenberg* –, *XY* – und das *Ising* – Modell, wobei wir uns auf ein klassisches mikroskopisches Modell beschränken wollen.

6.1 Modellsysteme

6.1.1 Heisenberg-Modell (HbM)

Wir betrachten Spins \vec{S}_i auf einem Gitter, die gemäss $J_{ij}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ wechselwirken. Oft wird die Wechselwirkung auf die z nächsten Nachbarn eingeschränkt und “isotrop” angesetzt, $J_{ij} = J$ für $\langle i, j \rangle$ und 0 sonst. Hier bezeichnet $\langle i, j \rangle$ nächste Nachbarn. Im endlichen äusseren Feld \vec{h} ergibt sich der Hamiltonian

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i, j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \sum_i \mu \vec{S}_i \cdot \vec{h} = \mathcal{H}_H + \mathcal{H}^{\text{ext}} \quad (6.1)$$

$J > 0$: ferromagnetische Kopplung, $\uparrow\uparrow$: $E = -J$; $\uparrow\downarrow$: $E = J$,

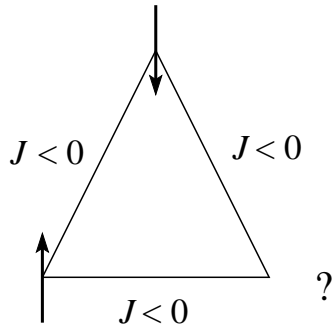
$|\vec{S}_i| = 1$, klassische Spins,

μ = magnetisches Moment.

Die Tatsache, dass eine parallele Ausrichtung der Spins energetisch günstig ist, beruht nicht, wie man vielleicht zuerst annehmen würde, auf der magnetischen Wechselwirkung. Genau kann der Wechselwirkungsterm erst im Rahmen der Quantenmechanik verstanden werden. Dort zeigt es sich, dass die Gesamtwellenfunktion, welche aus einem Orts – und einem Spinanteil besteht, wegen dem Pauliprinzip antisymmetrisch sein muss. Diese ist antisymmetrisch, wenn entweder der Ortsanteil oder der Spinanteil antisymmetrisch ist. Aufgrund der Coulombabstossung erweist sich eine antisymmetrische Ortswellenfunktion als energetisch günstiger als eine symmetrische, weil dann die abstossenden Teilchen weniger stark überlappen. Deshalb muss der Spinanteil symmetrisch sein: Die Spins richten sich parallel aus.

Die Anzahl nächster Nachbarn z ist vom Gitter abhängig – für ein kubisches Gitter ist $z = 2d$, wobei d = die Dimension ist.

Die Wechselwirkung J kann auch negativ sein – man spricht von *antiferromagnetischer Kopplung*. Ist das Gitter zweiteilig (bipartite), kann eine antiferromagnetische Ordnung auftreten mit entgegengesetzter ferromagnetischer Ordnung auf den beiden Untergittern. Ist das Gitter nicht zweiteilig, so treten *Frustrationen* auf, z.B. auf einem Dreiecksgitter in 2D.



Frustrationen im 2D-Dreiecksgitter: Der dritte Spin verletzt immer eine ‘Bindung’.

In einem *Spinglas* ist die Kopplung J_{ij} zufällig $+/-$. Analytisch sind Spingläser nicht behandelbar, man wendet daher numerische Methoden an. Im ersten Kapitel hatten wir den Gleichgewichtszustand als denjenigen Zustand definiert, welcher das System nach langem Warten erreicht. Tatsächlich kann diese Zeit zum Beispiel im Fall von Spingläsern sehr lange sein. Für $T \rightarrow 0$ gibt es zwar ein mathematisches Minimum der Energie, aber das System findet diesen Grundzustand nicht in endlicher Zeit.

Ein weiteres Beispiel für ein System, das den Grundzustand nur langsam erreicht, ist das *Pechtropfenexperiment*, welches auch als das langweiligste Experiment aller Zeiten bezeichnet wird. 1927 wurde flüssiges Pech in einen unten verschlossenen Trichter gefüllt. Nachdem es drei Jahre Zeit hatte, sich zu setzen, wurde der Trichter dann geöffnet. Der Grundzustand des Systems ist offensichtlich derjenige, in dem alles Pech aus dem Trichter geflossen ist. Heute wartet man auf den 9. Tropfen (siehe: <http://smp.uq.edu.au/content/pitch-drop-experiment>).

Das Heisenbergmodell hat $O(3)$ -Symmetrie: Der Hamiltonian ist invariant unter Rotationen des Systems und des äusseren Feldes. Im Folgenden betrachten wir Modelle mit anderen Symmetrien.

6.1.2 XY-Modell

Im XY-Modell ist die Freiheit der Spins auf eine Ebene eingeschränkt – man wählt oBdA die xy -Ebene. Statt $O(3)$ haben wir $O(2)$ Symmetrie. XY-Symmetrie in magnetischen Materialien findet man aufgrund von Anisotropien - z.B. eine “easy-plane” Anisotropie, wo sich der Spin vorzugsweise in einer Ebene bewegt.

6.1.3 Ising-Modell

Reduziert man den Freiheitsgrad des Spins auf eine Achse (“easy-axis” Anisotropie im Festkörper), so erhält man das Ising-Modell,

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^z S_j^z - \mu h \sum_i S_i^z = \mathcal{H}_I + \mathcal{H}^{\text{ext}}. \quad (6.2)$$

Seine Symmetrie ist durch die diskrete Gruppe $Z_2 = \{\mathbb{1}, R \text{ mit } R^2 = \mathbb{1}\}$ gegeben.

6.2 Relevante Grössen

Die *lokale Magnetisierungsdichte* ist definiert als

$$\langle \vec{m}(\vec{r}) \rangle = \left\langle \sum_i \mu \vec{S}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right\rangle \quad (6.3)$$

wobei \vec{S}_i den (klassischen) Spin und μ das assoziierte magnetische Moment bezeichne. Im homogenen Fall ist $\langle \vec{m}(\vec{r}) \rangle = \langle \vec{m} \rangle$ und die Magnetisierungsdichte als

$$\langle \vec{m} \rangle = \frac{\vec{M}}{V} \quad (6.4)$$

definiert, \vec{M} ist das (extensive) magnetische Moment. Die Magnetisierungsdichte \vec{m} spielt die Rolle einer *thermodynamischen Variablen*, von der Grössen wie Entropie oder Energie abhängen.

Im nicht wechselwirkenden System bedarf es eines Magnetfeldes $\vec{h} \neq 0$, um ein endliches Moment zu erzeugen,

$$\mathcal{H}^{\text{ext}} = - \int d^d r \vec{m}(\vec{r}) \cdot \vec{h}(\vec{r}). \quad (6.5)$$

Das externe Magnetfeld $\vec{h}(\vec{r})$ definiert die zu $\vec{m}(\vec{r})$ *konjugierte Variable* (diese wurden in der Vorlesung über klassische Mechanik definiert). Die *Zustandssumme* ist gegeben durch

$$Z_N(T, \vec{h}) = \sum_{\{S_k\}} e^{-\beta[\mathcal{H}_H + \mathcal{H}^{\text{ext}}(\vec{h})]}, \quad (6.6)$$

wobei $\{S_k\}$ die Menge aller Spin-Konfigurationen bezeichnet.

Es sei $x \in \{S_k\}$ eine bestimmte Konfiguration. Im letzten Kapitel (siehe Gleichung (5.27)) hatten wir gesehen, dass die Wahrscheinlichkeit für diese Konfiguration im Gleichgewicht

bei inverser Temperatur β gegeben ist durch $\omega(x) = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta H(x)}$. Die Magnetisierung ist damit im Fall, wo das externe Feld homogen ist

$$\begin{aligned}
\langle \vec{m}(T, \vec{h}, N) \rangle &= \sum_{\{S_k\}} \frac{1}{N} \left(\sum_i \mu \vec{S}_i \right) \omega(x) \\
&= \sum_{\{S_k\}} \frac{1}{N} \left(\sum_i \mu \vec{S}_i \right) \frac{1}{Z_N(T, \vec{h})} e^{-\beta H(x)} \\
&= \frac{1}{\beta N} \frac{\partial}{\partial \vec{h}} \log Z_N(T, \vec{h}). \tag{6.7}
\end{aligned}$$

Falls das externe Feld ortsabhängig ist, gilt entsprechend für die i -the Komponente von $\langle \vec{m}(\vec{r}) \rangle$

$$\langle m_i(\vec{r}) \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\delta \log Z_N(T, \vec{h})}{\delta h_i(\vec{r})},$$

wobei $\delta h_i(\vec{r})$ die Variation nach der i -ten Komponente der Funktion $\vec{h}(\vec{r})$ bezeichnet. In der ferromagnetischen Phase wird die langreichweitige Ordnung durch den *Spin-Spin-Korrelator* quantifiziert

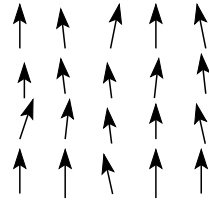
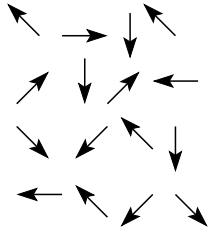
$$C(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \vec{m}(\vec{r}) \vec{m}(\vec{r}') \rangle. \tag{6.8}$$

Während diese experimentell oft nicht direkt gemessen werden kann, ist eine experimentell zugängliche Grösse die *Suszeptibilität*

$$\begin{aligned}
\chi_{ij}(\vec{r}, \vec{r}') &= \frac{\delta \langle m_i(\vec{r}) \rangle}{\delta h_j(\vec{r}')} \tag{6.9} \\
&= \frac{1}{\beta} \frac{\delta^2 \log Z(T, \vec{h}(\vec{r}))}{\delta h_i(\vec{r}) \delta h_j(\vec{r}')} \\
&= \beta [\langle m_i(\vec{r}) m_j(\vec{r}') \rangle - \langle m_i(\vec{r}) \rangle \langle m_j(\vec{r}') \rangle] \\
&= \beta \langle (m_i(\vec{r}) - \langle m_i(\vec{r}) \rangle) (m_j(\vec{r}') - \langle m_j(\vec{r}') \rangle) \rangle \\
&= \frac{1}{kT} \langle (\delta m_i(\vec{r})) (\delta m_j(\vec{r}')) \rangle.
\end{aligned}$$

6.3 Phasenübergänge und Symmetriebrechung

Eine ferromagnetische Wechselwirkung tendiert dazu, die Momente auch in Abwesenheit eines directionierenden Feldes auszurichten. In der freien Energie $F = U - TS$ erzeugt der entropische Beitrag bei hohen Temperaturen eine *paramagnetische Phase*. Bei niedrigen Temperaturen gewinnt der Energieterm und die freie Energie wird durch die *ferromagnetisch* geordnete Phase minimiert.

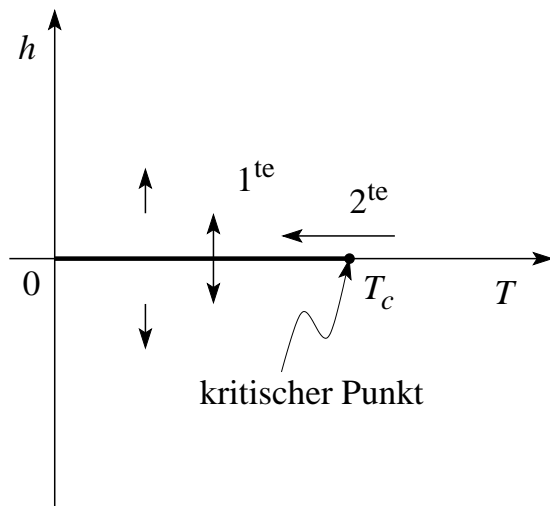


Paramagnetische und ferromagnetische Phase in einem Ferromagneten bei tiefer/hoher Temperatur

In der ferromagnetisch geordneten Phase wird die *Symmetrie des Hamiltonian spontan gebrochen*. Z.B. wird die $O(3)$ -Symmetrie des $\vec{h} = 0$ Heisenberg-Hamiltonian durch die Auszeichnung einer Magnetisierungsrichtung $\langle \hat{m} \rangle$ im Grundzustand/in der ferromagnetischen Phase gebrochen. Da der Zustand $\{\vec{S}_i\}$ zu \hat{m} und der Zustand $\{-\vec{S}_i\}$ zu $-\hat{m}$ identische Energie haben, ist $\langle \hat{m} \rangle$ streng genommen identisch 0. Mathematisch müssen wir die Symmetrie explizit brechen, um eine endliche Magnetisierung zu finden, z.B. durch den folgenden Grenzprozess:

$$\langle \vec{m}(T) \rangle = \lim_{\vec{h} \rightarrow 0} \lim_{N \rightarrow \infty} \langle \vec{m}(T, \vec{h}, N) \rangle, \quad (6.10)$$

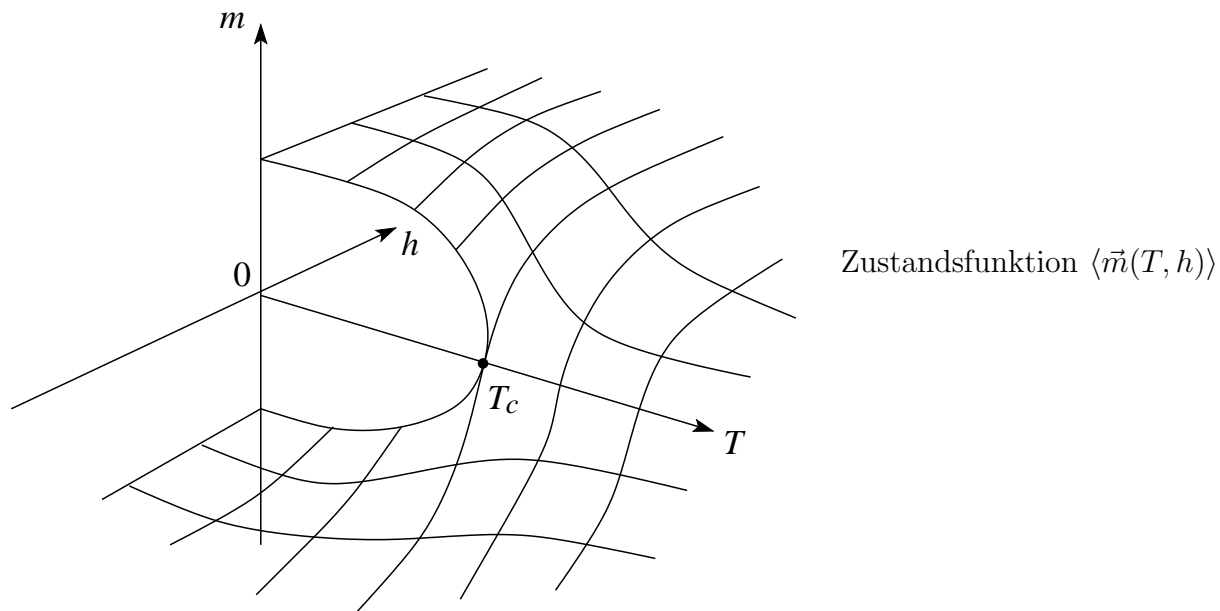
wobei $\langle \vec{m}(T, \vec{h}, N) \rangle$ durch Gleichung (6.7) definiert ist. Damit erhalten wir das folgende Phasendiagramm:



Phasendiagramm für gebrochene Symmetrie

Der Übergang bei T_c im $h = 0$ Feld ist zweiter Ordnung: Die Magnetisierung wächst hingegen stetig von 0 für $T < T_c$. Der Übergang bei $T = \text{const.} < T_c$ und $h = 0$ ist erster Ordnung: Die Magnetisierung springt von $-|m|\hat{e}$ auf $|m|\hat{e}$.

Die Zustandsfunktion $\langle \vec{m}(T, h) \rangle$ hat dann die folgende Form:



Für $\vec{h} = 0$ spielt die spontane Magnetisierung $\langle \vec{m}(T) \rangle$ die Rolle des *Ordnungsparameters*, der spezifiziert, wie (d.h. in welche Richtung) die Symmetrie spontan gebrochen wurde. Mit der spontanen Symmetriebrechung wird eine *langreichweitige Ordnung* im System etabliert.

6.4 Molekularfeld (Mean-Field) Theorie

Wir starten vom Hamiltonian (6.2) im Ising-Modell,

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i, j \rangle} S_i^z S_j^z - \mu h \sum_i S_i^z, \quad (6.11)$$

wo die Bindung $\langle i, j \rangle$ einmal gezählt wird. Jeder Spin bewegt sich im äusseren Feld h und im effektiven Feld seiner Nachbarn

$$\mu h'_i = \mu h + \sum_j J S_j^z. \quad (6.12)$$

In der Molekularfeldapproximation ersetzen wir S_j^z in (6.12) durch ein *mittleres Feld* $\langle S \rangle$,

$$\mu h' = \mu h + zJ \langle S \rangle$$

Damit erhalten wir den Einteilchenhamiltonian durch Einsetzen in Gleichung (6.11)

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} &= -\frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} [(\underbrace{S_i^z - \langle S \rangle}_{\delta S_i^z}) + \langle S \rangle][(\underbrace{S_j^z - \langle S \rangle}_{\delta S_j^z}) + \langle S \rangle] - \mu h \sum_i S_i^z \\
&= -\frac{J}{2} N z \langle S \rangle^2 - J z \langle S \rangle \sum_i \delta S_i^z - \mu h \sum_i S_i^z - J \sum_{\langle i,j \rangle} \delta S_i^z \delta S_j^z \\
&\approx \frac{J}{2} z N \langle S \rangle^2 - \mu h' \sum_i S_i^z,
\end{aligned}$$

wobei wir jede Bindung zweimal gezählt und die Quadrate der Fluktuationen weggelassen haben.

$$\mathcal{H}_{MF} = \frac{J}{2} z N \langle S \rangle^2 - \mu h' \sum_i S_i^z.$$

Dieser Hamiltonian ist (bis auf die Konstante) eine Summe von Einteilchenhamiltonians $H_1 = -\alpha S^z$, $\alpha = \mu h'$. Dies ermöglicht die Berechnung der für die statistische Mechanik relevanten Grössen. Die Zustandssumme lässt sich schreiben als

$$Z_N(T, h) = Z_1(T, h)^N,$$

mit

$$Z_1 = e^{\beta\alpha} + e^{-\beta\alpha} = 2 \cosh \beta\alpha.$$

Den Parameter $\langle S \rangle$ erhält man dann mit Gleichung (6.7) aus der *Selbstkonsistenzgleichung*

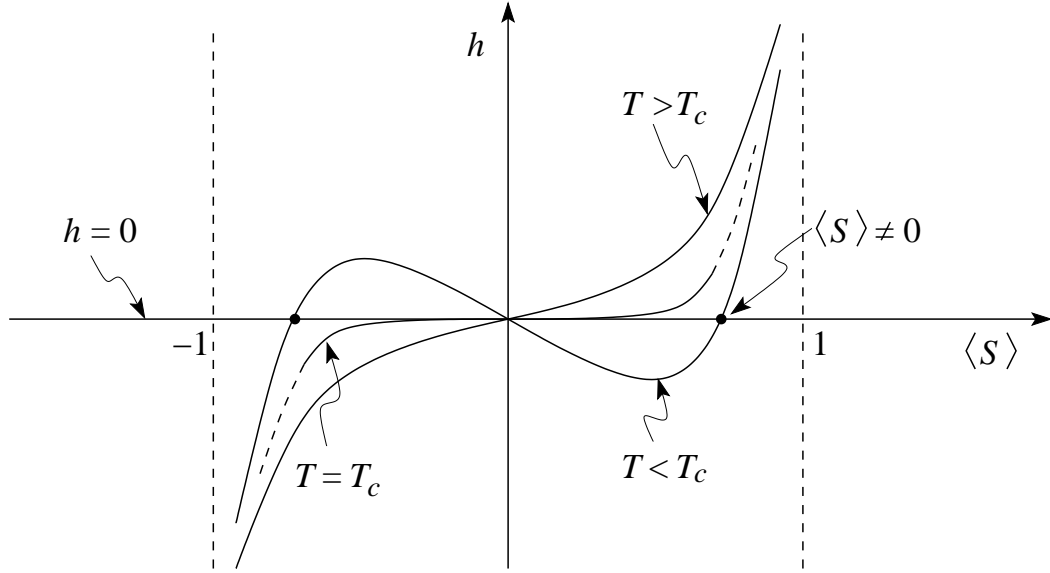
$$\begin{aligned}
\langle S \rangle &= \frac{\partial}{\partial \beta\alpha} \ln Z_1 \\
&= \frac{\partial}{\partial \beta\alpha} \ln 2 \cosh \beta\alpha \\
&= \tanh\left(\frac{\mu h + z J \langle S \rangle}{k_B T}\right), \tag{6.13}
\end{aligned}$$

$$\rightarrow \mu h = k_B T \operatorname{artanh} \langle S \rangle - z J \langle S \rangle. \tag{6.14}$$

Die untenstehende Figur zeigt eine graphische Analyse der Funktion $\langle S \rangle$.

Für $T < T_c$ gibt es Lösungen für $h = 0$ mit $\langle S \rangle \neq 0$. Damit erhalten wir T_c aus der Bedingung

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \mu h}{\partial \langle S \rangle} &\simeq \frac{\partial}{\partial \langle S \rangle} (k_B T \langle S \rangle - z J \langle S \rangle) = 0 \\
\rightarrow k_B T_c &= z J. \tag{6.15}
\end{aligned}$$



Dabei haben wir benutzt, dass $\operatorname{artanh}(x) \approx x$ für $x \ll 1$.
Das Verhalten nahe bei T_c erhalten wir aus der kubischen Approximation

$$\mu h = k_B T \left(\langle S \rangle + \frac{\langle S \rangle^3}{3} \right) - zJ \langle S \rangle.$$

Wenn wir das äussere Feld h gegen 0 streben lassen und $T \lesssim T_c$ gilt, ergibt sich die *spontane Magnetisierung* aus

$$\begin{aligned} k_B T \left(1 + \frac{\langle S \rangle^2}{3} \right) - \underbrace{zJ}_{k_B T_c} &= 0, \\ \langle S \rangle^2 &= 3 \left(\frac{T_c}{T} - 1 \right), \\ \rightarrow \langle S \rangle &\approx \pm \sqrt{3} \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}}. \end{aligned} \quad (6.16)$$

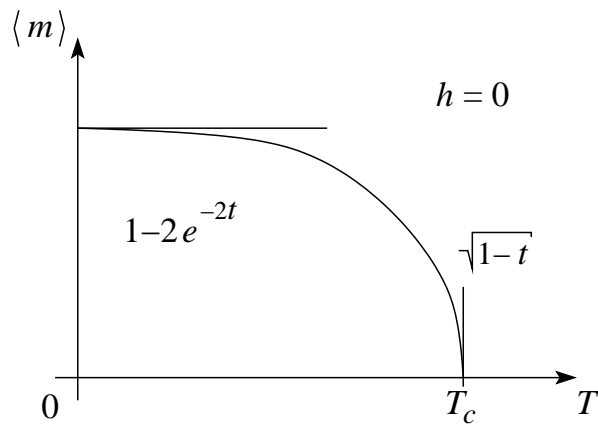
Für $T \rightarrow 0$ ist $\langle S \rangle \approx 1$ und wir haben

$$\operatorname{artanh}(\langle S \rangle) = \frac{1}{2} \log \left(\frac{1 + \langle S \rangle}{1 - \langle S \rangle} \right) \approx \frac{1}{2} \log \left(\frac{2}{1 - \langle S \rangle} \right).$$

Einsetzen in Gleichung (6.14) liefert für $h = 0$

$$\langle S \rangle \approx 1 - 2e^{-2(T_c/T)\langle S \rangle} \approx 1 - 2e^{-2T_c/T}. \quad (6.17)$$

Insgesamt ergibt sich also eine Temperaturabhängigkeit wie in unterstehender Figur für die Magnetisierung.



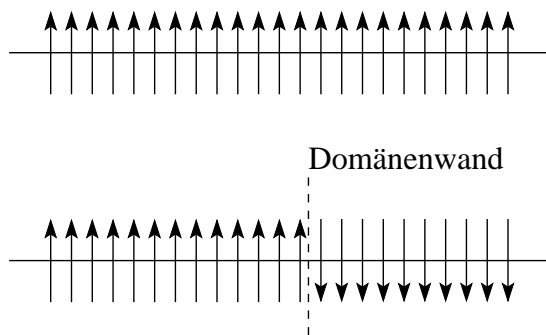
Magnetisierung als Funktion von T bei $h = 0$

Die obigen Resultate sind im wesentlichen *unabhängig* von der Dimensionalität des Modells. Letztere geht nur via $z \sim 2d$ ein und erhöht T_c . Dies ist ein erster Hinweis, dass höhere Dimensionalität die geordnete Phase stärker bevorzugt.

Bei niedrigen Dimensionen liefert die MFT allerdings oft ungenaue Ergebnisse. Im folgenden studieren wir, wie die MFT in magnetischen Systemen bei niedrigen Dimensionalitäten versagt.

6.5 1D-Ising Modell

Das folgende einfache Argument zeigt, dass das Ising-Modell in 1D bei endlichen Temperaturen keinen Ferromagnetismus zeigt: Betrachte die geordnete Ising-Kette in unten stehender Figur.



Geordnete Ising-Kette und Domänenwand in der Ising-Kette

Die Einführung einer Domänenwand kostet eine Energie $2J$. Indem die Domänenwand in

jedem der $N - 1$ Zwischenräume platziert werden kann, kostet die Domänenwand die *freie Energie*

$$F_{DW} = 2J - T \log(N - 1). \quad (6.18)$$

Für $N \rightarrow \infty$ ist $F_{DW} < 0$ für alle $T > 0$ und das Ising-Modell zeigt keine geordnete Phase. Nur bei $T = 0$ ist ferromagnetische Ordnung möglich; man sagt, dass $T_c = 0$ sei.

Das 1D-Ising-Modell lässt sich zudem *exakt* lösen, wozu man sich der *Transfermatrix-Methode* bedient. Diese kann für Systeme verwendet werden, welche sich so in Subsysteme unterteilen lassen, dass jeweils nur benachbarte Subsysteme miteinander wechselwirken. Wir betrachten N Spins mit periodischen Randbedingungen $S_1 = S_{N+1}$. Die Zustandssumme $Z_N(T, h)$ aus Gleichung (6.6) lässt sich schreiben als

$$Z_N(T, h) = \sum_{\{S_k\}} e^{-\beta[\mathcal{H}_H + \mathcal{H}^{\text{ext}}(\vec{h})]} \quad (6.19)$$

$$= \sum_{\{S_k\}} e^{-\beta[\mathcal{H}_H + \mathcal{H}^{\text{ext}}(\vec{h})]} \sum_{S_1} \sum_{S_2} \dots \sum_{S_N} \exp\left(\beta \sum_{k=1}^N [JS_k S_{k+1} + \frac{\mu h}{2}(S_k + S_{k+1})]\right). \quad (6.20)$$

Wir definieren die Transfermatrix T durch

$$T = \begin{pmatrix} e^{\beta[J+\mu h]} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta[J-\mu h]} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{1-1} \\ T_{-11} & T_{-1-1} \end{pmatrix}. \quad (6.21)$$

Dabei ist $T_{S_i S_j}$ die Wahrscheinlichkeit, dass wenn sich der k -te Spin im Zustand S_i befindet, der $k + 1$ -te im Zustand S_j ist.

Mit $\vec{S}_i \in \left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}$ lässt sich Z_N schreiben als

$$\begin{aligned} Z_N(T, h) &= \sum_{S_1} \dots \sum_{S_N} T_{S_1 S_2} T_{S_2 S_3} \dots T_{S_N S_{N+1}} \\ &= \sum_{\vec{S}_1} \dots \sum_{\vec{S}_N} \vec{S}_1^T T \vec{S}_2 \vec{S}_2^T T \vec{S}_3 \dots \vec{S}_N^T T \vec{S}_{N+1} \\ &= \sum_{\vec{S}_1} \vec{S}_1^T T \underbrace{\left(\sum_{\vec{S}_2} \vec{S}_2 \vec{S}_2^T \right)}_{\mathbb{1}} T \vec{S}_3 \dots \underbrace{\left(\sum_{\vec{S}_N} \vec{S}_N \vec{S}_N^T \right)}_{\mathbb{1}} T \vec{S}_{N+1} \\ &= \sum_{\vec{S}_1} \vec{S}_1^T T^N \vec{S}_1 \\ &= \lambda_+^N + \lambda_-^N. \end{aligned}$$

Die Eigenwerte λ_{\pm} der Transfermatrix T ergeben sich zu

$$\lambda_{\pm} = e^{J/k_B T} \left[\cosh \frac{\mu h}{k_B T} \pm \sqrt{\sinh^2 \frac{\mu h}{k_B T} + e^{-4J/k_B T}} \right]. \quad (6.22)$$

Im thermodynamischen Grenzwert $N \rightarrow \infty$ ist nur der grössere Eigenwert $\lambda_+ > \lambda_-$ relevant. Mit Gleichung (6.7) erhalten wir die Magnetisierung

$$\begin{aligned} \langle m(T, h) \rangle &= \frac{1}{\beta N} \frac{\partial}{\partial \vec{h}} \log Z_N(T, \vec{h}) \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \vec{h}} \log \lambda_+ \\ &\stackrel{h \text{ klein}}{\simeq} \mu \frac{\sinh(\mu h/k_B T)}{\sqrt{\sinh^2(\mu h/k_B T) + e^{-4J/k_B T}}} \\ &\stackrel{h \rightarrow 0}{\simeq} \frac{\mu^2 h}{k_B T} e^{2J/k_B T} \rightarrow 0. \end{aligned}$$

Es gibt also keine spontane Magnetisierung. Die Suszeptibilität

$$\chi = \frac{\partial m}{\partial h} = \frac{\mu^2}{k_B T} e^{2J/k_B T} \quad (6.23)$$

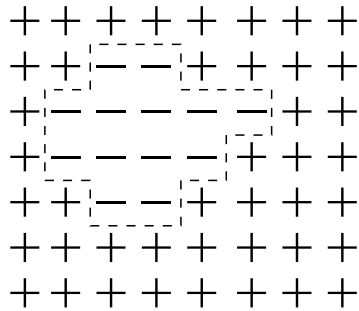
divergiert für $T \rightarrow 0$ und signalisiert damit den $T = 0$ Phasenübergang.

6.6 2D-Ising-Modell

Wir geben ein Argument, dass das Ising-Modell in 2D einen Phasenübergang bei endlichen Temperaturen zeigt, indem wir einen Beweis konstruieren, dass bei $h = 0$ und $T > 0$ genügend klein, eine endliche Magnetisierung $\langle S \rangle > 0$ existiert.

Betrachte den $T = 0$ Grundzustand mit allen Spins $\uparrow = +$. Erhöhen wir die Temperatur, so erscheinen $\downarrow = -$ Domänen, die eine Energie $2JL$ kosten, wobei $L =$ die Länge der Domänenwand ist. Die Ausdehnung dieser Domäne kostet eine Energie die proportional in L ist und wir werden sehen, dass sie von der Entropie nicht wettgemacht werden kann, die Phase bleibt bei genügend kleinen $T > 0$ geordnet.

Beachte: Eine Domäne in 1D kostet L^0 , in 2D L^1 und in d Dimensionen L^{d-1} . Somit wird mit zunehmender Dimension die geordnete Phase "stabiler".

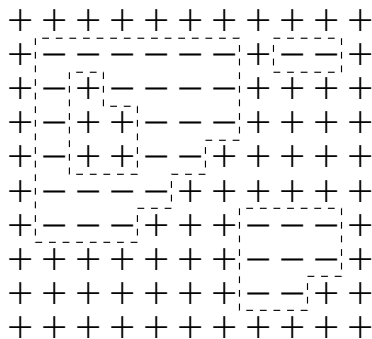


Domänenbildung aus dem Grundzustand

Beweis (Peierls, Griffiths):

Wir betrachten einen beliebigen Spin S^* im Gitter; p_+ sei die Wahrscheinlichkeit, dass $S^* = 1$ ist, $p_- + p_+ = 1$, $\langle S^* \rangle = p_+ - p_-$.

Wir fixieren den Rand auf +. Langreichweitige Ordnung stellt sich ein, falls $\langle S^* \rangle = 1 - 2p_- \approx 1$. Um eine Bedingung dafür zu finden, schätzen wir p_- ab.



Zum Beweis von Peierls und Griffiths: Gestrichelte Linien sind die durch Domänengrenzen definierten Loops.

Ist $S^* = -1$, so liegen eine ungerade Anzahl $2n + 1$ Loops zwischen S^* und dem Rand. Die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Konfiguration ist gegeben durch Gleichung (5.27). Die Wahrscheinlichkeit einer Konfiguration mit $S^* = -1$ lässt sich dann schreiben als

$$\begin{aligned}
 p_- &= \sum_{\substack{\text{Konfigurationen} \\ \text{mit } S^* = -1}} \omega(x) \\
 &= \sum_{\substack{\text{Konfigurationen} \\ \text{mit } S^* = -1}} \frac{1}{Z} e^{-2JL_{\text{tot}}/k_B T},
 \end{aligned}$$

wobei L_{tot} die Gesamtlänge aller Loops in dieser bestimmten Konfiguration bezeichnet. Dies lässt sich aufteilen in eine Summe über alle Konfiguration mit einer geraden Anzahl

Loops und einer über alle innersten Loops, die mit den äusseren kompatibel sind. Es bezeichne L_{Rest} die Gesamtlänge der äusseren Loops (ohne den innersten) und L die Länge des innersten Loops.

$$\begin{aligned}
p_- &= \sum_{\substack{\text{Konfig. mit ungerader} \\ \text{Anz. Loops um } S^*}} \frac{1}{Z} e^{-2JL_{\text{tot}}/k_B T} \\
&= \sum_{\substack{\text{Konfig. mit gerader} \\ \text{Anz. Loops um } S^*}} \sum_{\substack{\text{innerste Loops} \\ \text{komp. mit äusseren}}} \frac{1}{Z} e^{-2JL_{\text{tot}}/k_B T} \\
&= \sum_{\substack{\text{Konfig. mit gerader} \\ \text{Anz. Loops um } S^*}} \sum_{\substack{\text{innerste Loops} \\ \text{komp. mit äusseren}}} \frac{1}{Z} e^{-2JL_{\text{rest}}/k_B T} e^{-2JL/k_B T} \\
&< \sum_{\substack{\text{Konfig. mit gerader} \\ \text{Anz. Loops um } S^*}} \sum_{\substack{\text{alle innersten} \\ \text{Loops}}} \frac{1}{Z} e^{-2JL_{\text{rest}}/k_B T} e^{-2JL/k_B T} \\
&= \underbrace{\sum_{\substack{\text{Konfig. mit gerader} \\ \text{Anz. Loops um } S^*}} \frac{1}{Z} e^{-2JL_{\text{rest}}/k_B T}}_{p_+ \leq 1} \sum_{\text{innerste Loops}} e^{-2JL/k_B T} \\
&\leq \sum_L g(L) e^{-2JL/k_B T},
\end{aligned}$$

wobei $g(L)$ die Anzahl Loops der Länge L bezeichnet. Diese Grösse werden wir nun abschätzen.

In unserer Abschätzung von $g(L)$ starten wir an einem beliebigen Punkt in der Domäne. Für die Fläche der Domäne setzen wir das Maximum $(L/4)^2$ an. Im ersten Schritt wählen wir aus vier Richtungen, in jedem folgenden aus deren drei. Wir ignorieren Überschneidungen, weil dadurch die Anzahl Konfigurationen nur grösser wird. Damit erhalten wir

$$g(L) = \left(\frac{L}{4}\right)^2 \cdot 4 \cdot 3^{L-1} \cdot \frac{1}{2L}. \quad (6.24)$$

Der letzte Faktor berücksichtigt, dass wir an jedem Punkt des Loops starten können und selbigen im (Gegen-)Uhrzeigersinn durchlaufen. Damit finden wir

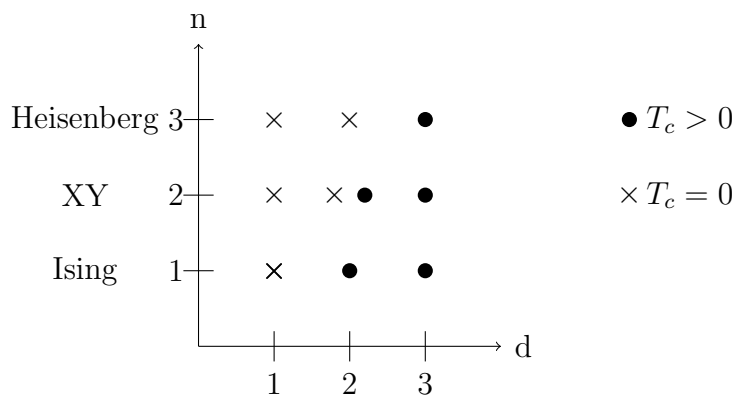
$$\begin{aligned}
p_- &< \sum_{L=4,6,\dots}^{\infty} \frac{L}{24} 3^L e^{-2JL/T} \\
&< \frac{1}{24} \sum_{L=4,5}^{\infty} \frac{-d}{d\alpha} e^{-\alpha L}, \quad \alpha = \frac{2J}{T} - \ln 3 \\
&= \frac{1}{24} \left(-\frac{d}{d\alpha} \frac{e^{-4\alpha}}{1 - e^{-\alpha}} \right) < \frac{5}{24} \frac{e^{-4\alpha}}{1 - e^{-\alpha}}, \quad (6.25)
\end{aligned}$$

und

$$\langle S^* \rangle = 1 - 2p_- > 1 - \frac{5}{12} \frac{e^{4\alpha}}{1 - e^{-\alpha}} > 0.98 \quad (6.26)$$

für $T < J$, $e^{-\alpha} < 0.41$. Damit existiert unterhalb von $T = J$ mit Sicherheit eine geordnete Phase.

Für das Heisenberg- und das XY-Modell folgt aus dem *Theorem von Hohenberg, Mermin und Wagner*, dass es hier keine langreichweitige Ordnung gibt: In Systemen mit *kontinuierlicher Symmetrie* ($n \geq 2$) wird jede langreichweitige Ordnung in *einer und zwei Dimensionen* durch Fluktuationen zerstört.

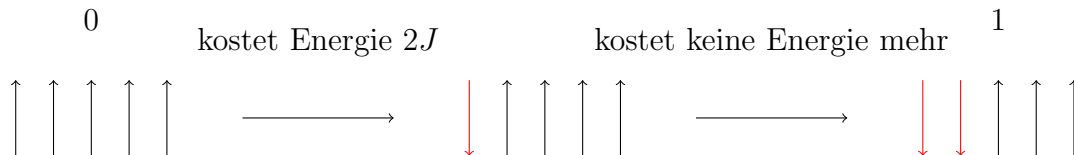


Obige Figur zeigt, in welchen Systemen es langreichweitige Ordnung bei endlicher Temperatur gibt. Der Fall des XY-Modells in 2D ist marginal: das System verhält sich für endliche T wie ein kritisches System, die langreichweitige Ordnung wird nur langsam zerstört (polynomiale statt exponentielle Abhängigkeit von der Distanz).

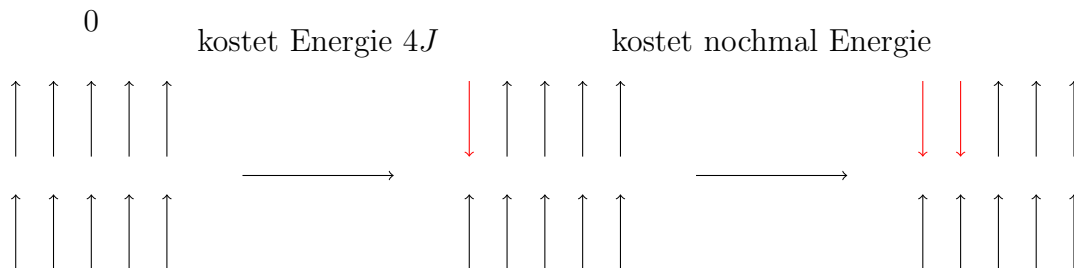
Bemerkung:

Bei der Besprechung des Ising-Modells wurde erklärt, warum Systeme mit hoher Dimension stabiler für langreichweitige Ordnung sind: die Energie-Kosten einer Domänenwand der Länge L skaliert wie L^{d-1} , wobei d die Dimension ist. Aus dem gleichen Grund sind auch Harddisks in zwei Dimensionen stabil gegen Fehler. Ein Bit wird hier durch N Spins kodiert: Alle Spins \uparrow bedeutet 0 und alle \downarrow bedeutet 1.

In einer Dimension kostet nur die Initialisierung des Fehlers durch einen Spinflip Energie. Dessen Fortpflanzung kostet dann nichts mehr.



In zwei Dimensionen hingegen kostet auch die Fortpflanzung des geflippten Spins Energie. Damit das ganze Bit fehlerhaft wird, müssen zuerst mindestens die Hälfte aller Spins geflippt und die damit verbundene Energiebarriere überwunden werden.



7 Der dritte Hauptsatz

Durch Beobachtungen an chemischen Reaktionen motiviert, formulierte Nernst 1906 die folgende Aussage:

“Jede chemische Reaktion verläuft am absoluten Nullpunkt ohne Entropieänderung.”

Planck (1911) verschärfte dies zum 3. Hauptsatz:

“Für jedes System strebt die Entropie für $T \rightarrow 0$ gegen einen von anderen Zustandsvariablen x (z.B. für ein Mehrstoffsystem $x = (V, N_1, \dots, N_r)$ oder $x = (p, N_1, \dots, N_r)$) unabhängigen *endlichen* Wert.”

Dieser Wert kann Null gesetzt werden durch Normierung der Entropie (1.8):

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, x) = 0. \quad (7.1)$$

In der Form (7.1) des 3. Hauptsatzes sind zwei Aussagen enthalten:

Existenz des Limes: Die Integrale

$$S(T, V) = \int_0^T d\tau \frac{c_V(\tau)}{\tau},$$
$$S(T, p) = \int_0^T d\tau \frac{c_p(\tau)}{\tau}$$

konvergieren bei $\tau = 0$. Dies erfordert $c_V \rightarrow 0$, $c_p \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$.

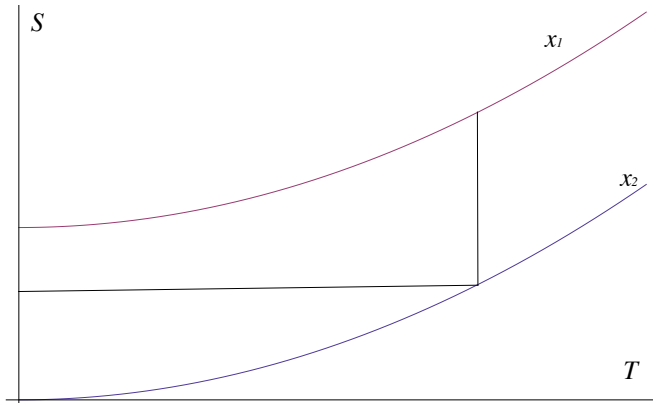
Unabhängigkeit des Limes von den festgehaltenen Variablen:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0,$$
$$-\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = 0$$

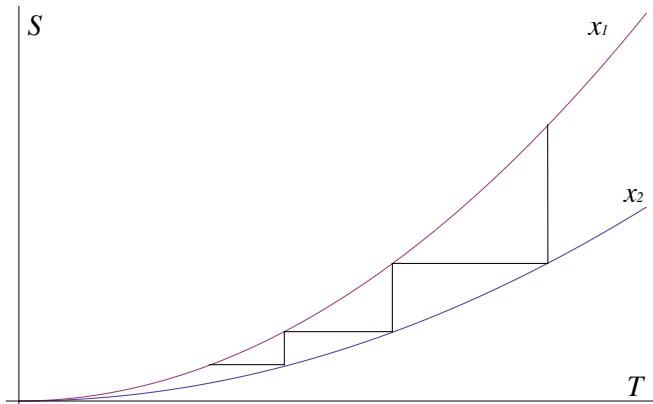
(erstes Gleichheitszeichen: Maxwell-Relationen). Druck- $p^{-1}(\partial p/\partial T)_V$ und Ausdehnungskoeffizient $V^{-1}(\partial V/\partial T)_p$ verschwinden für $T \rightarrow 0$.

Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts:

Wir geben eine heuristische Begründung, dass aus dem 3. Hauptsatz folgt, dass der absolute Nullpunkt nicht erreicht werden kann. Da wir kein Wärmebad beim absoluten Nullpunkt zur Verfügung haben (horizontale Linien im T-S-Diagramm), muss er durch eine Folge von adiabatischen und isothermen Prozessen erreicht werden (vertikale Linien).



Hier eine Situation in der dies möglich wäre: x bezeichnet zum Beispiel den Druck und Abkühlung erfolgt durch adiabatische Expansion. Dies widerspricht aber dem 3. Hauptsatz, weil die Entropie am absoluten Nullpunkt unabhängig von x sein muss.



Wenn Entropie am absoluten Nullpunkt unabhängig von x ist, lässt er sich nicht durch eine Folge von adiabatischen und isothermen Prozessen erreichen.

Bemerkung:

Der 3. Hauptsatz stimmt im Allgemeinen nicht mehr, sobald man die mikroskopischen Freiheitsgrade des Systems kontrollieren kann. Auch das ideale Gas erfüllt den 3. Hauptsatz nicht: Nach (1.16) ist hier

$$S - S_0 = \int_{T_0}^T c_V(T) \frac{dT}{T} + R \log \frac{V}{V_0} .$$

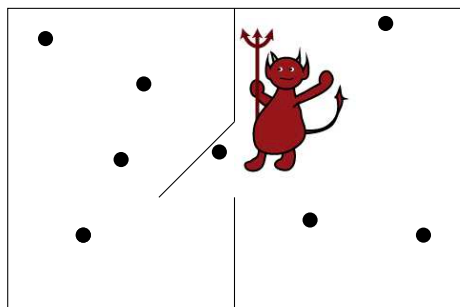
Die Entropie hängt also auch für $T = 0$ vom Volumen ab.

Auch Systeme mit Freiheitsgraden, von denen die Energie unabhängig ist, erfüllen den 3. Hauptsatz nicht. In diesem Fall ist der Grundzustand entartet: es gibt viele mikroskopische Realisierungen und je grössere deren Anzahl ist, desto grösser ist auch die Entropie.

8 Maxwell-Dämon

Der Maxwell-Dämon ist ein Gedankenexperiment (Maxwell 1871), das den zweiten Hauptsatz in Frage stellt. Man denke sich einen Behälter, welcher durch eine Trennwand mit einer verschliessbaren Öffnung in zwei Teile getrennt ist. Beide Hälften enthalten Gaspartikel von zunächst gleicher Temperatur. Ein Dämon öffnet und schliesst die Verbindungstür so, dass sich die schnellen Teilchen in der einen und die langsamen auf der anderen Seite des Behälters sammeln.

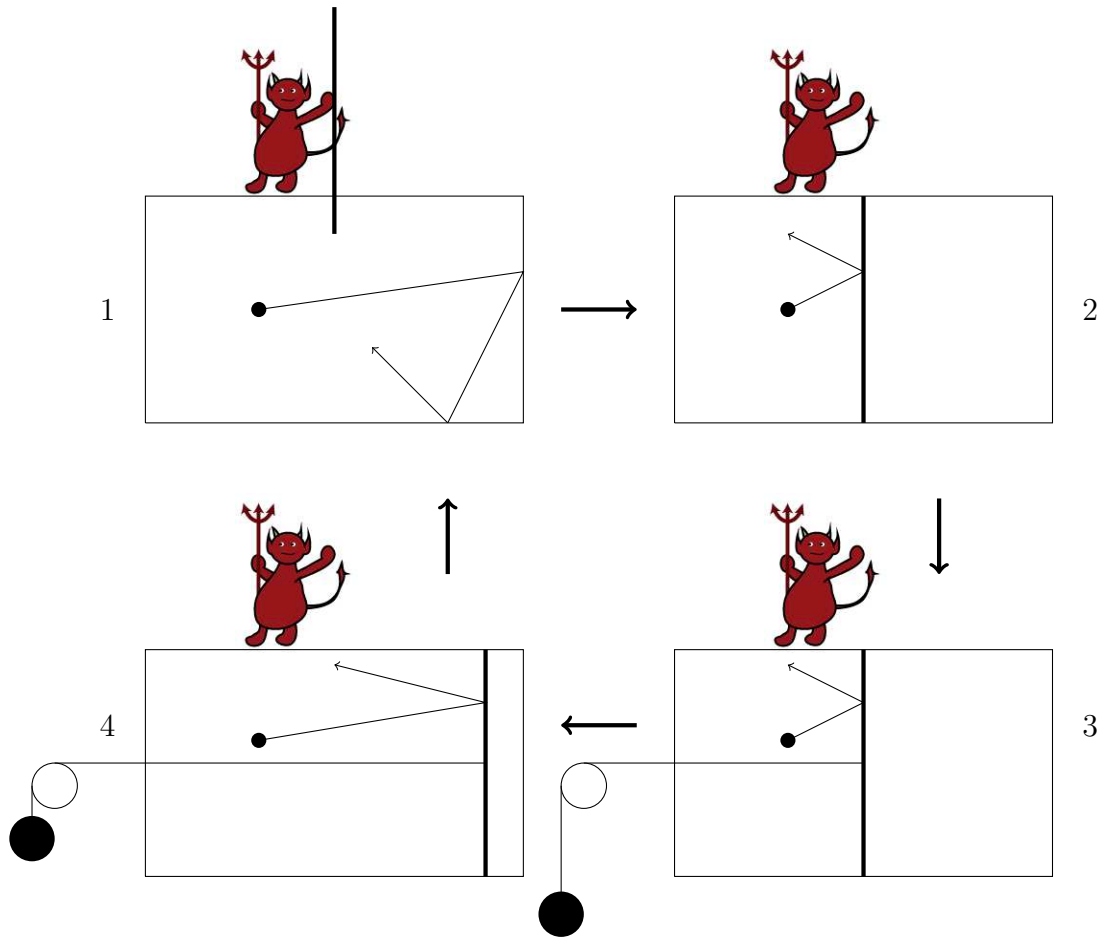
Da es einer idealen Tür keine Energie kostet sie zu öffnen und schliessen, könnte auf diese Weise ein Perpetuum Mobile zweiter Art konstruiert werden, indem die entstehende Temperaturdifferenz für den Antrieb einer Wärmekraftmaschine genutzt wird. Dies würde dem zweiten Hauptsatz widersprechen, weil ausser einer Verringerung der Temperatur keine Änderung gegenüber dem Anfangszustand stattgefunden hat.



1929 wurde das Problem durch Szillárd in seiner Habilitation “Über die Entropieverminderung in einem thermodynamischen System bei Eingriffen intelligenter Wesen” formuliert. Er vereinfachte das Modell, indem er es auf ein Teilchen reduzierte. Der Dämon bringt in diesem Modell die Trennwand ein, wenn das Teilchen in einer vorher festgelegten Hälfte des Behälters ist. An der Trennwand wird ein Gewicht befestigt. Das Teilchen schiebt nun die Trennwand nach Aussen und verrichtet dabei Arbeit an dem Gewicht. Dann ist das System wieder im Anfangszustand und das Spiel beginnt von Neuem. Das System soll dabei an ein Wärmebad gebunden sein, sodass die Temperatur konstant bleibt. Mit jedem Zyklus wird also Arbeit verrichtet, wobei nur die Temperatur der Umgebung verringert wird. Die *Szillárd-Maschine* scheint also wiederum dem zweiten Hauptsatz zu widersprechen.

Erst in den 80er Jahren gelang es Bennet den Widerspruch mit Hilfe des Landauer Prinzips aufzulösen. Das Landauer Prinzip setzt eine untere Schranke für die Energie, welche für Berechnungen gebraucht wird.

Der scheinbare Widerspruch löst sich auf, wenn man beachtet, dass die Information wo



das Teilchen ist, im Gehirn des Dämons gespeichert werden muss. Damit ist der Prozess nicht mehr zyklisch: Anfangs- und Endzustand des Dämons (seines Gehirns) sind nicht identisch. Damit der Zyklus wieder geschlossen ist, muss die Information, wo das Teilchen war, wieder gelöscht werden. Dieser Löschvorgang kostet genau soviel Energie, wie Arbeit gewonnen wurde nämlich $W = kT \log 2$ (Landauer Prinzip).

A Anhang: Die Legendre-Transformation

Definition: Die Teilmenge $A \subset \mathbb{R}^n$ ist **konvex**, falls

$$x, y \in A \implies \lambda x + (1 - \lambda)y \in A, \quad (0 \leq \lambda \leq 1).$$

Eine Funktion $f : D \rightarrow \mathbb{R}$ ($D \subset \mathbb{R}^n$, konvex) wird oft als konvex bezeichnet, falls

$$f(\lambda x + (1 - \lambda)y) \leq \lambda f(x) + (1 - \lambda)f(y) \tag{A.1}$$

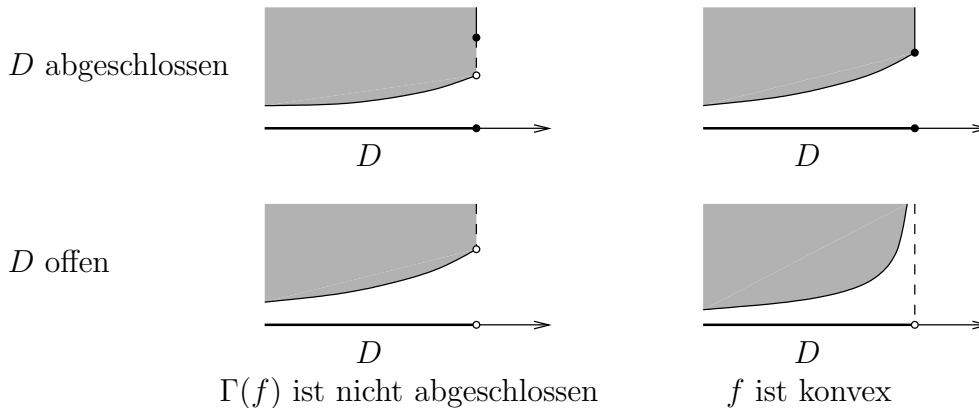
($x, y \in D, 0 \leq \lambda \leq 1$). Fast äquivalent dazu, setzen wir stattdessen

Definition: $f : D \rightarrow \mathbb{R}$ ist konvex, falls “die Menge oberhalb des Graphen”

$$\Gamma(f) = \{(x, t) \mid x \in D, t \geq f(x)\}$$

eine abgeschlossene konvexe Menge im \mathbb{R}^{n+1} ist.

Bemerkung: Diese Definition schliesst nebst (A.1) die Konvexität von D mit ein und regelt im Übrigen das Verhalten am Rand. Wir benutzen diese Definition, weil es nach (A.1) konvexe Funktionen gibt, für die, die im Folgenden definierte, Legendre-Transformation nicht involutiv ist: Punkt ii) in folgendem Satz gilt dann nicht. (Man könnte verlangen, dass f differenzierbar sein muss, aber dies erweist sich als zu starke Forderungen, weil wir es in der Thermodynamik oft mit Funktionen zu tun haben, die nicht differenzierbar sind. Illustration für $n = 1$:



$$\langle p, x \rangle = \sum_{i=1}^n p_i x_i: \text{Skalarprodukt auf } \mathbb{R}^n.$$

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

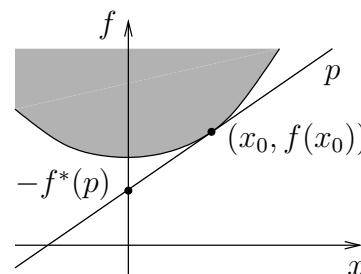
$$f^*(p) = \sup_{x \in D} (\langle p, x \rangle - f(x))$$

endlich ist: $p \in D^*$.

Bemerkung:

$$-f^*(p) = \inf_{x \in D} (f(x) - \langle p, x \rangle) .$$

Geometrische Interpretation ($n = 1$): $-f^*(p)$ ist der untere Rand des Schattens von $\Gamma(f)$ auf der Ordinatenachse, geworfen durch Strahlen der Steigung p .



Satz. Sei $f : D \rightarrow \mathbb{R}$ ($D \subset \mathbb{R}^n$) eine reelle Funktion. Dann gilt

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

$$f^{*(x \rightarrow p)}(p, y) = \sup_x [\langle p, x \rangle - f(x, y)]$$

konkav in y .

Beweis. i) $s \geq f^*(p)$ bedeutet $s \geq \langle p, x \rangle - f(x)$, ($x \in D$), sodass

$$\Gamma(f^*) = \bigcap_{x \in D} \{ \langle p, s \rangle \mid s \geq \langle p, x \rangle - f(x) \} ,$$

was konvex ist, da es der Durchschnitt konvexer Mengen ist. Die Abgeschlossenheit von $\Gamma(f^*)$ folgt daraus, dass der Durchschnitt abgeschlossener Mengen wieder abgeschlossen ist.

ii) Nach Definition ist

$$f^*(p) \geq \langle p, x \rangle - f(x) ,$$

und somit

$$f(x) \geq \langle p, x \rangle - f^*(p) ,$$

für alle $x \in D$, $p \in D^*$. Also $D \subset D^{**}$ und $f(x) \geq f^{**}(x)$. Sei $(x_0, t) \notin \Gamma(f)$, d.h. (x_0, t) mit

$$\begin{cases} t < f(x_0) , & \text{falls } x_0 \in D , \\ t \text{ beliebig} , & \text{falls } x_0 \notin D . \end{cases}$$

Dann gibt es eine Ebene durch (x_0, t) , die unterhalb von $\Gamma(f)$ liegt, d.h. es existiert $p_0 \in \mathbb{R}^n$ mit

$$f(x) \geq t + \langle p_0, x - x_0 \rangle, \quad (x \in D),$$

also mit

$$\langle p_0, x \rangle - f(x) \leq \langle p_0, x_0 \rangle - t.$$

Es folgt $p_0 \in D^*$ und $f^*(p_0) \leq \langle p_0, x_0 \rangle - t$, d.h.

$$\langle p_0, x_0 \rangle - f^*(p_0) \geq t.$$

Nehme nun an, dass $\sup_{p \in D^*} (\langle p, x_0 \rangle - f^*(p)) < f(x_0)$ für $(x_0 \in D)$. Dann können wir immer ein t mit $\sup_{p \in D^*} (\langle p, x_0 \rangle - f^*(p)) < t < f(x_0)$ finden. Dies ist im Widerspruch zu $\langle p_0, x_0 \rangle - f^*(p_0) \geq t$. Also gilt $\sup_{p \in D^*} (\langle p, x_0 \rangle - f^*(p)) \geq f(x_0)$ für $(x_0 \in D)$. Analog lässt sich sehen, dass $\sup_{p \in D^*} (\langle p, x_0 \rangle - f^*(p)) = \infty$ für $(x_0 \notin D)$ gilt:

$$\sup_{p \in D^*} (\langle p, x_0 \rangle - f^*(p)) \begin{cases} \geq f(x_0), & (x_0 \in D) \\ = \infty, & (x_0 \notin D) \end{cases}$$

und somit $D^{**} = D$, $f^{**} = f$.

iii)

$$\sum_{i=1}^2 \alpha_i [\langle p, x \rangle - f(x, y_i)] \leq \langle p, x \rangle - f(x, \sum_i \alpha_i y_i) \leq f^*(p, \sum_i \alpha_i y_i);$$

Übergang zum Supremum über x_1, x_2 liefert $\sum_i \alpha_i f^*(p, y_i) \leq f^*(p, \sum_i \alpha_i y_i)$. □

Wir betrachten den Fall $n = 1$ im Speziellen; D ist nun ein Intervall; f sei konvex.

i) Ist p_0 die Steigung einer Stützgeraden bei x_0 , d.h.

$$f(x) \geq f(x_0) + p_0(x - x_0),$$

so ist

$$f^*(p_0) = p_0 x_0 - f(x_0). \tag{A.2}$$

ii) Ist f differenzierbar, so hat f in x_0 genau eine Stützgerade: die Tangente; also

$$f'(x_0) = p_0. \tag{A.3}$$

Ist f zudem strikt konvex (also f' strikt monoton wachsend) so ist (A.3) umkehrbar:

$$f^*(p) = px - f(x) \quad \text{mit } x = (f')^{-1}(p).$$

iii) Ist f konvex, so gilt (wie zuvor gezeigt) $f^{**} = f$. Falls f auch differenzierbar ist, dann kann gezeigt werden, dass auch f^* differenzierbar ist und es gilt mit (A.3)

$$(f^*)'(p_0) = x_0 . \tag{A.4}$$

Mit (A.3) folgt damit, dass die Inverse von f' gleich $(f^*)'$ ist

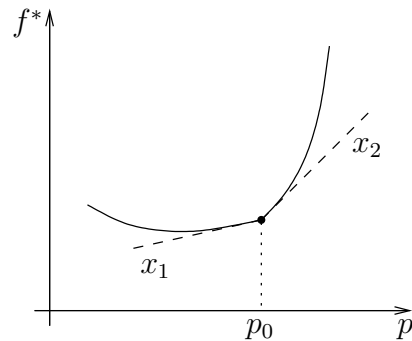
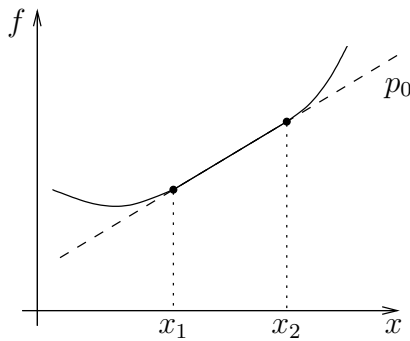
$$(f^*)' = (f')^{-1} . \tag{A.5}$$

iv) Unter Legendretransformation:

Geradenstück

\longleftrightarrow

Ecke



Falls f linear auf $[x_1, x_2]$ ist, so gilt nach (A.2)

$$f^*(p_0) = p_0 x - f(x) , \quad (x \in [x_1, x_2]) ,$$

also für alle $p \in D^*$

$$f^*(p) \geq p x - f(x) = f^*(p_0) + x(p - p_0) ,$$

d.h. alle Geraden durch $(p_0, f^*(p_0))$ mit Steigungen $x \in [x_1, x_2]$ stützen f^* dort.

Hat umgekehrt f eine Ecke bei x_0 mit Steigungen $[p_1, p_2]$, so gilt wiederum nach (A.2)

$$f^*(p) = p x_0 - f(x_0)$$

für alle $p \in [p_1, p_2]$, d.h. $f^*(p)$ ist dort linear.

B Herleitung des Stossterms $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S^+$

$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S^- d^3v_1 d^3x dt$: Wahrscheinlichkeit, dass ein bestimmtes Teilchen während dt aus Phasenvolumen $d^3v_1 d^3x$ um (\vec{x}, \vec{v}_1) gestreut wird (und es davor in diesem Phasenvolumen war).

$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S^+ d^3v_1 d^3x dt$: Wahrscheinlichkeit, dass ein bestimmtes Teilchen während dt in das Phasenvolumen $d^3v_1 d^3x$ um (\vec{x}, \vec{v}_1) gestreut wird.

Den ersten Term hatten wir in Kapitel 4 hergeleitet (siehe Gleichung (4.13)).

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S^- d^3v_1 d^3x dt = \left[\int f_1 f_2 u \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{v_1 \rightarrow v'_1, v_2 \rightarrow v'_2} d^2\hat{u}' d^3v_2 \right] d^3v_1 d^3x dt \quad (\text{B.1})$$

wobei über \hat{u}' und v_2 integriert wird.

Ziel: daraus direkt $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S^+ d^3v_1 d^3x dt$ bestimmen. Dazu definieren wir (lassen x und t weg)

$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S^{v_1 \rightarrow v'_1, v_2 \rightarrow v'_2} d^3v_1 d^3v_2 d^2\hat{u}'$: Wahrscheinlichkeit für den Stoß ($v_1 \rightarrow v'_1, v_2 \rightarrow v'_2$)

Dann ist

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S^- d^3v_1 = \left[\int \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S^{v_1 \rightarrow v'_1, v_2 \rightarrow v'_2} dv_2^3 d^2\hat{u}' \right] d^3v_1 \quad (\text{B.2})$$

wobei wir über v_2 und \hat{u}' integrieren. Ausserdem ist

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S^+ d^3v_1 &= \left[\int \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S^{v'_1 \rightarrow v_1, v'_2 \rightarrow v_2} dv_2^3 d^2\hat{u}' \right] d^3v_1 \\ &= \left[\int \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S^{v'_1 \rightarrow v_1, v'_2 \rightarrow v_2} d^3v'_2 d^2\hat{u}' \right] d^3v'_1, \end{aligned}$$

wobei $v'_1 = v'_1(v_1, v'_2, \hat{u})$ ist. Dabei haben wir verwendet, dass $d^3v_2 d^2\hat{u}' d^3v_1 = d^3v'_2 d^2\hat{u}' d^3v'_1$ gilt (siehe Gleichung (4.9)). Vergleichen mit (B.2) zeigt, dass die beiden Terme gleich sind, nur mit $v_1 \leftrightarrow v'_1, v_2 \leftrightarrow v'_2$ und $\hat{u}' \leftrightarrow \hat{u}$. Mit (B.1) finden wir deshalb

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S^+ d^3v_1 = \left[\int f'_1 f'_2 u' \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{v'_1 \rightarrow v_1, v'_2 \rightarrow v_2} d^2\hat{u}' d^3v'_2 \right] d^3v'_1.$$

Unter der Annahme, dass der Stossprozess zeitsymmetrisch ist gilt $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{v'_1 \rightarrow v_1, v'_2 \rightarrow v_2} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{v_1 \rightarrow v'_1, v_2 \rightarrow v'_2}$ und daher

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S^+ d^3 v_1 = \left[\int f'_1 f'_2 u \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{v_1 \rightarrow v'_1, v_2 \rightarrow v'_2} d^2 \hat{u}' d^3 v_2 \right] d^3 v_1.$$

Im letzten Schritt haben wir nochmals Gleichung (4.9) und $u = u'$ verwendet. Und damit sind wir fertig :).

Literatur zur Thermodynamik

Lehrbücher:

Allgemein:

K. Huang, Statistical Mechanics (Wiley)

R. Becker, Theorie der Wärme (Springer)

L.D. Landau, E.M. Lifschitz, Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band V. Statistische Physik (Akademie-Verlag)

F. Reif, Statistische Physik und Theorie der Wärme (de Gruyter)

W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker, Thermodynamics and statistical mechanics (Springer)

Thermodynamik:

N. Straumann, Thermodynamik (Springer, www.itp.uzh.ch/lectures)

H.B. Callen, Thermodynamics (Wiley)

Statistische Mechanik:

W. Nolting, Grundkurs: Theoretische Physik, Band VI. Statistische Physik (Springer)

R.K. Pathria, Statistical Mechanics (Butterworth-Heinemann)

Statistische Mechanik (fortgeschrittene Literatur):

D. Ruelle, Statistical Mechanics (Rigorous Results) (Addison-Wesley)

S.K. Ma, Modern Theory of Critical Phenomena (Benjamin)

Originalarbeiten:

E.H. Lieb, J. Yngvason, A Guide to Entropy and the Second Law of Thermodynamics (AMS), www.ams.org/notices/199805/lieb.pdf