Statistische Mechanik

Fabian Hassler

2025

Prof. Dr. Fabian Hassler
Institut für Quanteninformation
RWTH Aachen

Tipp- und sonstige Fehler bitte F. Hassler mitteilen.

Dieses Werk steht unter der Lizenz CC BY-NC 4.0.

Inhaltsverzeichnis

1 Die Hauptsätze der Thermodynamik **1**

1.1 Einleitendes Beispiel 2
1.2 Innere Energie, Arbeit, mechanisches Gleichgewicht 4
1.3 Erster Hauptsatz der Thermodynamik 9
1.4 Ideales Gas, Kreisprozesse 12
1.5 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik 15
1.6 Dritter Hauptsatz der Thermodynamik 22

2 Thermodynamische Potentiale **25**

2.1 Entropie 25
2.2 Antwortgrößen 28
2.3 Innere Energie 30
2.4 Legendre-Transformation 33
2.5 Enthalpie 34
2.6 Freie Energie 36
2.7 Gibbs-Energie 37
2.8 Teilchenaustausch und großes Potential 39
2.9 Mehrstoffsysteme 40
2.10 Chemische Gleichgewichte 45

3 Phasenübergänge **49**

3.1 Verdampfen 49
3.2 Gibbssche Phasenregel 51
3.3 Van-der-Waals-Gas 53
3.4 Universalität, kritische Exponenten 55

4 Statistische Mechanik **59**
4.1 Entropie . . . 60
4.2 Quantenmechanik . . . 62
4.3 Klassische Mechanik . . . 65
4.4 Wahrscheinlichkeitsrechnung . . . 68
4.5 Mikrokanonisches Ensemble . . . 74
4.6 Kanonisches Ensemble . . . 76
4.7 Äquivalenz der Ensembles . . . 84
4.8 Großkanonisches Ensemble . . . 86

5 Quantengase **89**
5.1 Rotationen diatomiger Moleküle . . . 89
5.2 Phononengas . . . 90
5.3 Hohlraumstrahlung . . . 94
5.4 Ideale Quantengase . . . 95
5.5 Entartetes Fermigas . . . 101
5.6 Entartetes Bosegas . . . 103

6 Magnetismus **107**
6.1 Allgemeines . . . 107
6.2 Idealer Paramagnetismus . . . 109
6.3 Ising-Modell . . . 111
6.4 Magnetischer Phasenübergang . . . 113
6.5 Peierls-Argument . . . 118

7 Nichtgleichgewicht und Transport **121**
7.1 Wärmeleitung . . . 121
7.2 Entropiefluss . . . 123
7.3 Onsagersche Reziprozitätsbeziehungen . . . 123
7.4 Thermoelektrische Effekte . . . 127

Literatur

K. Huang,
Statistical Mechanics,
John Wiley & Sons, New York (1987).
gute Übersicht

W. Nolting,
Grundkurs: Theoretische Physik, Band 6, Statistische Physik,
Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2012).
statistische Physik

L.D. Landau, E.M. Lifschitz,
Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band V: Statistische Physik Teil 1,
Akademie Verlag Berlin, 11. Auflage (1976).
vollständig

M. Kardar,
Statistical Physics of Particles,
Cambridge University Press (2007).
moderner Klassiker

R.H. Swendsen,
An Introduction to Statistical Mechanics and Thermodynamics,
Oxford University Press (2012).
konzeptionell und klar

H.B. Callen,
Thermodynamics And An Introduction To Thermostatistics,
John Wiley & Sons, New York (1985).
Thermodynamik

P. Chaikin, T. Lubensky,
Principles of Condensed Matter Physics,
Cambridge University Press (1995).
fortgeschrittene Themen, Phasenübergänge

A. Auerbach, R. Codor,
Max the Demon Vs Entropy of Doom,
Loose Line Productions (2017).
Comic über 2. Hauptsatz

E.T. Jaynes,
The Gibbs Paradox (1996).
Gibbs Paradox und subjektive Objektivität

Kapitel 1

Die Hauptsätze der Thermodynamik

Thermodynamik ist eine physikalische Theorie, die Aussagen über Systeme macht, über die man nur unvollständige Information und Kontrolle hat. Nun ist es bei Weitem nicht so, dass die Theorie nur darum unvollständig ist, weil man sich einfach nicht genug anstrengt ein System in allen Details zu verstehen. Zum einen gibt die Quantenmechanik durch die Zufälligkeit der Messresultate eine fundamentale Grenze des Wissens über das System, zum anderen sind sogar in der klassischen Physik die Informationsmengen zur vollständigen Beschreibung so unvorstellbar groß, dass es (praktisch) ausgeschlossen ist, ein makroskopisches System vollständig zu kennen. Betrachten wir zum Beispiel einen Liter ($1\,\mathrm{dm}\times1\,\mathrm{dm}\times1\,\mathrm{dm}$) Helium Gas bei Normalbedingungen.[1] Dann befinden sich dort ungefähr 10^{22} Teilchen. Wenn wir die Position jedes Teilchens auch nur mit 1 mm Genauigkeit angeben möchten, benötigen wir schon $10^{22} \cdot 3\log_2(100) \simeq 20 \cdot 10^{22}$ bit (ungefähr ein Zettabyte) an Information. Man kann sich nun leicht vorstellen, wie schnell man bei etwas größeren Systemen schnell an die Grenzen der Informationsverarbeitung kommt.

Die Grundlage der Thermodynamik beruht darauf, Energie in zwei verschiedene Klassen, *Wärme* (Q) und *Arbeit* (W), einzuteilen. Arbeit kennt man schon seit der Mechanik Vorlesung. In der Thermodynamik bezeichnet man nur den Teil der Energie als Arbeit, auf welchen man explizit Zugriff hat. In der Tat gibt es in einem konkreten experimentellen Aufbau oft nur ein paar wenige Freiheitsgrade, welche Arbeit verrichten können: bei einem Motor ist es zum Beispiel das Drehmoment der Kurbelwelle. Die Wärme beschreibt damit den Teil der Energie, der in den restlichen Freiheitsgraden steckt. Es ist nun natürlich so, dass die Arbeit (und damit die Wärme), vom experimentellen Versuchsaufbau abhängt. Folglich sind die thermodynamischen Begriffe Wärme, Arbeit, Temperatur, Entropie, ... relativ zum experimentellen Aufbau definiert. Wir bezeichnen dies als *relativ objektiv*, um uns von der Auffassung

[1] Druck $p = 1\,\mathrm{atm} \approx 10^5\,\mathrm{Pa}$, Temperatur $T = 0\,^\circ\mathrm{C}$.

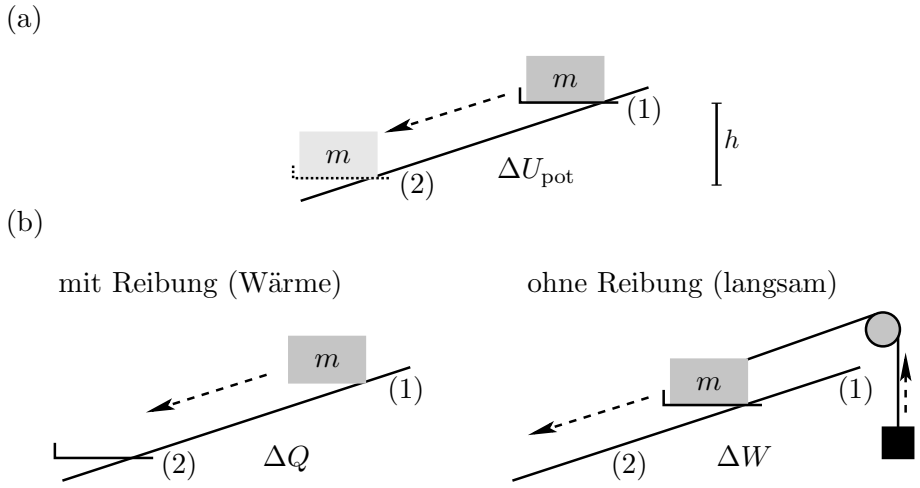


Abbildung 1.1: (a) Thermodynamisches System gebildet aus einer Masse m auf einer schiefen Ebene im Gravitationsfeld. Es gibt zwei (Gleichgewichts-)Zustände (1) und (2) mit Energieunterschied $\Delta U_{\text{pot}} = U_{\text{pot}}^{(1)} - U_{\text{pot}}^{(2)} = mgh > 0$. Die Zustände werden durch den Schieber unter der Masse als äußere Zwangsbedingung eingestellt. In (b) betrachten wir zwei repräsentative Prozesse, welchen den Übergang (1)→(2) vollziehen. Im linken Bild, wird die Zwangsbedingung schnell von (1) nach (2) verschoben. Das System befindet sich zwischenzeitlich nicht im Gleichgewicht, da die Masse die schiefe Ebene hinuntergleitet. Am Gleichgewichtspunkt (2) hat die Masse die potentielle Energie ΔU_{pot} eingebüßt, welche vollständig durch Reibung in Wärme ΔQ umgewandelt wurde. Alternativ können wir das System so wie im rechten Bild langsam von (1) nach (2) ohne Reibung bewegen, indem wir die Energie in die potentielle Energie (Arbeit) einer zusätzlichen Masse stecken. In diesem Fall entsteht keine Wärme und die Energie wird vollständig in Arbeit ΔW umgewandelt.

abzusetzen, dass Statistik und Thermodynamik subjektiv seien und daher einer objektiven Naturbeschreibung nicht gerecht würden.

1.1 Einleitendes Beispiel

Wir betrachten vorerst ein einfaches Beispiel, an dem wir die Grundbegriffe Arbeit, Wärme, Zustand und Prozess des ersten Hauptsatzes einführen möchten. Es ist hilfreich, dieses Beispiel genau zu studieren. Man kann, bei späteren Schwierigkeiten mit der abstrakten Formulierung, auch wieder auf dieses Kapitel zurückkommen, um die Begriffe zu konkretisieren.

Im Beispiel, siehe Abbildung 1.1, ist das *thermodynamische System* gegeben durch eine Masse m im Schwerefeld mit der Beschleunigung g. In der Mechanik haben wir Systeme ohne Reibung untersucht. Dabei bleibt die Energie $E = K + U_{\text{pot}}$

(kinetische Energie K und potentielle Energie U_{pot}) erhalten. Ein Massepunkt, der ruhend beim Punkt (1) startet, hat damit am Punkt (2) die kinetische Energie $K = \Delta U_{\text{pot}} = U_{\text{pot}}^{(1)} - U_{\text{pot}}^{(2)} = mgh$. In der Thermodynamik wird die Energieerhaltung auf Systeme mit Reibungskräften verallgemeinert. Dabei beschränkt man sich allerdings auf *Gleichgewichtszustände*. In unserem Beispiel ist wegen der Reibung $K = 0$ im Gleichgewicht bei (1) und (2). Diese Zustände werden durch eine kleine Anzahl von Parametern (den *Zustandsgrößen*) charakterisiert, insbesondere durch Erhaltungsgrößen (Energie E, ...) und durch Zwangsbedingungen (im Beispiel die Schieber unterhalb der Masse). Im Beispiel untersuchen wir *Prozesse*, welche den Übergang vom Gleichgewichtszustand (1) zum Gleichgewichtszustand (2) mit dem Energieunterschied ΔU_{pot} leisten.

Verschiebt man den Schieber von (1) nach (2), ohne dass eine Masse angehängt wird, wird die potentielle Energie vollständig über Reibung in Wärme umgewandelt mit $\Delta Q = \Delta U_{\text{pot}}$. Alternativ kann man die Dynamik benutzen, um eine zusätzliche Masse (schwarzer Kasten in Abbildung 1.1(b)) anzuheben. Führt man diesen Prozess langsam durch, indem man eine geeignete Gegenmasse anhängt, entsteht im Grenzfall keine Reibung und $\Delta W = \Delta U_{\text{pot}}$, d.h. die ganze Energie steckt jetzt in der potentiellen Energie der zusätzlichen Masse.[2] Im Allgemeinen wird natürlich nicht die komplette Energie in Arbeit umgewandelt. Aus der Energieerhaltung folgt allerdings, dass $\Delta U_{\text{pot}} = \Delta Q + \Delta W$ für einen allgemeinen Prozess.

Aus der Mechanik wissen wir, dass die Gesamtenergie U_{pot} der Masse m im Gleichgewicht nur vom Zustand (der Position der Schiebers) abhängt. Damit ist die Energie eine *Zustandsgröße*. Bei Übergang von (1) nach (2) wird damit die Energie ΔU_{pot} freigesetzt unabhängig vom Prozess. Die Arbeit und Wärme sind auf der anderen Seite *Prozessgrößen*, d.h. sie hängen vom Prozess ab. Infinitesimal schreiben wir dU (vollständiges Differential) für eine Zustandsgröße und δW (allgemeines Differential) für eine Prozessgröße, um damit auszudrücken, dass der Wert von δW vom Prozess abhängt.

Ein kleiner mathematischer Rückblick auf Bekanntes: ein allgemeines Differential δW bezüglich der Variablen x_j hat die Form

$$\delta W = \boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}) \cdot d\boldsymbol{x} = \sum_j f_j(\boldsymbol{x}) dx_j \,. \tag{1.1}$$

Es beschreibt die Änderung der Arbeit δW, wenn sich die Variablen um dx_j ändern. Im Allgemeinen gibt es aber kein „Potential“ $U(\boldsymbol{x})$, so dass $\delta W = dU = \sum_j (\partial_{x_j} U) dx_j$. Damit es ein Potential gibt und δW ein vollständiges Differential ist, muss die Integrabilitätsbedingung[3]

$$\frac{\partial f_j}{\partial x_i} = \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \tag{1.2}$$

[2] Natürlich muss in diesem Fall die zusätzliche Masse genau so gewählt werden, dass sich die Kräfte an den beiden Ende des Seiles genau aufheben.

[3] Man muss zudem beachten, dass man ein einfach-zusammenhängenden Gebiet hat.

für alle i, j erfüllt sein. Dann gilt für einen beliebigen geschlossenen Pfad γ

$$\oint_\gamma \delta W = 0 \tag{1.3}$$

nach dem Satz von Stokes und man findet ein Potential

$$U(\boldsymbol{x}) = \int_{\boldsymbol{x}_0}^{\boldsymbol{x}} \delta W \tag{1.4}$$

bezüglich eines festen Anfangspunktes $\boldsymbol{x}_0$.

Folgende Beziehungen zwischen Differentialquotienten werden wir in den Übungen beweisen: Betrachte die Variablen x, y, z, welche durch die Bedingung $f(x, y, z) = 0$ verknüpft sind. Dann gilt (wir geben mit $(\cdot)_z$ explizit an, welche Variable, hier z, bei der partiellen Ableitung festgehalten wird)

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \qquad \text{und} \qquad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}\,. \tag{1.5}$$

Wenn wir noch eine zusätzliche Bedingung $w(y, z)$ einführen, gelten die Kettenregeln

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w + \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_y \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z, \qquad \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_w = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_w. \tag{1.6}$$

Aufbauend auf diesen Vorüberlegungen werden wir die einzelnen Größen innere Energie U, Arbeit W und Wärme Q in den folgenden Abschnitten so definieren, wie sie in der Thermodynamik verwendet werden.

1.2 Innere Energie, Arbeit, mechanisches Gleichgewicht

Obwohl die Formulierung der Thermodynamik allgemeiner ist, wollen wir uns der Anschaulichkeit im Folgenden auf N-Teilchen Systeme konzentrieren. Die Energie ist gegeben durch die Hamiltonfunktion

$$H = K + U_{\text{pot}} = \sum_{j=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_j^2}{2m} + \sum_{j=1}^{N} U_{\text{ext}}(\boldsymbol{x}_j) + \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{N} U_{\text{ww}}(|\boldsymbol{x}_i - \boldsymbol{x}_j|)\,. \tag{1.7}$$

Aus der Mechanik wissen wir, dass das System ohne äußeres Potential ($U_{\text{ext}} = 0$) die 10-klassischen Erhaltungsgrößen – Energie ($E = H$), Gesamtimpuls ($\boldsymbol{P} = \sum_j \boldsymbol{p}_j$), Gesamtdrehimpuls ($\boldsymbol{L} = \sum_j \boldsymbol{x}_j \times \boldsymbol{p}_j$) und das Schwerpunktsintegral ($M\boldsymbol{X} - \boldsymbol{P}t = m\sum_j \boldsymbol{x}_j - \sum_j \boldsymbol{p}_j t$) – aufweist. Die Thermodynamik betrachtet ein generisches System ohne zusätzliche Erhaltungsgrößen. Insbesondere ist man daran interessiert, das thermodynamische System mit U_{ext} in ein Volumen der Größe V so einzuschließen, dass es im Gleichgewicht keine makroskopische Bewegung, d.h. keine Rotationsbewegung

($\boldsymbol{L} = 0$) und keine Translationsbewegung ($\boldsymbol{P} = 0$) aufweist. In diesem Fall bezeichnet man die Energie E im Gleichgewicht als *innere Energie* mit dem Symbol U, um darauf hinzuweisen, dass alle Beiträge zur Energie aus internen Bewegungen des Systems resultieren.

Die (infinitesimale, quasistatische) Arbeit am System kann geschrieben werden als

$$\delta W = \sum_\alpha g_\alpha dZ_\alpha \tag{1.8}$$

mit den *Arbeitskoordinaten* Z_α, welche unter experimenteller Kontrolle sind, und den *Gleichgewichtsgrößen* g_α (siehe unten). Wir verwenden die Vorzeichenkonvention, so dass $\delta W > 0$ einem Prozess entspricht, bei dem Arbeit dem System zugeführt wird. Die Thermodynamik ist relativ zur Wahl der Arbeitskoordinaten Z_α, welche die Arbeit als nutzbare Energieform festlegt. Die ist genau die oben-genannte relative Objektivität. Sind alle Z_α gewählt, ist die Thermodynamik eindeutig festgelegt.

Beispiel 1: Falls die Koordinaten $\boldsymbol{x}_j$ aller Teilchen festgelegt sind, gilt

$$\delta W = -\sum_{j=1}^{N} \boldsymbol{F}_j \cdot d\boldsymbol{x}_j, \qquad \text{mit } \boldsymbol{F}_j = -\partial_{\boldsymbol{x}_j} U_{\text{pot}}\,, \tag{1.9}$$

da bei Veränderung der Koordinaten $\boldsymbol{x}_j$ Arbeit gegen die (interne) Kraft $\boldsymbol{F}_j$ verrichtet wird.

Beispiel 2: (Gas im Behälter)

Für die meisten Anwendungen später verwenden wir das Volumen V als einzige Arbeitskoordinate. Wir betrachten dazu ein Gas, dass in einen Kasten eingeschlossen ist mit

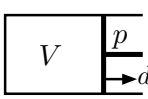
$$U_{\text{ext}}(\boldsymbol{x}) = \begin{cases} 0, & \boldsymbol{x} \in V, \\ \infty, & \text{sonst.} \end{cases} \tag{1.10}$$

Die Arbeit bei Änderung von V wird nun nur gegen das äußere Potential verrichtet. Wir erhalten die zugeführte Arbeit

$$\delta W = -p dV \tag{1.11}$$

mit dem *Druck* p.

Dass der Druck dabei wirklich dem Ausdruck „Kraft pro Fläche“ entspricht, sieht man am Beispiel eines (reibungslosen) Kolbens:



Ändert man die Position des Kolbens um $dx > 0$, vergrößert sich das Volumen um $dV = Adx$ mit A der Querschnittsfläche. Damit leistet das Gas die Arbeit $-\delta W = pdV = pAdx$, womit $F = pA$ wie gewünscht der Kraft entspricht.

Der Druck hat die SI-Einheiten (Pascal) $1\,\mathrm{Pa} = 1\,\mathrm{N/m^2}$. Weiterhin wird auch das Bar mit $1\,\mathrm{bar} = 10^5\,\mathrm{Pa}$ oft verwendet. Der *Normaldruck* (der mittlere Luftdruck auf Meereshöhe) beträgt $1\,\mathrm{atm} = 1{,}01325\,\mathrm{bar}$.

Da der Druck nur im Gleichgewicht definiert ist, muss der Prozess *quasistatisch* ablaufen, d.h. er wird so langsam durchgeführt, dass das System immer im Gleichgewicht bleibt. Damit die Arbeit einer Änderung der inneren Energie entspricht, muss der Prozess außerdem *reversibel* (umkehrbar) sein. Dies bedeutet konkret, dass der Druck für eine infinitesimale Kompression gleich groß ist, wie für eine infinitesimale Expansion.

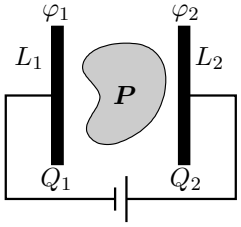
Bei einem realistischen Kolben ist der von Außen angelegte Druck p_K ungleich dem internen Druck des Gases p. Auf Grund der Haftreibung zwischen Kolben und Wand gilt

$$\begin{aligned} p_K &> p, \quad \text{bei Kompression } (dV < 0),\\ p_K &< p, \quad \text{bei Expansion } (dV > 0). \end{aligned}$$

Damit wird ein realer Prozess *irreversibel*, da die Arbeit, welche bei der Kompression in das System gesteckt wird, bei einer anschließenden Expansion nicht mehr vollständig zurückgewonnen werden kann. Damit ist der reale Prozess nicht umkehrbar.

Mit dieser Überlegung bezieht sich der Druck in (1.11) für einen quasistatischen Prozess auf den internen Druck des Systems. Nur für einen reversiblen Prozess (ohne Druckunterschied) entspricht das auch dem von außen angelegten Druck.

Beispiel 3: (Dielektrikum in einer Kapazität)



Wir betrachten ein polarisierbares Medium mit Polarisationsdichte $\boldsymbol{P}$ in einer Kapazität bei fester angelegter Spannung Φ. Für ein isotropes Medium ist die (elektrische) Arbeit gegeben durch

$$\delta W = E_0\, d\mathcal{P}\,, \tag{1.12}$$

mit E_0 der Feldstärke in der Kapazität ohne Medium und der Gesamtpolarisation $\mathcal{P} = \int |\boldsymbol{P}|\, dV$. Man sieht schön, die Korrespondenz $p \leftrightarrow -E_0$, $V \leftrightarrow \mathcal{P}$ mit dem Beispiel 2.

*Beweis:*Es gelten die Maxwellgleichungen $\mathrm{rot}\,\boldsymbol{E} = 0$ und $\mathrm{div}\,\boldsymbol{D} = \rho$ der Elektrostatik mit $\boldsymbol{D} = \boldsymbol{E} + \boldsymbol{P}$.[4] Das elektrische Potential φ bestimmt das elektrische Feld via $\boldsymbol{E} = -\boldsymbol{\nabla}\varphi$. Es gilt die Randbedingung $\varphi = \varphi_j$ auf dem Leiter L_j.

Bei einer kleinen Änderung der Ladung dQ, die vom Leiter L_1 zum Leiter L_2 gebracht $(dQ_2 = -dQ_1 = dQ)$, ist die von der Batterie geleistete Arbeit $\delta W_e = \Phi dQ = (\varphi_2 - \varphi_1)dQ =$

[4]Wir verwenden das SI-System mit $\varepsilon_0 = \mu_0 = 1$.

$\varphi_1 dQ_1 + \varphi_2 dQ_2$. Die Ladung bzw. ihre Änderung ist dabei durch ($\boldsymbol{A}$ ist die Innennormale)

$$Q_j = -\int_{\partial L_j} \boldsymbol{D}\cdot d\boldsymbol{A}, \quad \text{bzw.} \quad dQ_j = -\int_{\partial L_j} d\boldsymbol{D}\cdot d\boldsymbol{A} \tag{1.13}$$

bestimmt. Damit erhalten wir

$$\delta W_e = -\sum_{j=1}^{2}\int_{\partial L_j}\varphi_j d\boldsymbol{D}\cdot d\boldsymbol{A} = -\int_G \overbrace{\operatorname{div}(\varphi d\boldsymbol{D})}^{\varphi\, d(\operatorname{div}\boldsymbol{D})+\boldsymbol{\nabla}\varphi\cdot d\boldsymbol{D}} dV = \int_G \boldsymbol{E}\cdot d\boldsymbol{D}\, dV \tag{1.14}$$

wobei G das Gebiet außerhalb der Leiter ist.

Um den Energiebeitrag des Mediums zu erhalten, müssen wir noch die Energie des Systems bei derselben Spannung $\Phi_0 = \Phi$ ohne Dielektrikum abziehen. Wir erhalten ($d\Phi = d\Phi_0$, $\boldsymbol{D}_0 = \boldsymbol{E}_0$)

$$\begin{aligned}\delta W = \delta W_e - \delta W_0 &= \Phi dQ - \Phi_0 dQ_0 = \Phi_0(dQ - dQ_0) - Q_0(d\Phi - d\Phi_0)\\ &= \int_G \boldsymbol{E}_0\cdot d(\boldsymbol{D}-\boldsymbol{E}_0)\, dV - \int_G \boldsymbol{E}_0\cdot d(\boldsymbol{E}-\boldsymbol{E}_0)\, dV\\ &= \int_G \boldsymbol{E}_0\cdot d(\boldsymbol{D}-\boldsymbol{E})\, dV = \int_G \boldsymbol{E}_0\cdot d\boldsymbol{P}\, dV.\end{aligned} \tag{1.15}$$

Man beachte, dass der letzte Ausdruck nur noch über das Medium integriert werden muss (wie man es für den Energiebeitrag des Mediums auch erwarten würde). In der Herleitung von (1.15) haben wir benutzt, dass

$$Q_0 d\Phi = -\sum_{j=1}^{2}\int_{\partial L_j}(d\varphi_j)\boldsymbol{E}_0\cdot d\boldsymbol{A} = -\int_G \overbrace{\operatorname{div}(\boldsymbol{E}_0 d\varphi)}^{(\operatorname{div}\boldsymbol{E}_0)d\varphi+\boldsymbol{E}_0\cdot d(\nabla\varphi)} dV = \int_G \boldsymbol{E}_0\cdot d\boldsymbol{E}\, dV\,.$$

In den Anwendungen ist es oft so, dass wegen der Isotropie des Mediums $\boldsymbol{P}$ entlang von $\boldsymbol{E}_0$ zeigt. Für ein isotropes Medium ist die (elektrische) Arbeit gegeben durch

$$\delta W = \int E_0\, dP\, dV = E_0\, d\mathcal{P}\,, \tag{1.16}$$

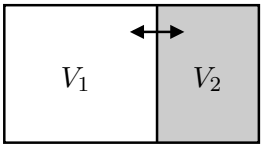
wobei wir im letzten Schritt angenommen haben, dass E_0 (das Feld ohne Medium) in der Kapazität konstant ist.

Beispiel 4: Weitere Beispiele von Arbeitskoordinaten, die oft vorkommen sind:

g_α	$-p$	σ	E_0	B_0	Φ	μ
dZ_α	dV	dA	$d\mathcal{P}$	$d\mathcal{M}$	dQ	dN

Dabei bezeichnet σ, A die Oberflächenspannung, die Oberfläche und $B_0, \mathcal{M}$ das magnetische Feld, die Gesamtmagnetisierung in einer Spule die mit einer konstanten Stromquelle betrieben wird. Das letzte Paar braucht man für die Beschreibung von Teilchenaustausch und chemischen Prozess. Dabei ist N die Teilchenzahl und μ das chemische Potential, was der Arbeit entspricht, die geleistet werden muss, um dem System ein Teilchen hinzuzufügen.

Für die Diskussion des *mechanischen Gleichgewichts* wollen wir uns auf *additive* Arbeitskoordinaten beschränken. Als Beispiel betrachten wir wiederum das Volumen mit $V = V_1 + V_2$ für ein System, das aus zwei Untersystemen besteht. Auf die Trennwand, welche eine *Hemmung* darstellt, wirkt



der Druck $p_1 - p_2$ (nach rechts). Damit ergibt sich für eine verschiebbare Trennwand (Aufhebung der Hemmung) die Gleichgewichtsbedingung

$$p = p_1 = p_2 \,. \tag{1.17}$$

Das Argument lässt sich einfach auf allgemeine additive Arbeitskoordinaten Z_α verallgemeinern. Das *mechanische Gleichgewicht* ist dann dadurch bestimmt, dass die Gleichgewichtsgrößen g_α in den einzelnen Teilsystemen mit mechanischem Kontakt gleich sind. In der Thermodynamik nimmt man an, dass sich das Gleichgewicht durch Warten nach endlicher Zeit einstellt.

Für die *Stabilität* des Gleichgewichts, ist es dabei entscheidend, dass bei kleinen Auslenkungen $dV_1 > 0$ vom Gleichgewicht, sich eine rückstellende Kraft einstellt, d.h.

$$0 \leq \left(\frac{\partial(p_1 - p_2)}{\partial V_1}\right)_V = \frac{dp_1}{dV_1} + \frac{dp_2}{dV_2} \,. \tag{1.18}$$

Das Prinzip, dass sich bei einer kleinen Auslenkung eine rückstellende Kraft einstellt, nennt man das *Prinzip von le Chatelier*. In diesem Fall folgt daraus, dass die Kompressibilität $\kappa = -(1/V)(dV/dp)$ positiv sein muss.

Man beachte, dass für kurzreichweitige Wechselwirkung $U_{\rm ww}$ auch die innere Energie (näherungsweise) additiv ist. Wir können die innere Energie in drei Teile zerlegen

$$U = U_1 + U_2 + U_{12}, \tag{1.19}$$

wobei U_1 den Teil der Energie H aus (1.7) beinhaltet, bei dem sich die Positionen $\boldsymbol{x}_j$ im Volumen V_1 befinden und umgekehrt für U_2. Damit gilt für den nicht-additiven „Wechselwirkungsbeitrag“

$$U_{12} = \sum_{\substack{\boldsymbol{x}_i \in V_1, \\ \boldsymbol{x}_j \in V_2}} U_{\rm ww}(|\boldsymbol{x}_i - \boldsymbol{x}_j|) \,. \tag{1.20}$$

Wir betrachten nun den thermodynamischen Grenzfall $V \to \infty$, wobei $V_1/V, V_2/V$ fest bleiben. Falls die Wechselwirkung auf die Reichweite ξ beschränkt ist, tragen nur Teilchen in einer Schale der Dicke ξ zu U_{12} bei. Die Anzahl der Terme in (1.20) skaliert daher mit $(A\xi)\xi^3 \propto V^{2/3}$,[5] während die einzelnen Beiträge $U_{1,2} \propto V$ anwachsen. Im thermodynamischen Grenzwert gilt $U_{12} \ll U_1, U_2$ und damit wird die innere Energie (näherungsweise) additiv mit $U = U_1 + U_2$.

Im nächsten Kapitel werden wir sehen, dass die Möglichkeit des *Wärmeaustauschs* (d.h. Energieaustausch ohne Verschieben der Wand) zum *thermischen Gleichgewicht* führt. (Teil-)Systeme, welche keinen Wärmeaustausch zulassen nennt man *thermisch isoliert*.

[5] Bei gegebener Teilchendichte n, gibt es $nA\xi$ Teilchen in der Schale, die jeweils mit den Teilchen in einem Volumen ξ^3 wechselwirken.

1.3 Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Nach diesen Vorüberlegungen, wollen wir den ersten Hauptsatz der Thermodynamik formulieren:

> *Energiesatz:*
> In einem thermisch isolierten System ($\Delta U = \Delta W$) ist die Arbeit, welche für einen Prozess (1) $\rightarrow$ (2) (zwischen zwei Gleichgewichtszuständen) benötigt wird, unabhängig vom Prozess selbst; aber natürlich abhängig vom Anfangs- und Endzustand.

Damit wird die innere Energie zu einer Zustandsgröße und die Änderung dU zu einem vollständigen Differential. Weiterhin definieren wir die Wärme für einen allgemeinen (quasistatischen) Prozess als Differenz $\delta Q = dU - \delta W$. Den ersten Hauptsatz kann man damit in der kompakten Form (man beachte d versus δ)

$$dU = \delta Q + \delta W \tag{1.21}$$

zusammenfassen. Der erste Hauptsatz macht nur eine Aussage über Zustände, die durch einen Arbeitsprozess erreichbar sind. Wenn man zum Beispiel keinen Teilchenaustausch in δW zulässt, ist die Arbeit und damit die Wärme für solche Prozess nicht definiert.

Hinweis: Wir verwenden weiterhin die Vorzeichenkonvention, so dass $\delta W, \delta Q > 0$ einem Prozess entspricht, bei dem Arbeit bzw. Wärme dem System zugeführt wird.

Wichtig: Da die innere Energie eine Zustandsgröße ist, kann man davon reden, wie groß die innere Energie eines Zustandes ist. Eine analoge Aussage kann man über die Arbeit und Wärme nicht treffen. Es ist nicht so, dass ein Teil der inneren Energie Arbeit und der Rest Wärme ist. Die Begriffe Arbeit und Wärme sind reine Prozessgrößen und können nur als Änderungen $\delta Q, \delta W$ definiert werden.

Folgerung 1: (Unmöglichkeit eines Perpetuum-mobile erster Art)

> Betrachten wir ein thermisch isoliertes System mit $\delta Q = 0$, dann gilt $dU = \delta W$ und damit gilt für einen beliebigen *Kreisprozess* (Anfangszustand = Endzustand)
>
> $$\oint \delta W = \oint dU = 0\,. \tag{1.22}$$
>
> Somit ist es nicht möglich, Arbeit in einem Kreisprozess aus einem System zu gewinnen. Wie wir gesehen haben, ist es in Wirklichkeit sogar so, dass die äußeren Kräfte nicht den inneren Kräften entsprechen. Im Kolbenbeispiel haben wir diskutiert, dass man bei der Kompression mehr Druck aufwenden muss, und bei der Expansion weniger Druck nach Außen ankommt. Aus diesem Grund ist für einen realen Kreisprozess die Gesamtarbeit $\oint \delta W = -\oint p_K dV$ sogar positiv, das heißt man muss Arbeit investieren, um den Kreisprozess zu betreiben.

Folgerung 2: Die Gleichgewichtsvariablen g_α in (1.8) können durch die Ableitungen

$$g_\alpha = \left(\frac{\partial U}{\partial Z_\alpha}\right)_{\delta Q=0, Z_{\beta\neq\alpha}} \tag{1.23}$$

bestimmt werden. Insbesondere gilt für das vollständige mechanische Gleichgewicht

$$\left(\frac{\partial U_1}{\partial Z_{1,\alpha}}\right)_{\delta Q_1=0, Z_{1,\beta\neq\alpha}} = \left(\frac{\partial U_2}{\partial Z_{2,\alpha}}\right)_{\delta Q_2=0, Z_{2,\beta\neq\alpha}} . \tag{1.24}$$

Der Index $j = 1, 2$ bezieht sich dabei auf zwei Teilsysteme, die sich im Austausch von Z_α befinden.

Folgerung 3: Für zwei thermisch isolierte Systeme ($\delta Q_j = 0$) im *gehemmten Gleichgewicht*, bei dem die einzelnen Volumen V_1, V_2 mit $V = V_1 + V_2$ festgehalten werden, erhält man die innere Energie

$$U = U_1(V_1) + U_2(V - V_1) . \tag{1.25}$$

Die Gleichgewichtsbedingung $p_1 = p_2$ entspricht genau einem Extremalwert von U als Funktion von V_1 (bei $dV = 0$).

Die Stabilitätsbedingung (1.18) führt auf

$$0 \geq \left(\frac{\partial(p_1 - p_2)}{\partial V_1}\right)_{V,\delta Q_j=0} = -\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V_1^2}\right)_{V,\delta Q_j=0} ; \tag{1.26}$$

das heißt, dass ein stabiles Gleichgewicht einem *Minimum der inneren Energie* als Funktion der Hemmung V_1 entspricht.

Das Argument kann einfach verallgemeinert werden. Für ein System, das aus zwei thermisch isolierten Teilen im mechanischen Kontakt besteht, gilt $U = U_1 + U_2$, wobei sich das vollständige mechanische Gleichgewicht im Minimum der inneren Energie einstellt. In Formeln bedeutet das, dass die Hesse-Matrix d^2U in einem thermisch isolierten System positiv semidefinit ist; wir schreiben dafür $d^2U = (\partial^2 U/\partial Z_\alpha \partial Z_\beta)_{\alpha,\beta} \geq 0$.

Folgerung 4: (mechanische Maxwellbeziehungen)

Wie zuvor gesehen, hat δW auf dem Unterraum mit $\delta Q = 0$ ein vollständiges Integral. Damit gelten dort die Integrabilitätsbedingungen (1.2)

$$\left(\frac{\partial g_\alpha}{\partial Z_\beta}\right)_{\delta Q=0, Z_{\beta\neq\alpha}} = \left(\frac{\partial g_\beta}{\partial Z_\alpha}\right)_{\delta Q=0, Z_{\beta\neq\alpha}} . \tag{1.27}$$

Für den Fall eines Gases bei dem man Teilchenaustausch berücksichtigt, mit $\delta W = -pdV + \mu dN$, gilt damit die Maxwellbeziehung

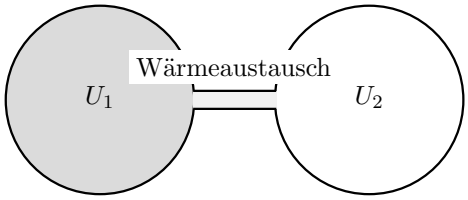
$$-\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{V,\delta Q=0} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{N,\delta Q=0} . \tag{1.28}$$

Folgerung 5: Die Zustandsgrößen $\boldsymbol{Z} = (U, Z_1, Z_2, \dots)$ legen einen Gleichgewichtszustand (*thermodynamischen Zustand*) eindeutig fest:

Startend von einem beliebigen Gleichgewichtszustand, kann man die anderen Gleichgewichtszustände durch Prozesse erreichen. Die Änderung der Arbeitskoordinaten $Z_1, Z_2, \dots$ beschreibt alle möglichen mechanischen Veränderungen δW. Die ausgetauschte Wärmemenge wird durch die Angabe von dU über $\delta Q = dU - \delta W$ festgelegt. Der erste Hauptsatz garantiert, dass U selbst existiert und eine Zustandsgröße ist. Damit ist jeder thermodynamische Gleichgewichtszustand durch die Angabe von $\boldsymbol{Z}$ eindeutig bestimmt.[6]

Im Folgenden betrachten wir in der Regel Prozesse, die quasistatisch durchgeführt werden. Ein solcher Prozess lässt sich durch einen Weg im Zustandsraum $\boldsymbol{Z}$ beschrieben. Dabei entsprechen $\delta W = \sum_\alpha g_\alpha dZ_\alpha$, $\delta Q = dU - \delta W$ den infinitesimalen Beiträgen zur Arbeit bzw. zum Wärmeaustausch.

Betrachten wir nochmals ein thermodynamisches System, das aus zwei Teilen besteht. Im mechanischen Kontakt sind die Größen g_α (zum Beispiel der Druck, das chemische Potential, ...) gleich. Für die innere Energie gilt $U = U_1 + U_2$. Wenn wir nun *thermischen Kontakt* zwischen den Teilen erlauben, ergibt das die Möglichkeit Energie in der Form von Wärme auszutauschen. Die Frage ist nun, wie sich die Gesamtenergie U im Gleichgewicht in die zwei Teilsysteme verteilt.



Der *nullte Hauptsatz der Thermodynamik* garantiert, dass sich ein thermisches Gleichgewicht einstellt und dass dieses auch transitiv ist. Das bedeutet, dass wenn 1 mit 2 und 2 mit 3 im thermischen Gleichgewicht sind, dann ist auch 1 mit 3 im Gleichgewicht. Die Gleichgewichtsgröße, die zur inneren Energie gehört, wird als *Temperatur* ϑ bezeichnet. Durch thermischen Kontakt gleichen sich damit die Temperaturen der Teilsysteme an. Es ist natürlich, das Vorzeichen der Temperatur so zu wählen, dass sich U erhöht, wenn ϑ erhöht wird. Auf Grund der Symmetrie können zwei Systeme bei derselben Temperatur Wärme *reversibel* austauschen.

Man definiert ein *Wärmebad* bei der Temperatur ϑ_0 als ein System im Gleichgewicht mit einer inneren Energie U_0, die viel größer ist, als die Systeme, welche thermisch angekoppelt werden. Durch thermische Kopplung kann damit ein anderes System auf durch Wärmeaustausch auch auf die Temperatur ϑ_0 gebracht werden. Die konventionelle Temperaturskala ist das Grad Celsius (°C). Bei Normaldruck gefriert Wasser

[6] Wir verwenden hier implizit, dass es neben der Energie keine andere Erhaltungsgröße im System gibt. Ansonsten muss der Wert der zusätzlichen Erhaltungsgrößen auch noch angegeben werden, um den Zustand zu bestimmen.

bei 0 °C und siedet bei 100 °C.

1.4 Ideales Gas, Kreisprozesse

Ein (einatomiges) ideales Gas ist ein N-Teilchen System im Volumen V ohne Wechselwirkung $U_{\text{ww}} = 0$. Damit besteht die innere Energie nur aus kinetischer Energie mit $U = K$ (das externe Potential U_{ext} wirkt nur als Hemmung). Physikalisch sind dünne Edelgase, d.h. Edelgase bei tiefen Dichten oder hohen Temperaturen, in sehr guter Näherung ideale Gase. Wir betrachten ideale Gase als ein thermodynamisches System bei fester Teilchenzahl, so dass das Volumen V die einzige Arbeitskoordinate ist. Mit dem ersten Hauptsatz wird ein Zustand durch die zwei Zustandsgrößen (U, V) eindeutig festgelegt. Insbesondere gilt damit, dass es einen Zusammenhang $f(V, p, \vartheta)$ zwischen den drei Variablen V, p, ϑ geben muss. Ideale Gase erfüllen eine Reihe von empirischen Eigenschaften, es gilt auf *Isothermen* (ϑ fest)

$$\begin{aligned} pV &= \text{konst.} && \text{(Boyle–Mariotte)},\\ U &= \text{konst.} && \text{(Gay-Lussac)}. \end{aligned}$$

Gay-Lussac hat sein Gesetz durch einen Überströmversuch bestimmt: Lässt man ein (ideales) Gas mit Temperatur T_1 sich von einem Volumen V_1 auf ein größeres Volumen V_2 ausdehnen, ändert sich die Temperatur des Gases nicht.

Mit dem Vorwissen aus der Mechanik können wir zeigen, dass die beiden Eigenschaften äquivalent sind. Dazu ist es nützlich, sich das *Virial* $\sum_j \boldsymbol{x}_j \cdot \boldsymbol{p}_j$ anzuschauen. Mit den hamiltonschen Bewegungsgleichungen erhalten wir für die zeitliche Änderung

$$\frac{d}{dt}\sum_j \boldsymbol{x}_j \cdot \boldsymbol{p}_j = \sum_j \boldsymbol{p}_j \cdot \frac{\partial K}{\partial \boldsymbol{p}_j} - \sum_j \boldsymbol{x}_j \cdot \frac{\partial U_{\text{ext}}(\boldsymbol{x}_j)}{\partial \boldsymbol{x}_j} = 2K + \sum_j \boldsymbol{x}_j \cdot \boldsymbol{F}_{\text{ext},j}\,. \tag{1.29}$$

Wenn man diese Gleichung über die Zeit τ mittelt, dann ergibt sich auf der linken Seite

$$\overline{\frac{d}{dt}\sum_j \boldsymbol{x}_j \cdot \boldsymbol{p}_j} = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau dt\, \frac{d}{dt}\sum_j \boldsymbol{x}_j \cdot \boldsymbol{p}_j = \frac{1}{\tau}\sum_j \boldsymbol{x}_j \cdot \boldsymbol{p}_j\Big|_{t=0}^{\tau} \overset{(\tau\to\infty)}{\to} 0, \tag{1.30}$$

wobei wir angenommen haben, dass das System stabil ist, mit $\left|\sum_j \boldsymbol{x}_j \cdot \boldsymbol{p}_j\right| < \infty$. Weiterhin gilt im Gleichgewicht (mit $\overline{d\boldsymbol{F}_{\text{ext}}} = -p\, d\boldsymbol{A}$ auf der Oberfläche ∂V)

$$-\overline{\sum_j \boldsymbol{x}_j \cdot \boldsymbol{F}_{\text{ext},j}} = p\int_{\partial V} \boldsymbol{x}\cdot d\boldsymbol{A} = p\int_V \overbrace{\operatorname{div}\boldsymbol{x}}^{=3}\, dV = 3pV\,. \tag{1.31}$$

Damit erhalten wir das Resultat

$$U \overset{\text{(id. Gas)}}{=} \overline{K} \overset{(1.30)}{=} -\frac{1}{2}\sum_j \overline{\boldsymbol{x}_j \cdot \boldsymbol{F}_{\text{ext},j}} \overset{(1.31)}{=} \frac{3}{2}pV\,. \tag{1.32}$$

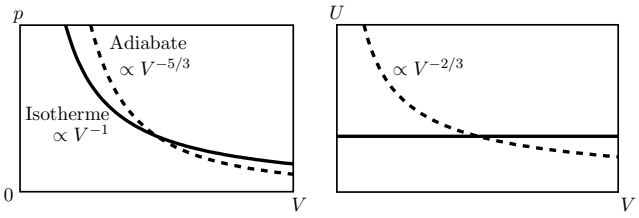


Abbildung 1.2: Lage und Form von Adiabate und Isotherme im p-V und U-V Diagramm.

Somit haben wir gezeigt, dass Boyle-Mariotte äquivalent zu Gay-Lussac ist. Im allgemeinen Fall mit $H = K + U_{\text{pot}}$ folgt aus (1.29) und (1.31) die Beziehung

$$\frac{2}{3}\overline{K} = pV + \frac{1}{3}\sum_j \overline{\boldsymbol{x}_j \cdot \frac{\partial U_{\text{ww}}}{\partial \boldsymbol{x}_j}} = pV - \frac{1}{3}\sum_j \overline{\boldsymbol{x}_j \cdot \boldsymbol{F}_{\text{ww},j}}, \tag{1.33}$$

wobei der letzte Term dem Virial der Wechselwirkungskraft entspricht.

Bei einem isothermen Prozess gilt mit Gay-Lussac, dass $\delta Q = -\delta W = pdV$. Damit nimmt ein ideales Gas bei einer isothermen Expansion ($V_2 > V_1$) die Wärme

$$Q = \int_{(1)}^{(2)} \delta Q = \int_{(1)}^{(2)} pdV = \frac{2}{3}U \int_{(1)}^{(2)} \frac{dV}{V} = \frac{2}{3}U \ln(V_2/V_1) \tag{1.34}$$

auf. Betrachten wir nun einen *adiabatischen* Prozess (ohne Wärmeaustausch $\delta Q = 0$), der reversibel ausgeführt wird. Es gilt

$$\frac{3}{2}(Vdp + pdV) = dU \overset{(1.\text{HS})}{=} \delta W = -pdV\,. \tag{1.35}$$

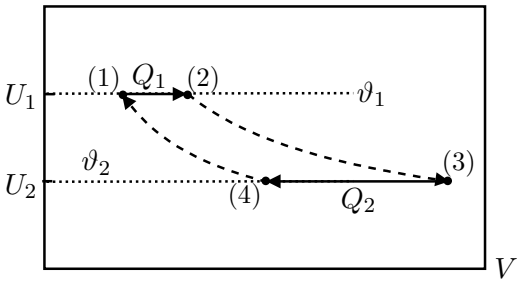
Nach Separation in $dp/p = -\frac{5}{3}(dV/V)$ erhalten wir die Lösung

$$pV^{5/3} = \text{konst.} \qquad \text{(Adiabatengleichung)}. \tag{1.36}$$

In Abbildung 1.2 sieht man einen Vergleich der Adiabaten mit einer Isotherme für ein ideales Gas. Dabei ist es im Folgenden wichtig, dass die Adiabate steiler ist als die Isotherme.

Betrachten wir als Vorüberlegung zum zweiten Hauptsatz den *Carnot-Kreisprozess*. Ein *Kreisprozess* ist eine zyklisch arbeitende (Wärme-)Maschine, welche Arbeit in Wärme oder umgekehrt umwandelt. Beim Carnot-Prozess betrachtet man ein ideales Gas als *Wärmemaschine*, das an zwei Wärmebädern mit den Temperaturen ϑ_1 und $\vartheta_2 < \vartheta_1$ und an ein Arbeitsmedium angekoppelt werden kann, siehe Abbildung 1.3.

Wir untersuchen jetzt den folgenden reversiblen Kreisprozess (Carnot-Prozess):



Isothermen:
(1)→(2) und (3)→(4)
mit $dU = 0, \delta Q = pdV$,
Adiabaten:
(2)→(3) und (4)→(1)
mit $dU = -pdV, \delta Q = 0$.

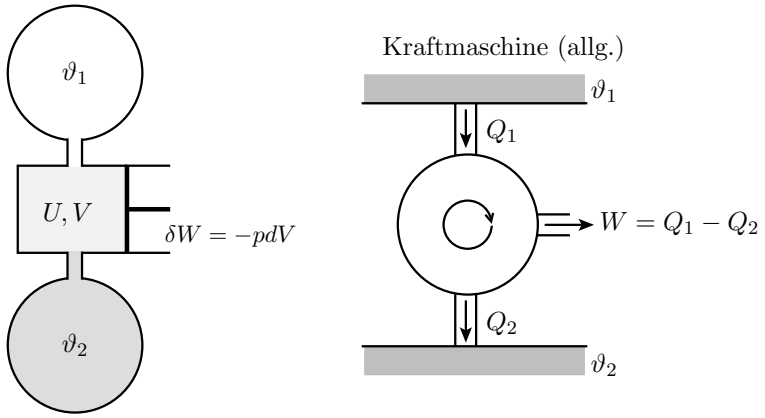


Abbildung 1.3: Allgemeiner Kreisprozess: Eine Kraftmaschine entzieht (pro Zyklus) dem Wärmebad bei der höheren Temperatur die Wärme Q_1 und verwandelt diese in Arbeit W und Abwärme Q_2 (in das zweite Wärmebad). Links ist ein Versuchsaufbau gezeichnet. Die beiden Wärmebäder sind mit Wärmeleitern an das Gas U, V gekoppelt. Die Arbeit wird durch den Kolben als Arbeitsmedium geleistet. Rechts ist das entsprechende Energieflussdiagramm dargestellt. Der Wirkungsgrad η einer Kraftmaschine ist definiert als $\eta =$ geleistete Arbeit/aufgewendete Wärme $= W/Q_1$.

Idealisiert (ohne zusätzliche Reibung) ist der Kreisprozess reversibel. Auf den Isothermen ist das ideale Gas an das jeweilige Wärmebad angekoppelt. Mit (1.34) erhalten wir für die Zuwärme (Q_1) und Abwärme (Q_2)

$$Q_1 = \frac{2}{3} U_1 \ln(V_2/V_1), \quad \text{bzw.} \quad Q_2 = \frac{2}{3} U_2 \ln(V_3/V_4)\,, \tag{1.37}$$

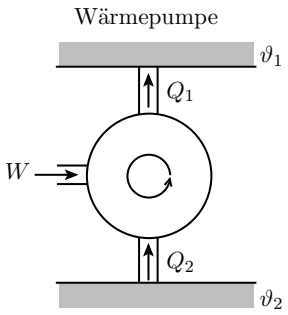
für die isotherme Expansion (1)→(2) bzw. Kompression (3)→(4). Auf den Adiabaten gilt $V^{2/3}U =$ konst. und es folgt $V_2/V_1 = V_3/V_4$. Das Verhältnis der Wärmemengen vereinfacht sich damit zu

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{U_2}{U_1} = f(\vartheta_1, \vartheta_2) < 1 \tag{1.38}$$

und ist wegen Gay-Lussac nur eine Funktion $f(\vartheta_1, \vartheta_2)$ der Temperaturen der beiden Wärmebäder. Als Resultat erhält man den *Carnot-Wirkungsgrad*

$$\eta_C = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - f(\vartheta_1, \vartheta_2) > 0\,. \tag{1.39}$$

Da der Kreisprozess reversibel ist, kann man ihn auch rückwärts betreiben, von (1)→(4)→(3)→(2)→(1) . In diesem Fall ist der Prozess eine Wärmepumpe mit dem Wirkungsgrad



$$\eta_{\mathrm{WP}} = \frac{Q_1}{W} = \frac{1}{\eta_{\mathrm{C}}} \,. \tag{1.40}$$

Man beachte, dass die *Reversibilität* essentiell ist, damit man den Prozess rückwärts betreiben kann.

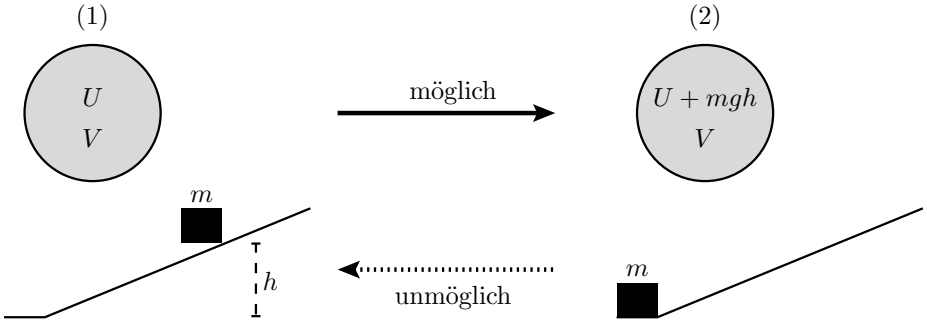
1.5 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik erlaubt es uns für Systeme, die im thermischen Kontakt stehen, die auf Aufteilung der inneren Energie auf die zwei Teilsysteme zu berechnen. Er leistet aber noch viel mehr. Eine Folgerung aus dem Hauptsatz ist die Definition einer absoluten Temperaturskala. Weiterhin präzisiert er, dass irreversible Prozesse nur in eine Richtung ablaufen können. Damit erlaubt er es zu unterscheiden, ob eine Videoaufnahme vorwärts oder rückwärts abgespielt wird. Der zweite Hauptsatz mit der *Entropie* als zugehöriger Zustandsgröße ist das Kernstück der Thermodynamik.

Wir betrachten zunächst den zweiten Hauptsatz (Postulat) in der Formulierung von Kelvin:

> *(Unmöglichkeit eines Perpetuum-mobile zweiter Art)*
>
> Es ist unmöglich, durch bloße Abkühlung eines einzelnen Wärmebades zyklisch Arbeit zu erzeugen.

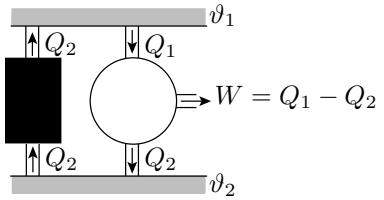
Beispiel: Für ein Wärmebad (innere Energie U, Volumen V) und eine Masse m im Schwerefeld gilt



Mit der Formulierung von Kelvin ist damit für ein einziges Wärmebad alles gesagt. Spannender ist es darum, sich Wärmemaschinen zwischen zwei Wärmebäder mit $\vartheta_2 < \vartheta_1$ anzuschauen.

Folgerung 1: (Formulierung von Clausius)

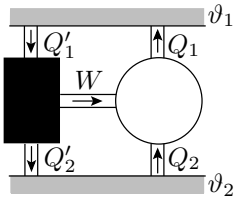
Wärme kann nicht von selbst aus (ohne geleistete Arbeit) in einem Kreisprozess vom kalten Wärmebad zum warmen Wärmebad übergehen.



Dass diese Formulierung äquivalent zu der Formulierung von Kelvin ist, sieht man, wenn man den (imaginären) Prozess von Clausius (Black Box) mit dem Carnot-Prozess verknüpft. Damit erhält man aus der Maschine von Clausius eine Maschine, die fortlaufend die Wärme $Q_1 - Q_2$ aus dem Wärmebad ϑ_1 in die Arbeit $W = Q_1 - Q_2$ umwandelt, was nach Kelvin nicht erlaubt ist. (Als Übung zeigt man die umkehrte Richtung.)

Folgerung 2: (Satz von Carnot)

Der Carnot-Wirkungsgrad ist der maximale Wirkungsgrad für einen Kreisprozess zwischen zwei Wärmebädern.



Zum Beweis verknüpft man die (imaginäre) Maschine (Black Box) mit einem Wirkungsgrad $\eta > \eta_C$ mit der Carnot-Maschine, die als Wärmepumpe betrieben wird ($W/Q_1 = \eta_C, W/Q_1' = \eta$). Nach Außen wird keine Arbeit geleistet aber die Wärmemenge $Q = Q_1 - Q_1' = Q_2 - Q_2' = W(\eta_C^{-1} - \eta^{-1}) > 0$ vom kalten ins warme Wärmebad.

Folgerung 3: (Universalität reversibler Kreisprozesse)

Da reversible Kreisprozesse auch rückwärts als Wärmepumpen betrieben werden können, folgt aus dem Satz von Carnot sofort, dass der Wirkungsgrad eines reversiblen Kreisprozesses immer η_C ist. Ansonsten kann man den Prozess in der Skizze der Folgerung 2 rückwärts laufen lassen und damit die Formulierung von Clausius verletzen. Damit ist der Carnot-Wirkungsgrad universell für alle reversiblen Kreisprozesse mit zwei Wärmebädern gültig. Die Konstruktion des Carnot-Prozesses über das ideale Gas in Abschnitt 1.4 ist damit nur dazu da, zu zeigen, dass $\eta_C > 0$, das heißt, dass ein nichttrivialer reversibler Kreisprozess existiert. Mit dem zweiten Hauptsatz kann man zeigen, dass auch reale Gase denselben Wirkungsgrad haben, wenn sie reversibel (ohne zusätzlichen Reibungsverlust) betrieben werden. Man bezeichnet damit alle reversiblen Kreisprozesse als Carnot-Prozesse.

Folgerung 4: (Absolute Temperaturskala)

Für die Funktion $f(\vartheta_1, \vartheta_2) = Q_2/Q_1$ im Carnot-Wirkungsgrad $\eta_C = 1 - f(\vartheta_1, \vartheta_2)$ für reversible Kreisprozesse gilt (mit ϑ_j beliebig)

$$f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{1}{f(\vartheta_2, \vartheta_1)}, \qquad f(\vartheta_1, \vartheta_3) = f(\vartheta_1, \vartheta_2) f(\vartheta_2, \vartheta_3)\,. \tag{1.41}$$

Die erste Relation folgt aus der Reversibilität. Die zweite Relation aus der Verkettung des Kreisprozesses zwischen ϑ_1 und ϑ_2 mit einem zwischen ϑ_2 und ϑ_3, so dass Netto keine Wärme in das Wärmebad ϑ_2 fließt. Damit hat man effektiv einen Carnot-Prozess zwischen dem Wärmebad ϑ_1 und ϑ_3. Mit $Q_3/Q_1 = (Q_2/Q_1)(Q_3/Q_2)$ folgt das Resultat.

Durch die Festlegung der Temperatur T_0 eines Standardbades 0 wird damit die *absolute Temperatur* (oder thermodynamische Temperatur) $T = T_0 f(\vartheta_0, \vartheta)$ eines beliebigen anderen Wärmebades (mit der phänomenologischen Temperatur ϑ) festgelegt. Damit gilt $T > 0$ und

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{f(\vartheta_0, \vartheta_2)}{f(\vartheta_0, \vartheta_1)} = \frac{T_2}{T_1}\,. \tag{1.42}$$

Der Carnot-Wirkungsgrad hat die einfache Form

$$\eta_{\mathrm{C}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{1.43}$$

als Funktion der absoluten Temperaturen.

Man beachte, dass die so definierte Temperaturskala nur einen Freiheitsgrad hat (gegeben durch die Festlegung von T_0). Insbesondere unterscheiden sich die verschiedenen Temperaturskalen nur durch eine multiplikative Konstante. Dadurch und durch die Ungleichung $T > 0$ wird der *Temperaturnullpunkt* absolut verankert (mehr dazu beim dritten Hauptsatz). Konventionell legt man das Kelvin, als absolute Temperaturskala, so fest, dass zwischen Gefrier- und Siedepunkt von Wasser bei Normaldruck genau 100 Kelvin liegen. Die Umrechnungsformel von der phänomenologischen auf die absolute Skala lautet damit

$$T[K] = \vartheta[^\circ\mathrm{C}] + 273{,}15\,. \tag{1.44}$$

Aus dem Vergleich von (1.42) mit (1.38) findet man $U \propto T$ für das ideale Gas. Weiterhin ist U proportional zu der Teilchenzahl N, womit wir die *kalorische Zustandsgleichung*[7]

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \tag{1.45}$$

erhalten; hierbei ist die Boltzmann Konstante

$$k_B = 1{,}38 \cdot 10^{-23}\,\mathrm{J/K} = 8{,}62 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{eV/K} \tag{1.46}$$

durch die Wahl der Temperatureinheit experimentell bestimmbar. Mit (1.32) erhalten wir zudem die *thermische Zustandsgleichung*

$$pV = N k_B T\,. \tag{1.47}$$

[7] Der Faktor $\frac{3}{2}$ ist Konvention und sorgt dafür, dass die thermische Zustandsgleichung (1.47) ohne Faktor auskommt.

Für makroskopische Experimente ist es oft nützlich, die Teilchenzahl in Einheiten von (Avogadro-Konstante[8])

$$N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}/\text{mol} \tag{1.48}$$

zu messen. Damit gilt

$$U = \frac{3}{2} nRT, \qquad pV = nRT \tag{1.49}$$

mit $n = N/N_A$ der Stoffmenge (in Mol) und der Gaskonstanten $R = N_A k_B = 8{,}31\,\text{J/mol K}$.

Folgerung 5: (Satz von Clausius)

Für einen beliebigen Kreisprozess gilt

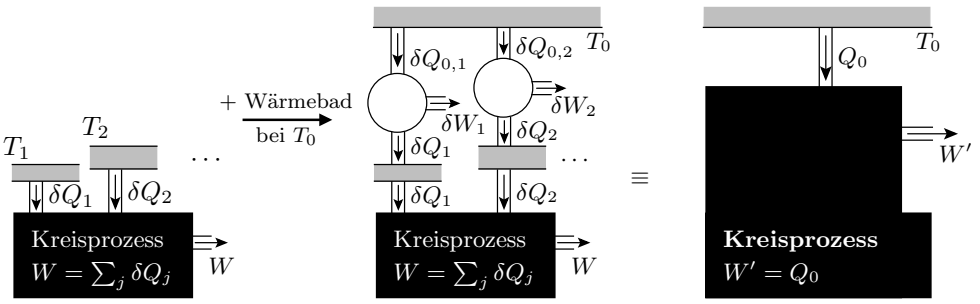
$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \sum_j \frac{\delta Q_j}{T_j} \leq 0 \tag{1.50}$$

wobei T_j die Temperatur des Wärmebades im Schritt j angibt, aus welchem die Wärmemenge δQ_j entnommen wird.

Zum Beweis führen wir ein zusätzliches Wärmebad mit Temperatur $T_0 \geq T_j$ ein und betrachten das Gesamtsystem als ein thermodynamisches System. Wir führen den Prozess dann schrittweise mit Carnot-Maschinen zwischen T_0 und dem jeweiligen T_j durch mit $\delta Q_j / \delta Q_{0,j} = T_j/T_0$. Am Ende des Kreisprozesses haben wir nur dem Wärmebad T_0 die Wärme

$$Q_0 = \sum_j \delta Q_{0,j} = T_0 \sum_j \frac{\delta Q_j}{T_j} \tag{1.51}$$

entnommen. Nach dem ersten Hauptsatz wurde diese vollständig in Arbeit $W' = Q_0$ umgewandelt. Dies ist mit dem zweiten Hauptsatz nur zulässig, falls $Q_0 \leq 0$ (so, dass in Wirklichkeit Arbeit in Wärme verwandelt wurde), womit der Satz folgt.



[8] Die Zahl ist so gewählt, dass Mol das Verhältnis der atomaren Masse u zu einem Gramm angibt.

Folgerung 6: (Irreversiblität)

Ein reversibler Kreisprozess kann auch rückwärts aufgeführt werden. Dabei drehen sich aber alle Wärmemengen um. Mit dem Satz von Clausius gilt dann $-\oint \delta Q/T \leq 0$ und somit (wir deuten mit Subskript „rev“ an, dass wir uns auf reversible Prozesse beschränken)

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0\,. \tag{1.52}$$

Kreisprozesse mit $\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$ nennt man *irreversibel*, da sie nicht zeitumgekehrt betrieben werden können. Die Ungleichung bestimmt damit eine Zeitrichtung, den *thermodynamischen Zeitpfeil*.

Wenn man sich daher auf reversible Prozesse beschränkt (Wärmeaustausch ohne Temperaturunterschied, Volumenänderung ohne Druckunterschied, ...), ist das Integral

$$\int_{(0)}^{(1)} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \tag{1.53}$$

unabhängig vom Prozess und nur abhängig vom Anfangs- und Endzustand.

Dies führt direkt zu der Definition einer neuen Zustandsgröße, der *Entropie*

$$S(\boldsymbol{Z}) = \int_{\boldsymbol{Z}_0}^{\boldsymbol{Z}} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} + S_0, \tag{1.54}$$

wobei die Integration über einen beliebigen reversiblen Prozess vom festen Zustand $\boldsymbol{Z}_0$ nach $\boldsymbol{Z}$ abläuft und S_0 eine Integrationskonstante ist, die noch unbestimmt ist. Damit ist $dS = \delta Q/T$ ein vollständiges Differential, womit man die Temperatur T als *integrierenden Faktor* auffassen kann und man sich auf reversible Prozesse beschränkt. Durch den zweiten Hauptsatz wird die Entropie bis auf die additive Konstante S_0 festgelegt.

Aus der Kombination des ersten und zweiten Hauptsatzes erhält man die *gibbssche Fundamentalgleichung*

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{1}{T} \sum_{\alpha} g_\alpha dZ_\alpha \tag{1.55}$$

Die Temperatur T und die Gleichgewichtsgrößen g_α beziehen sich dabei auf die Eigenschaften des Systems (also auf den Zustand bei Einführung einer Hemmung) oder auf die der Umgebung, sofern der Kontakt reversibel hergestellt wird. Die Zustandsfunktion $S(\boldsymbol{Z}) = S(U, Z_1, \dots)$ enthält die komplette Thermodynamik. Insbesondere erhält man die Temperatur und die Gleichgewichtsgrößen über

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{Z_\alpha}, \qquad \frac{g_\alpha}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial Z_\alpha}\right)_{U, Z_{\beta\neq\alpha}}. \tag{1.56}$$

Für den Fall, dass das Volumen die einzige Arbeitskoordinate ist, erhält man aus

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \tag{1.57}$$

durch Umstellen die kalorische Zustandsgleichung $U(T,V)$ und aus

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U \tag{1.58}$$

die thermische Zustandsgleichung $p(T,V)$. Zudem findet man die (thermische) Maxwellbeziehung

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\right)_U = \frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{p}{T}\right)_V . \tag{1.59}$$

Man beachte, dass es für diese Resultate entscheidend ist, die Entropie S als Funktion der natürlichen Variablen (U,V) anzugeben. Die Funktion $S(U,V)$ ist das erste Beispiel eines *thermodynamischen Potentials*.

In einem thermisch isolierten System kann die Entropie nicht abnehmen. Man sagt auch, dass nur solche Prozesse *spontan* ablaufen können. Denn aus dem Satz von Clausius folgt für einen Prozess von (1) nach (2)

$$S(\boldsymbol{Z}_1) \leq S(\boldsymbol{Z}_2), \qquad \text{(verkürzt als } \Delta S \geq 0 \text{ geschrieben)} \tag{1.60}$$

nur im reversiblen Fall gilt. Für den Beweis vervollständigen wir den (thermisch isolierten) Prozess zu einem Kreisprozess, wobei wir die Rückkehr von (2) nach (1) reversibel (nicht notwendigerweise adiabatisch) ausführen. Damit erhalten wir

$$0 \geq \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{\boldsymbol{Z}_1}^{\boldsymbol{Z}_2} \frac{\overbrace{\delta Q}^{=0}}{T} + \int_{\boldsymbol{Z}_2}^{\boldsymbol{Z}_1} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = S(\boldsymbol{Z}_1) - S(\boldsymbol{Z}_2), \tag{1.61}$$

woraus das Resultat folgt. Der adiabatische Prozess in einem thermisch isolierten System ist damit nicht gleichbedeutend mit Isentropie ($dS = 0$). Nur ein reversibler adiabatischer Prozess ist isentrop.

Beispiel 5: (Entropie des idealen Gases)

Mit diesen Vorüberlegungen können wir die Entropie $S(U,V)$ des idealen Gases berechnen. Ausgehend von einem Referenzzustand (U_0, V_0) mit Entropie $S_0 = 0$, erreichen wir den Zustand (U,V) durch eine Abfolge einer Adiabaten ($V^{2/3}U =$ konst.) und einer Isothermen (mit der Temperatur T bestimmt durch (1.45)). Auf der Adiabaten bleibt die Entropie erhalten, und das Gas dehnt sich auf das Volumen $V_1 = (U_0/U)^{3/2} V_0$ aus.

Auf der Isothermen gilt (mit Gl. (1.34))

$$S = \frac{1}{T}\int_{(U,V_1)}^{(U,V)} \delta Q_{\text{rev}} = N k_B \ln(V/V_1) = N k_B \left[\ln(V/V_0) + \tfrac{3}{2}\ln(U/U_0)\right] . \tag{1.62}$$

Beispiel 6: (Zshg. zwischen thermischer und kalorischer Zustandsgleichung)

Der zweite Hauptsatz liefert einen Zusammenhang zwischen der thermischen $p(V,T)$ und der kalorischen $U(V,T)$ Zustandsgleichung. Dazu betrachten wir S als Funktion von (V,T) und erhalten

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V}_{1/T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \overset{(1.6)}{=} \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U}_{p/T} + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V}_{1/T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T,$$

beziehungsweise $T(\partial S/\partial T)_V = (\partial U/\partial T)_V$ und $p = T(\partial S/\partial V)_T - (\partial U/\partial V)_T$. Aus der ersten Beziehung folgt $T(\partial^2 S/\partial V\partial T) = (\partial^2 U/\partial V\partial T)$ (Ableiten nach V). Wenn man die zweite Beziehung nach T ableitet, erhält man damit

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + \overbrace{T\frac{\partial^2 S}{\partial V\partial T} - \frac{\partial^2 U}{\partial V\partial T}}^{=0} = \frac{p}{T} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T . \tag{1.63}$$

Somit gilt der thermodynamische Zusammenhang

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \tag{1.64}$$

zwischen der thermischen und der kalorischen Zustandsgleichung, welcher äquivalent zu (1.59) ist.

Die thermische Zustandsgleichung $pV = Nk_BT$ (1.47) bedingt mit (1.64), dass

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = 0\,. \tag{1.65}$$

Damit ist in diesem Fall die innere Energie $U(T)$ unabhängig vom Gasvolumen V. Man beachte, dass die innere Energie parametrisch weiterhin von der Stoffmenge N abhängt, die wir in diesem Beispiel nicht als Arbeitskoordinate betrachten.

Beispiel 7: (relative Objektivität der Wärme/Entropie)

Zum Verständnis der relativen Objektivität betrachten wir das thermodynamische System aus Beispiel 1, bei dem alle Teilchenkoordinaten Arbeitskoordinaten sind. Dann gilt $dU_{\text{pot}} = \sum_j (\partial U_{\text{pot}}/\partial \boldsymbol{x}_j)\cdot d\boldsymbol{x}_j = \delta W$. Weiterhin ist $K = 0$, da alle Teilchenpositionen festgehalten werden. Damit folgt $dU = \delta W$. Für dieses System gibt es daher keine Wärme ($\delta Q = 0$), da alle Freiheitsgrade von außen kontrolliert werden. Weiterhin gilt $S(U, \boldsymbol{x}_1, \dots) = S_0$; die Entropie ist also konstant (mit dem 3.HS $S = 0$).

In Realität ist es natürlich unmöglich, alle Teilchenpositionen zu kontrollieren. Allerdings gilt die Regel, dass sich mit zunehmender Zahl an Arbeitskoordinaten die Wärmemenge typischerweise verringert, da in einem Prozess zwischen zwei

Zuständen mehr innere Energie in Arbeit umgesetzt wird; somit wird auch die Entropie kleiner. Obwohl die Entropie eine Zustandsgröße ist, ergibt es keinen Sinn, die „Entropie eines Gases“ als absolute Größe zu betrachten. In der Tat hängt die Entropie von den Arbeitskoordinaten und damit von den experimentellen Möglichkeiten (d.h. den Arbeitskoordinaten) ab. Wir werden dieses Verständnis im Kapitel zur statistischen Physik weiter vertiefen.

1.6 Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

Der dritte Hauptsatz beruht auf einer experimentellen Beobachtung von Nernst, dass die Entropieänderungen ΔS bei tiefen Temperaturen verschwindet mit $\Delta S \to 0$ ($T \to 0$). Diese Beobachtung wurde von Planck verschärft:

(Nernstscher Wärmesatz)

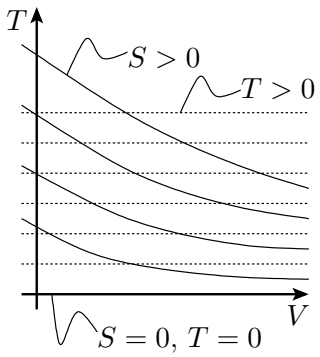
Für jedes System strebt die Entropie für $T \to 0$ gegen einen von den Arbeitskoordinaten Z_α unabhängigen endlichen Wert.

Der Wert wird konventionell auf $S_0 = 0$ festgelegt, womit $S \geq 0$ gilt. Damit werden Entropien und die anderen thermodynamischen Potentiale (siehe nächstes Kapitel) zwischen verschiedenen Phasen und Substanzen vergleichbar. Der dritte Hauptsatz ist damit für chemische Anwendungen wichtig, hat aber nicht denselben Stellenwert wie die anderen Hauptsätze. Man kann sich insbesondere (zumindest theoretisch) Systeme ausdenken, die den dritten Hauptsatz verletzen.

Bemerkung: Der dritte Hauptsatz gilt nicht für das (klassische) ideale Gas (1.62). Man kann sich natürlich auch auf den umgekehrten Standpunkt stellen und folgern: Jedes reale Gas weicht für $T \to 0$ vom idealen Verhalten ab. In der Tat ist es bei tiefen Temperaturen wichtig, die Quantenmechanik zu berücksichtigen, womit der dritte Hauptsatz gültig bleibt.

Folgerung 1: (Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes)

Wir betrachten ein thermodynamisches System mit $\boldsymbol{Z} = (U, V)$, wobei V für eine beliebige Arbeitskoordinate steht. Man kann einen allgemeinen Prozess mit beliebiger Genauigkeit durch eine Abfolge von isothermen und adiabatischen Prozessen beschreiben. Isothermen ändern natürlich die Temperatur nicht. Die Adiabaten sind gegeben durch $S(\boldsymbol{Z}) = \text{konst.}$ und schneiden sich damit nicht. Nun sind die Zustände mit $T = 0$ selbst eine Adiabate (zu $S = 0$). Damit kann der Nullpunkt (startend von einem Zustand mit $T > 0$) weder auf einer Adiabaten noch auf einer Isothermen erreicht werden.



Folgerung 2: (Wärmekapazität)

Die *Wärmekapazitäten*

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad \text{und} \quad C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \tag{1.66}$$

messen, wie viel Wärme ins System hinzugefügt werden muss, um die Temperatur um ein Kelvin zu erhöhen. Die Wärmekapazitäten müssen für $T \to 0$ verschwinden. Der Grund ist, dass die Integrale

$$S(V,T) = \int_0^T dT' \, \frac{C_V(V,T')}{T'} \quad \text{und} \quad S(p,T) = \int_0^T dT' \, \frac{C_p(p,T')}{T'} \, . \tag{1.67}$$

bei $T' = 0$ konvergieren müssen (damit $S_0 = 0$). Dies erfordert $C_V, C_p \to 0$ für $T \to 0$.

Kapitel 2

Thermodynamische Potentiale

Im letzten Kapitel haben wir schon das thermodynamische Potential $S(\boldsymbol{Z})$ gefunden. Im Prinzip kann die gesamte Thermodynamik aus den Eigenschaften der Entropie S als Funktion der additiven Größen $\boldsymbol{Z}$ bestimmt werden. Wir fassen den Formalismus im Folgenden nochmals zusammen. Allerdings gibt es andere, äquivalente Formulierungen. Zum Beispiel ist auch die innere Energie U als Funktion von S und Z_α ein thermodynamisches Potential und weitere Potentiale können durch Legendre-Transformationen bestimmt werden. Obwohl alle Formulierungen äquivalent sind, können triviale Aussagen in einer Formulierung in einer anderen Formulierung höchst nichttrivial sein. Die Kunst der Thermodynamik besteht darin, für jede Frage so mit einem thermodynamischen Potential zu formulieren, dass die Lösung möglichst einfach wird.

2.1 Entropie

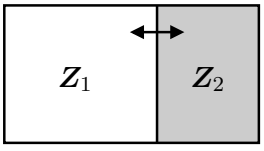
Die Entropie S als Funktion von $\boldsymbol{Z} = (U, Z_1, \dots)$ nennt man ein thermodynamisches Potential, da man, wie schon gesehen, die gesamte Thermodynamik, insbesondere die thermische und die kalorische Zustandsgleichung daraus herleiten kann. Die Entropie erfüllt dabei die folgenden, wichtigen Eigenschaften:

$$\Delta S \geq 0 \qquad \text{(Entropie nimmt zu im thermisch isolierten System)} \tag{2.1a}$$

$$S(\boldsymbol{Z}_1 + \boldsymbol{Z}_2) \geq S(\boldsymbol{Z}_1) + S(\boldsymbol{Z}_2) \qquad \text{(Superadditivität)} \tag{2.1b}$$

$$d^2 S \leq 0, dS = 0 \qquad \text{(Maximum im Gleichgewicht)} \tag{2.1c}$$

Wir haben die Eigenschaft (a) schon in (1.60) gezeigt. Die anderen Eigenschaften folgen direkt: Eigenschaft (b) folgt, wenn wir uns zwei Teilsysteme anschauen, welche mit einer Trennwand gehemmt sind. Im Anfangszustand gilt $S(\boldsymbol{Z}_1, \boldsymbol{Z}_2) = S(\boldsymbol{Z}_1) + S(\boldsymbol{Z}_2)$, da der gehemmte



Zustand in den beiden Teilsystemen unabhängig erreicht werden kann, und die Wärmemengen in (1.54) additiv sind. Nach Aufhebung der Hemmungen stellt sich das *vollständige Gleichgewicht* ein, das nur durch die Gesamtgrößen $\boldsymbol{Z}_1 + \boldsymbol{Z}_2$ bestimmt ist. Da die Entfernung der Trennwand (idealisiert) ohne Arbeit und Wärmeaustausch verläuft, gilt $S(\boldsymbol{Z}_1, \boldsymbol{Z}_2) = S(\boldsymbol{Z}_1) + S(\boldsymbol{Z}_2) \leq S(\boldsymbol{Z}_1 + \boldsymbol{Z}_2)$ nach (2.1a).

Durch gehemmte Gleichgewichte werden in der Thermodynamik eine Klasse von Nichtgleichgewichtszuständen dargestellt. Das *Prinzip maximaler Entropie*, Eigenschaft (c), besagt, dass in einem abgeschlossenen System (bei festgehaltenen $\boldsymbol{Z} = \boldsymbol{Z}_1 + \boldsymbol{Z}_2$) das System genau dann im vollständigen Gleichgewicht ist, wenn S maximal ist, d.h.

$$\max_{\substack{\boldsymbol{Z}_1, \boldsymbol{Z}_2 \\ (\boldsymbol{Z} = \boldsymbol{Z}_1 + \boldsymbol{Z}_2)}} S(\boldsymbol{Z}_1) + S(\boldsymbol{Z}_2) = S(\boldsymbol{Z})\,. \tag{2.2}$$

Die Ungleichung $\leq$ folgt dabei direkt aus der Superadditivität (2.1b). Die Gleichheit $S(\boldsymbol{Z}) = S(\boldsymbol{Z}_1^*) + S(\boldsymbol{Z}_2^*)$ beschreibt, dass wir das vollständige Gleichgewicht durch eine spezifische Aufteilung von $\boldsymbol{Z}$ in $\boldsymbol{Z}_1^*, \boldsymbol{Z}_2^*$ erreichen können. Dies geschieht durch eine reversible Einführung einer Trennwand im vollständigen Gleichgewicht, wodurch $\boldsymbol{Z}_1^*$ und $\boldsymbol{Z}_2^*$ bestimmt werden.

Aus dem Prinzip der maximalen Entropie (mit Gl. (1.55) und $\boldsymbol{Z} = \boldsymbol{Z}_1 + \boldsymbol{Z}_2$)

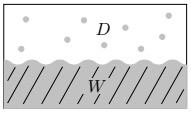
$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T_1} dU_1 - \frac{1}{T_1} \sum_\alpha g_{1,\alpha} dZ_{1,\alpha} + \frac{1}{T_2} \overbrace{dU_2}^{-dU_1} - \frac{1}{T_2} \sum_\alpha g_{2,\alpha} \overbrace{dZ_{2,\alpha}}^{-dZ_{1,\alpha}} \\ &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \sum_\alpha \left(\frac{1}{T_2} g_{2,\alpha} - \frac{1}{T_1} g_{1,\alpha} \right) dZ_{1,\alpha} = 0 \end{aligned} \tag{2.3}$$

folgen die Gleichgewichtsbedingungen

$$\begin{aligned} T_1 &= T_2 && \text{(thermisches Gleichgewicht)}, \\ g_{1,\alpha} &= g_{2,\alpha} && \text{(mechanisches Gleichgewicht)}. \end{aligned} \tag{2.4}$$

Die Bedingung, dass $d^2 S \leq 0$ (S ist ein Maximum) garantiert, dass das Gleichgewicht stabil ist, siehe (1.18).

Beispiel 1: (Dampfdruck)



Das System von Wasser und Wasserdampf in einem abgeschlossenen Gefäß ist im vollständigen Gleichgewicht. Die Arbeitskoordinaten sind (V, N). Die Wasseroberfläche ist die Trennwand. Die Trennung ist reversibel (ohne Oberflächenspannung) und damit die Entropien additiv, $S_{\text{ges}} = S_W + S_D$. Das Gleichgewicht bedingt, dass $T \equiv T_W = T_D$, $p \equiv p_W = p_D$ und $\mu \equiv \mu_W = \mu_D$. Die Größen p und T sind dabei nicht unabhängig, sondern durch die Dampfdruckkurve $p(T)$ miteinander verbunden, siehe später.

Beispiel 2: (Wärmetransport)

Betrachten wir zwei Teilsysteme die nur im mechanischen Gleichgewicht sind, wo aber $T_1 > T_2$ gilt. Durch die Aufhebung der Hemmung in U_1, U_2 wird der Austausch von Energie in der Form von Wärme ermöglicht. Halten wir das Gesamtsystem thermisch isoliert, gilt $dU_1 = -dU_2$. Damit gilt

$$dS = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 = \overbrace{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}^{>0} dU_2 \overset{(2.1a)}{\geq} 0\,. \tag{2.5}$$

Mit $T_1 > T_2$ folgt $dU_2 \geq 0$, d.h. die Wärme fließt vom heißeren zum kälteren Teil des Systems, um ein Gleichgewicht zu erreichen.

Beispiel 3: (unvollständiges Gleichgewicht)

Man kann Hemmungen nacheinander auflösen. Insbesondere betrachten wir eine *diathermische Wand*, welche Wärmeaustausch ermöglicht, aber mechanischen Austausch unterbindet. Im Gleichgewicht gilt dann $T_1 = T_2$ (aber nicht notwendigerweise $p_1 = p_2$). Eine bewegliche adiabatische Wand führt hingegen auf das mechanische Gleichgewicht, das wir schon aus Abschnitt 1.3 kennen (ohne $T_1 = T_2$).

Homogene Phasen: Betrachten wir eine *homogene Phase* zum Beispiel das Wasser in Beispiel 1. Dann können wir uns das System zusammengesetzt aus λ gleichwertigen Teilsystemen im vollständigen Gleichgewicht vorstellen. Auf Grund der Homogenität ist jedes Teilsystem durch die Zustandsgrößen $\boldsymbol{Z}/\lambda$ bestimmt, so dass $\boldsymbol{Z} = (\boldsymbol{Z}/\lambda) + (\boldsymbol{Z}/\lambda) + \cdots$. Damit gilt[1]

$$S(\boldsymbol{Z}) = \underbrace{S(\boldsymbol{Z}/\lambda) + S(\boldsymbol{Z}/\lambda) + \cdots}_{\lambda-\text{mal}} = \lambda\, S(\boldsymbol{Z}/\lambda)\,. \tag{2.6}$$

Man nennt eine Funktion $f : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$ homogen vom Grad α, falls $f(\lambda \boldsymbol{x}) = \lambda^\alpha f(\boldsymbol{x})$. Damit ist die Entropie eines homogenen Systems homogen vom Grad 1 oder auch *extensiv*. Extensive Größen sind damit S, U, V, Z_α. Die Gleichgewichtsgrößen wie T, p, μ als erste Ableitungen von S nach $\boldsymbol{Z}$ sind damit *intensiv*, das heißt homogen vom Grad 0.

Für homogene Systeme ist die Superadditiviät äquivalent zur *Konkavität*

$$S(x\boldsymbol{Z}_1 + (1-x)\boldsymbol{Z}_2) \geq xS(\boldsymbol{Z}_1) + (1-x)S(\boldsymbol{Z}_2), \qquad 0 \leq x \leq 1\,; \tag{2.7}$$

der Beweis folgt direkt aus die Beziehung $xS(\boldsymbol{Z}_1) + (1-x)S(\boldsymbol{Z}_2) = S(x\boldsymbol{Z}_1) + S((1-x)\boldsymbol{Z}_2)$. Zudem gilt die eulersche Homogenitätsbeziehung[2]

$$S = U\frac{\partial S}{\partial U} + \sum_\alpha Z_\alpha \frac{\partial S}{\partial Z_\alpha} = \frac{1}{T}\Big(U - \sum_\alpha g_\alpha Z_\alpha\Big) = \frac{1}{T}(U + pV - \mu N). \tag{2.8}$$

[1] Die Entropien sind additiv, da das System im vollständigen Gleichgewicht ist.

[2] Man leitet die direkt her, indem man die Beziehung (2.6) nach λ ableitet und dann $\lambda = 1$ setzt.

Im letzten Schritt haben wir die allgemeine Beziehung auf die typischen Arbeitskoordinaten (V, N) spezifiziert. Aus (2.8) erhalten wir für kleine Änderungen in einem homogenen System

$$dS = \frac{1}{T}\left(dU - \sum_\alpha (g_\alpha dZ_\alpha + Z_\alpha dg_\alpha)\right) - S\frac{dT}{T}\,. \tag{2.9}$$

Die Subtraktion von (1.55) liefert die *Gibbs-Duhem-Beziehung*

$$0 = SdT + \sum_\alpha Z_\alpha dg_\alpha = SdT - Vdp + Nd\mu\,. \tag{2.10}$$

Die Beziehung zeigt, dass die intensiven Variablen nicht unabhängig sind.

2.2 Antwortgrößen

Die Antwort eines thermodynamischen Systems auf Änderung der äußeren Bedingungen werden durch *Antwortgrößen* bestimmt. Für den wichtigen Fall mit dem Volumen V als Arbeitskoordinate, definiert man die folgenden Messgrößen:

$$c_x = \frac{C_x}{N} \qquad \text{(spezifische Wärme bei } x \in \{V, p\} \text{ konst.)} \tag{2.11}$$

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad \text{(Ausdehnungskoeffizient)} \tag{2.12}$$

$$\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \qquad \text{(Spannungskoeffizient)} \tag{2.13}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \qquad \text{(isotherme Kompressibilität)} \tag{2.14}$$

$$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \qquad \text{(adiabatische Kompressibilität)}\,. \tag{2.15}$$

Die Antwortgrößen sind alle intensiv und damit (stoff-)spezifisch. Es gibt Beziehungen zwischen den Größen. Zum Beispiel gilt

$$\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \overset{(1.5)}{=} -\frac{1}{p}\frac{(\partial V/\partial T)_p}{(\partial V/\partial p)_T} = \frac{\alpha}{p\kappa_T} \tag{2.16}$$

In den Übungen werden wir zeigen, dass

$$C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} \quad \text{und} \quad \frac{c_p}{c_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}, \tag{2.17}$$

so dass nur drei der sechs Antwortgrößen unabhängig sind.

Beispiel 4: (ideales Gases)

Für das ideale Gas mit $pV = Nk_BT$ und $S(U,V)$ aus (1.62) bestimmt man durch direktes Rechnen

$$c_V = \frac{3}{2}k_B, \qquad c_p = \frac{5}{2}k_B, \qquad \alpha = \beta = \frac{1}{T}, \qquad \kappa_T = \frac{1}{p}, \qquad \kappa_S = \frac{3}{5p}\,. \tag{2.18}$$

Beispiel 5: (perfektes Gases)

Für ein (thermisch) perfektes Gas gilt die thermische Zustandsgleichung $pV = Nk_BT$. Aus (1.64) wissen wir, dass U und damit c_V nur von T abhängen können. Wir bezeichnen ein Gas thermisch und kalorisch perfekt, falls c_V konstant ist. Die kalorische Zustandsgleichung ist gegeben durch

$$U(T) = \int_0^T dT'\, C_V = c_V NT = \frac{c_V}{k_B}pV \tag{2.19}$$

Es gilt

$$\delta Q = dU + pdV \overset{(dp=0)}{=} d(U+pV) = Nd(c_VT + k_BT)\,. \tag{2.20}$$

Damit folgt für die spezifische Wärme bei konstantem Druck

$$c_p = \frac{1}{N}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial(c_VT + k_BT)}{\partial T} = c_V + k_B\,. \tag{2.21}$$

Für einen adiabatischen Prozess (siehe Gl. (1.35)) gilt

$$\frac{c_V}{k_B}(Vdp + pdV) = dU = -pdV \tag{2.22}$$

und damit die Adiabatengleichung

$$pV^\gamma = \text{konst.} \tag{2.23}$$

mit dem *Adiabatenexponenten*

$$\gamma = \frac{c_p}{c_V} = \frac{c_V + k_B}{c_V} > 1\,. \tag{2.24}$$

Das ideale Gas mit $c_v = \frac{3}{2}k_B$ hat zum Beispiel einen Adiabatenexponenten von $\gamma = \frac{5}{3}$.

Beispiel 6: (TdS-Gleichungen)

Es gilt $TdS = dU + pdV = C_V dT + [(\partial U/\partial V)_T + p]dV$. Aus dem Zusammenhang (1.64) folgt die TdS-Gleichung

$$\begin{aligned} TdS &= C_V dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \overset{(1.5)}{=} C_V dT - T\frac{(\partial V/\partial T)_p}{(\partial V/\partial p)_T}dV \\ &= C_V dT + \frac{\alpha T}{\kappa_T}dV\,. \end{aligned} \tag{2.25}$$

Eine analoge Rechnung mit (T, p) als unabhängige Variablen liefert die zweite TdS-Gleichung

$$TdS = C_p dT - \alpha TV dp\,. \tag{2.26}$$

Diese Gleichungen sind wichtig, da sie die Entropie(-änderung) zu einer Messgröße machen.

2.3 Innere Energie

Es gilt $T^{-1} = (\partial S/\partial U)_{Z_\alpha} > 0$ und damit ist $S(U, Z_\alpha)$ umkehrbar mit dem thermodynamischen Potential (innere Energie) $U(S, Z_\alpha)$. Man kann die gibbssche Fundamentalgleichung (1.55) nach dU umstellen, mit dem Resultat

$$dU = TdS + \sum_\alpha g_\alpha dZ_\alpha\,. \tag{2.27}$$

Damit liefern die partiellen Ableitungen die thermodynamischen Größen [vgl. Gl. (1.23) und (1.56)]

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{Z_\alpha}, \qquad g_\alpha = \left(\frac{\partial U}{\partial Z_\alpha}\right)_{S, Z_{\beta\neq\alpha}}. \tag{2.28}$$

Die innere Energie liefert damit dieselbe Information wie $S(\boldsymbol{Z})$. Damit ist U ein thermodynamisches Potential mit den *natürlichen Variablen* (S, Z_α).

Beispiel 7: (perfektes Gas)

Ein perfektes Gas ist durch $pV = Nk_BT$ und $(\partial U/\partial V)_T = 0$ charakterisiert. Die Änderung der Entropie für ein perfektes Gas ist gegeben durch $TdS = C_V dT + [(\partial U/\partial V)_T + p]dV = Nc_V dT + pdV$, siehe Beispiel 6. Durch Integration erhalten wir die Entropie

$$S(T, V) = N\int_0^T dT'\,\frac{c_V(T')}{T'} + Nk_B \ln(V/V_0)\,. \tag{2.29}$$

Ist das Gas sowohl thermisch als auch kalorisch perfekt, ergibt sich die kompakte Form (vgl. Gl. (1.62))

$$S = N[c_V \ln(T/T_0) + k_B \ln(V/V_0)] = N[c_V \ln(U/U_0) + k_B \ln(V/V_0)]\,. \tag{2.30}$$

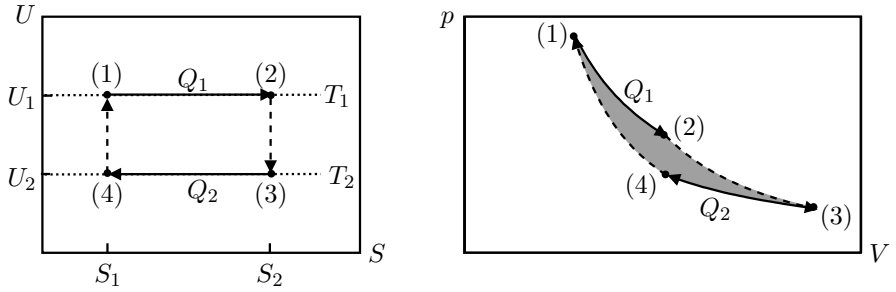
Durch Umkehrung erhält man daraus die innere Energie (als thermodynamisches Potential)

$$U(S, V) = U_0 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{k_B/c_V} e^{S/Nc_V} = c_V NT \tag{2.31}$$

aus dem man die gesamte Thermodynamik bestimmen kann. Das Resultat für das ideale Gas erhält man, wenn man $c_V = \frac{3}{2}k_B$ setzt.

Beispiel 8: (Carnot-Kreisprozess)

Mit der Neuformulierung können wir den Carnot-Prozess alternativ im U-S-Diagramm verstehen. Für ein perfektes Gas hängt die innere Energie nur von der Temperatur ab. Isothermen (Adiabaten) werden damit zu horizontalen (vertikalen) Kurven.



Die Arbeit $W = \oint p dV = Q_1 - Q_2$ folgt nach dem ersten Hauptsatz und entspricht der Fläche im p-V-Diagramm. Die Wärmemengen $Q_{1,2} = \Delta S/T_{1,2}$ sind mit dem zweiten Hauptsatz durch die Entropiedifferenz $\Delta S = S_2 - S_1$ und die jeweilige Temperatur $T_{1,2}$ festgelegt. Es gilt $Q_1/T_1 = \Delta S = Q_2/T_2$ und somit $W = Q_1 - Q_2 = Q_1(1 - Q_2/Q_1) = \eta_C Q_1$. Wenn man das U-S-Diagramm durch ein T-S-Diagramm ersetzt sieht man, dass der Carnot-Wirkungsgrad nicht vom Medium, sondern nur von der Temperatur abhängt.

Die innere Energie als thermodynamisches Potential erfüllt auch Beziehungen analog zu (2.1). Betrachten wir einen beliebigen Prozess (1) $\to$ (2) bei S und Z_α fest (d.h. insbesondere $\delta W = 0$), so gilt

$$\Delta U \leq 0, \tag{2.32}$$

d.h. die innere Energie kann nur abnehmen. Als Beweis vervollständigen wir, wie in (1.60), den Prozess durch einen reversiblen Prozess zu einem Kreisprozess mit

$$0 \geq \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{(1)}^{(2)} \overbrace{\frac{\delta Q}{T}}^{=dU} + \overbrace{\int_{(2)}^{(1)} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}}^{=\Delta S=0} = \int_{(1)}^{(2)} \frac{dU}{T} \overset{3}{\geq} \frac{1}{T_{\min}} \Delta U \,. \tag{2.33}$$

Ein analoges Argument wie nach (2.1) liefert aus $\Delta U \leq 0$ die Subadditivität $U(S_1 + S_2, Z_{1,\alpha} + Z_{2,\alpha}) \leq U(S_1, Z_{1,\alpha}) + U(S_2, Z_{2,\alpha})$ und das *Prinzip der minimalen Energie*: ein System bei konstanter Entropie und festen Arbeitskoordinaten ist genau dann im vollständigen Gleichgewicht, wenn die innere Energie minimal ist. Damit gilt für ein stabiles Gleichgewicht $dU = 0$ und $d^2U \geq 0$.

[3] Da $0 \geq \int dU/T$ müssen wir T nach unten abschätzen, um das Integral absolut größer zu machen.

Beispiel 9: (Stabilitätsbedingungen)

Für die Variablen (S, V) verlangt die Stabilitätsbedingung $d^2U \geq 0$ insbesondere, dass[4]

$$0 \leq \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} \quad \text{und} \quad 0 \leq \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{1}{V\kappa_S}\,. \tag{2.34}$$

Damit folgen die Bedingungen

$$c_V > 0 \quad \text{und} \quad \kappa_S > 0\,, \tag{2.35}$$

d.h. mit steigender Temperatur nimmt die Entropie zu und eine Vergrößerung des Volumens führt zur Absenkung des Druckes.

Die Bedingungen (2.34) sind notwendig aber nicht hinreichend dafür, dass die Hesse-Matrix d^2U positiv semidefinit ist. Die zusätzliche Bedingung

$$0 \leq \mathrm{Det}(d^2U) = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 \tag{2.36}$$

liefert $\kappa_T > 0$, wie wir in Beispiel 13 zeigen werden. Zusammen mit (2.17) erhalten wir damit die Stabilitätsbedingungen $c_p \geq c_V > 0$ und $\kappa_T \geq \kappa_S > 0$. Die zweite Beziehung haben wir schon beim Carnot-Prozess als „Adiabaten sind steiler als Isothermen“ kennengelernt.

Die innere Energie ist nützlich, wenn wir ein *abgeschlossenes* System betrachten, dass sowohl thermisch, wie auch mechanisch isoliert ist, da dann das Prinzip der minimalen Energie gilt. In Anwendungen ist man jedoch oft in *offenen Systemen* interessiert, die entweder Wärme- und/oder Arbeitsaustausch zulassen. Um solche Systeme zu beschreiben, wollen wir uns im nächsten Abschnitt nochmals die Legendre-Transformation in Erinnerung rufen, welche wir schon aus der Mechanikvorlesung kennen. Wir werden uns meist auf das Volumen V als einzige Arbeitskoordinate beschränken. Die Resultate lassen sich jedoch einfach auf die Magnetisierung $\mathcal{M}$, ... verallgemeinern. Insbesondere werden wir das große Potential Ω explizit behandeln, dass Systeme mit Teilchenaustausch beschreibt. Wir werden uns von hier an auf homogene System beschränken. Damit verwenden wir die Begriffe konvex/konkav synonym zu sub-/superadditiv.

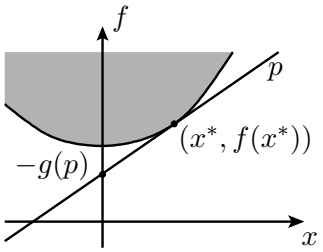
[4] Zunächst beziehen sich die Stabilitätsbedingungen nur auf das Aufheben von Hemmungen. Wir können aber jedes System an eine Kopie von sich selbst koppeln (und es sollte stabil sein). Deshalb gilt, dass $U(S+dS, V+dV)+U(S-dS, V-dV)$ ein Minimum bezüglich dS, dV ist, woraus $d^2U \geq 0$ folgt.

2.4 Legendre-Transformation

Startend von einer konvexen Funktion $f\colon \mathbb{R} \to \mathbb{R}$, definieren wir die legendre-transformierte Funktion $g = \mathcal{L}f$ als[5]

$$g(p) = \max_x [xp - f(x)], \tag{2.37}$$

die wiederum konvex ist. Die Legendre-Transformation ist eine Involution, d.h. ihre eigene Umkehrfunktion, mit $\mathcal{L}(\mathcal{L}f) = f$, es geht also keine Information „verloren“. Geometrisch entspricht $-g(p)$ dem Achsenabschnitt des „Schattens“ der Funktion geworfen durch Strahlen der Steigung p.



Bemerkung: Es gilt, dass $-f(x)$ genau dann konkav ist, falls $f(x)$ konvex ist. Dadurch wird die Legendre-Transformierte $g(p, y)$ einer konvexen Funktion $f(x, y)$ konkav in y während sie konvex in p ist. In der Thermodynamik möchte man allerdings, dass $g(p, y)$ auch konvex in der untransformierten Variablen y bleibt. Darum definiert man meist $-g(p, y)$ als Legendre-Transformierte von $f(x, y)$ mit[6]

$$g(p, y) = -\mathcal{L}f(x, y) = -\max_x [xp - f(x, y)] = \min_x [f(x, y) - xp]\,.$$

Für eine differenzierbare Funktion kann man die Legendre-Transformation durch Ableiten bestimmen. Da am Maximum x^* die Ableitung verschwindet, gilt

$$p = f'(x^*) \tag{2.38}$$

womit $x = x^*(p)$ durch p festgelegt wird. Man sagt, dass die Legendre-Transformation von x auf $p = f'(x)$ als unabhängige Variable „wechselt“.

Betrachten wir, wie sich $g(p)$ unter kleinen Änderungen verhält, ergibt sich

$$dg = d(x^*p - f(x^*)) = \overbrace{(p - f'(x^*))}^{0}\, dx^* + x^* dp = x^* dp. \tag{2.39}$$

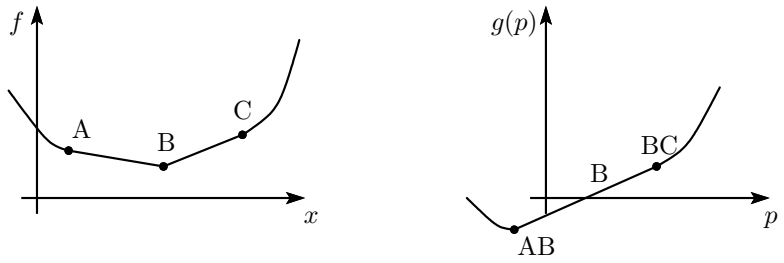
Damit gilt

$$g'(p) = \frac{dg}{dp}(p) = x^*(p) = x \tag{2.40}$$

und man erhält damit den Wert x der ursprünglichen Variable durch Ableiten von g nach der neuen Variable p. Ist die Funktion f nicht strikt konvex, sondern weist geraden Stücke auf, so gehen „Geraden von f“ in „Knicke von g“ über:

[5] Im Allgemeinen muss man das Maximum durch ein Supremum ersetzten, da das Maximum nicht immer angenommen wird.

[6] Die Funktion $g(p, y)$ ist damit konkav in p aber konvex in y.



Da $\mathcal{L}$ eine Involution ist, gilt diese Eigenschaft gilt natürlich auch umgekehrt. Wir werden diese Eigenschaft im Kapitel über Phasenübergänge noch genauer beleuchten.

2.5 Enthalpie

Wenn man ein System bei konstanten Volumen aufheizt, führt die komplette Wärme δQ nach dem ersten Hauptsatz zu einer Erhöhung der inneren Energie $dU = \delta Q$. In chemischen Anwendungen bleibt oft nicht das Volumen, sondern der Druck, konstant. Dann wird ein Teil der Wärme in Arbeit $\delta W = -pdV$ umgewandelt. Wechselt bei der inneren Energie $U(S, V)$ von V nach $p = -(\partial U/\partial V)_S$ als unabhängige Variable, erhält man die *Enthalpie*

$$H(S, p) = U + pV \tag{2.41}$$

d.h. $-H$ ist die Legendre-Transformierte von U bezüglich $-V$. Es gilt

$$dH = \overbrace{dU}^{\delta Q - pdV} + pdV + Vdp = TdS + Vdp\,, \tag{2.42}$$

damit führt das Heizen eines Systems bei konstantem Druck p zu einer Erhöhung der Enthalpie mit $dH = \delta Q$. Weiterhin gilt wegen (2.42)

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p\,, \qquad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S\,. \tag{2.43}$$

Die Enthalpie ist konvex in S mit $H(S_1+S_2, p) \leq H(S_1, p)+H(S_2, p)$. Die Konkavität in p ist nicht so wichtig, da an intensiven Größen keine Hemmungen angelegt werden können. Damit ist im Gleichgewicht H minimal bezüglich Hemmungen in S und $\Delta H \leq 0$ für Prozesse bei S und p konstant.

Beispiel 10: (Reaktionswärme)

Chemische Reaktionen werden typischerweise bei festem Druck durchgeführt. Für eine Reaktion wird die Enthalpieänderung ΔH pro Stoffmenge angegeben. Aus den vorherigen Überlegungen wissen wir, dass bei konstantem Druck die Enthalpieänderung direkt der Wärmeänderung entspricht. Damit gilt

$\Delta H > 0$: endotherme Reaktion (Wärme aus der Umgebung zugeführt),

$\Delta H < 0$: exotherme Reaktion (Wärme in die Umgebung abgegeben).

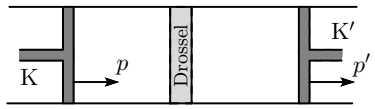


Abbildung 2.1: Joule-Thomson-Prozess: Die Kolben K und K′ werden so verschoben, dass das Gas durch den Wattepfropfen gedrückt wird. Dabei wird der Druck p bzw. p' in der jeweiligen Kammer aufrechterhalten. Der Wattepfropfen generiert ein Druckgefälle $\Delta p = p' - p > 0$ und der Prozess ist irreversibel.

Zum Beispiel findet man für die Reaktion $C + O_2 \to CO_2$ bei Standardbedingungen $\Delta H = -393{,}51\,\mathrm{kJ/mol}$. Damit ist die Reaktion exotherm.

Beispiel 11: (Joule-Thomson-Prozess[7])

Der Überströmversuch von Gay-Lussac hat gezeigt, dass für ein ideales Gas die innere Energie nur eine Funktion der Temperatur T ist. Die Versuchsanordnung wurde von Joule und Thomson verfeinert. Der Versuch wird adiabatisch mit $\delta Q = 0$ durchgeführt. Der linke Kolben K drückt das Gas mit konstantem Druck p durch den Wattepfropfen, der als Drossel wirkt, siehe Abbildung 2.1. Der rechte Kolben K′ weicht mit konstantem Druck $p' < p$ zurück. Auf Grund des Druckunterschiedes ist der Prozess irreversibel. Wir betrachten den stationären Zustand, der sich nach einiger Zeit einstellt, wenn die Kolben gleichförmig bewegt werden. Wir bezeichnen mit u, u' die innere Energie des Gases pro Volumen auf der linke bzw. rechten Seite (weit weg von der Drossel).

Betrachten wir jetzt einen (beliebigen) Zeitabschnitt, während dem der linke Kolben das Volumen V und der rechte Kolben das Volumen V' überstreicht. Da keine Wärme ausgetauscht wird, verlangt der 1.HS dass die verrichtetet Arbeit $\Delta W = pV - p'V'$ der Änderung der inneren Energie $\Delta U = u'V' - uV$ entspricht. Durch Umstellen erhalten wir

$$H = pV + uV = pV' + u'V' = H' \,, \tag{2.44}$$

d.h. die Enthalpie bleibt erhalten.

Wir fragen uns nun nach der Änderung der Temperatur beim Überströmen des Gases. Insbesondere führen wir den Joule-Thomson Koeffizienten

$$\mu_{\mathrm{JT}} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \tag{2.45}$$

ein, der die Temperaturänderung bei einer infinitesimalen Änderung des Druckes beschreibt. Aus (1.5) folgt ($dH = TdS + Vdp$)

$$\mu_{\mathrm{JT}} = -\frac{(\partial H/\partial p)_T}{(\partial H/\partial T)_p} = -\frac{T(\partial S/\partial p)_T + V}{C_P} \,. \tag{2.46}$$

[7]Thomson ist dieselbe Person wie Kelvin. Mit dem Ritterschlag 1866 änderte er seinen Namen von William Thomson nach Lord Kelvin.

In (2.56) werden wir zeigen, dass $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p = -\alpha V$ gilt. Damit erhalten wir

$$\mu_{\mathrm{JT}} = \frac{V}{C_p}(\alpha T - 1)\,. \tag{2.47}$$

Für ein perfektes Gas gilt $\alpha = 1/T$ und damit $\mu_{\mathrm{JT}} = 0$. Für reale Gase gilt bei tiefen Temperaturen $\mu_{\mathrm{JT}} > 0$ (das Gas kühlt sich beim Entspannen ab) und bei hohen Temperaturen $\mu_{\mathrm{JT}} < 0$ (das Gas heizt sich auf). Die Temperatur mit $\mu_{\mathrm{JT}} = 0$ nennt man *Inversionstemperatur*. Für Stickstoff (N_2) ist die Inversionstemperatur zum Beispiel 607 K. Für Wasserstoff (H_2) ist sie 202 K.

2.6 Freie Energie

Festkörper sind relativ starr und damit ist es natürlich diese bei konstantem Volumen zu beschreiben. Allerdings ist es in der Festkörperphysik normalerweise so, dass es Wärmeaustausch mit einem Wärmebad (bei der Temperatur T gibt). Das thermodynamische Potential das auf dieses System angepasst ist, ist die *freie Energie* $F(T, V)$, welche wir wiederum als Legendre-Transformation

$$F(T, V) = U - TS, \qquad dF = -SdT - pdV\,, \tag{2.48}$$

wobei man von S nach T wechselt mit $T = (\partial U/\partial S)_V$.

Die freie Energie bekommt ihren Namen vom *Prinzip der maximalen Arbeit:* für ein thermodynamisches System im Wärmeaustausch mit *einem* Wärmebad bei der Temperatur T, entspricht die (negative) Änderung der freien Energie der maximalen Arbeit, welche beim Prozess geleistet werden kann. Der Beweis folgt aus

$$\Delta S \overset{(1.61)}{\geq} \int_{\boldsymbol{Z}_1}^{\boldsymbol{Z}_2} \frac{\delta Q}{T} = \frac{\Delta Q}{T} \tag{2.49}$$

was mit dem ersten Hauptsatz auf die Form

$$-\Delta W = -\Delta U + \Delta Q \leq -\Delta U + T\Delta S = -\Delta F \tag{2.50}$$

gebracht werden kann. Hier ist $-\Delta W$ die Arbeit, die vom System nach außen geleistet wird und die Gleichheit gilt bei einem reversiblen Prozess. Als Korollar folgt, dass für ein mechanisch isoliertes System (mit $\Delta W = 0$) im Kontakt mit einem Wärmebad, die freie Energie nie zunimmt. Die freie Energie ist konvex in V mit $F(T, V_1 + V_2) \leq F(T, V_1) + F(T, V_2)$ und damit ist F minimal bezüglich Hemmungen in V.

Beispiel 12: (Maxwellbeziehung)

Aus der Vertauschung der zweiten Ableitungen erhalten wir die Maxwellbeziehung

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\,, \tag{2.51}$$

welche wir im folgenden Beispiel benutzen werden.

Beispiel 13: (Stabilität)

Aus dem Minimalprinzip erhalten wir die Stabilitätsbedingung

$$0 \leq \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V\kappa_T} \tag{2.52}$$

oder $\kappa_T > 0$. Diese Bedingung steht in Zusammenhang mit der Diskussion in Beispiel 9. Wir erhalten (U ist eine Funktion von S und V)

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} &= -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \overset{(1.6)}{=} -\overbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S}^{-\partial^2 U/\partial V^2} - \overbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V}^{-\partial^2 U/\partial V \partial S} \overbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}^{(\partial p/\partial T)_V} \\ &= \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V}_{-\partial^2 U/\partial S \partial V} \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}_{(\partial^2 U/\partial S^2)^{-1}} = \frac{\mathrm{Det}(d^2 U)}{\partial^2 U/\partial S^2}\,.\end{aligned} \tag{2.53}$$

Somit entspricht die Stabilitätsbedingung auf F genau der Bedingung auf die Determinante der Hesse-Matrix (zusammen mit Gl. (2.34)). Dies entspricht der Tatsache, die wir schon zuvor besprochen haben: alle thermodynamischen Potentiale enthalten zwar im Prinzip dieselbe Information. Allerdings sind „einfache“ Einsichten in einer Formulierung oft sehr kompliziert in einer anderen. Man beachte nur die vielen Schritte in der Herleitung von (2.53).

2.7 Gibbs-Energie

Man kann natürlich auch Systeme betrachten, die sowohl im Wärme- (bei fester Temperatur T) wie auch im Arbeitsaustausch (bei festem Druck p) sind. In diesem Fall definiert man die *Gibbs-Energie* oder die *freie Enthalpie* (mit den natürlichen Variablen T, p)

$$G(T,p) = U - TS + pV = F + pV = H - TS, \qquad dG = -SdT + Vdp \tag{2.54}$$

als Legendre-Transformation startend von H (bzgl. S) oder F (bzgl. V). Durch die Kopplung an ein Arbeitsmedium bei konstantem Druck p, wird die Arbeit $-\Delta W = p\Delta V$ nach außen geleistet. Aus (2.50) erhalten wir

$$\Delta G = \Delta F - \Delta W \leq 0\,. \tag{2.55}$$

Damit nimmt die Gibbs-Energie (bei fester Temperatur T und Druck p) nie zu und das Gleichgewicht entspricht einem Minimum der Gibbs-Energie. Für homogene Systeme gilt die Beziehung $G = \mu(T,p)N$ aus Gleichung (2.8) zusammen mit (2.54).

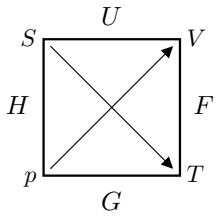


Abbildung 2.2: Das Guggenheim-Quadrat zeigt die vier Potentiale neben den jeweiligen natürlichen Variablen. Die partielle Ableitung eines Potentials nach einer Variable ist diagonal gegenüber. Dabei ergibt sich ein Minus Zeichen, wenn man entgegen dem Pfeil läuft. So gilt $(\partial F/\partial T)_V = -S$ aber $(\partial U/\partial S)_V = T$.

Beispiel 14: (Fortsetzung von Beispiel 10)

Wenn man nur Volumenarbeit betrachtet kann man auf G keine Hemmungen einführen. Darum betrachten wir in diesem Beispiel eine chemische Reaktion bei konstantem Druck und Temperatur, bei der die Teilchenzahl als Arbeitskoordinate wirkt. Die chemischen Umwandlungen ändern die Mengen der einzelnen Stoffe (und heben damit die Hemmung auf den Teilchenzahlen auf). Das Minimalprinzip für die Gibbs-Energie bedeutet, dass eine solche Reaktion nur für $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0$ ablaufen kann. Eine endotherme Reaktion mit $\Delta S > 0$ kann damit nur bei Temperaturen größer als $\Delta H/\Delta S$ spontan ablaufen.

Dieses Resultat ist auch Anwendung bei Phasenübergängen. Von flüssig nach gasförmig nimmt die Enthalpie um ΔH (der *latenten Wärme*) zu. Allerdings gilt $\Delta S > 0$, so dass die gasförmige Phase bei hohen Temperaturen stabil ist.

Wie schon gesehen, folgen Maxwellbeziehungen einfach daraus, dass die zweiten Ableitungen vertauschen. Jedes Potential führt dabei zu einer eigenen Maxwellbeziehung, wobei natürlich die Maxwellbeziehungen alle äquivalent sind. Insbesondere ist der Zusammenhang (1.64) zwischen der thermischen- und der kalorischen Zustandsgleichung ein Ausdruck der Maxwellbeziehung. Für die Gibbs-Energie erhalten wir die Maxwellbeziehung

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V\alpha, \tag{2.56}$$

damit ist die Änderung der Wärme als Funktion des Drucks (bei konstanter Temperatur) gegeben durch $-TV\alpha$. Mit dem dritten Hauptsatz gilt $(\partial S/\partial p)_T \to 0$ für $T \to 0$. Damit verschwindet der Ausdehnungskoeffizient für $T \to 0$. Aus der Maxwellbeziehung (2.51) für F,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = p\beta\,, \tag{2.57}$$

findet man äquivalent, dass auch $p\beta$ verschwinden muss.[8] Die Beziehung (2.57) werden wir bei Phasenübergängen als Clausius-Clapeyron-Beziehung wiederfinden (dabei ist $(\partial Q/\partial V)_T = T(\partial S/\partial V)_T$ die isotherme Ausdehnungswärme).

Man kann sich die vier Potentiale mit den jeweiligen natürlichen Variablen mit dem Guggenheim-Quadrat in Abbildung 2.2 merken. Aus dem Guggenheim-Quadrat kann

[8] Falls der Druck endlich bleibt, muss damit auch der Spannungskoeffizient für $T \to 0$ verschwinden.

man auch die Maxwellbeziehungen erhalten. Dazu wählt man zwei Winkel ⌞ = ⌟ (unabhängig von der Orientierung) aus dem Guggenheim-Quadrat, welche sich die breite Kante teilen. Die breite Kante legt dabei fest, für welches Potential man die Maxwellbeziehung bestimmt. Die Winkel stehen für die partiellen Ableitungen

$$\begin{matrix} x \\ y \end{matrix}\!\!\llcorner\!\!\!\!\swarrow\!\!\!\!_\, z \equiv \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z , \qquad \begin{matrix} x \\ y \end{matrix}\!\!\llcorner\!\!\!\!\nearrow\!\!\!\!_\, z \equiv -\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z , \tag{2.58}$$

wobei x, y, z die anliegenden Variablen bezeichnen. Das Minuszeichen ergibt sich je nach Richtung des Pfeils (in den Winkel ein oder auslaufend). Insbesondere erhält man (2.56) und (2.57) aus

$$\begin{matrix} S \\ p \end{matrix}\!\!\llcorner\!\!\!\!\nearrow\!\!\!\!_\, T \;=\; p\!\!\llcorner\!\!\!\!\searrow\!\!\!\!_\, \begin{matrix} V \\ T \end{matrix} \qquad \text{und} \qquad p\!\!\llcorner\!\!\!\!\searrow\!\!\!\!_\, \begin{matrix} V \\ T \end{matrix} \;=\; \begin{matrix} S \\ \end{matrix}\!\!\urcorner\!\!\!\!\searrow\!\!\!\!_\, \begin{matrix} V \\ T \end{matrix} . \tag{2.59}$$

2.8 Teilchenaustausch und großes Potential

Wir haben bis jetzt uns nur Volumenarbeit angeschaut. Man kann das Vorgehen natürlich auf allgemeine Arbeitskoordinaten verallgemeinern und bezüglich jeder Koordinate eine Legendre-Transformation durchführen und damit neue thermodynamische Potentiale erhalten. Neben dem Volumen ist der Teilchenaustausch dN in Anwendungen die wichtigste Arbeitskoordinate. Er erlaubt es Phasenübergänge, Transport und auch chemische Reaktionen zu beschreiben. Wir starten dafür mit der freien Energie $F(T, V, N)$. Die freie Energie ist konvex in V und N, mit $F(T, V_1 + V_2, N_1 + N_2) \leq F(T, V_1, N_1) + F(T, V_2, N_2)$ für beliebige Hemmungen $V = V_1 + V_2$, $N = N_1 + N_2$. Zu N gehört die Gleichgewichtsgröße μ (chemisches Potential). Wegen der Konvexität kann man von F übergehen auf das *große oder großkanonische* Potential

$$\Omega(T, V, \mu) = F - \mu N = U - TS - \mu N, \qquad d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu\,. \tag{2.60}$$

Für ein homogenes System ist Ω linear in V mit $\Omega = -p(T, \mu)V$, womit die Konvexitätsbedingung $\Omega(T, V_1 + V_2, \mu) \leq \Omega(T, V_1, \mu) + \Omega(T, V_2, \mu)$ trivial wird.

Beispiel 15: (Kompressibilitätsbeziehung)

Für homogene Systeme gibt es einen alternativen Ausdruck für die isotherme Kompressibilität, der in Anwendung oft auftaucht. Wegen der Gibbs-Duhem-Beziehung (2.10) gilt $Vdp = Nd\mu$ bei konstanter Temperatur. Daraus folgt für die isotherme Kompressibilität

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} = -\frac{1}{N}\left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial (V/N)}{\partial \mu}\right)_{T,N} . \tag{2.61}$$

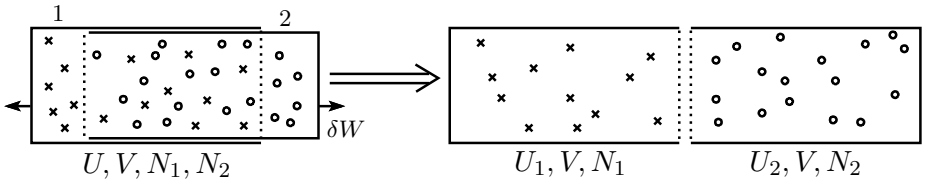


Abbildung 2.3: Reversibles Entmischen: die zwei Stoffe entsprechen den Kreuzen (1) und den Kreisen (2). Die halbdurchlässigen Wände sind gepunktet dargestellt. Sie lassen jeweils nur einen Stoff durch.

Die Teilchendichte $n = N/V$ als intensive Größe ist, wie der Druck, nur eine Funktion von T und μ. Damit folgt die Kompressiblitätsbeziehung

$$\kappa_T = -\left(\frac{\partial n^{-1}}{\partial \mu}\right)_T = \frac{1}{n^2}\left(\frac{\partial n}{\partial \mu}\right)_T = \frac{V}{N^2}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} \tag{2.62}$$

Für einen Isolator hängt N (fast) nicht vom chemischen Potential μ. Daraus folgt, dass die Elektronen in einem Isolator inkompressibel sind mit $\kappa_T \to 0^+$.

2.9 Mehrstoffsysteme

Wir betrachten ein thermodynamisches System, das aus r Komponenten (Stoffen) besteht. Zunächst wollen wir keine chemischen Reaktionen zulassen. Die Arbeitskoordinaten sind $V, N_1, \ldots, N_r$. Ein Gleichgewichtszustand wird daher durch die Angabe von

$$\boldsymbol{Z} = (U, V, N_1, \ldots, N_r) = (U, V, \boldsymbol{N}) \tag{2.63}$$

festgelegt. Damit ist die Entropie gegeben durch $S(U, V, \boldsymbol{N})$ und erfüllt

$$TdS = dU + pdV - \sum_{i=1}^{r} \mu_i dN_i = dU + pdV - \boldsymbol{\mu} \cdot d\boldsymbol{N}, \tag{2.64}$$

wobei μ_i das chemische Potential der i-ten Komponente ist.

Zur Bestimmung der Entropie $S(\boldsymbol{Z})$ betrachten wir den reversiblen Prozess der Entmischung, siehe Abbildung 2.3. Dafür benötigt man halbdurchlässige Wände, welche Wärmeaustausch erlauben. Betrachten wir das adiabatische Entmischen von zwei Komponenten (die Erweiterung auf r Stoffe ist analog). Wenn wir die zwei Behälter auseinander ziehen (entmischen), muss die Arbeit $\Delta W(U, V, N_1, N_2)$ aufgewendet werden. Am Ende des reversiblen Prozesses enthält jeder Behälter nur noch eine der beiden Komponenten. Damit gilt

$$S(U, V, N_1, N_2) = S_1(U_1, V, N_1) + S_2(U_2, V, N_2) \tag{2.65}$$

mit $U + \Delta W = U_1 + U_2$ und $T_1(U_1, V, N_1) = T_2(U_2, V, N_2) = \tilde{T}$ (da S maximal bzgl. Wärmeaustausch/Hemmungen in U ist); $\tilde{T}(U, V, N_1, N_2)$ bezeichnet dabei die gemeinsame Temperatur in beiden Behältern nach der adiabatischen Entmischung.

Ideale Mischungen sind durch $\Delta W = 0$ charakterisiert. Dann gilt

$$S(U, V, N_1, \ldots, N_r) = \sum_i S_i(U_i, V, N_i), \qquad U = \sum_i U_i, \qquad T_i = \tilde{T}\,. \tag{2.66}$$

Man enthält die Temperatur $\tilde{T}$ nach der Entmischung durch

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,\boldsymbol{N}} = \sum_i \underbrace{\left(\frac{\partial S_i}{\partial U_i}\right)_{V,N_i}}_{=T_i^{-1}=\tilde{T}^{-1}} \left(\frac{\partial U_i}{\partial U}\right)_{V,\boldsymbol{N}} = \frac{1}{\tilde{T}} \underbrace{\sum_i \left(\frac{\partial U_i}{\partial U}\right)_{V,\boldsymbol{N}}}_{=1} = \frac{1}{\tilde{T}} \tag{2.67}$$

Ideale adiabatische Entmischungen werden damit isotherm ausgeführt mit $T = \tilde{T} = T_i$. Die Thermodynamik ist somit vollständig beschrieben durch die der reinen Komponenten. Durch Umstellen erhält man die innere Energie

$$U(S, V, \boldsymbol{N}) = \sum_i U_i(S_i, V, N_i), \qquad S = \sum_i S_i, \qquad T_i = T\,. \tag{2.68}$$

Da die Temperatur bei der idealen Entmischung fest ist, ist es nützlich auf die freie Energie zu wechseln mit

$$F(T, V, \boldsymbol{N}) = U - TS = \sum_i F_i(T, V, N_i)\,. \tag{2.69}$$

Damit folgt die *Additivität der Partialdrücke* (Dalton)

$$p(T, V, \boldsymbol{N}) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,\boldsymbol{N}} = -\sum_i \left(\frac{\partial F_i}{\partial V}\right)_{T,N_i} = \sum_i p_i(T, V, N_i) \tag{2.70}$$

und die Tatsache, dass das chemische Potential

$$\mu_i(T, V, \boldsymbol{N}) = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial F_i}{\partial N_i}\right)_{T,V} = \mu_i^0(T, V, N_i) \tag{2.71}$$

durch das chemische Potential $\mu_i^0(T, p_i)$ des reinen Stoffes beim Partialdruck p_i gegeben ist.

Hinweis: Man nennt die Mischung mit $\Delta W = 0$ *ideale Mischung*, da keine Wechselwirkungseffekte berücksichtigt werden. Für solche Mischungen ist die freie Energie F (als Funktion der natürlichen Variablen) additiv, während S, G zusätzliche Terme auf Grund der Mischung enthalten, siehe Beispiel 16.

Beispiel 16: (ideale Mischung perfekter Gase)

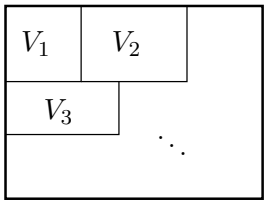
Für perfekte Gase [mit $U_i \equiv U_i(T_i, N_i)$ und $p_i V_i = N_i k_B T_i$] gilt [mit (2.29) und $T_i = T$]

$$S(T, V, \boldsymbol{N}) = \sum_i S_i(T, V, N_i) = \sum_i N_i \left[\int_0^T dT' \, \frac{c_{V,i}}{T'} + k_B \ln(V/V_0) \right] . \quad (2.72)$$

Aus der Additivität der Partialdrücke folgt

$$p = \sum_i \frac{N_i k_B T}{V} = \frac{N k_B T}{V} \qquad \text{mit} \qquad N = \sum_i N_i \, . \quad (2.73)$$

Wir starten vom entmischten Zustand, dessen Entropie gegeben ist durch $S_0 = \sum_i S_i(T, V_i, N_i)$, wobei jedes Gas das Untervolumen $V_i = V N_i/N$ besetzt, so dass $p_i = p$ bei $T_i = T$. Die Aufhebung der Hemmungen ermöglicht die Interdiffusion der Gase. Dabei erhöht sich die Entropie um die *Mischentropie*



$$\begin{aligned} S_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{N}) = S - S_0 &= \sum_i [S_i(T, V, N_i) - S_i(T, V_i, N_i)] = k_B \sum_i N_i \ln(V/V_i) \\ &= k_B \sum_i N_i \ln(N/N_i) > 0 \, , \end{aligned} \quad (2.74)$$

die nur von den Teilchenzahlen N_i der verschiedenen Komponenten abhängt. Da $S_{\mathrm{m}} > 0$ ist der Mischprozess ist damit irreversibel, d.h. die Gase entmischen sich nicht spontan.

Der Mischprozess wird bei konstantem Druck p und konstanter Temperatur T durchgeführt. Deshalb ist es gut, auf die Gibbs-Energie

$$\begin{aligned} G(T, p, \boldsymbol{N}) &= U - TS + pV = U - TS_0 + pV - T(S - S_0) \\ &= \sum_i [U_i(T, N_i) - TS_i(T, V_i, N_i) + pV_i] - TS_{\mathrm{m}} \\ &= \sum_i G_i(T, p, N_i) - TS_{\mathrm{m}} \, . \end{aligned} \quad (2.75)$$

zu wechseln. Der erste Term entspricht der Gibbs-Energie im entmischten Zustand. Der zweite Term ist negativ und beschreibt die Absenkung der Gibbs-Energie infolge der Mischung. Die Ableitung nach N_i liefert das chemische Potential

$$\mu_i(T, p, \boldsymbol{N}) = \left(\frac{\partial G_i}{\partial N_i} \right)_T - T \left(\frac{\partial S_{\mathrm{m}}}{\partial N_i} \right)_{N_{j \neq i}} = \mu_i^0(T, p) + k_B T \ln(N_i/N) \quad (2.76)$$

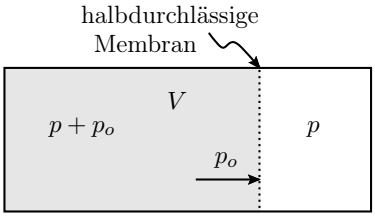


Abbildung 2.4: Osmotischer Druck am Beispiel von Zucker und Wasser: Im linken Bereich befindet sich Zuckerwasser, im rechten Bereich reines Wasser. Die Bereiche werden durch eine halbdurchlässige Membran gegrenzt auf das der osmotische Druck p_o wirkt.

der i-ten Komponente in einer Mischung perfekter Gase. Dabei wurde verwendet, dass

$$dS_{\mathrm{m}}/k_B = \sum_i \ln(N/N_i) dN_i + \underbrace{\frac{\sum_i N_i}{N} dN - \sum_i dN_i}_{0} \tag{2.77}$$

Hinweis: Wenn man die Verschiedenheit der Stoffe als stetig veränderlichen Parameter betrachtet, verschwindet die Mischentropie plötzlich, sobald die Stoffe gleichwertig werden. Man nennt diesen Effekt auch *gibbssches Paradoxon*, obwohl natürlich nichts daran paradox ist, da die Verschiedenheit kein stetiger Parameter ist: Entweder sind die Teilchen für alle möglichen Arbeitsprozesse gleich oder eben nicht.

Beispiel 17: (Lösungen)

Eine Lösung ist ein Spezialfall einer allgemeinen Mischung, bei dem das System fast nur aus Lösungsmittel (Stoff 0) besteht. Die restlichen Stoffe $\nu = 1, 2, \dots$ sind die *gelösten Stoffe*. Zur Beschreibung der Lösung führen wir die *Konzentrationen* $c_\nu = N_\nu/N \ll 1$ (mit $c_0 = N_0/N \approx 1$) ein. Aus (2.76) erhalten wir

$$\mu_0(T, p, c_1, \dots) = \mu_0^0(T, p) + k_B T \ln(c_0) \approx \mu_0^0(T, p) - k_B T \sum_\nu c_\nu \tag{2.78}$$

für das chemischen Potentiale des Lösungsmittels, wobei wir die Näherung $\ln(c_0) = \ln\bigl(1 - \sum_\nu c_\nu\bigr) \approx -\sum_\nu c_\nu$ verwendet haben.

Beispiel 18: (Osmotischer Druck)

Der osmotische Druck tritt in Systemen auf, in denen die gelösten Stoffe durch eine halbdurchlässige Membran in einen Teilbereich eingeschlossen ist, während sich das Lösungsmittel frei verteilen kann, siehe Abbildung 2.4. Da sich das Lösungsmittel durch die Membran bewegen kann, gilt im Gleichgewicht

$$\mu_0(T, p + p_o, \boldsymbol{c}) = \mu_0(T, p, 0) = \mu_0^0(T, p)\,. \tag{2.79}$$

Aus (2.78) erhalten wir

$$\mu_0^0(T, p + p_o) - \mu_0^0(T, p) = k_B T \sum_\nu c_\nu \tag{2.80}$$

für eine verdünnte Lösung. Unter der Annahme, dass $p_o \ll p$, können wir die linke Seite linearisieren. Es gilt $(\partial\mu_0^0/\partial p)_T = 1/N_0(\partial G_0/\partial p)_T = V_0/N_0 \approx V/N$. Daraus folgt für den *osmotischen Druck*

$$p_o = \frac{Nk_BT}{V}\sum_\nu c_\nu = \frac{k_BT}{V}\sum_\nu N_\nu\,. \tag{2.81}$$

Damit gilt der Merksatz: die gelösten Stoffe üben denselben Druck auf die Membran aus, den sie als ideales Gas bei derselben Temperatur T ausüben würden.

Beispiel 19: (Dampfdruck einer Lösung)

Der Dampfdruck $p(T)$ einer Substanz ist dadurch definiert, dass der Druck p_{fl} in der flüssigen Phase gleich dem Druck p_{g} in der Gasphase entspricht. Das Gleichgewicht verlangt

$$\mu_{\mathrm{fl}}^0(T,p) = \mu_{\mathrm{g}}^0(T,p)\,, \tag{2.82}$$

siehe Beispiel 1.

Der Dampfdruck eines Lösungsmittels wird durch die Zugabe von nichtflüchtigen Stoffen um Δp erniedrigt (*raoultsches Gesetz*). Der Grund dafür ist, dass die gelösten Stoffe nur in der flüssigen Phase, nicht jedoch in der Gasphase vorhanden sind. Damit gilt die neue Gleichgewichtsbedingung

$$\mu_{\mathrm{fl}}(T,p-\Delta p,\boldsymbol{c}) = \mu_{\mathrm{g}}^0(T,p-\Delta p)\,. \tag{2.83}$$

Für verdünnte Lösungen erhalten wir daraus

$$k_BT\sum_\nu c_\nu \overset{(2.78)}{=} \mu_{\mathrm{fl}}^0(T,p-\Delta p) - \mu_{\mathrm{fl}}(T,p-\Delta p,\boldsymbol{c}) \overset{(2.83)}{=} \mu_{\mathrm{fl}}^0(T,p-\Delta p) - \mu_{\mathrm{g}}^0(T,p-\Delta p).$$

Entwickeln wir μ^0 wie im letzten Beispiel in Δp erhalten wir

$$k_BT\sum_\nu c_\nu = \left(\frac{V_{\mathrm{g}}}{N_{\mathrm{g}}} - \frac{V_{\mathrm{fl}}}{N_{\mathrm{fl}}}\right)\Delta p\,. \tag{2.84}$$

Typischerweise gilt für das spezifische Volumen $V_{\mathrm{g}}/N_{\mathrm{g}} \gg V_{\mathrm{fl}}/N_{\mathrm{fl}}$. Verwenden wir zusätzlich das ideale Gasgesetz $V_{\mathrm{g}}/N_{\mathrm{g}} = k_BT/p$, so erhalten wir das *raoultsche Gesetz*

$$\frac{\Delta p}{p} = \sum_\nu c_\nu \;\geq 0. \tag{2.85}$$

Durch die Dampfdruckerniedrigung siedet eine Lösung aus Salz oder Zucker in Wasser bei Normaldruck erst oberhalb von 100 °C.

2.10 Chemische Gleichgewichte

In diesem letzten Abschnitt untersuchen wir die Möglichkeit, dass Stoffe sich mittels chemischen Reaktionen ineinander umwandeln können. In diesem Fall bleibt natürlich die Teilchenzahl der einzelnen Stoffe nicht erhalten. Betrachten wir als Beispiel die chemische Reaktion $\mathrm{C} + \mathrm{O}_2 \rightleftharpoons \mathrm{CO}_2$. Ohne die Reaktion sind die Teilchenzahlen N_C und N_O erhalten. Durch die Reaktion wird die Hemmung auf der Teilchenzahl aufgelöst und ein neues Gleichgewicht stellt sich ein, bei dem N_C, N_O und N_{CO_2} durch thermodynamische Überlegungen festgelegt werden.

Betrachten wir r Stoffe mit den chemischen Symbolen S_i. Die s chemischen Reaktionen, welche ablaufen können, werden durch die symbolischen Gleichungen

$$\sum_{i=1}^{r} \nu_i^k \mathrm{S}_i = 0, \qquad k = 1, \dots, s, \tag{2.86}$$

mit den *stöchiometrischen Koeffizienten* $\nu_i^k \in \mathbb{Z}$ beschrieben. Als Beispiel betrachten wir die Knallgasreaktion $2\mathrm{H}_2 + \mathrm{O}_2 \rightleftharpoons 2\mathrm{H}_2\mathrm{O}$ (mit $s = 1$). Sie involviert die Stoffe H_2, O_2 und $\mathrm{H}_2\mathrm{O}$. Die stöchiometrische Gleichung ist gegeben durch

$$-2\mathrm{H}_2 - \mathrm{O}_2 + 2\mathrm{H}_2\mathrm{O} = 0, \qquad (\text{damit } \nu_{\mathrm{H}_2} = -2, \nu_{\mathrm{O}_2} = -1, \nu_{\mathrm{H}_2\mathrm{O}} = 2)\,. \tag{2.87}$$

Die chemischen Umwandlungen können in einem System ohne Teilchenaustausch die Teilchenzahlen verändern. Dabei gilt

$$dN_i = \sum_{k=1}^{s} \nu_i^k d\lambda_k \tag{2.88}$$

mit beliebigen $d\lambda_1, \dots, d\lambda_s$. Die Größe $d\lambda_k$ gibt dabei an, wie „häufig“ die Reaktion k (im Sinne des Formelumsatzes $\sum_{i=1}^{r} \nu_i^k \mathrm{S}_i$) ausgeführt worden ist; man nennt λ_k die *Umsatzvariablen*. Mit den Anfangsbedingungen $N_1^0, \dots, N_r^0$ können damit die Teilchenzahlen

$$N_i = N_i^0 + \sum_{k=1}^{s} \nu_i^k \lambda_k \tag{2.89}$$

durch die Ausführung der s Reaktionen erreicht werden. Diese Teilchenzahlen bilden eine s-dimensionale Ebene auf der sich das chemische Gleichgewicht einstellt.

Chemische Reaktionen laufen gewöhnlich bei festem Druck p und fester Temperatur T ab. In diesem Fall entspricht das chemische Gleichgewicht dem Minimum der Gibbs-Energie $G(T, p, \boldsymbol{N})$ als Funktion von λ_k, siehe Abschnitt 2.7. Damit gilt

$$0 = dG = \sum_{i=1}^{r} \mu_i dN_i \tag{2.90}$$

für alle stöchiometrisch zulässigen dN_i aus (2.88). Dies führt auf die Gleichgewichtsbedingungen

$$\sum_{i=1}^{r} \nu_i^k \mu_i = 0, \qquad \text{für } k = 1, \ldots, s\,. \tag{2.91}$$

Die Gleichgewichtsbedingungen entsprechen damit genau den symbolischen Gleichungen (2.86), wobei das chemische Symbol durch das entsprechende chemische Potential des Stoffes ersetzt wird.

Massenwirkungsgesetz: Wir betrachten eine einzige Reaktion $\sum_{i=1}^{r} \nu_i \mathrm{S}_i = 0$ zwischen perfekten Gasen. Das chemische Potential ist dann gegeben durch (2.76). Die Gleichgewichtsbedingung (2.91) hat damit die Form

$$0 = \sum_{i=1}^{r} \nu_i \mu_i(T, p, \boldsymbol{N}) = \sum_{i=1}^{r} \nu_i \mu_i^0(T, p) + k_B T \sum_{i=1}^{r} \nu_i \ln(c_i)\,, \tag{2.92}$$

mit $\mu_i^0(T, p)$ den chemischen Potentialen der reinen Stoffe. Nach Division durch $k_B T$ und anschließender Exponentiation erhalten wir das *Massenwirkungsgesetz*

$$\prod_{i=1}^{r} c_i^{\nu_i} = \exp\left[-\frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^{r} \nu_i \mu_i^0(T, p)\right] \equiv K(T, p)\,. \tag{2.93}$$

Die *Massenwirkungskonstante* K hängt dabei nur von T und p ab. Sie bestimmt den Gleichgewichtszustand $N_1, \ldots, N_r$ auf der stöchiometrischen Geraden $N_i = N_i^0 + \nu_i \lambda$.

Beispiel 20: (Knallgasreaktion)

Die Massenwirkungskonstante für die Knallgasreaktion ist bei Standardbedingungen ($T = 25°\mathrm{C}$ und $1\,\mathrm{atm}$) gegeben durch $K \approx 10^{83}$. Wenn man beachtet, dass sich auf der Erde ungefähr 10^{50} Atome befinden und im sichtbaren Universum ungefähr 10^{80}, liegt das Gleichgewicht vollständig auf der Produktseite. Konventionell schreibt man daher $2\mathrm{H}_2 + \mathrm{O}_2 \to 2\mathrm{H}_2\mathrm{O}$. Die Rückreaktion (Elektrolyse) findet nicht spontan statt und braucht die Zugabe von zusätzlicher Energie.

Beispiel 21: (pH-Wert)

Es gibt eine andere Reaktion bei der Wasser involviert ist, die viel häufiger rückwärts abläuft. Es handelt sich dabei um die Dissoziation $\mathrm{H}_2\mathrm{O} \leftrightharpoons \mathrm{H}^+ + \mathrm{OH}^-$ von Wasser in ein Proton und ein Hydroxyl-Molekül. Bei Standardbedingungen gilt $K \approx 10^{-14}$. Wegen der elektrischen Neutralität gilt zudem $c_\mathrm{H} = c_\mathrm{OH}$. Damit folgt aus dem Massenwirkungsgesetz

$$K = \frac{c_\mathrm{H}\, c_\mathrm{OH}}{\underbrace{c_{\mathrm{H}_2\mathrm{O}}}_{1-2c_\mathrm{H}}} = c_\mathrm{H}^2 (1 + O(c_\mathrm{H})), \tag{2.94}$$

dass die Konzentration der Protonen $c_{\mathrm{H}} = 10^{-7}$ beträgt. Man definiert den pH-Wert als[9]

$$\mathrm{pH} = -\log_{10} c_{\mathrm{H}} \,. \tag{2.95}$$

Bei Standardbedingungen hat reines Wasser daher einen pH-Wert von 7.

[9] Die Chemiker verwenden eine leicht andere Definition. Die Konzentrationen C werden in mol/L gemessen. Bei Standardbedingungen gilt $C_{\mathrm{H_2O}} = 55{,}5\,\mathrm{mol/L}$. Die Massenwirkungskonstante hat den genaueren Wert $C_{\mathrm{H}} C_{\mathrm{HO}} = 10^{-14}\,\mathrm{mol}^2/\mathrm{L}^2$. Damit definiert man $\mathrm{pH} = -\log_{10}(C_{\mathrm{H}}\,\mathrm{L/mol})$.

Kapitel 3

Phasenübergänge

3.1 Verdampfen

Anders als chemische Reaktionen sind Phasenübergänge Prozesse bei denen sich die Stoffe nicht ändern, sondern von einer in die andere *Phase* übergehen. Typische Phasen von Stoffen sind gasförmig (g), flüssig (fl) und fest (f). Betrachten wir als einleitendes Beispiel den Übergang von flüssig zu gasförmig (Verdampfen) oder umgekehrt (Kondensation). Wie schon im Beispiel 2.1 gesehen, befindet sich im Übergangsbereich ein Teil des Systems in der flüssigen Phase während ein anderer Teil sich schon in der Gasphase befindet. Im Folgenden vernachlässigen wir wie gewohnt Oberflächeneffekte auf Grund der Trennfläche. Da die Phasen sowohl im thermischen als auch im mechanischen Kontakt stehen, gilt im Gleichgewicht $p = p_{\mathrm{fl}} = p_{\mathrm{g}}$ und $T = T_{\mathrm{fl}} = T_{\mathrm{g}}$. Wir verwenden die Gibbs-Energie als das thermodynamische Potential und erhalten

$$G(T, p, N_{\mathrm{g}}, N_{\mathrm{fl}}) = G_{\mathrm{g}}(T, p, N_{\mathrm{g}}) + G_{\mathrm{fl}}(T, p, N_{\mathrm{fl}}) = N_{\mathrm{g}}\mu_{\mathrm{g}}(T, p) + N_{\mathrm{fl}}\mu_{\mathrm{fl}}(T, p)\,. \quad (3.1)$$

Die Gibbs-Energie ist additiv, da die Phasen getrennt sind ohne (langreichweitige) Wechselwirkung. Natürlich sind die Teilchenzahlen N_{g} und N_{fl} in den jeweiligen Phasen eine Hemmung, die nicht experimentell realisiert werden kann. Erhalten bleibt nur die Gesamtteilchenzahl $N = N_{\mathrm{g}} + N_{\mathrm{fl}}$ und das System erreicht einen Gleichgewichtszustand mit

$$\mu_{\mathrm{g}}(T, p) = \mu_{\mathrm{fl}}(T, p)\,. \quad (3.2)$$

Auflösen dieser Gleichung nach $p(T)$ liefert die Dampfdruckkurve, siehe Beispiel 2.1.

Die Funktionen μ_{g} und μ_{fl} sind nicht gleich, da sie ja verschiedene Phasen beschreiben. Bei einem *Phasenübergang erster Ordnung* unterscheiden sich die ersten Ableitungen. Auf der Dampfdruckkurve gilt

$$v_{\mathrm{g}} = \frac{V_{\mathrm{g}}}{N_{\mathrm{g}}} = \left(\frac{\partial \mu_{\mathrm{g}}}{\partial p}\right)_T > v_{\mathrm{fl}} = \frac{V_{\mathrm{fl}}}{N_{\mathrm{fl}}} = \left(\frac{\partial \mu_{\mathrm{fl}}}{\partial p}\right)_T , \quad (3.3)$$

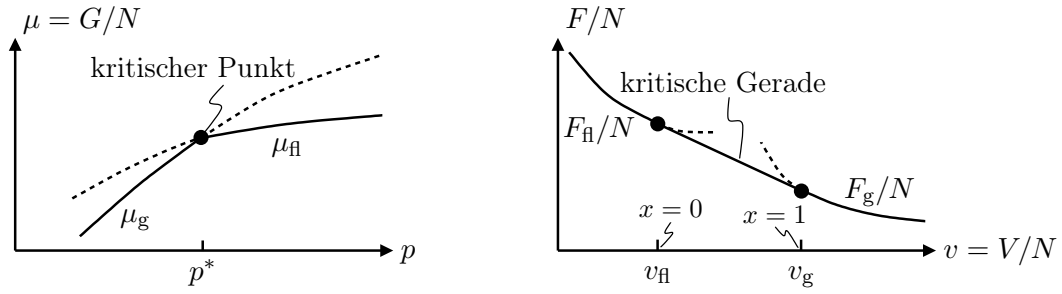


Abbildung 3.1: Links: Chemisches Potential $\mu = G/N$ als Funktion des Druckes p. Die chemischen Potentiale μ_{g} und μ_{fl} der jeweiligen Phasen kreuzen sich beim Dampfdruck $p^* = p(T)$. Der Gleichgewichtszustand entspricht dem Minimum der Gibbs-Energie. Die Gasphase (hohes spezifisches Volumen) ist bei tiefen Drücken. Rechts: Durch die Legendre-Transformation wird der Knick zu einer Geraden in der freien Energie. Die freie Energie F des Gesamtsystems entspricht der konvexen Hülle der freien Energien F_{fl}, F_{g}.

denn in der Tat ist das *spezifische Volumen* $v = V/N$ (Volumen pro Teilchen) in der Gasphase größer als in der flüssigen Phase. Die Gibbs-Energie $G(T, p, N) = N\mu(T, p)$ des Gesamtsystems hat damit einen Knick als Funktion des Druckes, siehe Abbildung 3.1.

Die Gibbs-Energie $G(p, T, N)$ trägt die gesamte thermodynamische Information. Allerdings ist es nicht möglich aus ihr die Teilchenzahlen N_{g}, N_{fl} in den jeweiligen Phasen zu bestimmen. Dazu muss man zu der freien Energie (pro Teilchen)

$$\frac{F}{N} = f(T, v) = \frac{1}{N} \max_p (G(T, p, N) - pV) = \max_p (\mu(T, p) - pv) \tag{3.4}$$

übergehen, welche nur von T und dem spezifischen Volumen v abhängt. Der Phasenübergang entspricht dann der kritischen Geraden in Abbildung 3.1. Ausgehend von einem spezifischen Volumen $v = v_{\mathrm{g}}$ (Gasphase) werden durch eine Erhöhung der Teilchenzahl (bzw. Erniedrigung des Volumens) immer mehr Teilchen in die flüssige Phase überführt. Beim Wert $v = v_{\mathrm{fl}}$ ist das gesamte System in der flüssigen Phase. Die einzelnen Punkte auf der kritischen Gerade beschreiben verschiedene Mischungsverhältnisse $0 \leq x \leq 1$ mit

$$v = x v_{\mathrm{g}} + (1 - x) v_{\mathrm{fl}}\,, \qquad x = \frac{N_{\mathrm{g}}}{N}, \quad 1 - x = \frac{N_{\mathrm{fl}}}{N}. \tag{3.5}$$

Bezeichnet man mit F_{g}, F_{fl} die freien Energien in den jeweiligen Phasen, so entspricht

$$\frac{F}{N} = \max_p \big[x\mu_{\mathrm{g}}(T, p) + (1 - x)\mu_{\mathrm{fl}}(T, p) - pv\big] \overset{(3.5)}{=} x f_{\mathrm{g}}(T, v_{\mathrm{g}}) + (1 - x) f_{\mathrm{fl}}(T, v_{\mathrm{fl}}) \tag{3.6}$$

gerade der *konvexen Hülle* der beiden Kurven, siehe Abbildung 3.1.

Neben dem Sprung im spezifischen Volumen (Ableitung von μ nach p) tritt natürlich auch ein Sprung in der spezifischen Entropie $s = S/N$ (Ableitung von μ nach $-T$) auf. Diese Ableitungen sind über die Gibbs-Duhem-Beziehung (2.10) mit der Dampfdruckkurve $p(T)$ verknüpft. Entlang der Dampfdruckkurve gilt

$$-s_{\mathrm{g}}dT + v_{\mathrm{g}}dp = d\mu_{\mathrm{g}} = d\mu_{\mathrm{fl}} = -s_{\mathrm{fl}}dT + v_{\mathrm{fl}}dp\,. \tag{3.7}$$

Daraus folgt die *Clausius-Clapeyron-Beziehung*

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{s_{\mathrm{g}} - s_{\mathrm{fl}}}{v_{\mathrm{g}} - v_{\mathrm{fl}}}\,. \tag{3.8}$$

Typischerweise gilt $\Delta s, \Delta v > 0$ und damit ist die Steigung der Dampfdruckkurve positiv. Eine Anomalie tritt beim Eis-Wasser Übergang auf: für Temperaturen zwischen 0 und 4 °C gilt $\Delta v < 0$. Damit ist die Phasenlinie zwischen Eis und Wasser rückwärts geneigt.

Während des Umwandlungsprozesses muss die *latente Wärme* pro Teilchen

$$\ell = \frac{\Delta H}{N} = \frac{\Delta(TS + N\mu)}{N} = T\Delta s \tag{3.9}$$

zugeführt werden (mit $\Delta\mu = \mu_{\mathrm{g}} - \mu_{\mathrm{fl}} = 0$). Für den Wasser-Wasserdampfübergang bei Normaldruck gilt zum Beispiel $\ell = 40\,\mathrm{kJ/mol}$.

Beispiel 1: (Dampfdruckformel)

Wir benutzen die folgende Näherung, um die Clausius-Clapeyron-Beziehung zu integrieren. Zum einen sei die latente Wärme ℓ temperaturunabhängig. Zum anderen gelte $\Delta v \approx v_{\mathrm{g}}$ mit dem idealen Gasgesetz mit $v_{\mathrm{g}} = k_B T/p$ in der Gasphase. Unter diesen Annahmen folgt aus der Clausius-Clapeyron-Beziehung $dp/dT = \ell/v_g T = \ell p/k_B T^2$ die Dampfdruckformel

$$p(T) \propto e^{-\ell/k_B T}\,. \tag{3.10}$$

3.2 Gibbssche Phasenregel

Betrachten wir allgemeiner r Komponenten (Stoffe), die in ν Phasen verteilt sind. Wir bezeichnen die jeweiligen chemischen Potential mit $\mu_{i\alpha}$, mit $i = 1, \ldots, r$, und $\alpha = 1, \ldots, \nu$. Als intensive Größe hängt $\mu_{i\alpha}$ nur von p, T und den Konzentrationen $c_{j\alpha} = N_{j\alpha}/N_\alpha$, $N_\alpha = \sum_j N_{j\alpha}$ in der Phase α ab. Von diesen Konzentrationen sind wegen $\sum_j c_{j\alpha} = 1$ nur $r - 1$ unabhängig. Insgesamt gibt es damit $2 + \nu(r-1)$ unabhängige Variablen. Im Gleichgewicht gelten die Bedingungen

$$\mu_{i\alpha}(T, p, c_{1\alpha}, \ldots, c_{r-1\alpha}) = \mu_{i\beta}(T, p, c_{1\beta}, \ldots, c_{r-1\beta})\,. \tag{3.11}$$

Das sind genau $r(\nu-1)$ Stück mit i beliebig und $\alpha \neq \beta$. Damit erhalten wir als verbleibende Freiheitsgrade (*gibbssche Phasenregel*)

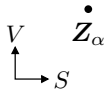
$$f = 2 + \nu(r-1) - r(\nu-1) = 2 + r - \nu\,. \tag{3.12}$$

Die Freiheitsgrade geben damit in einem System mit r Komponenten und ν Phasen die Anzahl der freien intensiven Parameter an.

Einkomponentensystem: In einem System mit nur einer Komponente hat eine reine Phase ($\nu = 1$) zwei Freiheitsgrade. Man muss damit sowohl p als auch T festlegen. Bei der Koexistenz von zwei Phasen ($\nu = 2$) verbleibt hingegen nur ein Freiheitsgrad. Damit tritt die Koexistenz nur entlang einer Linie $p(T)$ im p-T-Diagramm auf. Wir haben diese Beziehung im Beispiel 2.1 schon als Dampfdruckkurve kennengelernt. Drei Phasen können nur an einem Punkt (dem *Tripelpunkt*) koexistieren. Eine Koexistenz von vier Phasen kann in einem Einkomponentensystem nicht auftreten.

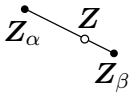
Die Koexistenz der Phasen kann man, wie schon gezeigt, nicht mit der Gibbs-Energie $G(T,p)$ beschreiben. Wir gehen daher über zur inneren Energie $U(S,V)$. Die Zustände werden dann komplett durch $\boldsymbol{Z} = (S,V)$ festgelegt (N bleibt fest). Abhängig von der Anzahl der koexistierenden Phasen ν ergibt sich für festes (T,p) dann folgendes Bild

$\nu = 1$:



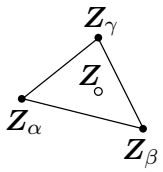
Reine Phase: der Zustand $\boldsymbol{Z}_\alpha$ ist durch (T,p) eindeutig festgelegt.

$\nu = 2$:



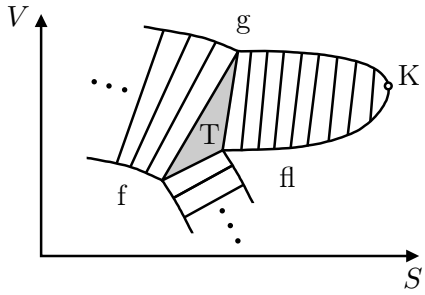
Koexistenz von zwei Phasen α, β: am Phasenübergang entspricht ein Punkt (T,p) der gesamten Geraden. Die Endpunkte sind die reinen Phasen. Ein beliebiger Zustand $\boldsymbol{Z}$ wird durch das Mischungsverhältnis $x_\alpha = N_\alpha/(N_\alpha + N_\beta)$ charakterisiert.

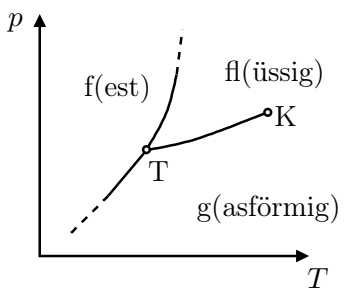
$\nu = 3$:



Bei der Koexistenz von drei Phasen α, β, γ benötigt man zwei Mischungsverhältnisse, um einen allgemeinen Zustand $\boldsymbol{Z}$ festzulegen. Alle Zustände bilden ein Dreieck mit den reinen Phasen als Ecken und den Zweiphasen-Mischungen als Kanten.

Das Phasendiagramm eines Einkomponentensystems hat typischerweise die Form:





Auf der linken Seite entsprechen die Geraden dabei geraden den Übergangskurven bei festem (T, p). Je nach Übergang bezeichnet man die Kurven als Schmelzkurve (f–fl), Sublimationskurve (f–g) und Dampfdruckkurve (fl–g). Am Tripelpunkt (T) treffen sich alle drei Phasen. Der Tripelpunkt legt damit die kritische Temperatur T_c und den kritischen Druck p_c eindeutig fest. Für Wasser (H_2O) gilt zum Beispiel $p_{\text{tp}} = 612\,\text{Pa}$ und $T_{\text{tp}} = 273\,\text{K}$. Für höhere Temperaturen werden die Übergangskurven zwischen gasförmig und flüssig immer kürzer und verschwinden am kritischen Punkt (K) ganz mit $\Delta s = \Delta v = 0$. Am kritischen Punkt sind damit die ersten Ableitungen von $\mu(T, p)$ stetig und die Unstetigkeit tritt erst in höheren Ableitungen auf (*Phasenübergang zweiter Ordnung*). Der weiße Bereich entspricht den reinen Phasen, bei denen die Zuordnung zu (T, p) eindeutig ist. Die Bezeichnung „flüssig“ und „gasförmig“ haben nur entlang der Dampfdruckkurve einen strikten Sinn. Denn oberhalb des kritischen Punktes kann man den Übergang von flüssig nach gasförmig ohne Phasenübergang durchführen.

3.3 Van-der-Waals-Gas

Gase verhalten sich nur bei sehr hohen Temperaturen und tiefen Drücken als ideale Gase. Van-der-Waals hat in seiner Dissertation eine phänomenologische Modifikation des idealen Gasgesetzes $pv = k_B T$ vorgeschlagen, welche den Gas-Flüssig-Übergang zu beschreiben vermag. Dafür wurde er 1910 mit dem Nobelpreis geehrt. Die Idee ist, dass wegen der starken kurzreichweitigen Abstoßung zwischen den Atomen, für jedes Atom nur das reduzierte Volumen $V - b$ zur Verfügung steht. Man nennt $b \geq 0$ das *Kovolumen*. Die langreichweitige Anziehung berücksichtigte er durch eine Verringerung des äußeren Druckes um einen Term $-a/v^2$, mit $a \geq 0$ dem *Kohäsionsdruckparameter*. Dieser Effekt beruht darauf, dass Teilchen nahe der Wand, anders als im Inneren des Volumens, keine isotrope Umgebung erfahren und eine netto Anziehungskraft ins Innere spüren. Die Stärke dieser Kraft, die pro Teilchen an der Wand wirkt, ist proportional zur Dichte N/V der anziehenden Teilchen. Gleichzeitig ist auch die Anzahl der Teilchen in der wandnahen Schicht (die diese Kraft erfahren) selbst proportional zur Dichte N/V. Da der gesamte Druckverlust von beiden Faktoren abhängt, wird der Druck daher insgesamt um einen Term proportional zu $(N/V)^2 = 1/v^2$ abgesenkt. Die Zustandsgleichung des Van-der-Waals-Gases hat damit die Form (*Van-der-Waals-Gleichung*)

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = k_B T\,. \tag{3.13}$$

Für hohe Temperaturen sind die Isothermen in Abbildung 3.2 ähnlich wie die des idealen Gases. Bei der kritischen Temperatur T_c hat die Isotherme einen Sattelpunkt mit $(\partial p/\partial V)_T = (\partial^2 p/\partial V^2)_T = 0$. Aus

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \frac{2a}{v^3} - \frac{k_B T}{(v-b)^2} = 0, \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = \frac{2k_B T}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0 \tag{3.14}$$

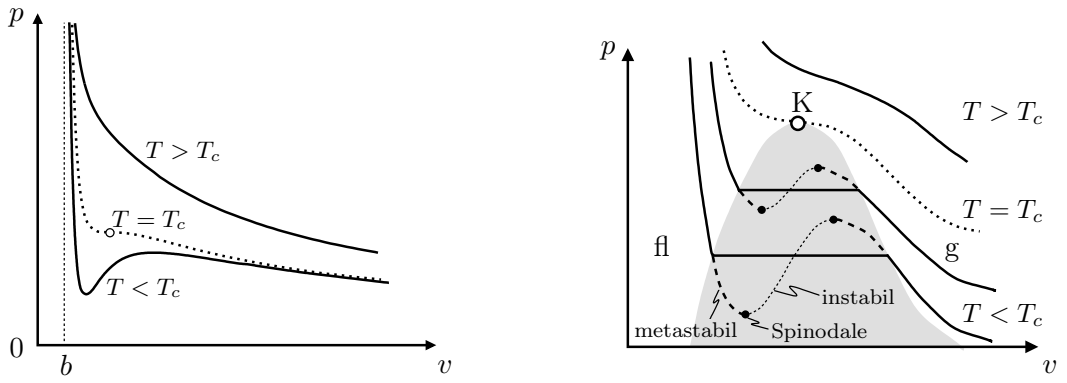


Abbildung 3.2: Isothermen des Van-der-Waals-Gases (links). Der graue Bereich (für $T < T_c$) beschreibt die Koexistenz von Flüssigkeit und Gas (rechts). In diesem Bereich ersetzt die Maxwellkonstruktion ($p = p^*$) die Isothermen aus (3.13). Neben den Gleichgewichtszuständen die metastabilen Phasen (lokales, aber nicht globales Minimum der Gibbs-Energie) der überhitzten Flüssigkeit (Siedeverzug) und des unterkühlten Gases (Übersättigung), die an den Spinodalen enden. Der Bereich zwischen den Spinodalen entspricht instabilen Zuständen mit $\kappa_T < 0$.

findet man die Werte

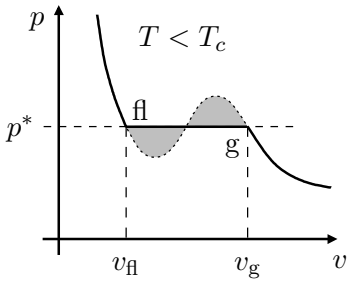
$$v_c = 3b, \qquad k_B T_c = \frac{8}{27}\frac{a}{b} \qquad \text{und} \quad p_c = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}\,, \tag{3.15}$$

am kritischen Punkt K. Insbesondere hat die Größe

$$\frac{p_c v_c}{k_B T_c} = \frac{3}{8} \approx 0{,}375 \tag{3.16}$$

einen universellen, von den Parametern a, b des Gases unabhängigen Wert. Experimentell findet man eine relativ gute Übereinstimmung mit leicht erniedrigten Werten im Bereich von 0,28 bis 0,33.

Für Temperaturen $T < T_c$ gibt es zwischen den Spinodalen mit $(\partial p/\partial v)_T = 0$ ein ansteigendes Stück, dass die Stabilitätsbedingung $(\partial p/\partial v)_T \leq 0$ verletzt. Das ist ein Signal des Phasenübergangs, weil dann die freie Energie $F(V, T)$ nicht konvex ist. Wie in Abbildung 3.1 angedeutet, ersetzen wir die freie Energie in diesem Fall durch die konvexe Hülle. Die Verbindungsgerade entspricht dem Phasengemisch beim Phasenübergang.



Gesucht ist damit der Dampfdruck $p^* = p(T)$, welcher die Isotherme vervollständigt. Er ist bestimmt durch die Gleichgewichtsbedingung $\mu_{\rm fl}(p^*, T) = \mu_{\rm g}(p^*, T)$. Aus der Gibbs-Duhem-Beziehung (2.10) erhalten wir $(\partial\mu/\partial p)_T = v$ mit der Lösung

$$\mu = \int v\, dp + f(T)\,, \tag{3.17}$$

wobei $f(T)$ eine unbestimmte Funktion der Temperatur ist. Entlang der Isothermen kann man damit den Unterschied des chemischen Potentials berechnen. Damit ergibt sich

$$0 = \mu_{\rm g} - \mu_{\rm fl} = \int_{\rm fl}^{\rm g} v(p)\, dp\,. \tag{3.18}$$

Durch partielle Integration erhalten wir die *Maxwellkonstruktion*

$$0 = \int_{\rm fl}^{\rm g} v(p)\, dp = vp\Big|_{\rm fl}^{\rm g} - \int_{\rm fl}^{\rm g} p\, dv = \int_{\rm fl}^{\rm g} (p^* - p)\, dv\,, \tag{3.19}$$

d.h. die grauen Flächen sind gleich groß.

3.4 Universalität, kritische Exponenten

Der Übergang auf die dimensionslosen (reduzierten) Größen $\tilde T = T/T_c$, $\tilde v = v/v_c$ und $\tilde p = p/p_c$ bringt die Van-der-Waals-Gleichung auf die universelle Form (*Gesetz der übereinstimmenden Zustände*)

$$\left(\tilde p + \frac{3}{\tilde v^2}\right)(3\tilde v - 1) = 8\tilde T\,. \tag{3.20}$$

Man erwartet daher, dass alle Gase dasselbe Verhalten zeigen, wenn man Druck, Volumen, und Temperatur durch die Werte beim kritischen Punkt teilt. Für ähnliche Gase funktioniert das auch ganz vernünftig, siehe Abbildung 3.3.

Noch viel besser funktioniert allerdings die Universalität für die sogenannten *kritischen Exponenten*. Dazu entwickeln wir $\tilde p(\tilde T, \tilde v)$ um $(T, v) = (T_c, v_c)$ beziehungsweise $(\tilde T, \tilde v) = (1, 1)$. Per Definition verschwinden sowohl $\partial\tilde p/\partial\tilde v$ als auch $\partial^2\tilde p/\partial\tilde v^2$ bei $T = T_c$. Für die restlichen Koeffizienten erhalten wir

$$\left(\frac{\partial^3\tilde p}{\partial\tilde v^3}\right)_c = \left(\frac{3\cdot 4!}{\tilde v^5} - \frac{8\cdot 3^3\cdot 3!\,\tilde T}{(3\tilde v - 1)^4}\right)_c = -9, \qquad \left(\frac{\partial\tilde p}{\partial\tilde T}\right)_c = \left(\frac{8}{3\tilde v - 1}\right)_c = 4,$$
$$\left(\frac{\partial^2\tilde p}{\partial\tilde T\partial\tilde v}\right)_c = -\left(\frac{8\cdot 3}{(3\tilde v - 1)^2}\right)_c = -6\,. \tag{3.21}$$

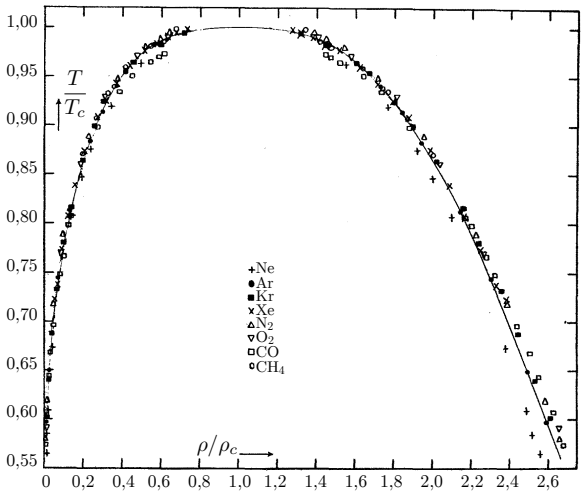


Abbildung 3.3: Dichte $\rho = 1/v$ der flüssigen Phase (ρ_{fl}) und der Gasphase (ρ_{g}) als Funktion der Temperatur für verschiedene Gase. Für die reduzierten Größen liegen alle Daten auf derselben Kurve. Aus E.A. Guggenheim, '*The Principle of Corresponding States*', J. Chem. Phys. **13**, 253 (1945).

Damit hat die Entwicklung von $p(T, v)$ um den kritischen Punkt die Form

$$\tilde{p}(\tilde{T}, \tilde{v}) - 1 = 4(\tilde{T} - 1) - 6(\tilde{T} - 1)(\tilde{v} - 1) - \frac{3}{2}(\tilde{v} - 1)^3 + \cdots . \tag{3.22}$$

Für $\tilde{T} - 1 \simeq (\tilde{v} - 1)^2$ (vergleiche den zweiten mit dem dritten Term) sind die weggelassenen Terme von höherer Ordnung. Wir erhalten folgendes kritische Verhalten in der Nähe des kritischen Punktes

(a) Die isotherme Kompressibilität divergiert, wenn man sich von hohen Temperaturen entlang einer Isochoren (mit $v = v_c$) dem kritischen Punkt nähert. Es gilt

$$\kappa_T(T, v_c) = -\frac{1}{v_c}\frac{1}{(\partial p/\partial v)_T} = -\frac{1}{p_c(\partial\tilde{p}/\partial\tilde{v})_T} = \frac{1}{6p_c(\tilde{T} - 1)} \propto (T - T_c)^{-\gamma} \tag{3.23}$$

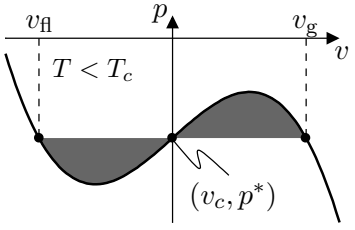
mit dem kritischen Exponenten $\gamma = 1$.

(b) Auf der kritischen Isothermen ($T = T_c$) verhält sich der Druck wie

$$\tilde{p} - 1 = -\frac{3}{2}(\tilde{v} - 1)^3 \propto (v - v_c)^{\delta} \tag{3.24}$$

mit dem kritischen Exponenten $\delta = 3$.

(c) Unterhalb der kritischen Temperatur ($T < T_c$) muss der Ausdruck (3.22) durch die Maxwellkonstruktion ergänzt werden. Diese wird dadurch erleichtert, dass die Größe $\tilde{p} - 1 - 4(\tilde{T} - 1)$ eine ungerade Funktion in $v - v_c$ ist. Die Maxwellkonstruktion liefert $\tilde{p}^* - 1 = 4(\tilde{T} - 1)$ und damit gilt



$$-6(\tilde{T} - 1)(\tilde{v} - 1) - \frac{3}{2}(\tilde{v} - 1)^3 = 0 .$$

für die Schnittpunkte der Van-der-Waals-Gleichung mit dem Dampfdruck p^*. Die Lösung mit $v = v_c$ ist instabil. Die beiden anderen Lösungen entsprechen v_g und v_fl. Wir erhalten

$$v_\mathrm{g,fl} = v_c \pm 2v_c\sqrt{1 - T/T_c}\,. \tag{3.25}$$

Damit gilt für die Volumenänderung entlang der Dampfdruckkurve

$$v_\mathrm{g} - v_\mathrm{fl} = 4v_c\sqrt{1 - T/T_c} \propto (T_c - T)^\beta \tag{3.26}$$

mit dem kritischen Exponenten $\beta = \frac{1}{2}$.

Experimentell findet man, dass die Universalität der kritischen Exponenten β, γ, δ sehr schön beobachtbar ist. Allerdings sind die Exponenten anders mit $\beta \approx 0{,}3$, $\gamma \approx 1{,}3$ und $\delta \approx 5{,}0$. Der Grund ist, dass nahe beim kritischen Punkt unsere naive Theorie zusammenbricht, da Fluktuationen immer wichtiger werden. Die Erklärung sowohl der Universalität als auch der konkreten Werte der kritischen Exponenten über die Renormierungsgruppentheorie ist einer der wichtigsten Erfolge der theoretischen Physik in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts.

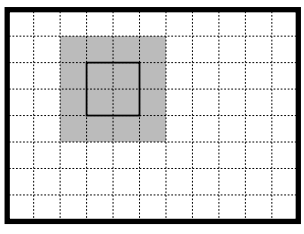
Kapitel 4

Statistische Mechanik

Die statistische Mechanik hat den Ansatz, die Resultate der Thermodynamik mit den mikroskopischen Gesetzen der Physik in Zusammenhang zu bringen. Damit verliert man an Allgemeinheit (statistische Mechanik in der Quantenmechanik ist anders als statistische Mechanik in der klassischen Physik) gewinnt aber an Vorhersagekraft; insbesondere lassen sich die thermodynamischen Potentiale aus den mikroskopischen Gesetzen berechnen. Um die Thermodynamik aus den mikroskopischen Gesetzen zu gewinnen, muss man die zwei Hauptsätze herleiten. Der erste Hauptsatz ist unproblematisch, da es den Begriff der (inneren) Energie schon mikroskopisch gibt. Der Knackpunkt ist daher die Entropie S mikroskopisch zu verankern. Die Lösung geht auf Boltzmann zurück, der erkannt hat, dass es für jeden thermodynamischen Zustand $\boldsymbol{Z}$ (Makrozustand) viele mikroskopische Zustände gibt. Bezeichnet man die Anzahl der mikroskopischen Zustände mit $\Gamma(\boldsymbol{Z})$, erhält man $S = k_B \ln \Gamma$, wie wir später sehen werden. Man sieht dabei schön, dass die Entropie keine Eigenschaft des Mikrozustandes ist, sondern erst durch die Angabe des Makrozustandes festgelegt wird. Damit verknüpft ist die Aussage, dass die Entropie von den Arbeitskoordinaten abhängig ist und damit (nur) relativ objektiv ist. Die Theorie wird ganz natürlich zu einer statistischen Theorie. Die Thermodynamik erhält man im *thermodynamischen Grenzfall* ($U, V, N \to \infty$ mit $U/N, V/N$ fest) großer, homogener Systeme, da dann die Fluktuationen verschwinden.

Beispiel 1: (Relative Objektivität der Entropie)

Wir betrachten ein Modellsystem, siehe Abbildung. Die Mikrozustände sind die kleinen Kästchen. Alice hat einen experimentellen Aufbau, bei dem sie feststellt, dass der Zustand des Systems im schwarz umrandeten Bereich ist (bestehend aus 4 kleinen Kästchen). Sie bestimmt damit die Entropie $S_A = k_B \ln 4 = 2k_B \ln 2$. Bob hat einen Versuchsaufbau



mit nur der halben Auflösung. Alles, was er sagen kann, ist, dass sich das System im grauen Bereich befindet. Für ihn (für seinen Versuchsaufbau) gilt $S_B = k_B \ln 16 = 2S_A$.

4.1 Entropie

Starten wir von der Definition (Boltzmann)

$$S(\boldsymbol{Z}) = k_B \ln \Gamma(\boldsymbol{Z}) \tag{4.1}$$

der Faktor k_B legt dabei nur die Temperaturskala auf die Kelvinskala fest.[1] Viel wichtiger ist die Tatsache, dass S mit $\ln\Gamma$ verknüpft ist. Die Intuition kommt daher, dass $\Gamma(\boldsymbol{Z}_1, \boldsymbol{Z}_2) \approx \Gamma(\boldsymbol{Z}_1)\Gamma(\boldsymbol{Z}_2)$ für ein gehemmtes System mit $\boldsymbol{Z}_1 + \boldsymbol{Z}_2 = \boldsymbol{Z}$. Durch den Logarithmus wird die Entropie damit wie gewünscht additiv. Die Gleichung (4.1) verschiebt das Problem einer statistischen Definition der Entropie von S auf Γ. Gegeben sei ein Maß $\Gamma(\boldsymbol{Z}) \geq 1$ der mikroskopischen Zustände mit[2]

$$\begin{aligned}
&(i): && \Gamma_t(\boldsymbol{Z}) = \Gamma(\boldsymbol{Z}) && \text{(stationär bzgl. der mikroskopischen Dynamik)},\\
&(ii): && \Gamma(\boldsymbol{Z}_1, \boldsymbol{Z}_2) = \Gamma(\boldsymbol{Z}_1)\Gamma(\boldsymbol{Z}_2) && \text{(multiplikativ)},\\
&(iii): && \ln\Gamma(\boldsymbol{Z}) \propto N && \text{(extensiv)},
\end{aligned}$$

dann folgen daraus die Hauptsätze der Thermodynamik. Die Bedingung (i) beinhaltet, dass S eine Zustandsgröße ist (hängt nur vom Zustand $\boldsymbol{Z}$ ab und nicht von der Präparation).

Betrachten wir nun ein System, das aus zwei Teilsystemen zusammengesetzt ist mit $\boldsymbol{Z} = \boldsymbol{Z}_1 + \boldsymbol{Z}_2$. Gehemmt hat das System die Entropie

$$S(\boldsymbol{Z}_1, \boldsymbol{Z}_2) = k_B \ln \Gamma(\boldsymbol{Z}_1, \boldsymbol{Z}_2) = k_B \ln[\Gamma(\boldsymbol{Z}_1)\Gamma(\boldsymbol{Z}_2)] = S(\boldsymbol{Z}_1) + S(\boldsymbol{Z}_2)\,. \tag{4.2}$$

Im Gleichgewichtszustand $\boldsymbol{Z}$ (ohne Hemmung) müssen hingegen alle Zustände berücksichtigt werden, bei denen $\boldsymbol{Z}_1, \boldsymbol{Z}_2$ beliebig sind, lediglich eingeschränkt durch $\boldsymbol{Z} = \boldsymbol{Z}_1 + \boldsymbol{Z}_2$. Die Gesamtzahl der kompatiblen Zustände ist dann durch[3]

$$\Gamma(\boldsymbol{Z}) = \sum_{\substack{\boldsymbol{Z}_1, \boldsymbol{Z}_2 \\ (\boldsymbol{Z} = \boldsymbol{Z}_1 + \boldsymbol{Z}_2)}} \Gamma(\boldsymbol{Z}_1, \boldsymbol{Z}_2) = \sum_{\substack{\boldsymbol{Z}_1, \boldsymbol{Z}_2 \\ (\boldsymbol{Z} = \boldsymbol{Z}_1 + \boldsymbol{Z}_2)}} \Gamma(\boldsymbol{Z}_1)\Gamma(\boldsymbol{Z}_2) \tag{4.3}$$

gegeben. Somit findet man die Entropie

$$S(\boldsymbol{Z}) = k_B \ln \left(\sum_{\substack{\boldsymbol{Z}_1, \boldsymbol{Z}_2 \\ (\boldsymbol{Z} = \boldsymbol{Z}_1 + \boldsymbol{Z}_2)}} \Gamma(\boldsymbol{Z}_1)\Gamma(\boldsymbol{Z}_2) \right). \tag{4.4}$$

[1] Man beachte, dass der Faktor k_B unabhängig eines „Normierungsfaktors“ von Γ eine Bedeutung hat, da diese die Entropie nur additiv verändern.

[2] $\Gamma_t(\boldsymbol{Z})$ bezeichnet das Maß der mikroskopischen Zuständen zum Zeitpunkt t.

[3] Dabei verwendet man die Eigenschaft, dass bei disjunkten Möglichkeiten die Gesamtzahl der Zustände einfach der Summe der jeweiligen Zustandszahlen entspricht.

Man kann die Summe durch einen einzelnen Term nach unten abschätzen ($\ln(x)$ ist monoton steigend) und erhält

$$S(\boldsymbol{Z}) \geq k_B \ln\bigl[\Gamma(\boldsymbol{Z}_1)\Gamma(\boldsymbol{Z}_2)\bigr] = S(\boldsymbol{Z}_1) + S(\boldsymbol{Z}_2) \qquad (S \text{ ist superadditiv}) \,. \tag{4.5}$$

Damit folgt (2.1b) und, durch Umkehrung der Argumentation in Abschnitt 1.5, auch die Unmöglichkeit eines Perpetuum-mobile zweiter Art (2.HS). Für ein homogenes System ist die Entropie, wie in Abschnitt 2.1 gezeigt, eine konkave Funktion.

Die Definition (4.1) legt die Entropie nur im Gleichgewicht fest. Nichtgleichgewichtszustände können jedoch in beliebiger Näherung durch gehemmte Gleichgewichtszustände approximiert werden. Die (maximale) Hemmung auf einen einzelnen Mikrozustand entspricht dabei $S = 0$. Durch Wegfall einer Hemmung nimmt die Entropie auf Grund der Superadditivität immer zu. Dies erklärt (2.1a).

Aus der Thermodynamik erwarten wir, dass im vollständigen Gleichgewicht das Gleichheitszeichen in

$$S(\boldsymbol{Z}) \geq S(\boldsymbol{Z}_1^*) + S(\boldsymbol{Z}_2^*) \,. \tag{4.6}$$

gilt, mit bestimmten Zustandsgrößen $\boldsymbol{Z}_1^*, \boldsymbol{Z}_2^*$ der beiden Untersysteme. Dies ist in der statistischen Physik nur näherungsweise erfüllt. Wir bezeichnen mit $\Gamma(\boldsymbol{Z}_1^*)\Gamma(\boldsymbol{Z}_2^*)$ den größten Term in der Summe (4.4). Im thermodynamischen Grenzfall hat die Summe $\propto N^d$ Terme (mit d der Dimension des Zustandsraumes $\boldsymbol{Z}$).[4] Damit erhält man aus (4.4) die Abschätzung (nach oben)

$$S(\boldsymbol{Z}) \leq k_B \ln\Bigl[O(N^d)\Gamma(\boldsymbol{Z}_1^*)\Gamma(\boldsymbol{Z}_2^*)\Bigr] = S(\boldsymbol{Z}_1^*) + S(\boldsymbol{Z}_2^*) + O(\ln N) \,. \tag{4.7}$$

Mit (4.6) folgt daraus

$$S(\boldsymbol{Z}) = S(\boldsymbol{Z}_1^*) + S(\boldsymbol{Z}_2^*) + O(\ln N) \tag{4.8}$$

und aus (*iii*) sieht man, dass der Term $O(\ln N)$ im thermodynamischen Grenzfall vernachlässigt werden kann.

Bemerkung: Ohne die Bedingung (*iii*) erhält man trotzdem eine vernünftige Thermodynamik mit (einer Version) des zweiten Hauptsatzes. Allerdings sind dann die *Fluktuationen* nicht komplett unterdrückt und die Teilsysteme sind nicht durch eine feste Wahl der Hemmparameter bestimmt. Es ist die Stärke der statistischen Mechanik, dass sie auch für „kleine“ Systeme das Konzept der Wärme und Entropie definiert; mehr dazu später.

Aus $S(\boldsymbol{Z}) = S(\boldsymbol{Z}_1^*) + S(\boldsymbol{Z}_2^*)$ folgt das thermische (und mechanische) Gleichgewicht (nullter Hauptsatz), vgl. (2.3) und (2.4). Insbesondere sind die Gleichgewichtsgrößen T, g_α definiert als

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{Z_\alpha} , \qquad \frac{g_\alpha}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial Z_\alpha}\right)_{U, Z_{\beta\neq\alpha}} . \tag{4.9}$$

[4] Für die Energie $U = U_1 + U_2$ gilt zum Beispiel, dass $U \propto N$ und $0 \leq U_1, U_2 \leq U$. Die Summe hat somit $U/\Delta \propto N$ Terme mit der Energieauflösung Δ; analog für jede andere Zustandsgröße Z_α

Den ersten Hauptsatz erhält man nun aus

$$TdS = T\frac{\partial S}{\partial U}dU + T\sum_\alpha \frac{\partial S}{\partial Z_\alpha}dZ_\alpha = dU - \sum_\alpha g_\alpha dZ_\alpha = dU - \delta W\,. \tag{4.10}$$

In der statistischen Physik identifiziert man die Wärme damit wie gewohnt mit

$$\delta Q = TdS\,. \tag{4.11}$$

Der dritte Hauptsatz bedingt, dass $\Gamma = 1^+$ für $T \to 0^+$ und ist nur in der Quantenmechanik gültig.

Somit haben wir die Frage, wie man die Thermodynamik (statistisch) in der Mikroskopie verankert, darauf zurückgeführt, ein Maß Γ der Anzahl mikroskopischer Zustände mit den Eigenschaften $(i), (ii), (iii)$ zu finden.

4.2 Quantenmechanik

Wir wollen uns im Folgenden auf die Arbeitskoordinaten V, N beschränken. Mit dem Volumen können wir zum Beispiel Arbeit eines Gases beschreiben, die Teilchenzahl ist nützlich um chemische Vorgänge oder ein Teilchenreservoir zu beschreiben. Die Resultate können natürlich direkt auf andere Arbeitskoordinaten verallgemeinert werden (man beachte, dass dann die Entropie verschieden ist, weil die Anzahl mikroskopischer Zustände zu einem makroskopischen Zustand sich natürlich ändert).

Betrachten wir zunächst die Quantenmechanik. Ein System von N-Teilchen wird beschrieben durch die Schrödingergleichung $i\hbar\partial_t\Psi(q,t) = H\Psi(q,t)$ mit $q = (\boldsymbol{q}_1, \boldsymbol{q}_2, \dots)$ den $3N$-Koordinaten der Teilchen. Die Einschränkung auf das Volumen V wird durch ein Kastenpotential geleistet (so dass $\Psi(q) = 0$ auf dem Rand). Die Energieeigenzustände $|n\rangle$ mit $H\Psi_n = E_n\Psi_n$ sind stationäre Zustände in der Quantenmechanik. In der Tat gilt $\Psi_n(t) = U_t\Psi_n = e^{-iE_nt/\hbar}\Psi_n$ unter Zeitevolution, so dass sich die Wahrscheinlichkeit, dass das System sich im Zustand $|n\rangle$ befindet nicht ändert.

Nun ist es wichtig, dass die Entropie S nur Zustände berücksichtigt, die eine (innere) Energie U aufweisen. Durch die Diskretheit der Energieniveaus können wir diese Bedingung nicht exakt verlangen. Wir fordern daher nur, dass $U - \Delta \le E_n \le U$. Es stellt sich heraus, dass für große Systeme (im thermodynamischen Grenzfall) die Wahl von $\Delta > 0$ irrelevant ist. Man darf für große Systeme insbesondere auch $\Delta = U$ wählen.

Mit diesen Vorüberlegungen definieren wir

$$\Gamma(\boldsymbol{Z}) = \Gamma(U,V,N) = \sum_n \delta_\Delta(U - E_n) = \langle\delta_\Delta(U-H)\rangle_{\mathrm{qm}} \tag{4.12}$$

mit

$$\langle A\rangle_{\mathrm{qm}} = \sum_n \langle n|A|n\rangle = \mathrm{Sp}(A) \quad \text{und} \quad \delta_\Delta(x) = \begin{cases} 1, & 0 \le x \le \Delta, \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases} \tag{4.13}$$

Damit entspricht $\Gamma(\boldsymbol{Z})$ einfach der Anzahl der Zustände, die mit den Zustandsgrößen $\boldsymbol{Z}$ kompatibel sind. Die Arbeitskoordinaten V und N werden dabei durch Einschränkungen des Hilbertraums festgelegt.

Die Eigenschaft (i) folgt unmittelbar aus der Konstruktion mit $U_t = \exp(-iHt/\hbar)$ und

$$\Gamma_t(\boldsymbol{Z}) = \sum_n \langle n|U_t^\dagger \overbrace{\delta_\Delta(U-H)U_t}^{U_t\delta_\Delta(U-H)}|n\rangle = \Gamma_0(\boldsymbol{Z})\,. \tag{4.14}$$

Nun zu der Eigenschaft (ii): Ein zusammengesetztes System wird durch den Hamiltonoperator $H = H_1 + H_2$ (Energie ist näherungsweise additiv) auf dem Hilbertraum $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ beschrieben. Die einzelnen Hilberträume implementieren hierbei die Hemmungen in den Arbeitskoordinaten V und N ($\mathcal{H}_1$ entspricht dem Sektor mit N_1 Teilchen im Volumen V_1). Damit gilt

$$\begin{aligned}\Gamma(\boldsymbol{Z}_1,\boldsymbol{Z}_2) &= \mathrm{Sp}_{\mathcal{H}}[\delta_\Delta(U_1-H_1)\delta_\Delta(U_2-H_2)] = \mathrm{Sp}_{\mathcal{H}_1}\mathrm{Sp}_{\mathcal{H}_2}[\delta_\Delta(U_1-H_1)\delta_\Delta(U_2-H_2)]\\ &= \mathrm{Sp}_{\mathcal{H}_1}\delta_\Delta(U_1-H_1)\ \mathrm{Sp}_{\mathcal{H}_2}\delta_\Delta(U_2-H_2) = \Gamma(\boldsymbol{Z}_1)\Gamma(\boldsymbol{Z}_2)\,.\end{aligned} \tag{4.15}$$

Die Definition (4.12) liefert somit eine mikroskopische Definition der Entropie als Zustandsfunktion und damit der gesamten Thermodynamik. Die Tatsache (Eigenschaft (iii)), dass die Entropie extensiv ist, folgt aus dem exponentiellen Anwachsen des Hilbertraums; siehe dazu auch später.

In der Quantenmechanik gibt es meistens nur einen einzigen Grundzustand. Bei tiefen Temperaturen $T \to 0^+$ (was tiefen Energien entspricht) geht das System über in den Grundzustand, so dass $\Gamma \to 1^+$. Dies erklärt den 3.HS.

Beispiel 2: (Teilchen im Kastenpotential)

Wir betrachten ein Teilchen der Masse m mit Hamiltonoperator $H = \boldsymbol{p}^2/2m$ in einem Kasten der Größe $V = L\times L\times L$ als thermodynamisches System. Für die Anzahl der Zustände (4.12) brauchen wir lediglich das Spektrum. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass die Wellenfunktionen (mit der Randbedingung $\Psi|_{\partial V} = 0$) die Form $\Psi_{\boldsymbol{n}}(\boldsymbol{x}) \propto \sin(\pi n_1 x_1/L)\sin(\pi n_2 x_2/L)\sin(\pi n_3 x_3/L)$ aufweisen mit der Energie

$$E_{\boldsymbol{n}} = \frac{\pi^2\hbar^2\boldsymbol{n}^2}{2mL^2}, \qquad n_j \in \{1,2,\dots\}\,. \tag{4.16}$$

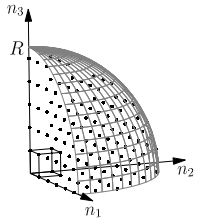
In Anwendungen ist oft nützlich, die Beziehung $\delta_\Delta(x) = \Theta(x) - \Theta(x-\Delta)$ zu benutzten, mit $\Theta(x)$ der Stufenfunktion. Es gilt

$$\Gamma(U,V) = \sum_{\boldsymbol{n}}[\Theta(U-E_{\boldsymbol{n}}) - \Theta(U-\Delta-E_{\boldsymbol{n}})] = \Sigma(U,V) - \Sigma(U-\Delta,V)\,. \tag{4.17}$$

Damit verbleibt die Auswertung der Summe

$$\Sigma(U,V) = \sum_{\boldsymbol{n}}\Theta(U-E_{\boldsymbol{n}}) \overset{\text{(TDG)}}{\to} \int_{E_{\boldsymbol{n}}\le U} d^3n = \frac{1}{8}\Omega_3(\sqrt{2mUL^2/\pi^2\hbar^2}) \tag{4.18}$$

mit dem Volumen $\Omega_3(R) = \frac{4\pi}{3}R^3$ der Kugel mit Radius R. Der Faktor $\frac{1}{8}$ kommt daher, dass die Einschränkung $n_j \geq 0$ dazu führt, dass nur ein Oktant der Kugel beiträgt.
Im thermodynamische Grenzfall (TDG) sind die Randbedingung unwichtig. Daher verwendet man normalerweise *periodische Randbedingungen*. Dann sind die Wellenfunktionen gegeben durch $\Psi_{\boldsymbol{n}}(\boldsymbol{x}) \propto e^{2\pi i \boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{x}/L}$ mit der Energie



$$E_{\boldsymbol{n}} = \frac{4\pi^2\hbar^2\boldsymbol{n}^2}{2mL^2}, \tag{4.19}$$

wobei jetzt alle $\boldsymbol{n} \in \mathbb{Z}^3$ zugelassen sind. Im thermodynamischen Grenzfall muss man daher in diesem Fall das Volumen der gesamten Kugel berechnen, allerdings nur mit dem halben Radius. Wegen

$$\frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\Omega_3(\sqrt{2mU}) = \Omega_3(\sqrt{2mUL^2/4\pi^2\hbar^2}) = \frac{1}{8}\Omega_3(\sqrt{2mUL^2/\pi^2\hbar^2}) \tag{4.20}$$

führen in der Tat beide Randbedingungen zu demselben Resultat ($h = 2\pi\hbar$ ist die Planck-Konstante)

$$\begin{aligned}\Gamma(U,V) &= \frac{V}{h^3}\left[\Omega_3(\sqrt{2mU}) - \Omega_3(\sqrt{2m(U-\Delta)})\right] \\ &= \frac{4\pi}{3}\frac{V}{h^3}(2mU)^{3/2}\underbrace{\left[1-(1-\Delta/U)^{3/2}\right]}_{\approx(3/2)\Delta/U} \\ &\approx 2\pi\frac{V}{h^3}(2mU)^{3/2}\frac{\Delta}{U}\,.\end{aligned} \tag{4.21}$$

In diesem Fall hängt die Anzahl der Zustände von Δ ab. Der Grund ist, dass das System mit einem Teilchen sehr klein ist. Aus dem thermodynamischen Potential

$$S(U,V) = k_B \ln\Gamma = k_B \ln\left(2\pi\frac{V(2mU)^{3/2}}{h^3}\frac{\Delta}{U}\right) \tag{4.22}$$

kann man die gesamte Thermodynamik erhalten; insbesondere die (inverse) Temperatur

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{2}\frac{k_B}{U} \qquad \text{oder} \qquad U = \frac{1}{2}k_BT \tag{4.23}$$

und den Druck

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{k_B}{V} \qquad \text{oder} \qquad pV = k_BT\,. \tag{4.24}$$

Man sieht, das bei der thermischen und kalorischen Zustandsgleichung Δ, wie erhofft, herausfällt. Die thermische Zustandsgleichung ist die des klassischen idealen Gases mit nur einem Teilchen.

4.3 Klassische Mechanik

Die Dynamik in der klassischen Mechanik ist beschrieben durch $\dot{q} = \partial_p H, \dot{p} = -\partial_q H$ mit den kanonischen Koordinaten $(q, p) \in \mathbb{R}^{6N}$. Anders als in der Quantenmechanik gibt es keinen natürlichen Weg, um die Anzahl der Zustände zu zählen. Trotzdem suchen wir nach einem Maß $\Gamma(\boldsymbol{Z})$ das unter der Zeitevolution invariant bleibt. Als Rettung kommt der Satz von Liouville aus der Mechanikvorlesung: das Phasenvolumen einer Teilmenge $\Omega \in \mathbb{R}^{6N}$ bleibt unter Zeitevolution erhalten. Als Erinnerung betrachten wir die Abbildung ϕ_t (kanonischer Fluss), welche die Anfangsbedingung (q, p) auf die Lösung $(\bar{q}, \bar{p})$ nach der Zeit t abbildet, $(\bar{q}, \bar{p}) = (q(t), p(t)) = \phi_t(q, p)$. Da die Transformation von (q, p) auf $(\bar{q}, \bar{p})$ kanonisch ist, erhalten wir eine symplektische Jacobi-Matrix $J = \partial(\bar{q}, \bar{p})/\partial(q, p)$ mit $\operatorname{Det} J = 1$ (siehe zum Beispiel Landau-Lifshitz Bd. 1, §47). Daraus folgt das Liouville-Theorem

$$\int_{\phi_t(\Omega)} d^{3N}\bar{q}\, d^{3N}\bar{p} = \int_\Omega |\operatorname{Det} J| d^{3N}q\, d^{3N}p = \int_\Omega d^{3N}q\, d^{3N}p\,. \tag{4.25}$$

Mit diesen Vorüberlegungen setzen wir die „Anzahl der Zustände“ auf ($q_j \in V$ für alle j)

$$\Gamma(\boldsymbol{Z}) = \Gamma(U, V, N) = \int_V \underbrace{f_N\, d^{3N}q\, d^{3N}p}_{d\Gamma_N}\, \delta_\Delta(U - H) = \langle \delta_\Delta(U - H)\rangle_{\mathrm{kl}}\,. \tag{4.26}$$

erhalten mit dem Satz von Liouville, dass $\Gamma(\boldsymbol{Z})$ stationär ist (Bedingung (i)). Wir haben den zusätzlichen Faktor f_N eingeführt, den wir sofort bestimmen werden.

Betrachten wir jetzt ein gehemmtes System $S = (\boldsymbol{Z}_1, \boldsymbol{Z}_2)$ mit N_1 Teilchen im Volumen V_1 und N_2 Teilchen im Volumen V_2.[5] Für die Ortsintegrale gilt dann (q_1 sind die N_1 Ortskoordinaten im Volumen V_1 und q_2 entsprechend die restlichen Ortskoordinaten im Volumen V_2)

$$\int_S d^{3N}q = \frac{N!}{N_1!\, N_2!} \int_{V_1} d^{3N_1}q_1 \int_{V_2} d^{3N_2}q_2 \tag{4.27}$$

der Binomialkoeffizient $N!/N_1!N_2!$ zählt dabei die Möglichkeiten, die Teilchen in die zwei Behälter zu verteilen. Wir erkennen (indem wir die Gleichung durch $N!$ teilen), dass die Definition (4.26) nur dann multiplikativ ist, wenn wir den Gibbs-Faktor

$$f_N = \frac{1}{N!\, h^{3N}}, \qquad d\Gamma_N = \frac{d^{3N}q\, d^{3N}p}{h^{3N} N!} \tag{4.28}$$

wählen.[6] Der zusätzliche Faktor h^{-3N} mit h der Planck-Konstanten folgt aus der Bohr-Sommerfeld-Quantisierung (ein Zustand pro h Phasenraumvolumen). Er ist in

[5] Es gilt $S = \{(q, p) \mid \#\{\boldsymbol{q}_j \in V_1\} = N_1\}$, wobei unerheblich ist, welche N_1 Teilchen sich im Volumen V_1 befinden.

[6] Für mehr Information und den Zusammenhang zum „Gibbs-Paradoxon“ empfehle ich den Artikel „*Statistical Mechanics of Classical Systems with Distinguishable Particles*“ von R.H. Swendsen, J. Stat. Phys. **107**, 1143 (2002).

der klassischen Beschreibung unwichtig (ändert die Entropie nur um eine additive Konstante pro Teilchen) sorgt aber dafür, dass die quantenmechanische Entropie im klassischen Grenzfall T groß in die klassische Entropie übergeht, siehe Beispiel 3.

Mit dem Gibbs-Faktor gilt $\int_S d\Gamma_N = \int_{V_1} d\Gamma_{N_1} \int_{V_2} d\Gamma_{N_2}$ und wir erhalten (vgl. (4.15))

$$\begin{aligned}\Gamma(\boldsymbol{Z}_1, \boldsymbol{Z}_2) &= \int_S d\Gamma_N \, \delta_\Delta(U_1 - H_1)\delta_\Delta(U_2 - H_2) \\ &= \int_{V_1} d\Gamma_{N_1} \int_{V_2} d\Gamma_{N_2} \, \delta_\Delta(U_1 - H_1)\delta_\Delta(U_2 - H_2) = \Gamma(\boldsymbol{Z}_1)\Gamma(\boldsymbol{Z}_2)\,. \end{aligned} \tag{4.29}$$

Damit gilt die Bedingung (ii) und die Entropie ist auch in der klassischen statistischen Mechanik superadditiv.

Startend von S ergibt die Aufhebung der Hemmung in den Teilchenzahlen (Teilchenaustausch) die Anzahl Zustände

$$\begin{aligned}\sum_{N_1+N_2=N} \Gamma(\boldsymbol{Z}_1)\Gamma(\boldsymbol{Z}_2) &= \sum_{N_1+N_2=N} \int_{V_1} d\Gamma_{N_1} \int_{V_2} d\Gamma_{N_2} \, \delta_\Delta(U_1 - H_1)\delta_\Delta(U_2 - H_2) \\ &\overset{7}{=} \int_V d\Gamma_N \, \delta_\Delta(U_1 - H_1)\delta_\Delta(U_2 - H_2) = \Gamma(U_1, V_1, U_2, V_2, N)\,, \end{aligned} \tag{4.30}$$

wie gewünscht.

Hinweis: Der Gibbs-Faktor tritt auf, da die Hemmung nur die Anzahl N_1, N_2 der Teilchen in den Teilvolumen festlegt, aber nicht vorgibt, welche der N Teilchen das sind. In einem System S', bei dem wir wissen, dass die N_1-Teilchen mit den Koordinaten $q_1 \in \mathbb{R}^{3N_1}$ im Volumen V_1 und die N_2-Teilchen mit den Koordinaten $q_2 \in \mathbb{R}^{3N_2}$ im Volumen V_2 sind, gilt direkt

$$\int_{S'} d^{3N_1}dq_1 \, d^{3N_2}dq_2 = \int_{V_1} d^{3N_1}dq_1 \int_{V_2} d^{3N_2}dq_2\,, \tag{4.31}$$

ohne Gibbs-Faktor. In dieser Beschreibung des Systems (da wir wissen, welche Teilchen sich in welchem Teilvolumen befinden) ist es jedoch nicht mehr möglich, die Einschränkung in der Teilchenzahl nachträglich aufzuheben.

Beispiel 3: (Klassisches Teilchen im Kasten)

Wir betrachten die klassische Variante des Beispiels 2. In diesem Fall müssen wir $\Gamma(U, V)$ aus (4.26) bestimmen ($N = 1$). Es gilt

$$\begin{aligned}\Gamma(U, V) &= \frac{1}{h^3} \overbrace{\int d^3x}^{V} \overbrace{\int d^3p \, \delta_\Delta(U - \boldsymbol{p}^2/2m)}^{\Omega_3(\sqrt{2mU}) - \Omega_3(\sqrt{2m(U-\Delta)})} \\ &= \frac{V}{h^3}\left[\Omega_3(\sqrt{2mU}) - \Omega_3(\sqrt{2m(U-\Delta)})\right]\,. \end{aligned} \tag{4.32}$$

[7] Für diesen Schritt ist es entscheidend, dass H_1 nur von den kanonischen Koordinaten der N_1 Teilchen im Volumen V_1 abhängt und nicht davon, welche der insgesamt N Teilchen sich dort befinden. Dasselbe gilt entsprechend für H_2.

Ein Vergleich mit (4.21) zeigt, dass das in diesem Fall das quantenmechanische Resultat exakt dem klassischen Resultat (mit dem Faktor h^{-3N}) entspricht.

Beispiel 4: Ideales Gas

Das ideale Gas von N Teilchen der Masse m ist beschrieben durch die Hamiltonfunktion

$$H = \sum_{j=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_j^2}{2m} \,. \tag{4.33}$$

Wir berechnen das Phasenraumvolumen

$$\Gamma(U,V,N) = \frac{1}{h^{3N}N!} \underbrace{\int d^{3N}x}_{V^N} \int d^{3N}p \, \delta_\Delta(U-H) \,. \tag{4.34}$$

Als Hilfsgröße führen wir die Funktion

$$\Omega_{3N}(R) = \int_{\sum_j \boldsymbol{p}_j^2 \le R^2} d^{3N}p = \text{Vol. der } 3N\text{-dim. Kugel vom Radius } R \tag{4.35}$$

ein. Damit gilt

$$\Gamma(U,V,N) = \frac{V^N}{h^{3N}N!} \Big[\Omega_{3N}(\sqrt{2mU}) - \Omega_{3N}(\sqrt{2m(U-\Delta)}) \Big] \,. \tag{4.36}$$

Das Kugelvolumen ist gegeben durch

$$\Omega_d(R) = \frac{\pi^{d/2}}{(d/2)!} R^d \,. \tag{4.37}$$

Das Volumen wächst mit R sehr schnell an. Es ist damit so, dass der Großteil des Volumens sich an der Oberfläche befindet.[8] Wir erhalten

$$\Omega_d(R) - \Omega_d(R_0) = \frac{\pi^{d/2}}{(d/2)!}(R^d - R_0^d) = \frac{\pi^{d/2}}{(d/2)!} R^d \big[1 - (R_0/R)^d\big] \,. \tag{4.38}$$

Da $R_0 < R$ ist im (thermodynamischen) Grenzfall $d \to \infty$ der erste Term dominant und die Korrektur beliebig klein.

Damit gilt

$$\Gamma(U,V,N) \approx \frac{V^N}{h^{3N}N!} \Omega_{3N}(\sqrt{2mU}) = \frac{V^N}{N!} \frac{(2\pi m U/h^2)^{3N/2}}{(3N/2)!} \,. \tag{4.39}$$

Im thermodynamischen Grenzfall verwenden wir zudem die Stirling-Formel

$$\ln N! = N(\ln N - 1) + O(\ln N) \tag{4.40}$$

[8] Dies ist der Grund, warum wir die asymmetrische Ausschmierung in (4.13) gewählt haben.

und erhalten die Entropie des idealen Gases (*Sackur-Tetrode*)

$$S(U,V,N) = k_B \ln \Gamma = N k_B \ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{4\pi m}{3h^2}\frac{U}{N}\right)^{3/2}\right] + \frac{5}{2} N k_B \,, \tag{4.41}$$

welche bis auf Korrekturen der Form $O(\ln N)$ gültig ist. Das Argument des Logarithmus ist intensiv mit V/N (von $N!$) und U/N (von $(3N/2)!$). Die Temperatur des idealen Gases ergibt sich aus

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{3}{2}\frac{N k_B}{U} \qquad \text{oder} \qquad U = \frac{3}{2} N k_B T \,. \tag{4.42}$$

Für den Druck finden wir

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{N k_B}{V} \qquad \text{oder} \qquad pV = N k_B T \,. \tag{4.43}$$

Damit haben wir die thermische und die kalorische Zustandsgleichung des idealen Gases mikroskopisch hergeleitet.

4.4 Wahrscheinlichkeitsrechnung

Mit der Boltzmann Vorschrift $S = k_B \ln \Gamma$ und der Definition $\Gamma = \langle \delta_\Delta(U - H) \rangle$, welche sowohl im klassischen (4.26), wie auch im quantenmechanischen Fall (4.12) gilt, haben wir die Thermodynamik mikroskopisch fundiert. Um einen tieferen Einblick zu bekommen, ist es jedoch nützlich, das Ganze aus dem Blickwinkel der Wahrscheinlichkeitstheorie zu beleuchten.

Wir betrachten einen Wahrscheinlichkeitsraum mit den Ergebnissen $i \in \Omega$. Jedes Ergebnis tritt mit der Wahrscheinlichkeit p_i auf. Die Wahrscheinlichkeiten erfüllen die folgenden Eigenschaften

$$p_i \geq 0 \qquad \text{und} \qquad \sum_{i \in \Omega} p_i = 1 \,. \tag{4.44}$$

Man definiert die Wahrscheinlichkeit, dass $A \subset \Omega$ auftritt als

$$P(A) = \sum_{i \in A} p_i \,. \tag{4.45}$$

Damit reichen die Wahrscheinlichkeiten von $P(E) = 0$ (unmögliches Ereignis E) zu $P(E) = 1$ (sicheres Ereignis). Es ist in der statistischen Mechanik zielführend, die Wahrscheinlichkeiten im *bayesschen Sinne* zu interpretieren. Wir kennen das schon aus Aussagen wie: „Es wird morgen mit 25% Wahrscheinlichkeit regnen.“ Dabei drückt die Wahrscheinlichkeit den Grad der Überzeugung aus.

Eine diskrete *Zufallsgröße* X nimmt die Wert x_i auf dem Ergebnis i an. Wir definieren den *Erwartungswert* einer Funktion $f(x)$ als

$$\overline{f(X)} = \sum_i p_i f(x_i) = \sum_x P(X = x) f(x) \,. \tag{4.46}$$

Falls die Zufallsgröße X kontinuierlich ist, führen wir die Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(x)$ ein, so, dass

$$P(a \le X \le b) = \int_a^b dx\, \rho(x), \qquad \text{d.h.} \quad \rho(x) = \frac{d}{dx} P(a \le X \le x) \,. \tag{4.47}$$

Damit ist der Erwartungswert gegeben durch

$$\overline{f(X)} = \int dx\, \rho(x) f(x) \,. \tag{4.48}$$

Der Erwartungswert ist linear mit $\overline{\alpha X + \beta Y} = \alpha \overline{X} + \beta \overline{Y}$. Man bezeichnet zwei Zufallsgrößen X, Y *unabhängig*, falls

$$P(X = x, Y = y) = P(X = x) P(Y = y) \tag{4.49}$$

daraus folgt zum Beispiel $\overline{XY} = \overline{X}\,\overline{Y}$.

Der Erwartungswert $\overline{X}$ beschreibt die Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho(x)$ mit nur einem Wert. In Anwendung ist es wichtig, auch etwas über mögliche Abweichungen von $\overline{X}$ zu wissen. Dafür benutzt man das *Schwankungsquadrat* (Varianz)

$$(\delta X)^2 = \operatorname{Var} X = \overline{(X - \overline{X})^2} = \overline{X^2} - \overline{X}^2 \,. \tag{4.50}$$

Damit weiß man, dass die Werte von X mit hoher Wahrscheinlichkeit im Bereich $\overline{X} \pm \delta X$ liegen.[9] Die Wahrscheinlichkeitsrechnung wird zu einer deterministischen Theorie für $\delta X \to 0$. Das entspricht genau dem thermodynamischen Grenzfall, in dem die statistische Mechanik in die Thermodynamik übergeht. Die Kovarianz zweier Zufallsvariablen ist definiert als

$$\delta X\, \delta Y = \operatorname{Cov}(X, Y) = \overline{(X - \overline{X})(Y - \overline{Y})} = \overline{XY} - \overline{X}\,\overline{Y} \,. \tag{4.51}$$

Es gilt $\delta X\, \delta Y = 0$ falls X und Y unabhängig.

Ein wichtiges Resultat ist das *Gesetz der großen Zahlen*: für Zufallsvariablen X_j, $j = 1, \ldots, N$, die unabhängig verteilt sind mit identischem Mittelwert $\overline{X} = \overline{X_j}$ und Schwankungsquadrat $(\delta X)^2 = (\delta X_j)^2 < \infty$, definiert man das Stichprobenmittel

$$\mu = \frac{1}{N} \sum_j X_j \qquad \text{mit} \quad \overline{\mu} = \overline{X} \,. \tag{4.52}$$

[9] Es gilt zum Beispiel die tschebyscheffsche Ungleichung $P(|X - \overline{X}| \ge k) \le (\delta X)^2 / k^2$.

Für das Schwankungsquadrat des Stichprobenmittels erhält man

$$(\delta\mu)^2 = \frac{1}{N^2}\sum_{i,j}\overbrace{\delta X_i\,\delta X_j}^{\delta_{ij}(\delta X)^2} = \frac{(\delta X)^2}{N}\,. \tag{4.53}$$

Es gilt das Gesetz der großen Zahlen

$$\delta\mu = \frac{\delta X}{\sqrt{N}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \overset{(N\to\infty)}{\to} 0\,. \tag{4.54}$$

Damit hat man gezeigt, dass das Stichprobenmittel für eine große Stichprobenmenge N deterministisch wird.

Wir werden im Folgenden auch oft erzeugende Funktionen verwenden. Für eine Zufallsgröße X definiert man die erzeugende Funktion als Erwartungswert

$$Z(\lambda) = \overline{\exp(\lambda X)} = \sum_i p_i e^{\lambda x_i}\,. \tag{4.55}$$

Es gilt $Z(0) = \sum_i p_i = 1$ und man erhält den Erwartungswert über

$$\overline{X} = \sum_i p_i x_i = \sum_i p_i \frac{d}{d\lambda} e^{\lambda x_i}\Big|_{\lambda=0} = Z'(0)\,. \tag{4.56}$$

Allgemeiner gilt natürlich auch $\overline{X^n} = d^n Z(0)/d\lambda^n$ für die *Momente* $\overline{X^n}$.

Geht man nun über zu der *kumulantenerzeugende Funktion* $F(\lambda) = \ln Z(\lambda)$ erhält man

$$F(0) = 0, \quad F'(0) = \frac{Z'(0)}{Z(0)} = \overline{X}\,, \quad F''(0) = \frac{Z''(0)}{Z(0)} - \frac{Z'(0)^2}{Z(0)^2} = (\delta X)^2; \tag{4.57}$$

das heißt der erste Koeffizient in der maclaurinsche Reihe von $F(\lambda)$ ist der Erwartungswert und der zweite das Schwankungsquadrat.[10]

Shannon-Entropie: Wir haben gesehen, dass ein Ereignis mit $P = 1$ sicher auftritt während ein Ereignis mit $P = 0$ sicher nicht auftritt. Beide Ereignisse sind dabei *deterministisch*. Sucht man ein Maß der Unsicherheit, erkennt man daher, dass diese für $P = 0$ oder $P = 1$ verschwinden sollte und für $P = \frac{1}{2}$ maximal werden. Als Maß der Unsicherheit einer Zufallsverteilung p_i, $i = 1, \ldots, M$ definiert man die *Shannon-Entropie*[11]

$$S_{\text{Shannon}} = -\sum_{i=1}^{M} p_i \log_2 p_i \geq 0\,. \tag{4.58}$$

[10] Man definiert allgemeiner die n-te Kumulante als $d^n F(0)/d\lambda^n$.

[11] Man definiert $x \ln x = 0$ für $x = 0$.

Dabei wird konventionell der Logarithmus zur Basis 2 verwendet, womit S_{Shannon} die Einheit „Bit“ hat. Für zwei Ereignisse mit $p_1 = p$ und $p_2 = q = 1 - p$, erhält man

$$S_{\text{Shannon}} = -p \log_2 p - q \log_2 q \,. \tag{4.59}$$

Die Funktion verschwindet für $p = 0$ oder $p = 1$, ist symmetrisch $p \leftrightarrow q$ und besitzt ein Maximum $S_{\text{Shannon}} = 1\,\text{Bit}$ bei $p = q = \frac{1}{2}$.

Die Wichtigkeit von S_{Shannon} folgt aus dem folgenden Resultat (Shannon): Nimmt man $N \gg 1$ unabhängige Stichproben von der Verteilung p_i, dann erwartet man, dass man N_i-mal das Ergebnis i bekommt für eine typische Folge mit $N_i = p_i N$. Die Anzahl der typischen Konfigurationen ist gegeben durch den Multinomialkoeffizienten

$$\Gamma(N_1, \ldots, N_M) = \frac{N!}{N_1! \cdots N_M!} \,. \tag{4.60}$$

Mit der Stirling-Formel $N! \sim (N/e)^N$ erhalten wir für große N das Resultat

$$\Gamma(N_1, \ldots, N_M) \sim \frac{2^{N \log_2 N}}{2^{N_1 \log_2 N_1} \cdots 2^{N_M \log_2 N_M}} = 2^{-\sum_i N_i \log_2(N_i/N)} = 2^{N S_{\text{Shannon}}} \,. \tag{4.61}$$

Für große N braucht man daher $(N S_{\text{Shannon}})$-Bit an Information, um abzuspeichern, welche der typischen Folgen man erhalten hat. Wir haben den Ausdruck $N S_{\text{Shannon}}$ (bis auf unterschiedliche Einheiten) schon als Mischentropie in (2.74) kennengelernt.

Weiterhin kann man zeigen, dass man mit einer überwältigend großer Wahrscheinlichkeit eine typische Folge bekommt. Eine allgemeine Folge tritt mit der Wahrscheinlichkeit

$$P(n_1, \ldots, n_M) = \frac{N!}{n_1! \cdots n_M!} p_1^{n_1} \cdots p_M^{n_M} \sim 2^{\sum_i n_i \log_2(N p_i / n_i)} \tag{4.62}$$

auf. Setzen wir nun $n_i = N_i + dn_i$, mit der Abweichung $dn_i \ll N_i$ von der typischen Folge, dann erhalten wir

$$n_i \log_2(N p_i / n_i) = -\frac{1}{\ln(2)} \left(dn_i + \frac{dn_i^2}{2 N_i} \right) + O(dn_i / N_i)^3 \tag{4.63}$$

und damit ($\sum_i dn_i = 0$, da $\sum_i n_i$ fest)

$$P(n_1, \ldots, n_M) \sim 2^{-N \sum_i p_i (dn_i/N_i)^2 / \ln(4)} \tag{4.64}$$

Damit tritt eine typische Folge im Grenzwert $N \to \infty$ mit Wahrscheinlichkeit 1 auf. Das Shannon-Resultat liefert damit eine deterministische Aussage (sicheres Ereignis) für ein stochastisches Problem im Grenzfall $N \to \infty$. In diesem Sinne ist es analog zum Übergang von der statistischen Physik (mit Fluktuationen) zur Thermodynamik (ohne Fluktuationen) im thermodynamischen Grenzfall.

Dichtematrix: Um ein quantenmechanisches System mit unvollständiger Information zu beschreiben, verwendet man meistens die *Dichtematrix*

$$\rho = \sum_i p_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| \,, \qquad \langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij}. \tag{4.65}$$

Diese beschreibt einen gemischten Zustand, bei dem das System mit Wahrscheinlichkeit p_i durch die (normierte) Wellenfunktion $|\psi_i\rangle$ beschreiben wird. Im Allgemeinen ist eine Dichtematrix ρ eine lineare Abbildung $\rho\colon \mathcal{H} \to \mathcal{H}$ mit den Eigenschaften:

- $\rho = \rho^\dagger$ (hermitesch),
- $\rho \geq 0$, d.h. $\langle\psi|\rho|\psi\rangle \geq 0$ für alle $|\psi\rangle$ (semidefinit),
- $\operatorname{Sp}\rho = 1$ (Spur 1).

Wegen der Hermitizität kann die Dichtematrix in einer orthonormalen Basis $|\psi_i\rangle$ mit den Eigenwerten $p_i \in \mathbb{R}$ diagonalisiert werden. Es gilt $p_i \geq 0$ (wegen Punkt 2) und $\sum_i p_i = 1$ (wegen Punkt 3). Somit haben wir für eine allgemeine Dichtematrix die Darstellung (4.65) wobei p_i die Wahrscheinlichkeit ist, dass System im Zustand $|\psi_i\rangle$ zu finden. Reine Zustände sind genau die Fälle, in denen ρ ein Projektor ist mit $\rho^2 = \rho$ (damit gibt es ein i mit $p_i = 1$ und $p_{j\neq i} = 0$).

Aus der Quantenmechanik wissen wir, dass der Erwartungswert eine Messgröße X in einem reinen Zustand $|\psi_i\rangle$ durch $x_i = \langle\psi_i|X|\psi_i\rangle$ gegeben ist. Für einen allgemeinen Zustand ρ lautet damit der entsprechende Erwartungswert

$$\overline{X} = \sum_i p_i \langle\psi_i|X|\psi_i\rangle = \operatorname{Sp}(\rho X) \,. \tag{4.66}$$

Startend vom Zustand ρ_0 zum Zeitpunkt $t = 0$ ist die Zeitevolution der einzelnen Wellenfunktionen unter dem Hamiltonoperator H nach der Schrödingergleichung gegeben durch $U_t|\psi_i\rangle = e^{-iHt/\hbar}|\psi_i\rangle$. Am Zeitpunkt t ist der Zustand gegeben durch

$$\rho_t = \sum_i p_i \, U_t|\psi_i\rangle\langle\psi_i|U_t^\dagger = e^{-iHt/\hbar}\rho_0 e^{iHt/\hbar} \,. \tag{4.67}$$

Die Dichtematrix folgt damit der *Von-Neumann-Gleichung*

$$\frac{d\rho_t}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho_t] \,. \tag{4.68}$$

Mit der Dichtematrix kann man die Shannon-Entropie basisunabhängig aufschreiben. Es gilt (Von-Neumann-Entropie)

$$S_{\text{von-Neumann}} = -\langle\rho \log_2 \rho\rangle = -\operatorname{Sp}(\rho \log_2 \rho) = -\sum p_i \log_2 p_i = S_{\text{Shannon}} \,. \tag{4.69}$$

Für reine Zustände ist natürlich $S_{\text{Shannon}} = 0$. Gemischte Zustände führen auf $S_{\text{Shannon}} > 0$.

Einschub: (Verschränkung)

Oft hat ein Beobachter („Alice“) in einem Hilbertraum $\mathcal{H} = \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$ nur Zugriff auf einen Teilraum $\mathcal{H}_A$. So ein Fall tritt zum Beispiel ein, wenn das System aus zwei Spin-$\frac{1}{2}$ Teilchen besteht, aber Alice nur einen Spin manipulieren kann. Die Messungen M_A eines Zustandes ρ, welche Alice auf ihrem Teilraum ausführen kann, werden dann alleine durch die *reduzierte Dichtematrix*

$$\rho_A \colon \mathcal{H}_A \to \mathcal{H}_A, \qquad \rho_A = \mathrm{Sp}_B(\rho) \tag{4.70}$$

beschrieben, wobei Sp_B die Spur über den Hilbertraum $\mathcal{H}_B$ bedeutet. Der Erwartungswert von M_A

$$\langle M_A \rangle = \mathrm{Sp}(\rho M_A) = \underbrace{\mathrm{Sp}_A \mathrm{Sp}_B}_{=\mathrm{Sp}_{A\otimes B}}(\rho M_A) = \mathrm{Sp}_A(\rho_A M_A)\,. \tag{4.71}$$

ist damit alleine durch ρ_A festgelegt. Man beachte, dass startend von einem reinen Zustand ρ im Allgemeinen ρ_A kein reiner Zustand ist.

Betrachten wir zuerst den Zustand $|\Psi_1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle$ im Hilbertraum $\mathbb{C}^2 \otimes \mathbb{C}^2$. Die zugehörige Dichtematrix ist gegeben durch

$$\rho_1 = |\uparrow\uparrow\rangle\langle\uparrow\uparrow|\,. \tag{4.72}$$

Für Messungen auf dem Teilsystem von Alice reicht das Wissen um die reduzierte Dichtematrix

$$\rho_{1,A} = \mathrm{Sp}_B(\rho_1) = \sum_{m_B=\pm} \big(I_2 \otimes \langle m_B|\big)\, |\uparrow\uparrow\rangle\langle\uparrow\uparrow|\, \big(I_2 \otimes |m_B\rangle\big) = |\uparrow\rangle\langle\uparrow|\,. \tag{4.73}$$

Man beachte, dass in diesem Fall $\rho_{1,A}$ wieder ein reiner Zustand ist mit $\rho_{1,A}^2 = \rho_{1,A}$.

Als zweites Beispiel betrachten wir den Zustand (Singulett) $|\Psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\big(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\big)$. Die Dichtematrix ist dann gegeben durch

$$\rho_2 = \frac{1}{2}\big(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\big)\big(\langle\uparrow\downarrow| - \langle\downarrow\uparrow|\big) = \frac{1}{2}\Big(|\uparrow\downarrow\rangle\langle\uparrow\downarrow| + |\downarrow\uparrow\rangle\langle\downarrow\uparrow| - |\uparrow\downarrow\rangle\langle\downarrow\uparrow| - |\downarrow\uparrow\rangle\langle\uparrow\downarrow|\Big)\,. \tag{4.74}$$

In diesem Fall ist der reduzierte Zustand

$$\rho_{2,A} = \frac{1}{2}\big(|\uparrow\rangle\langle\uparrow| + |\downarrow\rangle\langle\downarrow|\big) = \frac{1}{2}\, I_2 \tag{4.75}$$

kein reiner Zustand. Der Zustand $\rho_{2,A}$ ist sogar der *maximal gemischte* Zustand, bei welchem $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ jeweils mit 50% vorkommen.

Das unterschiedliche Verhalten von $|\Psi_1\rangle$ und $|\Psi_2\rangle$ hängt damit zusammen, dass $|\Psi_1\rangle = |\uparrow\rangle\otimes|\uparrow\rangle$ ein *Produktzustand* ist. Man zeigt allgemein: sei $|\Psi\rangle = |\psi_A\rangle \otimes |\psi_B\rangle$ ein Produktzustand mit beliebigen $|\psi_A\rangle$ und $|\psi_B\rangle$. Dann erhält man, dass die reduzierte Dichtematrix

$$\rho_A = \mathrm{Sp}_B\big(|\psi_A\rangle \otimes |\psi_B\rangle\langle\psi_A| \otimes \langle\psi_B|\big) = \big(\mathrm{Sp}_B\, |\psi_B\rangle\langle\psi_B|\big)|\psi_A\rangle\langle\psi_A| = |\psi_A\rangle\langle\psi_A| \tag{4.76}$$

dem reinen Zustand $|\psi_A\rangle$ entspricht. Damit haben wir folgendes einfaches Kriterium für einen beliebigen reinen Zustand $|\Psi\rangle$ auf $\mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$:

$$|\Psi\rangle \text{ kann als Produktzustand geschrieben werden} \quad \Leftrightarrow \quad \rho_A \text{ ist ein reiner Zustand.} \tag{4.77}$$

Man nennt Zustände, welche nicht als Produktzustände geschrieben werden können, *verschränkte* Zustände. Insbesondere erhalten wir das Resultat, dass der Singulettzustand $|\Psi_2\rangle$ ein verschränkter Zustand ist und damit nicht als Produktzustand geschrieben werden kann. In anderen Worten, wir haben gezeigt, dass es keine unitären Operatoren U_A und U_B gibt, so dass

$$(U_A \otimes U_B)|\Psi_2\rangle = |\psi_A\rangle \otimes |\psi_B\rangle \tag{4.78}$$

mit beliebigen $|\psi_A\rangle$ und $|\psi_B\rangle$.

Notation: Für den Erwartungswert einer Messgröße (Zufallsvariablen) X schreiben wir

$$\overline{X} = \sum_i p_i x_i \,, \tag{4.79}$$

unabhängig davon, ob der Ergebnisraum diskret oder kontinuierlich ist.

In der Quantenmechanik beschreibt die Dichtematrix $\rho\colon \mathcal{H} \to \mathcal{H}$ (hermitesch, semidefinit, Spur 1) die Wahrscheinlichkeitsverteilung auf dem Hilbertraum. Eine Messgröße X ist eine lineare Abbildung $X\colon \mathcal{H} \to \mathcal{H}$, die ebenfalls hermitesch ist. Für den Erwartungswert gilt

$$\overline{X} = \mathrm{Sp}(\rho X) = \langle \rho X \rangle \,. \tag{4.80}$$

Ein Vergleich mit (4.79) zeigt, dass $\langle\cdot\rangle$ die Rolle der Summe, ρ die Rolle von p_i und X die Rolle von x_i spielt.

In der klassischen Mechanik gibt es eine Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(q,p)$ auf dem Phasenraum, und eine Messgröße ist eine Funktion $X(q,p)$. Der Erwartungswert lautet

$$\overline{X} = \int d\Gamma_N \, \rho(q,p) X(q,p) = \langle \rho X \rangle \,, \tag{4.81}$$

wobei $d\Gamma_N = d^{3N}q \, d^{3N}p / N! h^{3N}$ das Phasenraumelement des N-Teilchensystems bezeichnet.

Ein Vergleich mit (4.79) zeigt, dass $\langle\cdot\rangle \leftrightarrow \sum_i$, $\rho(q,p) \leftrightarrow p_i$ und $X(q,p) \leftrightarrow x_i$. Damit ergibt sich der klassische Fall formal aus dem quantenmechanischen, unter der Ersetzung

$$\mathrm{Sp} \mapsto \int d\Gamma_N, \qquad \rho \mapsto \rho(q,p), \qquad X \mapsto X(q,p) \,. \tag{4.82}$$

4.5 Mikrokanonisches Ensemble

Wir möchten damit der Boltzmann Formel $S = k_B \ln \Gamma$ mit $\Gamma(U) = \langle \delta_\Delta(U - H) \rangle$, was mit der jeweiligen Definition von $\langle\cdot\rangle$ sowohl im Klassischen- wie auch im Quantenfall gilt, eine statistische Interpretation geben. Die Klammer $\langle\cdot\rangle$ gibt eine Gewichtung des Phasenraumes, die unter Zeitevolution invariant bleibt. Die Funktion $\delta_\Delta(U-H)$ schränkt uns auf den Unterraum des Phasenraumes ein, auf dem $U = H$ gilt (wie wir schon gesehen haben, ist der konkrete Wert der Unschärfe $\Delta > 0$ unwichtig). Die anderen Hemmungen sind im Formalismus implizit (wir erlauben nur Zustände zu gegebenem V, N).

Die Zustandsgrößen U, V, N legen damit nur einen Makrozustand fest, zu dem $\Gamma = e^{S/k_B}$ Mikrozustände gehören. Mit dem beschränkten Zugriff/Wissen über das System, können wir damit nicht genau festlegen, welcher der Mikrozustände realisiert wird. Die natürlichste Annahme (siehe das gibbssche Variationsprinzip später) ist dabei, dass wir allen Zuständen dieselbe Wahrscheinlichkeit zuordnen. Die Gleichverteilung im Phasenraum über den durch die Hemmungen zugelassenen Zuständen nennt

man das *mikrokanonische Ensemble* (oder die *mikrokanonische Gesamtheit*) mit der Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho_{\mathrm{mk}} = c\,\delta_\Delta(U-H)$. Die Normierung c erhält man aus

$$1 = \langle c\,\delta_\Delta(U-H)\rangle = c\langle\delta_\Delta(U-H)\rangle = c\,\Gamma(U)\,. \tag{4.83}$$

Damit ergibt sich die Wahrscheinlichkeitsdichte (*mikrokanonische Verteilung*)

$$\rho_{\mathrm{mk}} = \frac{1}{\Gamma(U)}\delta_\Delta(U-H), \qquad \Gamma(U) = \langle\delta_\Delta(U-H)\rangle, \tag{4.84}$$

wobei man den Nenner

$$\Gamma(U) = \begin{cases} \sum_n \delta_\Delta(U-E_n) & \text{(quantenmechanisch)},\\ \int d\Gamma_N\,\delta_\Delta(U-H) & \text{(klassisch)}, \end{cases} \tag{4.85}$$

die *mikrokanonische Zustandssumme* nennt.

Für das Maß der Unordnung/Entropie, berechnet man dann die Shannon-Entropie,

$$S_{\mathrm{Gibbs}} = -k_B \sum_i p_i \ln p_i\,, \tag{4.86}$$

die mit der neuen Normierung Gibbs-Entropie genannt wird; es gilt $S_{\mathrm{Gibbs}} = k_B \ln(2) S_{\mathrm{Shannon}}$.

Das mikrokanonische Ensemble hat die Gibbs-Entropie

$$S_{\mathrm{Gibbs}} = -k_B\langle\rho_{\mathrm{mk}}\ln\rho_{\mathrm{mk}}\rangle = k_B\frac{\ln\Gamma(U)}{\Gamma(U)}\langle\delta_\Delta(U-H)\rangle = k_B\ln\Gamma(U) = S, \tag{4.87}$$

was genau mit der Boltzmann-Definition übereinstimmt.

Landauer Prinzip: Der Zusammenhang $S_{\mathrm{Gibbs}} = k_B\ln(2)S_{\mathrm{Shannon}}$ zwischen der Thermodynamik und der Informationstheorie führt zum folgenden Ergebnis: wenn man auf einer Festplatte ein Bit löscht, dann erniedrigt man die Shannon-Entropie um 1 Bit (am Anfang hat man $p_0 = p_1 = \frac{1}{2}$, am Schluss gilt $p_0 = 1, p_1 = 0$.) Umgerechnet auf die Thermodynamik, entspricht das einer Entropieerniedrigung um

$$S_{\mathrm{Landauer}} = k_B\ln(2) = 9{,}57\cdot 10^{-24}\,\mathrm{J/K} \tag{4.88}$$

Dieser Prozess kann nicht spontan ablaufen, sondern benötigt Wärmeaustausch. Für ein Wärmebad bei Raumtemperatur $T = 300\,\mathrm{K}$ wird damit die Wärme

$$\Delta Q = T S_{\mathrm{Landauer}} = 4\cdot 10^{-21}\,\mathrm{J} = 4\,\mathrm{zJ} \tag{4.89}$$

freigesetzt. Löscht man damit eine Festplatte mit $1\,\mathrm{TB} = 8\cdot 10^{12}\,\mathrm{Bit}$, dann erhöht man die Wärme im Raum um mindestens

$$\Delta Q \geq 3\cdot 10^{-8}\,\mathrm{J}\,. \tag{4.90}$$

Mit der statistischen Beschreibung kann man den zweiten Hauptsatz auf Systeme erweitern, die nicht im thermodynamischen Grenzfall sind, und bei denen Fluktuationen nicht vernachlässigbar sind. Es gilt

> *(Zweiter Hauptsatz statistische Formulierung)*
>
> In einem abgeschlossenen System ist es unmöglich die Entropie nur durch Manipulation der Arbeitskoordinaten *deterministisch* (mit Wahrscheinlichkeit 1) zu erniedrigen.

Es ist wichtig zu verstehen (wie wir schon oft erwähnt haben), dass die Entropie eine Größe ist, die von den verfügbaren Arbeitskoordinaten abhängt. Hat man die Ortskoordinaten aller Teilchen unter Kontrolle, kann man natürlich jeden Zustand erreichen. Allerdings gibt es in diesem Fall keine Wärme und die Entropie verschwindet. Für ein tieferes Verständnis des zweiten Hauptsatzes, empfehle ich den Comic „Max the Demon Vs Entropy of Doom“ von Auerbach und Codor.

Die statistische Mechanik macht auch eine Aussage über die Wahrscheinlichkeit, mit der man eine Entropieerniedrigung $\Delta S < 0$ erreichen kann (von $S \to S' = S + \Delta S$). Eine Entropieerniedrigung entspricht einer Verkleinerung der mikrokanonischen Zustandssumme (und damit der Anzahl der Zustände). Man startet von $\Gamma = e^{S/k_B}$ Zuständen und endet mit $\Gamma' = e^{S'/k_B} < \Gamma$. Die Anzahl der Zustände sind (unter mikrosopischer Zeitevolution) allerdings unveränderlich, sowohl in der Quantenmechanik (wegen der Unitarität) als auch in der klassischen Mechanik (wegen des Satzes von Liouville). Es führen daher maximal Γ' von Γ Zuständen zu der Entropieerniedrigung. Damit erniedrigt sich die Entropie mit der Wahrscheinlichkeit

$$P(\Delta S < 0) \leq \frac{\Gamma'}{\Gamma} = e^{\Delta S/k_B} \,. \tag{4.91}$$

Im thermodynamischen Grenzfall gilt $\Delta S \propto N$. In diesem Grenzfall verschwindet die Wahrscheinlichkeit, die Entropie nimmt nie ab und die statistische Mechanik geht über in die deterministische Thermodynamik, vgl. (4.64).

Für eine mikroskopische Änderung von nur 1 Bit gilt $\Delta S = -S_{\text{Landauer}}$ und wir erhalten eine Entropieerniedrigung mit Wahrscheinlichkeit

$$P(\Delta S = -S_{\text{Landauer}}) \leq e^{-\ln 2} = \frac{1}{2} \,. \tag{4.92}$$

Eine Entropieänderung in der Größenordnung von S_{Landauer} ist in der statistischen Mechanik somit weder verboten noch besonders unwahrscheinlich.

4.6 Kanonisches Ensemble

Wir betrachten ein thermodynamisches System (mit innerer Energie U_1) im thermischen Kontakt mit einem Wärmebad ($U_2 \gg U_1$) bei der Temperatur T. Da

nur Wärmeaustausch stattfindet, beschränken wir uns auf die Zustandsgröße U, da die Arbeitskoordinaten gehemmt sind. Das Gesamtsystem ist abgeschlossen mit $U_{\rm tot} = U_1 + U_2$. Die mikrokanonische Zustandssumme des Gesamtsystems sind gegeben durch

$$\Gamma(U_{\rm tot}) = \Gamma(U_1^*)\Gamma(U_2^*) \tag{4.93}$$

Die Energien U_1^*, U_2^* im Gleichgewicht sind durch die Bedingung $\partial S_1(U_1^*)/\partial U_1 = \partial S_2(U_2^*)/\partial U_2 = 1/T$ festgelegt. Allerdings wollen wir jetzt Fluktuationen erlauben und setzen $U_1 = H$ beliebig mit H der Hamiltonfunktion des Systems. Weiterhin sind wir nur am System interessiert, so dass wir $U = U_1$ und $S = S_1$ schreiben.

Wenn das System die Energie H hat verbleibt die Energie $U_2 = U_{\rm tot} - H$ im Wärmebad. Die Wahrscheinlichkeit, das System in einem Mikroszustand mit der Energie $U = H$ zu finden, ist damit gegeben durch das Verhältnis

$$\rho_{\rm k}(H) = \frac{\Gamma(U_2)}{\Gamma(U_{\rm tot})} = \frac{1}{\Gamma(U^*)}\frac{\Gamma(U_2)}{\Gamma(U_2^*)} = e^{-S(U^*)/k_B}\,\frac{e^{S_2(U_{\rm tot}-H)/k_B}}{e^{S_2(U_{\rm tot}-U^*)/k_B}}\,. \tag{4.94}$$

an Mikrozuständen mit der Energie $U_{\rm tot} - U$ im Wärmebad zu der Gesamtzahl aller Mikrozustände mit $U_{\rm tot}$ im abgeschlossenen Gesamtsystem.

Da $H \ll U_{\rm tot}$, können wir die Exponenten im zweiten Faktor entwickeln und erhalten

$$S_2(U_{\rm tot} - H) = S_2(U_{\rm tot}) - \frac{1}{T}U + O(1/N_{\rm tot})\,, \tag{4.95}$$

wobei wir benutzt haben, dass $\partial^2 S_2/\partial U^2 = -(T^2 c_V N_{\rm tot})^{-1} = O(1/N_{\rm tot})$ mit $N_2 \approx N_{\rm tot}$. Damit erhalten wir die *kanonische Verteilung*

$$\rho_k(H) = e^{-S(U^*)/k_B + (U^*-H)/k_B T} = e^{(F-H)/k_B T}, \quad F(T) = U^* - TS(U^*)\,. \tag{4.96}$$

Wir definieren die *kanonische Zustandssumme* (die Abhängigkeit von V lassen wir implizit, indem wir Voraussetzen, dass die N Teilchenpositionen im Volumen V eingeschränkt sind)

$$Z_N(\beta) = \langle e^{-\beta H}\rangle, \qquad \beta = \frac{1}{k_B T}, \tag{4.97}$$

$$= \begin{cases} \sum_n e^{-\beta E_n} & \text{(quantenmechanisch)}, \\ \int d\Gamma_N\, e^{-\beta H} & \text{(klassisch)}, \end{cases} \tag{4.98}$$

mit $\rho_{\rm k} = e^{-\beta H}/Z_N$. Die freie Energie folgt über

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z_N(\beta)\,. \tag{4.99}$$

Die kanonische Zustandssumme beschreibt ein System, dass sich in thermischem Kontakt mit einem Wärmebad befindet. Damit sieht man auch aus statistischer Sicht, dass die freie Energie das richtige Potential ist, um dieses System zu beschreiben. Im

thermodynamischen Grenzfall liefern die mikrokanonische Verteilung (abgeschlossenes System) und die kanonische Verteilung (System im Kontakt mit einem Wärmebad), dasselbe Resultat. Für kleine Systeme unterscheiden sich allerdings die Fluktuationen, welche nur mit der statistischen Physik berechnet werden können. In der kanonischen Verteilung fluktuiert die innere Energie U des Systems. Der Erwartungswert ist gegeben durch

$$U = \overline{H} = \langle \rho_k H \rangle = \frac{1}{Z_N} \langle H e^{-\beta H} \rangle = -\frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} = \frac{\partial (\beta F)}{\partial \beta} \,. \tag{4.100}$$

Der Erwartungswert entspricht genau der Gibbs-Helmholtz-Beziehung

$$\frac{\partial (\beta F)}{\partial \beta} = F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = F + TS = U \tag{4.101}$$

aus der Thermodynamik. Die statistische Mechanik erweitert dieses Resultat auf ein System mit Fluktuationen.

Für die erzeugende Funktion der Energie gilt

$$Z(\lambda) = \overline{e^{\lambda H}} = \langle \rho_k e^{\lambda H} \rangle = \frac{\langle e^{(\lambda - \beta) H} \rangle}{\langle e^{-\beta H} \rangle} = \frac{Z_N(\beta - \lambda)}{Z_N(\beta)} \,. \tag{4.102}$$

Die Funktionen $\ln Z(\lambda)$ und $\ln Z_N(\beta - \lambda)$ unterscheiden sich somit lediglich um eine additive, von λ-unabhängige Konstante. Für die Berechnung der Kumulanten ist diese Konstante unerheblich. Zudem entspricht die Ableitung von $\ln Z_N(\beta - \lambda)$ nach λ bei $\lambda = 0$ einer Ableitung von $\ln Z_N(\beta)$ nach $-\beta$ (ohne dass anschließend $\beta = 0$ gesetzt wird). Aus diesem Grund wird $\ln Z_N(\beta)$ auch als die kumulantenerzeugende Funktion der Energie bzgl. $-\beta$ bezeichnet.

Mit diesen Vorüberlegungen berechnen wir das Schwankungsquadrat der Energie

$$\begin{aligned} (\delta H)^2 &= \frac{\partial^2 \ln Z_N(\beta)}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial^2 (\beta F)}{\partial \beta^2} \overset{(4.101)}{=} -\left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{V,N} = k_B T^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \\ &= k_B T^2 N c_V \,. \end{aligned} \tag{4.103}$$

als zweite Ableitung von $\ln Z_N(\beta)$ nach $-\beta$. Damit gilt für die relative Abweichung ($u = U/N$ ist die innere Energie pro Teilchen)

$$\frac{\delta H}{U} = \sqrt{\frac{k_B T^2 c_V}{u^2 N}} \sim \frac{1}{N^{1/2}} \,. \tag{4.104}$$

Man beachte, dass die Herleitung des kanonischen Ensemble nur verlangt, dass das Bad groß ist ($N_{\text{tot}} \to \infty$). In der statistischen Mechanik kann man Systeme mit endlichem N untersuchen (man darf sogar $N = 1$ setzen). Diese Systeme unterliegen Fluktuationen. Erst im thermodynamischen Grenzfall verschwinden die *relativen Abweichungen* und die Theorie wird deterministisch.

Die Beziehung (4.103) ist das erste Beispiel einer *Fluktuations-Dissipations-Beziehung*. Es verknüpft die Fluktuationen (hier von E) mit Antwortgrößen (hier c_V). In Computersimulationen ist es oft einfacher δE zu bestimmen, um dann die spezifische Wärme durch

$$c_V = \frac{(\delta E)^2}{k_B T^2 N} \tag{4.105}$$

zu berechnen.

Die Berechnung der kanonischen Zustandssumme ist wegen der fehlenden Einschränkung auf nur eine Energie typischerweise viel einfacher als die der mikrokanonischen Zustandssumme. Deshalb wird in Anwendungen meistens der kanonische Ansatz gewählt.

Beispiel 5: (Konfigurationsintegral)

In der klassischen statistischen Mechanik von N-Teilchen hat die Hamiltonfunktion oft die Form $H = \sum_i \boldsymbol{p}_i^2/2m + U_{\text{pot}}(\boldsymbol{x}_1, \dots)$, siehe (1.7). Das Integral über die Impulse kann damit für ein beliebiges Potential ausgeführt werden. Man erhält

$$Z_N = \frac{Q}{h^{3N}} \overbrace{\int d^{3N}p\, e^{-\beta \sum_i \boldsymbol{p}_i^2/2m}}^{(2\pi m k_B T)^{3N/2}} = \frac{Q}{\lambda^{3N}} \tag{4.106}$$

mit dem *Konfigurationsintegral*

$$Q = \frac{1}{N!} \int d^{3N}x\, e^{-\beta U_{\text{pot}}(x)} \tag{4.107}$$

und der *thermischen Wellenlänge*

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}\,. \tag{4.108}$$

Für ein Elektron gilt zum Beispiel

$$\lambda = \frac{74{,}5\,\text{nm}}{\sqrt{T[\text{K}]}}\,. \tag{4.109}$$

Beispiel 6: (Ideales Gas)

Nochmals zurück zum idealen Gas. In diesem Fall ist das Konfigurationsintegral trivial, mit

$$Q = \frac{V^N}{N!}\,. \tag{4.110}$$

Für die freie Energie erhält man damit

$$F = -k_B T \ln Z_N = -N k_B T \ln\Big(\frac{V}{N\lambda^3}\Big) - N k_B T\,. \tag{4.111}$$

Woraus zum Beispiel die Entropie (4.41) durch Ableiten nach $-T$ folgt.

Beispiel 7: (Maxwell-Boltzmann Verteilung)

Für ein klassisches ideales Gas in einem äußeren Potential U_{ext} erhalten wir die Verteilung

$$\rho_k = \frac{1}{Z_N} \exp\left[-\beta \sum_i \left(\frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m} + U_{\text{ext}}(\boldsymbol{x}_i)\right)\right]. \tag{4.112}$$

Interessiert man sich nur für die Position $\boldsymbol{x}$ und den Impuls $\boldsymbol{p}$ eines Teilchens, braucht man nur die Randverteilung (nach Integration über die restlichen Variablen). Da die Teilchen unabhängig sind (die Verteilung ist ein Produkt), ist die Randverteilung einfach einer der Faktoren. Wir erhalten damit die Maxwell-Boltzmann Verteilung

$$\rho_{\text{MB}}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}) = \frac{1}{Z_1} \exp\left[-\beta\left(\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + U_{\text{ext}}(\boldsymbol{x})\right)\right]. \tag{4.113}$$

Beispiel 8: (Gleichverteilungssatz)

Wir betrachten ein (klassisches) hamiltonsches System mit f Freiheitsgraden. Es sei $(x_1, ..., x_{2f}) = (q_1, p_1, \ldots, q_f, p_f)$ mit q und p den konjugierten Variablen. Dann gilt der *Gleichverteilungssatz*

$$\begin{aligned}\overline{x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}} &= \int \frac{d\Gamma_N}{Z_N} x_i \overbrace{\frac{\partial e^{-\beta H}}{(-\beta)\,\partial x_j}}^{(\partial_{x_j} H) e^{-\beta H}} = \overbrace{\int \frac{d\Gamma_N}{Z_N} \frac{\partial (x_i e^{-\beta H})}{(-\beta)\,\partial x_j}}^{0} - \int \frac{d\Gamma_N}{Z_N} e^{-\beta H} \frac{\partial x_i}{(-\beta)\,\partial x_j} \\ &= k_B T \delta_{ij}\,,\end{aligned} \tag{4.114}$$

wobei wir die Randterme vernachlässigt haben, unter der Annahme, dass die Hamiltonfunktion das System auf einen endlichen Teil des Phasenraumes einschränkt.

Für die Hamiltonfunktion $H = K + U_{\text{pot}} = \sum_{i=1}^{3N} p_i^2/2m + U_{\text{pot}}(q)$ aus Beispiel 5, können wir den Gleichverteilungssatz auf die kinetische Energie anwenden. Wir erhalten

$$k_B T \delta_{ij} = \overline{p_i \frac{\partial H}{\partial p_j}} = \frac{\overline{p_i p_j}}{m}\,. \tag{4.115}$$

Damit ist die mittlere kinetische Energie $\overline{p_i^2/2m}$ jedes Freiheitsgrades gegeben durch $k_B T/2$. Insgesamt gilt daher

$$\overline{K} = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{1}{2} f k_B T \tag{4.116}$$

mit $f = 3N$ der Anzahl Freiheitsgraden. Mit dem Virialtheorem (1.32) für das ideale Gas folgt die thermische Zustandsgleichung

$$N k_B T = pV\,. \tag{4.117}$$

Für ein wechselwirkendes System führt (1.33) auf die thermische Zustandsgleichung

$$Nk_BT = pV + \frac{1}{3}\sum_j \overline{\boldsymbol{x}_j \cdot \frac{\partial U_{\text{ww}}}{\partial \boldsymbol{x}_j}(\boldsymbol{x}_1, \dots)}\,. \tag{4.118}$$

Damit wird die ideale Gasgleichung durch das Virial als Zusatzterm erweitern. Entwickelt man das Virial in Potenzen der Teilchendichte $n = N/V$ erhält man die sogenannte Virialentwicklung.

Beispiel 9: (Freiheitsgrade)

Für ein klassisches, harmonisches System mit der Hamiltonfunktion (pro Teilchen) $H = \sum_{i=1}^{f_p} p_i^2/2m_i + \sum_{i=1}^{f_q} k_i q_i^2/2$ gilt mit dem Gleichverteilungssatz, dass jeder der $f = f_p + f_q$ Freiheitsgrade eine mittlere Energie von $\frac{1}{2}k_BT$ trägt (der Beweis für den potentiellen Anteil ist analog zum kinetischen Anteil im letzten Beispiel). Dasselbe gilt auch für die allgemeinere kinetische Energie $p^2/2m(q)$ bei dem die Masse von den Koordinaten $q_1, q_2, \dots$ abhängt. Es folgt

$$U = \overline{H} = \frac{1}{2} f k_B T \tag{4.119}$$

mit f der Anzahl der Freiheitsgrade. Damit gilt für die spezifische Wärme $C_V = Nc_V = \frac{1}{2}fk_B$ und das System wird zu einem thermisch und kalorisch perfekten Gas mit dem Adiabatenexponenten

$$\gamma = \frac{c_V + k_B}{c_V} = \frac{f + 2N}{f} = 1 + \frac{2N}{f}\,. \tag{4.120}$$

Zum Beispiel hat das ideale Gas drei kinetische Freiheitsgrade pro Teilchen ($f = f_p = 3N$).

Beispiel 10: (diatomige Moleküle)

Für (leichte) diatomige Moleküle (H_2, N_2, O_2) ohne Wechselwirkungen kommen zu den drei kinetischen Freiheitsgraden (pro Molekül) zusätzlich rotatorische Freiheitsgrade hinzu. Ein solches Molekül besitzt zwei Rotationsfreiheitsgrade, deren quadratische kinetische Energie durch $L^2/2I = (p_\theta^2 + p_\phi^2/\sin^2\theta)/2I$, gegeben ist, wobei p_θ, p_ϕ die zu den Winkeln (θ, ϕ) konjugierten Impulse sind. Die Winkel (θ, ϕ) parametrisieren dabei den Einheitsvektor der Verbindungslinie $\boldsymbol{e} = (\cos\phi\sin\theta, \sin\phi\sin\theta, \cos\theta)$. Damit verhält sich das System wie ein thermisch und kalorisch perfektes Gas mit $f = f_p = (3+2)N = 5N$ Freiheitsgraden.

Natürlich existieren zusätzlich vibratorische Freiheitsgrade. Für leichte Moleküle sind diese jedoch bei Raumtemperatur aufgrund quantenmechanischer Effekte

eingefroren, siehe später. Für schwere Moleküle (Br_2) oder bei hohen Temperaturen kann die Schwingung entlang der Verbindungslinie angeregt werden. Diese Schwingung steuert pro Molekül zwei weitere Freiheitsgrade bei (je einer für potentielle und kinetische Energie), so dass $f_q = \Delta f_p = N$ und insgesamt $f = f_p + f_q = 6N + N = 7N$ Freiheitsgrade auftreten.

Statistische Interpretation der Wärme: In der statistischen Mechanik (kanonisches Ensemble bei der Temperatur T) ist die Entropie durch den Gibbs-Ausdruck

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i, \qquad p_i = e^{-\beta H_i}/Z_N = e^{\beta(F-H_i)} \tag{4.121}$$

bestimmt. Jeder Mikrozustand i wird mit der Wahrscheinlichkeit p_i angenommen und entspricht einem festen Energiewert $E_i = H_i$. Die innere Energie der Thermodynamik erhält man als Erwartungswert

$$U = \overline{H} = \sum_i p_i H_i \,, \tag{4.122}$$

siehe (4.100). Damit ist die gesamte Thermodynamik insbesondere die Begriffe Arbeit und Wärme festgelegt.

In der Thermodynamik wurde die Wärme δQ für einen quasistatischen Prozess über den 1.HS als $\delta Q = dU - \delta W$ unter Kenntnis von δW bestimmt. In der statistischen Mechanik kehrt man diese Logik um und definiert die Wärme durch ($-k_B T \ln p_i = H_i - F$)

$$\delta Q = T dS = -k_B T \sum_i (1 + \ln p_i) dp_i = \sum_i H_i dp_i \,. \tag{4.123}$$

Dabei wurde verwendet, dass $\sum_i dp_i = 0$, weil $\sum_i p_i = 1$ gilt.

Betrachten wir nun Änderungen der inneren Energie, so erhalten wir

$$dU = \sum_i p_i dH_i + \sum_i H_i dp_i = \delta W + \delta Q \,. \tag{4.124}$$

Die Arbeit $\delta W = \sum_i p_i dH_i$ entspricht dabei reversibler Änderungen der inneren Energie (ohne Veränderung der Wahrscheinlichkeiten). Die Wärme für den Prozess ist gegeben durch $\delta Q = \sum_i H_i dp_i$.

Gibbssches Variationsprinzip: Wir haben die mikrokanonische Verteilung damit motiviert, dass wir zwar Wissen über den Makrozustand besitzen, jedoch vollständig unwissend über den konkreten Mikrozustand sind. Man kann dieses „Prinzip des unzureichenden Grundes“, das zunächst von Laplace formuliert wurde, etwas präzisieren. Dazu wollen wir die Wahrscheinlichkeitsverteilung p_i auf den Mikrozuständen i bestimmen, welche die Gibbs-Entropie maximiert (gibbssche Variationsprinzip). Dazu

bestimmen wir das Extremum von $S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$ unter der Nebenbedingung $\sum_i p_i = 1$. Dies bedingt (λ ist der Lagrange-Multiplikator)

$$0 = d(S/k_B - \lambda \sum_i p_i) = -\sum_i (\ln p_i + 1 + \lambda) dp_i \,. \tag{4.125}$$

Somit gilt

$$p_i = e^{-1-\lambda} = \text{konst.}, \tag{4.126}$$

was genau der mikrokanonischen Verteilung (Gleichverteilung auf den Mikrozuständen) entspricht. Dass das Extremum in der Tat ein Maximum ist, folgt aus der Konkavität von $-p \ln p$.

Bei der kanonischen Verteilung lassen wir die innere Energie U nicht fest, sondern erlauben Wärmeaustausch. Allerdings gilt die Nebenbedingung

$$U = \overline{H} = \sum_i p_i H_i \,. \tag{4.127}$$

Zum Finden des Extremums von S brauchen wir daher einen zweiten Lagrange-Multiplikator β. Wir erhalten

$$0 = d(S/k_B - \lambda \sum_i p_i - \beta \sum_i H_i p_i) = -\sum_i (\ln p_i + 1 + \lambda + \beta H_i) dp_i \,, \tag{4.128}$$

mit dem Resultat

$$p_i = e^{-1-\lambda-\beta H_i} \propto e^{-\beta H_i}, \tag{4.129}$$

was genau der kanonischen Verteilung entspricht, mit $\beta = 1/k_B T$.

Damit kann man die statistische Mechanik mit dem „Prinzip des unzureichenden Grundes“ tiefer verstehen. Da man durch den alleinigen Zugriff auf die Arbeitskoordinaten den Mikrozustand nicht eindeutig festlegen kann, nimmt man einfach an, dass das System im Zustand mit der größten Entropie (gegeben das Wissen über das System) ist. Das entspricht genau den typischen Konfigurationen von Shannon. Obwohl man kein Wissen um den Mikrozustand hat, kann man trotzdem Aussagen über Messgrößen treffen, da typische Folgen für große Systeme mit Wahrscheinlichkeit 1 auftreten. Insbesondere gibt es Größen, deren relative Fluktuationen im thermodynamischen Grenzfall großer Systeme verschwinden, so dass man sogar deterministische Aussagen treffen kann.

Man kann das gibbssche Variationsprinzip einfach erweitern, in dem man Fluktuationen in anderen Arbeitskoordinaten zulässt. Zum Beispiel kann man sich vorstellen, dass das System im Kontakt mit einem Arbeitsmedium ist, dass Volumenänderungen erlaubt und den Druck nur im Mittel festlegt. Man sieht direkt, dass die zusätzlichen Lagrange-Multiplikatoren genau den Gleichgewichtsgrößen g_α entsprechen. Für die Arbeitskoordinate Z mit der Gleichgewichtsgröße g erhält man dann die Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$p_i \propto e^{-\beta(H_i - g Z_i)} \,. \tag{4.130}$$

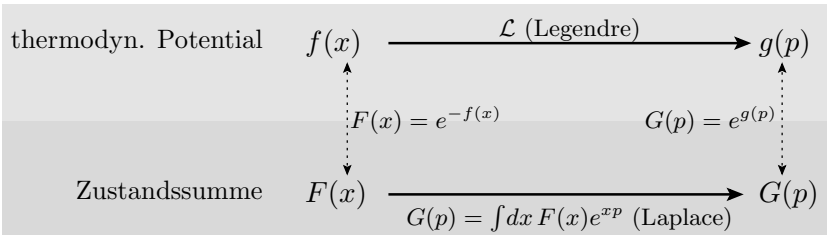


Abbildung 4.1: Zusammenhang zwischen der Legendre-Transformation in der Thermodynamik und der Laplace-Transformation in der statistischen Mechanik: ein Wechsel von x auf p als natürliche Variable entspricht einer Laplace-Transformation auf den entsprechenden Zustandssummen; bis auf Korrekturen, die im TDG verschwinden.

Dass dies im thermodynamischen Grenzfall genau einem Wechsel von Z auf g mit einer Legendre-Transformation entspricht und damit die Thermodynamik äquivalent ist, folgt mit dem nächsten Abschnitt.

4.7 Äquivalenz der Ensembles

Wir zeigen zunächst ein allgemeines Resultat, welches die Legendre- mit der Laplace-Transformation verknüpft. Die Anwendung davon zeigt dann unter anderem, dass im thermodynamischen Grenzfall das mikrokanonische Ensemble dieselben Resultate wie das kanonische Ensemble liefert.

Gegeben eine extensive Größe $x \propto N$ für $N \to \infty$, sei $f(x)$ eine konvexe Funktion, welche auch extensiv ist. Weiterhin definieren wir die dazugehörige „Zustandssumme“ $F(x) = e^{-f(x)}$. Dann entspricht, im thermodynamischen Grenzfall $N \to \infty$, eine Laplace-Transformation von $F(x)$ auf $G(p)$ genau einer Legendre-Transformation von $f(x)$ auf $g(p) = \ln G(p)$ (bis auf subdominante Korrekturen $O(\ln N)$), siehe Abbildung 4.1. In Formeln gilt

$$G(p) = \int dx\, F(x) e^{xp} \quad \Rightarrow \quad g = \mathcal{L}f \text{ mit } F(x) = e^{-f(x)}, G(p) = e^{g(p)}\,. \tag{4.131}$$

Nun zum Beweis: Die Funktion $xp - f(x)$ hat, wegen der Konvexität von f, für jedes p ein wohldefiniertes Maximum bei x^*, siehe (2.4). Damit wird der Integrand $e^{xp-f(x)}$ von Werten in der Nähe dieses Maximums dominiert. Wir erhalten in zweiter Ordnung

$$xp - f(x) = \overbrace{x^* p - f(x^*)}^{\mathcal{L}f} + \overbrace{(p - f'(x^*))}^{0}(x - x^*) - \frac{1}{2} f''(x^*)(x - x^*)^2\,. \tag{4.132}$$

Aus der Extensivität folgt weiterhin $f'' \propto 1/N$. Mit dieser Näherung (Sattelpunktsnäherung) kann die Laplace-Transformation explizit ausgeführt werden mit dem Resultat

$$G(p) = e^{\mathcal{L}f} \int dx\, e^{-\frac{1}{2} f''(x^*)(x-x^*)^2} = e^{\mathcal{L}f}\, O(1/f''(x^*)^{1/2}) = e^{\mathcal{L}f}\, O(N^{1/2})\,. \tag{4.133}$$

Wir erhalten

$$g(p) = \ln G(p) = \overbrace{\mathcal{L}f}^{O(N)} + O(\ln N)\,, \tag{4.134}$$

was wir beweisen wollten.

Bemerkung: Die Sattelpunktsnäherung beschränkt das Integral auf einen Bereich $\delta x = x - x^* \simeq N^{1/2}$ ein. Weiterhin gilt $x^* \propto N$ auf Grund der Extensivität. Damit werden nicht die Fluktuationen in x, sondern nur die relativen Fluktuationen klein, siehe (4.54) und (4.104).

Hinweis: In Anwendungen ist das Integral oft nicht über alle reelle Zahlen, sondern nur über ein Teilgebiet. Solange $x^* \pm \delta x$ sich im Integrationsgebiet befindet, gilt das Resultat weiterhin. Aus einem ähnlichen Grund darf man das Integral durch eine Summe über die ganzen Zahlen ersetzen (im thermodynamischen Grenzfall liegen viele ganze Zahlen im Bereich $x^* \pm \delta x$ und der Integrand ändert sich langsam).

Mikrokanonisches und kanonisches Ensemble: Es gilt der Zusammenhang

$$\int dU\, \frac{\Gamma(U)}{\Delta} e^{-\beta U} = \int dU\, \frac{\overbrace{\langle \delta_\Delta(U-H) e^{-\beta U}\rangle}^{\approx \delta_\Delta(U-H)e^{-\beta H}}}{\Delta} = \langle e^{-\beta H}\rangle = Z_N(\beta) \tag{4.135}$$

zwischen kanonischer und mikrokanonischer Zustandssumme, wobei wir benutzt haben, dass $\int dU\, \delta_\Delta(U-H) = \Delta$. Damit sind die Zustandssummen durch eine Laplace-Transformation miteinander verknüpft (der zusätzliche Faktor $1/\Delta$ ist unwichtig, da er nur einer konstanten Verschiebung $\ln \Delta$ auf den Potentialen entspricht).

Nun ist es nur noch eine Aufgabe die Funktionen f, F, g, G und die Variablen x, p aus dem Satz (4.131) richtig zu wählen, um zu zeigen, dass

$$(-\beta)F(\beta) = \max_U \Big((-\beta)U - \frac{-S(U)}{k_B} \Big) = \max_U \Big(\frac{S(U)}{k_B} - \beta U \Big)\,. \tag{4.136}$$

was (nach teilen durch $(-\beta)$) äquivalent ist zum (Standard-)Resultat

$$F(\beta) = \min_S \Big(U(S) - \frac{-S}{(-\beta)k_B} \Big) = \min_S \Big(U(S) - TS \Big) \tag{4.137}$$

aus (2.48). Damit ist F und S im thermodynamischen Grenzfall über eine Legendre-Transformation verknüpft und die beiden Ensembles liefern dieselben Resultate. Man sagt auch, dass die Ensembles *äquivalent* sind.

Der nötige Zusammenhang wird geliefert durch $(x \mapsto U, p \mapsto -\beta)$

$$\begin{aligned} f(x) &\mapsto -S(U)/k_B = -\ln \Gamma(U), & F(x) &\mapsto \Gamma(U), \\ g(p) &\mapsto (-\beta)F(\beta) = \ln Z_N(\beta), & G(p) &\mapsto Z_N(\beta)\,, \end{aligned} \tag{4.138}$$

womit wir die Äquivalenz der Ensembles im thermodynamischen Grenzfall gezeigt haben.

4.8 Großkanonisches Ensemble

Wie wir im letzten Abschnitt gesehen haben, können wir neue Ensembles einführen, indem wir von einer extensiven Arbeitskoordinate auf die (entsprechende) intensive Gleichgewichtsgröße wechseln. Physikalisch entspricht dies dem Ankoppeln des Systems an ein Reservoir. In Anwendungen sind Teilchenreservoire wichtig, weshalb wir das Vorgehen für diesen Fall explizit durchführen.

Betrachten wir dazu ein System, dass sowohl an ein Wärmebad (bei der Temperatur T) als auch an ein Teilchenreservoir (mit dem chemischen Potential μ) gekoppelt ist. Die beiden Reservoire können physikalisch natürlich durch dasselbe System realisiert werden. Wir können die *großkanonische Verteilung* analog zu der Herleitung von Gleichung (4.94) erhalten. Äquivalent bekommen wir aus dem gibbsschen Variationsprinzip (4.130) (mit $g \mapsto \mu, Z \mapsto N$) das Resultat

$$\rho_{\text{gk}} = \frac{e^{-\beta(H-\mu N)}}{\mathcal{Z}} \,. \tag{4.139}$$

Die großkanonische Zustandssumme

$$\mathcal{Z}(\beta, z) = \sum_N z^N Z_N(\beta) = \langle e^{-\beta(H-\mu N)} \rangle, \qquad \text{mit der } \textit{Fugazität } z = e^{\beta\mu} \tag{4.140}$$

ist dabei mit dem großen Potential verknüpft durch

$$\Omega(T, V, \mu) = -k_B T \ln \mathcal{Z}(\beta, z) \,. \tag{4.141}$$

Der Logarithmus der Zustandssumme $\ln \mathcal{Z}(\beta, z)$ ist die kumulantenerzeugende Funktion der Energie (bzgl. $-\beta$) und der Teilchenzahl (bzgl. $\ln z$), vgl. Gl. (4.102). Wir erhalten[12]

$$U = \overline{H} = -\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \quad \text{und} \quad N = \overline{N} = \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \ln z} = z \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial z} \tag{4.142}$$

Die Teilchenzahl wird im großkanonischen Ensemble nur im Mittel festgehalten. Für das Schwankungsquadrat erhalten wir

$$(\delta N)^2 = \frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}}{\partial \ln z^2} = \left(\frac{\partial N}{\partial(\beta\mu)} \right)_{\beta,V} = k_B T \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{\beta,V} \overset{(2.62)}{=} \frac{N^2}{V} \kappa_T k_B T \,. \tag{4.143}$$

Im thermodynamischen Grenzfall verschwinden damit die relativen Fluktuationen mit $\delta N/N \propto 1/N^{1/2}$, wie schon aus der Äquivalenz der Ensembles bekannt.

Bemerkung: Das großkanonische Ensemble verlangt, dass man die Zustandssumme über System mit beliebiger Teilchenzahl N ausführt. In der Quantenmechanik entspricht das der Spur über den *Fockraum*

$$\mathcal{F} = \bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathcal{H}_N \,. \tag{4.144}$$

[12] Wir bezeichnen mit N sowohl die Zufallsvariable als auch den Erwartungwert. Die jeweilige Bedeutung sollte aus dem Kontext klar werden.

Die direkte Summe geht dabei über den Vakuumzustand $\mathcal{H}_0 = \mathbb{C}$, den Einteilchenhilbertraum $\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}$, den Zweiteilchenhilbertraum $\mathcal{H}_2$, ... In der Natur werden dabei nicht alle Zustände im Produktraum

$$\mathcal{H}_N = \mathcal{H}^{\otimes N} = \underbrace{\mathcal{H} \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}}_{N\text{-Faktoren}} \tag{4.145}$$

realisiert. Erlaubt sind nur die symmetrischen (für Bosonen) oder antisymmetrischen (für Fermionen) Unterräume mit

$$\psi_N(\ldots, \boldsymbol{x}_i, \ldots, \boldsymbol{x}_j, \ldots) = \psi_N(\ldots, \boldsymbol{x}_j, \ldots, \boldsymbol{x}_i, \ldots) \qquad \text{(Bosonen)}, \tag{4.146}$$

$$\psi_N(\ldots, \boldsymbol{x}_i, \ldots, \boldsymbol{x}_j, \ldots) = -\psi_N(\ldots, \boldsymbol{x}_j, \ldots, \boldsymbol{x}_i, \ldots) \qquad \text{(Fermionen)}. \tag{4.147}$$

Ein allgemeiner Zustand im Fockraum hat die Form

$$\Psi = (\psi_0, \psi_1, \psi_2, \ldots) \tag{4.148}$$

mit dem Skalarprodukt

$$\langle \Psi | \Phi \rangle = \sum_N \langle \psi_N | \phi_N \rangle_{\mathcal{H}_N} . \tag{4.149}$$

Dabei ist $|\psi_0|^2$ die Wahrscheinlichkeit, dass sich das System im Vakuumzustand befindet. Die Wahrscheinlichkeitdichte N-Teilchen im System an den Positionen $\boldsymbol{x}_1, \ldots, \boldsymbol{x}_N$ zu finden ist entsprechend $|\psi_N(\boldsymbol{x}_1, \ldots, \boldsymbol{x}_N)|^2$.

Für die Berechnung der großkanonischen Zustandssumme $\mathcal{Z} = \mathrm{Sp}_{\mathcal{F}}(e^{-\beta(H-\mu N)}) = \sum_N z^N \mathrm{Sp}_{\mathcal{H}_N}(e^{-\beta H_N}) = \sum_N z^N Z_N$ braucht man den Teilchenzahloperator

$$N\Psi = (0, \psi_1, 2\psi_2, \ldots) \tag{4.150}$$

und den Hamiltonoperator auf dem Fockraum

$$H\Psi = (0, H_1\psi_1, H_2\psi_2, \ldots) \tag{4.151}$$

als Funktion der Hamiltonoperatoren H_N auf dem N-Teilchen-Hilbertraum.

Kapitel 5

Quantengase

5.1 Rotationen diatomiger Moleküle

Im Beispiel 4.10 haben wir gesehen, dass die Rotationen eines diatomigen Moleküls mit $H = L^2/2I$ klassisch den Beitrag k_B zur spezifischen Wärme liefert. Der Gleichverteilungssatz ist in der Quantenstatistik nicht mehr gültig. Der Grund ist, dass Freiheitsgrade *ausfrieren* können, wie wir im Folgenden sehen werden.

Quantenmechanisch hat der Hamiltonoperator das Spektrum

$$\begin{aligned} &H|l,m\rangle = E_l|l,m\rangle, && |m| \le l,\ l \in \{0,1,\dots\} \\ &E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)\,. \end{aligned} \tag{5.1}$$

Wir berechnen nun die Zustandssumme[1]

$$Z = Z(\alpha) = \sum_{l,m} e^{-\beta E_{l,m}} = \sum_l (2l+1) e^{-\alpha l(l+1)}, \qquad \alpha = \frac{\hbar^2}{2Ik_BT}\,. \tag{5.2}$$

Daraus erhält man die spezifische Wärme

$$c_V = \frac{\partial U}{\partial T} = -\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T \partial \beta} = k_B \alpha^2 \frac{d^2 \ln Z}{d\alpha^2}\,. \tag{5.3}$$

Die dimensionslose Größe α unterscheidet zwischen hohen $T \gg T^* = \hbar^2/Ik_B$ ($\alpha \ll 1$) und tiefen Temperaturen $T \ll T^*$. Bei tiefen Temperaturen ($\alpha \gg 1$) tragen nur die ersten Terme bei und es gilt

$$Z(\alpha) \simeq 1 + 3e^{-2\alpha}, \qquad c_V \simeq 12 k_B \alpha^2 e^{-2\alpha}\,. \tag{5.4}$$

[1] Da wir nur ein Teilchen haben gibt es natürlich keine Unterscheidung zwischen kanonisch und großkanonisch.

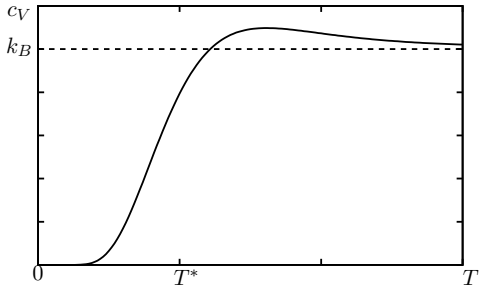


Abbildung 5.1: Spezifische Wärme eines diatomigen Moleküls als Funktion der Temperatur. Für tiefer Temperaturen ist sie exponentiell unterdrückt und geht für große Temperaturen auf das Resultat k_B aus dem Gleichverteilungssatz über. Die Temperaturabhängigkeit ist anomal mit einem nichtmonotonen verhalten.

Damit frieren die Rotationen bei tiefen Temperaturen exponentiell aus mit $c_V \sim e^{-T^*/T}$.

Bei hohen Temperaturen geht die Summe über in ein Riemann-Integral mit

$$Z = \int_0^\infty (2l+1) e^{-\alpha l(l+1)}\, dl = -\frac{1}{\alpha} \underbrace{\int_0^\infty \frac{d}{dl} e^{-\alpha l(l+1)}\, dl}_{-1} \,. \tag{5.5}$$

Damit gilt $Z \simeq 1/\alpha$ und $c_V \simeq k_B$ was genau dem klassischen Wert für zwei Freiheitsgrade aus dem Gleichverteilungssatz entspricht.

Es ist interessant, dass das der Übergang vom Wert $c_V = k_B$ bei hohen Temperaturen zu der exponentiellen Unterdrückung nicht monoton verläuft. Wir können das Hochtemperaturresultat verbessern, indem wir die Euler-MacLaurin-Formel

$$\sum_{l=0}^{\infty} f(l) \simeq \int_0^\infty dl\, f(l) + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f'''(0) \tag{5.6}$$

verwenden. Wir erhalten

$$Z = \frac{1}{\alpha}\Big(1 + \frac{1}{3}\alpha + \frac{1}{15}\alpha^2 + \cdots\Big), \qquad c_V = k_B\Big(1 + \frac{1}{45}\alpha^2 + \cdots\Big)\,. \tag{5.7}$$

Damit gibt es eine *Anomalie* der spezifischen Wärme: Sie nimmt zuerst zu, bevor sie unterdrückt wird.

5.2 Phononengas

Betrachten wir einen Festkörper mit N Atomen. Die Atome mit Masse M sind in der Gleichgewichtsposition $\boldsymbol{r}_i$ $(i = 1, \ldots, N)$ in einem kubischen Kristallgitter angeordnet. Für kleine Abweichungen $\boldsymbol{u}_i = (u_{i,\alpha})_{\alpha=1,2,3}$ von den Gleichgewichtspositionen kann man die Energie in quadratischer Ordnung entwickeln. Man erhält den Hamiltonoperator

$$H = \sum_i \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2M} + \frac{1}{2} M \sum_{\substack{i,j \\ \alpha,\beta}} D_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j) u_{i,\alpha} u_{j,\beta} \tag{5.8}$$

mit $\boldsymbol{p}_i = M\dot{\boldsymbol{u}}_i$ dem zu $\boldsymbol{u}_i$ kanonischen Impuls. Die *dynamische Matrix* D ist symmetrisch $D_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}) = D_{\beta\alpha}(-\boldsymbol{r})$, positiv-semidefinit und hängt wegen der Translationssymmetrie nur von $\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j$ ab.

Wichtig sind die Eigenmoden und Eigenfrequenzen, welche das Problem diagonalisieren. Dazu bestimmen wir die $3N$-Lösung $\boldsymbol{u}_i^{(\nu)}$ der Eigenwertgleichung

$$\sum_{j,\alpha} D_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j) u_{j,\beta}^{(\nu)} = \omega_\nu^2 \, u_{i,\alpha}^{(\nu)} \,, \qquad \nu = 1, 2, \cdots, 3N \,. \tag{5.9}$$

mit den Eigenfrequenzen ω_ν. Die Eigenmoden sind durch eine orthogonale Hauptachsentransformation mit den ursprünglichen Freiheitsgraden verknüpft. Bezüglich der Eigenmoden separiert der Hamiltonoperator. Wir setzen $\boldsymbol{u}_i = \sum_\nu q_\nu \boldsymbol{u}_i^{(\nu)}$ und erhalten[2]

$$H = \sum_{\nu=1}^{3N} H_\nu = \sum_{\nu=1}^{3N} \left(\frac{p_\nu^2}{2M} + \frac{1}{2} M \omega_\nu^2 q_\nu^2 \right) \tag{5.10}$$

mit $p_\nu = M\dot{q}_\nu$.

Jeder Term H_ν ist ein harmonischer Oszillator mit dem Spektrum

$$E_{n_\nu} = \hbar\omega_\nu \left(n_\nu + \frac{1}{2} \right) , \qquad n_\nu = 0, 1, 2, \ldots \,. \tag{5.11}$$

Das Gesamtspektrum ist damit gegeben durch

$$E_{n_1, \cdots, n_{3N}} = \sum_\nu E_{n_\nu} = \sum_\nu \hbar\omega_\nu \left(n_\nu + \frac{1}{2} \right) \,. \tag{5.12}$$

Um die Thermodynamik bei der Temperatur T zu erhalten, berechnen wir die kanonische Zustandssumme

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n_1, \cdots, n_{3N}} e^{-\beta E_{n_1, \cdots, n_{3N}}} = \left(\sum_{n_1} e^{-\beta E_{n_1}} \right) \cdots \left(\sum_{n_{3N}} e^{-\beta E_{n_{3N}}} \right) \\ &= \prod_\nu Z_\nu, \qquad\qquad Z_\nu = \sum_{n_\nu=0}^{\infty} e^{-\beta E_{n_\nu}} \,. \end{aligned} \tag{5.13}$$

Man beachte, dass die Faktorisierung der Zustandssumme in die Anteile der einzelnen Eigenmoden eine allgemeine Eigenschaft eines Systems ist, dass aus Teilsysteme ohne Wechselwirkung besteht. Als Folge wird die (freie) Energie zu einer Summe der Teilsysteme.

Wir müssen nun nur noch die Zustandssumme Z_ν einer Eigenmode (harmonischer Oszillator) berechnen, mit dem Resultat

$$Z_\nu = \sum_{n_\nu=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega_\nu (n_\nu + \frac{1}{2})} = e^{-\beta\hbar\omega_\nu/2} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_\nu}} = \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega_\nu}{2 k_B T} \right) \right]^{-1} \,. \tag{5.14}$$

[2] Wegen der Orthogonalität der Transformation gilt $\sum_i \boldsymbol{u}_i^{(\nu)} \cdot \boldsymbol{u}_i^{(\nu')} = \delta_{\nu\nu'}$.

Die innere Energie ist damit gegeben durch

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \sum_\nu \frac{\partial}{\partial \beta} \ln\left[2\sinh(\beta\hbar\omega_\nu/2)\right] = \sum_\nu \frac{1}{2}\hbar\omega_\nu \coth\left(\frac{\hbar\omega_\nu}{2k_BT}\right)$$
$$= \sum_\nu \hbar\omega_\nu \left(\overline{n_\nu} + \frac{1}{2}\right) \tag{5.15}$$

mit der mittleren Besetzungszahl (*Bose-Einstein-Verteilung*)

$$\overline{n_\nu} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_\nu/k_BT} - 1}\,. \tag{5.16}$$

Bei hohen Temperaturen $k_BT \gg \hbar\omega_\nu$ geht die Besetzungszahl über in

$$\overline{n_\nu} = \frac{k_BT}{\hbar\omega_\nu}\,. \tag{5.17}$$

In diesem Grenzfall erhalten wir die Wärmekapazität (*Dulong-Petit-Gesetz*)

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} k_BT \sum_{\nu=1}^{3N} = 3Nk_B\,. \tag{5.18}$$

Damit erhalten wir bei hohen Temperaturen das Resultat aus dem Gleichverteilungssatz.

Bei tiefen Temperaturen werden ein Teil der Freiheitsgrade ausgefroren. Um die Wärmekapazität zu berechnen brauchen wir die Eigenfrequenzen ω_ν. Wegen der Translationsinvarianz ist das Eigenwertproblem im Fourierraum schon diagonal, so dass nur noch die Diagonalisierung der Matrix 3×3-Matrix

$$\tilde{D}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k}) = \sum_i e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_i} D_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_i) \tag{5.19}$$

verbleibt. Damit hat das System drei Polarisationen und die Eigenfrequenzen sind gegeben durch $\omega_\lambda(\boldsymbol{k})$, $\lambda = 1, 2, 3$.

Eine wichtige Eigenschaft des Systems ist, dass sich die Energie bei einer homogenen Verschiebung $\boldsymbol{u}_i = \boldsymbol{d}$ des Kristalls nicht ändert. Daraus folgt

$$0 = \sum_i D(\boldsymbol{r}_i) = \tilde{D}(\boldsymbol{k} = 0) \tag{5.20}$$

und somit auch das Goldstone-Theorem $\omega_\lambda(\boldsymbol{k} \to 0) \to 0$. Damit sind die Anregungen (lineare) Schallmoden

$$\omega_\lambda(\boldsymbol{k}) = \begin{cases} s_\parallel|\boldsymbol{k}|, & \text{longitudinale Mode mit } \boldsymbol{u} \parallel \boldsymbol{k}, \\ s_\perp|\boldsymbol{k}|, & \text{transversale Mode mit } \boldsymbol{u} \perp \boldsymbol{k}, \end{cases} \tag{5.21}$$

wobei die Schallgeschwindigkeiten $s_\perp$ der beiden transversalen Moden auf Grund der Symmetrie gleich sind.[3] Die lineare Dispersionen sind natürlich nur für kleine $\boldsymbol{k}$ gültig.

Wir betrachten das System in einem Kasten mit Volumen $V = L^3$. Die Quantisierung der $\boldsymbol{k}$-Moden ist $\boldsymbol{k} = (2\pi/L)\boldsymbol{n}$, wie im Beispiel 4.2 (mit periodischen Randbedingungen). Wir erhalten die innere Energie

$$U = V \int \overbrace{\frac{d^3k}{(2\pi)^3}}^{k^2\,dk/2\pi^2} \sum_\lambda \hbar\omega_\lambda(\boldsymbol{k}) \left(\overline{n_{\boldsymbol{k},\lambda}} + \frac{1}{2}\right) = V \int \frac{dk}{2\pi^2} k^2 \sum_\lambda \hbar\omega_\lambda(\boldsymbol{k}) \overline{n_{\boldsymbol{k},\lambda}} + U_0\,, \quad (5.22)$$

wobei U_0 der Nullpunktsenergie entspricht. Wir bestimmen die Anregungsenergie bezüglich U_0, indem wir von $k = |\boldsymbol{k}|$ auf ω als Integrationsvariablen wechseln. Wir erhalten[4]

$$U = V \int_0^\infty \frac{d\omega}{2\pi^2} \frac{3\hbar\omega^3}{s^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_BT} - 1} = \frac{3}{2\pi^2} \frac{Vk_B^4T^4}{\hbar^3 s^3} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{10} \frac{Vk_B^4T^4}{\hbar^3 s^3}, \quad (5.23)$$

mit s der „mittleren“ Schallgeschwindigkeit definiert über

$$\frac{1}{s^3} = \frac{1}{3} \sum_\lambda \frac{1}{s_\lambda^3} = \frac{2}{3s_\perp^3} + \frac{1}{3s_\parallel^3}\,. \quad (5.24)$$

Damit ist die Wärmekapazität des Phononengases (bei tiefen Temperaturen) gegeben durch

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{2\pi^2}{5} k_B V \left(\frac{k_BT}{\hbar s}\right)^3\,. \quad (5.25)$$

Die Linearisierung des Spektrums in (5.21) ist natürlich nur für kleine Energien und damit tiefe Temperaturen gültig. In der Tat ist es so, dass (5.25) für große Temperaturen über dem klassischen Wert des Dulong-Petit-Gesetzes zu liegen kommt. Das Problem liegt daran, dass im Integral (5.23) auch Frequenzen vorkommen, bei dem die Linearisierung nicht mehr gültig ist. Debye hat daher vorgeschlagen, die obere Grenze des Integrals durch die *Debye-Frequenz*

$$\omega_D = \left(\frac{6\pi^2 s^3 N}{V}\right)^{1/3} \quad (5.26)$$

zu ersetzen, die so gewählt wird, dass für $T \gg \hbar\omega_D/k_B$, wie gewünscht, das Gesetz von Dulong-Petit gilt.[5] Die Debye-Energie $\hbar\omega_D$ spielt dabei im Phononengas eine

[3] Die dynamische Matrix hat die allgemeine Taylorentwicklung $D_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k}) = \lambda\boldsymbol{k}^2\delta_{\alpha\beta} + \mu k_\alpha k_\beta + O(k^3)$ mit den Lamé-Konstanten λ, μ. Das Goldstone-Theorem sorgt dafür, dass die Konstante verschwindet. Der lineare Term ist wegen der Semidefinitheit ($D \geq 0$) verboten. Der quadratische Term kann durch die zwei (Lamé-)Konstanten μ, λ parametrisiert werden mit $\lambda \geq 0$ und $\lambda + \mu \geq 0$ wegen $D \geq 0$. Die Schallgeschwindigkeiten sind damit gegeben durch $s_\parallel = \sqrt{\lambda + \mu}$ und $s_\perp = \sqrt{\lambda}$.

[4] Wir verwenden das Resultat $\int_0^\infty dx\, x^3/(e^x - 1) = \pi^4/15$.

[5] Man erhält das Resultat mit $\int_0^{\hbar\omega_D/k_BT} dx\, x^3/(e^x - 1) \simeq \int_0^{\hbar\omega_D/k_BT} x^2 \simeq \frac{1}{3}(\hbar\omega_D/k_BT)^3$ für $k_BT \gg \hbar\omega_D$.

analoge Rolle zu der Fermi-Energie ε_F in der Theorie des Fermi-Gases, in dem sie den Hochtemperaturbereich (klassische Theorie) vom Niedrigtemperaturbereich (Quantentheorie) abgrenzt.

5.3 Hohlraumstrahlung

Die Theorie der Hohlraumstrahlung oder auch Schwarzkörperstrahlung hat viele Gemeinsamkeiten mit dem Phononengas aus dem letzten Abschnitt. Das System besteht aus einem Hohlraum (Vakuum), das von Wänden bei der Temperatur T umgeben ist. Durch Absorption und Emission von Photonen thermalisieren die Wände mit dem Photonengas im Hohlraum. Die Photonen entsprechen dabei den quantisierten Moden der Wellengleichung, welche man aus der Maxwellgleichung im Vakuum erhält. Jede Eigenfrequenz ω_ν entspricht dabei einem harmonischen Oszillator, der im Gleichgewicht die mittlere Besetzung $\overline{n_\nu} = 1/(\exp(\hbar\omega_\nu/k_BT) - 1)$ aufweist.

Es gibt wesentliche Unterschiede zwischen dem Phononen- und dem Photonengas. Zum einen ist die Geschwindigkeit der Photonen immer die Lichtgeschwindigkeit c, zum anderen gibt es wegen $\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{E} = 0$ nur die zwei transversalen Moden. Damit erhalten wir in diesem Fall für die mittlere Geschwindigkeit (aus Gl. (5.24))

$$\frac{1}{s^3} = \frac{2}{3c^3}, \qquad \text{und damit} \qquad s = \left(\frac{3}{2}\right)^{1/3} c\,. \tag{5.27}$$

Das Spektrum ist linear ohne Abschneidefrequenz ω_D. Aus (5.27) und (5.23) ergibt sich das *Stefan-Boltzmann-Gesetz*

$$U = \frac{\pi^2}{15}\frac{Vk_B^4T^4}{\hbar^3c^3} = aVT^4, \qquad a = \frac{\pi^2}{15}\frac{k_B^4}{\hbar^3c^3}\,. \tag{5.28}$$

Die Energiedichte $u = U/V$ im Hohlraum wächst damit mit der vierten Potenz der Temperatur.

Die innere Energie $U(V,T)$ als Funktion des Volumens und der Temperatur ist kein thermodynamisches Potential und enthält darum nicht die komplette Information über die Thermodynamik. Insbesondere benötigen wir noch nach der thermischen Zustandsgleichung $p(T)$. Man beachte, dass wegen der fehlenden Teilchenzahlerhaltung der Druck p nur von der einzigen intensiven Größe T abhängen kann. Aus dem allgemeinen Ausdruck (1.64) wissen wir, dass

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = aT^4 = T\frac{dp}{dT} - p \tag{5.29}$$

mit der Lösung[6]

$$p(T) = \frac{a}{3}T^4 = \frac{u}{3}\,. \tag{5.30}$$

[6] Der lineare Term $\propto T$ muss wegen (2.57) verschwinden.

Die Beziehung $pV = U/3$, welche das Phononengas erfüllt, ist die (ultra-)relativistische Erweiterung von (1.32).

Aus der Beziehung $u(T) = \int d\omega\, \tilde{u}(\omega, T)$ in (5.23) erhalten wir weiterhin die *spektrale Energiedichte*

$$\tilde{u}(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}\,. \tag{5.31}$$

Das Maximum diese Funktion ist bei der Frequenz (*Wiensches Verschiebungsgesetz*)

$$\omega_0(T) = x_0 \frac{k_B T}{\hbar}\,, \tag{5.32}$$

wobei $x_0 \simeq 2{,}82$ die Position des Maximums der Funktion $x^3/(e^x - 1)$ bezeichnet.

Die theoretische Beschreibung der Hohlraumstrahlung geht auf Max Planck zurück. Aus den experimentell bekannten Resultate für a und $\omega_0(T)$ hat er die Konstanten $\hbar$ und k_B bestimmt. Mit dem Wissen um den Wert der universellen Gaskonstanten R bestimmte er auch den damals genauesten Wert der Avogadro-Konstanten $N_A = R/k_B$.

5.4 Ideale Quantengase

Wir haben jetzt an einigen Beispielen gesehen, wie die Quantentheorie die Resultate der klassischen statistischen Mechanik modifiziert, indem bei tiefen Temperaturen hochfrequente Freiheitsgrade ausfrieren. Ein komplett anderer Mechanismus führt zu einer Veränderung der idealen Gasgesetze auf Grund der Quantenmechanik bei tiefen Temperaturen. In diesem Fall führen das Konzept der ununterscheidbaren Teilchen mit der bosonischen respektive fermionischen *Austauschstatistik* zu Abweichungen vom klassischen Verhalten. Obwohl alle idealen Gase durch denselben Hamiltonoperator $H_N = \sum_{i=1}^N \boldsymbol{p}_i^2/2m$ mit ausschließlich kinetischer Energie beschrieben werden, sind die Eigenschaften von bosonischen Gasen bei tiefen Temperaturen fundamental verschieden von denen von fermionischen Gasen.

Die Eigenfunktionen des Einteilchenproblems $H_1 = \boldsymbol{p}^2/2m$ sind gegeben durch die ebenen Wellen (wir betrachten wiederum periodische Randbedingungen)

$$\psi_{\boldsymbol{k},\sigma}(\boldsymbol{r}, m_s) \propto \delta_{\sigma m_s} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}, \qquad \boldsymbol{k} = \frac{2\pi}{L}\boldsymbol{n}, \quad \sigma \in \{-s, -s+1, \ldots, s\} \tag{5.33}$$

mit dem Spin s und dem Impuls $\hbar\boldsymbol{k}$ des Teilchens. Die Einteilchenenergien sind dabei gegeben durch

$$\varepsilon_{\boldsymbol{k},\sigma} = \frac{\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2m}, \qquad \text{mit} \quad H_1\psi_{\boldsymbol{k},\sigma}(\boldsymbol{r}, m_s) = \varepsilon_{\boldsymbol{k},\sigma}\psi_{\boldsymbol{k},\sigma}(\boldsymbol{r}, m_s). \tag{5.34}$$

Da es keine Wechselwirkung im Problem gibt, kann man die Vielteilchenwellenfunktionen (zunächst ohne Statistik) als Produktwellenfunktionen

$$\psi_N(x_1, \ldots, x_N) \propto \psi_{\alpha_1}(x_1) \cdots \psi_{\alpha_N}(x_N) \tag{5.35}$$

ansetzen mit $\alpha = (\boldsymbol{k}, \sigma)$ und $x = (\boldsymbol{r}, m_s)$. Diese Wellenfunktion hat die Eigenenergie $E_N = \sum_i \varepsilon_{\alpha_i}$.

Im Folgenden ist es nützlich die *Besetzungszahlbasis* einzuführen. Wegen der Ununterscheidbarkeit der Teilchen, wird der Zustand eindeutig festgelegt, indem man angibt, wieviele Teilchen $n_\alpha \in \{0, 1, \dots\}$ jeweils einen Einteilchenzustand ψ_α besetzen. Damit erhalten wir den Eigenzustand ($\{n_\alpha\} = \{n_{\alpha_1}, n_{\alpha_2}, \dots\}$)

$$\psi_{\{n_\alpha\}}(x_1, \dots, x_N) \propto \mathcal{P}_\pm \Big[\underbrace{\psi_{\alpha_1}(x_1) \cdots \psi_{\alpha_1}(x_{n_{\alpha_1}})}_{n_{\alpha_1}\text{-mal}} \underbrace{\psi_{\alpha_2}(\cdot) \cdots \psi_{\alpha_2}(\cdot)}_{n_{\alpha_2}\text{-mal}} \cdots \Big] \tag{5.36}$$

zu der Energie

$$E = \sum_\alpha n_\alpha \varepsilon_\alpha \qquad \text{und der Teilchenzahl} \qquad N = \sum_\alpha n_\alpha \,, \tag{5.37}$$

wobei $\mathcal{P}_+$ auf den bosonischen und $\mathcal{P}_-$ auf den fermionischen Unterraum projiziert. Für fermionische Zustände gilt das *Pauliprinzip*, welches die Besetzungszahlen auf die Werte 0 oder 1 einschränkt. In der Tat gilt

$$\mathcal{P}_- \Big[\varphi_\alpha(x_1) \varphi_\alpha(x_2) \Big] \propto \varphi_\alpha(x_1)\varphi_\alpha(x_2) - \varphi_\alpha(x_2)\varphi_\alpha(x_1) = 0 \,, \tag{5.38}$$

so dass keine Zustände mit $n_\alpha \geq 2$ existieren.

Da die Resultate aller Ensemble im thermodynamischen Grenzfall übereinstimmen, ist es am einfachsten das System im großkanonischen Ensemble zu beschreiben. Die großkanoninsche Verteilung hängt nur von der Kombination $H - \mu N$ ab. Die Eigenzustände (5.36) mit

$$n_\alpha = \begin{cases} 0, 1, 2, 3, \dots & \text{(Bosonen)}, \\ 0, 1 & \text{(Fermionen)}, \end{cases} \tag{5.39}$$

sind vollständig im Fockraum und erfüllen die Eigenwertgleichung

$$(H - \mu N)\psi_{\{n_\alpha\}} = (E - \mu N)\psi_{\{n_\alpha\}} = \sum_\alpha (\varepsilon_\alpha - \mu) n_\alpha \psi_{\{n_\alpha\}} \,. \tag{5.40}$$

Wir erhalten die großkanonische Zustandssumme

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_{\{n_\alpha\}} \exp\Big(- \sum_\alpha \beta(\varepsilon_\alpha - \mu) n_\alpha \Big) = \sum_{\{n_\alpha\}} \prod_\alpha e^{\beta(\mu - \varepsilon_\alpha) n_\alpha} = \prod_\alpha \sum_n e^{\beta(\mu-\varepsilon_\alpha)n} \\ &= \prod_\alpha \mathcal{Z}_\alpha = \prod_\alpha \begin{cases} \Big(1 - e^{\beta(\mu-\varepsilon_\alpha)}\Big)^{-1} & \text{(Bosonen)}, \\ 1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon_\alpha)} & \text{(Fermionen)}. \end{cases} \end{aligned} \tag{5.41}$$

Man beachte, dass wir im bosonischen Fall $\mu < \min_\alpha \varepsilon_\alpha$ brauchen, damit die Zustandssumme konvergiert. Da die Untersysteme zu verschiedenen α unabhängig voneinander sind, ist die Zustandssumme ein Produkt der einzelnen Beiträge.

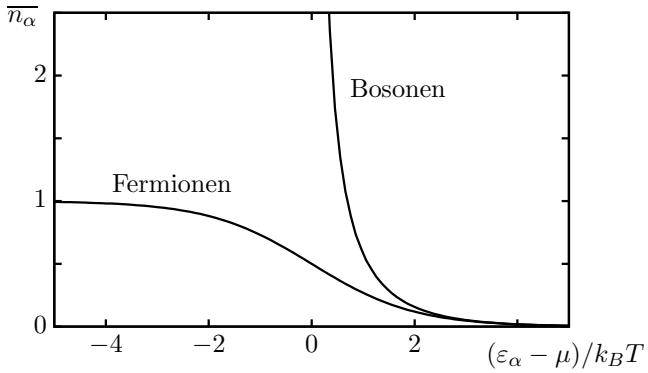


Abbildung 5.2: Bose-Einstein- und Fermi-Dirac-Verteilung

Der Logarithmus verwandelt das Produkt in eine Summe mit dem Resultat

$$\ln \mathcal{Z} = \sum_\alpha \begin{cases} -\ln\left(1 - e^{\beta(\mu-\varepsilon_\alpha)}\right) & \text{(Bosonen)}, \\ \ln\left(1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon_\alpha)}\right) & \text{(Fermionen)}. \end{cases} \tag{5.42}$$

Für die mittlere Besetzungszahl $\overline{n_\alpha}$ findet man daraus

$$\overline{n_\alpha} = -\frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \varepsilon_\alpha}\right)_{\mu,\beta,\varepsilon_{\beta\neq\alpha}} = \begin{cases} \dfrac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha-\mu)} - 1} & \text{(Bosonen)}, \\ \dfrac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha-\mu)} + 1} & \text{(Fermionen)}, \end{cases} \tag{5.43}$$

siehe Abbildung 5.2. Die Verteilung der Bosonen heißt *Bose-Einstein-Verteilung*. Wir haben diese schon am Beispiel des Phononen- und des Photonengases mit $\mu = 0$ (ohne Teilchenzahlerhaltung) gesehen. Die Verteilung der Fermionen heißt *Fermi-Dirac-Verteilung*.

Aus der mittleren Besetzungszahl kann man, für ein ideales Quantengas, die verschiedenen thermodynamische Größen erhalten. Die mittlere Teilchenzahl ist zum Beispiel gegeben durch

$$N = \sum_\alpha \overline{n_\alpha}\,. \tag{5.44}$$

Die innere Energie erhält man aus

$$U = \overline{\sum_\alpha \varepsilon_\alpha n_\alpha} = \sum_\alpha \varepsilon_\alpha \overline{n_\alpha}\,. \tag{5.45}$$

Aus der Beziehung $\Omega = -k_BT \ln \mathcal{Z} = -pV$ kann man schließlich den Druck

$$\frac{pV}{k_BT} = \ln \mathcal{Z} = \sum_\alpha \begin{cases} \ln(1 + \overline{n_\alpha}) & \text{(Bosonen)}\,, \\ -\ln(1 - \overline{n_\alpha}) & \text{(Fermionen)} \end{cases} \tag{5.46}$$

bestimmen. Die Entropie folgt aus (2.8) mit dem Resultat

$$S = \frac{1}{T}(U + pV - \mu N) = k_B \ln \mathcal{Z} + k_B \sum_\alpha \beta(\varepsilon_\alpha - \mu)\overline{n_\alpha}\,. \tag{5.47}$$

Mit

$$e^{\beta(\varepsilon_\alpha-\mu)} = \begin{cases} (1+\overline{n_\alpha})/\overline{n_\alpha} & \text{(Bosonen)}\,, \\ (1-\overline{n_\alpha})/\overline{n_\alpha} & \text{(Fermionen)}\,, \end{cases} \tag{5.48}$$

kann man den Faktor $\beta(\varepsilon_\alpha-\mu)$ durch die Besetzungszahlen ausdrücken. Man erhält damit den Ausdruck

$$S = -k_B \sum_\alpha \begin{cases} \overline{n_\alpha}\ln\overline{n_\alpha} - (1+\overline{n_\alpha})\ln(1+\overline{n_\alpha}) & \text{(Bosonen)}\,, \\ \overline{n_\alpha}\ln\overline{n_\alpha} + (1-\overline{n_\alpha})\ln(1-\overline{n_\alpha}) & \text{(Fermionen)}\,, \end{cases} \tag{5.49}$$

der nur von den mittleren Besetzungszahlen abhängt. Das fermionische Resultat kann man mit (4.86) so interpretieren, dass der Zustand α mit der Wahrscheinlichkeit $p_\alpha = \overline{n_\alpha}$ besetzt ist und mit der Wahrscheinlichkeit $1-p_\alpha$ unbesetzt. Die Interpretation des bosonischen Resultats ist wie folgt: Betrachten wir den Zustand α mit Energie ε_α. Dann hat das System mit der Wahrscheinlichkeit

$$p_{n_\alpha} = \frac{1}{\mathcal{Z}_\alpha} e^{-\beta n_\alpha(\varepsilon_\alpha-\mu)} \overset{(5.48)}{=} \frac{1}{1+\overline{n_\alpha}} \left(\frac{\overline{n_\alpha}}{1+\overline{n_\alpha}}\right)^{n_\alpha} \tag{5.50}$$

die Besetzungszahl n_α mit $\mathcal{Z}_\alpha$ aus (5.41) und der mittleren Besetzungszahl $\overline{n_\alpha} = [e^{\beta(\varepsilon_\alpha-\mu)}-1]^{-1}$. Die Besetzungszahl ist damit geometrisch verteilt und die Gibbs-Entropie des Zustandes ist gegeben durch

$$S_\alpha = -k_B \sum_{n_\alpha} p_{n_\alpha} \ln p_{n_\alpha} = -k_B \overline{n_\alpha}\ln\overline{n_\alpha} + k_B(1+\overline{n_\alpha})\ln(1+\overline{n_\alpha})\,. \tag{5.51}$$

Ideales Quantengas: Für das ideale Gas gilt $\varepsilon_\alpha = \varepsilon_{\boldsymbol{k}} = \hbar^2\boldsymbol{k}^2/2m$. Im thermodynamischen Grenzfall ist $\sum_{\boldsymbol{k}} \to (L/2\pi)^3 \int d^3k$ und $\Omega = -k_BT\ln\mathcal{Z} = -pV$. Aus dem allgemeinen Ausdruck (5.42) erhalten wir das Resultat ($z = e^{\beta\mu}$, mit + für Fermionen und − für Bosonen)

$$\frac{p}{k_BT} = \pm\frac{1}{V}\sum_{\boldsymbol{k},\sigma} \ln(1\pm ze^{-\beta\varepsilon_{\boldsymbol{k}}}) = \pm\frac{g_s}{(2\pi)^3}\int d^3k\, \ln(1\pm ze^{-\beta\varepsilon_{\boldsymbol{k}}}) \tag{5.52}$$

mit der Spinentartung $g_s = 2s+1$. Wir verwenden nun die Substitution ($\lambda = h/\sqrt{2\pi m k_BT}$ ist die thermische Wellenlänge aus Gl. (4.108))

$$x^2 = \beta\varepsilon_{\boldsymbol{k}} = \frac{\hbar^2k^2}{2mk_BT} = \frac{\lambda^2k^2}{4\pi}, \qquad d^3k = 4\pi k^2dk = \frac{(4\pi)^{5/2}}{\lambda^3}x^2\,dx \tag{5.53}$$

und erhalten

$$\frac{p}{k_BT} = \frac{g_s}{\lambda^3} f^\pm_{5/2}(z) \qquad \text{mit} \qquad f^\pm_{5/2}(z) = \pm\frac{4}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty dx\, x^2 \ln(1\pm ze^{-x^2})\,. \tag{5.54}$$

Mit $\ln(1-z) = -\sum_{n=1}^\infty z^n/n$, ($|z|<1$) und

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty dx\, x^2 e^{-nx^2} = \frac{1}{n^{3/2}} \tag{5.55}$$

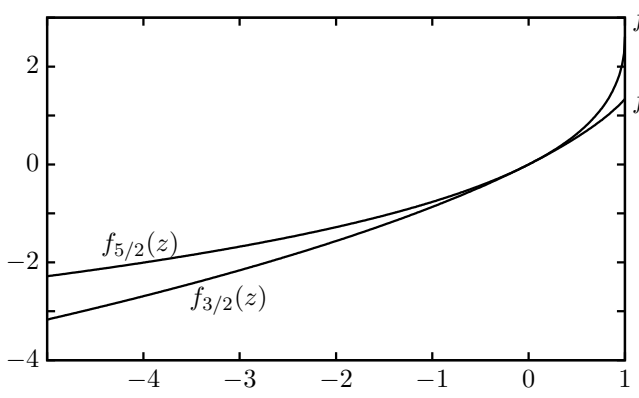


Abbildung 5.3: Die Funktionen $f_{5/2}(z)$ und $f_{3/2}(z)$ mit den Grenzwerten für $z \to 1^-$.

ergibt sich die Potenzreihenentwicklung

$$f^{\pm}_{5/2}(z) = \mp f_{5/2}(\mp z) \qquad \text{mit} \qquad f_{5/2}(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{5/2}}\,. \tag{5.56}$$

Weiterhin definieren wir

$$f^{\pm}_{3/2}(z) = \mp f_{3/2}(\mp z) \qquad \text{mit} \qquad f_{3/2}(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{3/2}} = z\frac{d}{dz} f_{5/2} = \frac{d}{d\ln z} f_{5/2}\,, \tag{5.57}$$

siehe Abbildung 5.3.

Die Gleichung (5.54) ist analog zur thermischen Zustandsgleichung des (klassischen) idealen Gases. Allerdings hängt Fugazität z mit der (mittleren) Teilchenzahl N über $N = (\partial \ln \mathcal{Z}/\partial \ln z)_{T,V}$ zusammen. Damit gelten für die idealen Quantengase die Beziehungen

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{g_s}{\lambda^3} f^{\pm}_{5/2}(z), \tag{5.58}$$

$$\frac{N}{V} = \frac{g_s}{\lambda^3} f^{\pm}_{3/2}(z) \qquad \left(= \partial(p/k_B T)/\partial \ln z \right), \tag{5.59}$$

welche die Thermodynamik bestimmen.

Die innere Energie ist gegeben durch

$$U = -\left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta}\right)_{V,z}\,. \tag{5.60}$$

Bei festem z gilt $\beta p \propto \lambda^{-3} \propto \beta^{-3/2}$. Mit $\ln \mathcal{Z} = pV/k_B T$ erhalten wir daraus

$$\frac{U}{V} = -\left(\frac{\partial(\beta p)}{\partial \beta}\right)_z = \frac{3}{2} p\,. \tag{5.61}$$

Damit bleibt das Resultat

$$U = \frac{3}{2} pV \tag{5.62}$$

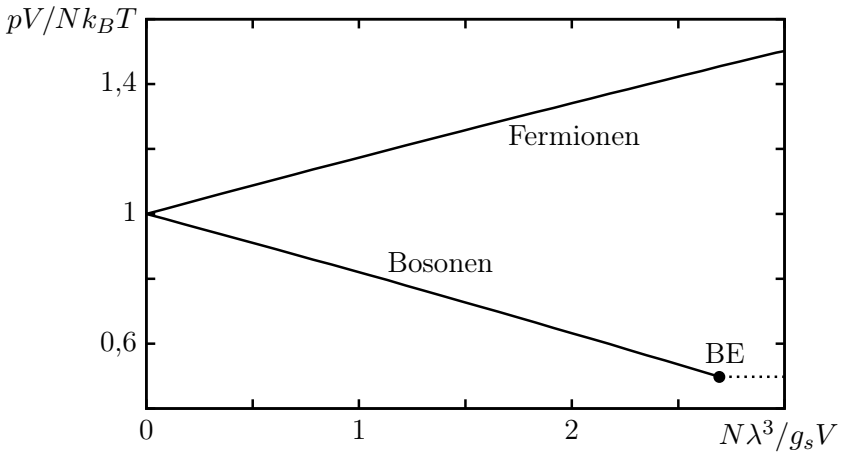


Abbildung 5.4: Abweichung der thermischen Zustandsgleichung pV/Nk_BT vom klassischen Resultat 1 als Funktion von $N\lambda^3/V$, der Teilchen im Volumen λ^3.

aus dem Virialtheorem (1.32) auch in der Quantenmechanik gültig. Die gesamten Effekte auf Grund der Austauschsymmetrie stecken damit in der (thermischen) Zustandsgleichung

$$\frac{pV}{Nk_BT} = \frac{f^{\pm}_{5/2}(z)}{f^{\pm}_{3/2}(z)}\,, \tag{5.63}$$

oder, anders gesagt, in der Abweichung der rechten Seite vom klassischen Wert 1. Benutzen wir (5.59), um z durch die Teilchendichte auszudrücken, so erhalten wir das Resultat aus Abbildung 5.4

Klassischer Grenzfall: Der klassische Grenzfall wird erreicht für

$$\frac{V}{N} \gg \lambda^3\,, \tag{5.64}$$

das heißt, wenn der typische Teilchenabstand größer ist als die thermische Wellenlänge λ. Dabei beschreibt λ die De-Broglie-Wellenlänge eines Teilchens der Energie k_BT. Der klassische Grenzfall entspricht damit tiefen Dichten bzw. hohen Temperaturen. Aus (5.59) folgt daraus $|z| \ll 1$ und wir können uns auf die Terme mit $l = 1$ in der Entwicklung von $f^{\pm}_{\alpha}(z)$ beschränken. Es gilt dann

$$\frac{f^{\pm}_{5/2}(z)}{f^{\pm}_{3/2}(z)} = 1 + O(z) \tag{5.65}$$

und wir erhalten die Beziehungen $pV = Nk_BT$ und $U = \frac{3}{2}Nk_BT$ des klassischen idealen Gases.

Die nächste Ordnung in z (bis $l = 2$) liefert $f^{\pm}_{5/2}(z)/f^{\pm}_{3/2}(z) = 1 \pm (2^{-3/2} - 2^{-5/2})z = 1 \pm z/2^{5/2}$ und damit die ersten Austauscheffekte. Aus (5.59) erhalten

wir

$$\frac{1}{g_s}\frac{\lambda^3 N}{V} = z + O(z^2)\,. \tag{5.66}$$

und damit gilt

$$pV = Nk_BT\left(1 \pm \frac{1}{g_s}\frac{\lambda^3 N}{2^{5/2}V} + O(z^2)\right)\,. \tag{5.67}$$

Das Fermigas hat (bei festem $T, N/V$) einen höheren Druck (Pauli-Prinzip) und das Bosegas einen kleineren Druck als das klassische Gas.

5.5 Entartetes Fermigas

Unter einem entartetem Gas bezeichnet man den Fall $\lambda^3 \gg V/N$, bei dem die Austauscheffekte auf Grund der Quantenmechanik dominieren. Dies entspricht dem Grenzfall hoher Dichten bzw. tiefen Temperaturen. Betrachten wir zunächst den Fall $T = 0$. Dann hat die Fermi-Dirac-Verteilung die Form

$$\overline{n_{\boldsymbol{k},\sigma}} = \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{\boldsymbol{k},\sigma}) = \begin{cases} 1, & \varepsilon_{\boldsymbol{k},\sigma} \le \varepsilon_F, \\ 0, & \varepsilon_{\boldsymbol{k},\sigma} > \varepsilon_F, \end{cases} \tag{5.68}$$

mit der Fermi-Energie ε_F, dem chemischen Potential μ bei $T = 0$. Die Fermi-Energie ist über die Beziehung

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{V}\sum_{\boldsymbol{k},\sigma}\overline{n_{\boldsymbol{k},\sigma}} = g_s\int\frac{d^3k}{(2\pi)^3}\overbrace{\Theta(\varepsilon_F - \hbar^2k^2/2m)}^{\text{Kugel mit Radius } k_F = \sqrt{2m\varepsilon_F}/\hbar} = \frac{g_s}{(2\pi)^3}\frac{4\pi k_F^3}{3} \tag{5.69}$$

mit der Teilchendichte N/V verknüpft, das heißt

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{6\pi^2 N}{g_s V}\right)^{2/3}\,. \tag{5.70}$$

Die Grundzustandsenergie $E_0 = U(T = 0)$ ergibt sich zu

$$\begin{aligned} E_0 &= \sum_{\boldsymbol{k},\sigma}\varepsilon_{\boldsymbol{k},\sigma}\overline{n_{\boldsymbol{k},\sigma}} = g_s V\int\frac{d^3k}{(2\pi)^3}\frac{\hbar^2k^2}{2m}\Theta(\varepsilon_F - \hbar^2k^2/2m) \\ &= \frac{3}{5}N\varepsilon_F \end{aligned} \tag{5.71}$$

Der *Nullpunktsdruck* (Druck im Grundzustand) hat den Wert

$$p_0 = -\left(\frac{\partial E_0}{\partial V}\right)_N = -\frac{3}{5}N\left(\frac{\partial\varepsilon_F}{\partial V}\right)_N = \frac{2}{5}\frac{N}{V}\varepsilon_F\,. \tag{5.72}$$

Elektronen in einem Metall haben die Dichte $N/V \simeq 10^{22}\,\mathrm{cm}^{-3}$. Somit gilt $\varepsilon_F/k_B \simeq 10^4\,\mathrm{K}$. Damit sind Metalle auch bei Raumtemperatur in guter Näherung entartet. Die Elektronen üben dabei einen Nullpunktsdruck $p_0 \simeq 10^4\,\mathrm{atm}$ aus. Als Funktion von V bei fester Teilchenzahl N ist der Nullpunktsdruck gegeben durch $p_0 \propto V^{-5/3}$.

Sommerfeld-Entwicklung: Um Resultate bei endlichen Temperaturen zu bekommen, brauchen wir die Entwicklung von $f^+_{5/2}(z)$ für $z \to \infty$. Es gilt die asymptotische Entwicklung (*Sommerfeld-Entwicklung*)

$$f^+_{5/2}(z) = \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \left(\ln^{5/2} z + \frac{5\pi^2}{8} \ln^{1/2} z + O(\ln^{-3/2} z) \right) . \tag{5.73}$$

Daraus folgt auch

$$f^+_{3/2}(z) = \frac{d}{d \ln z} f^+_{5/2}(z) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(\ln^{3/2} z + \frac{\pi^2}{8} \ln^{-1/2} z + O(\ln^{-5/2} z) \right) . \tag{5.74}$$

Setzen wir die Sommerfeld-Entwicklung in (5.59) ein, so erhalten wir die Beziehung

$$\ln^{3/2} z + \frac{\pi^2}{8} \ln^{-1/2} z \simeq \frac{3\sqrt{\pi}\lambda^3 N}{4 g_s V} = (\varepsilon_F / k_B T)^{3/2} , \tag{5.75}$$

in anderen Worten

$$\ln z \times \left(1 + \frac{\pi^2}{8 \ln^2 z} \right)^{2/3} \simeq \frac{\epsilon_F}{k_B T} . \tag{5.76}$$

Wir lösen diese Gleichung iterativ nach $\ln z$ auf und erhalten das Resultat

$$\mu = k_B T \ln z = \varepsilon_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} (k_B T / \varepsilon_F)^2 + O(k_B T / \varepsilon_F)^4 \right) . \tag{5.77}$$

Bei fester Teilchendichte folgt damit wie erwartet $\mu \to \varepsilon_F$ für $T \to 0^+$.

Weiterhin finden wir mit (5.63)

$$\begin{aligned} \frac{pV}{N k_B T} = \frac{f^+_{5/2}(z)}{f^+_{3/2}(z)} &= \frac{2}{5} \Big(\ln z + \overbrace{\frac{\pi^2}{2}}^{5\pi^2/8 - \pi^2/8} \frac{1}{\ln z} + O(\ln^{-2} z) \Big) \\ &= \frac{2}{5} \frac{\varepsilon_F}{k_B T} \Big(1 + \underbrace{\frac{5\pi^2}{12}}_{\pi^2/2 - \pi^2/12} (k_B T / \varepsilon_F)^2 + O(k_B T / \varepsilon_F)^4 \Big) . \end{aligned} \tag{5.78}$$

Der Druck

$$p = p_0 \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} (k_B T / \varepsilon_F)^2 \right) \tag{5.79}$$

(bei fester Teilchendichte) ist damit bei endlicher Temperatur höher als der Nullpunktsdruck.

Weiterhin erhalten wir die spezifische Wärme

$$c_V = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3V}{2N} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B T}{\varepsilon_F} k_B , \tag{5.80}$$

welche für tiefe Temperaturen linear in T anwächst. Insbesondere gilt $c_V \to 0$ für $T \to 0$, wie vom 3.HS verlangt.

5.6 Entartetes Bosegas

Wie wir schon gesehen haben, wird der Druck für bosonische Austauschstatistik im Vergleich zum klassischen Gas erniedrigt. Allerdings erreichen die Funktionen $f^-_{3/2}(z)$ und $f^-_{5/2}(z)$ einen maximalen Wert von $\zeta(\frac{3}{2}) = \sum_{l=1}^{\infty} l^{-3/2} \approx 2{,}61$ und $\zeta(\frac{5}{2}) = \sum_{l=1}^{\infty} l^{-5/2} \approx 1{,}34$ am *kritischen Punkt* mit $z = 1$ bzw. $\mu = 0$, siehe Abbildung 5.3. In der Tat endet die Kurve am Punkt BE in Abbildung 5.4 mit

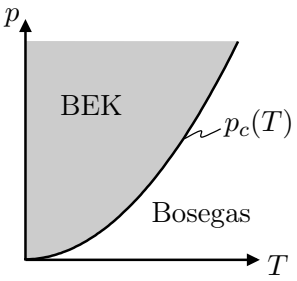
$$\left(\frac{\lambda^3 n}{g_s}\right)_c = f^-_{3/2}(1) \approx 2{,}61 \quad \text{und} \quad \left(\frac{p}{nk_BT}\right)_c = \frac{f^-_{5/2}(1)}{f^-_{3/2}(1)} \approx 0{,}514 \tag{5.81}$$

Damit ist am kritischen Punkt von den drei intensiven Größen $T, p, n = N/V$ nur eine unabhängig.[7] Bei fester Temperatur ergibt sich damit eine kritische Teilchendichte

$$n_c(T) = \frac{1}{v_c(T)} = \frac{2{,}61\, g_s}{\lambda^3} \propto T^{3/2} \tag{5.82}$$

und ein kritischer Druck

$$p_c(T) = 0{,}514\, n_c k_B T \propto T^{5/2}\,. \tag{5.83}$$



Die Beziehungen (5.58) und (5.59) für das Bosegas sind damit nur für $p \leq p_c$ und damit $n \leq n_c$ gültig. Beim Druck p_c findet ein Phasenübergang statt, die sogenannte *Bose-Einstein-Kondensation.*

Superflüssiges ^{4}He: Bei einem festen Druck p findet man aus der Bedingung $p = p_c(T_c)$, dass die Bose-Einstein-Kondensation bei der *Sprungtemperatur*

$$T_c = \frac{1}{k_B}\left(\frac{h^3 p}{1{,}34\, g_s (2\pi m)^{3/2}}\right)^{2/5} \tag{5.84}$$

stattfindet. Die Sprungtemperatur ist damit für leichte Atome am Höchsten. Betrachten wir das Beispiel von ^{4}He. Es besteht aus zwei Protonen und zwei Neutronen und ist damit insgesamt ein Boson mit Spin $s = 0$ (eine gerade Anzahl von gebundenen Fermionen hat bosonische Statistik). Die Masse ist $m = 4\,\mathrm{u} = 6{,}6 \cdot 10^{-27}\,\mathrm{kg}$. Bei einem typischen Druck von $p = 1\,\mathrm{atm}$ erwartet man daher eine Bose-Einstein-Kondensation bei

$$T_c \approx 1{,}7\,\mathrm{K}, \qquad (\text{mit } n_c \approx 8{,}5\,\mathrm{nm}^{-3})\,. \tag{5.85}$$

Dieser Wert entspricht in etwa dem beobachteten Phasenübergang zu einem Superfluidum bei $T_c = 2{,}177\,\mathrm{K}$. Vergleicht man dieses Verhalten mit ^{3}He (zwei

[7] Dies entspricht der gibbsschen Phasenregel mit 2 Phasen und 1 Komponente.

Protonen, ein Neutron, $s = \frac{1}{2}$), stellt man fest, dass bei diesen Temperaturen das Helium-3 flüssig bleibt. Der Grund ist, dass ^{3}He ein Fermigas ist und daher keiner Bose-Einstein-Kondensation unterliegt. Erst bei einer viel tieferen Temperatur $\simeq 2\,\mathrm{mK}$ wird auch ^{3}He ein Superfluidum. Der physikalische Mechanismus beruht in diesem Fall auf einer Paarbildung (um aus ^{3}He Bosonen zu bilden) mit anschließender Kondensation der Paare.

Das Bosegas (bg) hat die maximale Teilchendichte $n_c(T)$. Damit kann es im Volumen V maximal $N_{\mathrm{bg}} = n_c V$ Teilchen aufnehmen. Es stellt sich damit die Frage, was für $N > n_c V$ passiert. Um die Teilchenzahl festzuhalten müssen wir auf die freie Energie wechseln. Wir haben (für $N > N_{\mathrm{bg}}$, womit $\mu = 0$)

$$F(T,V,N) = \min_{\mu}(\Omega + \mu N) = V \min_{\mu}(\mu n - p) \overset{(\mu=0)}{=} -p_c(T)V\,. \tag{5.86}$$

Wegen $\mu = 0$ hängt die freie Energie natürlich nicht von N ab.

Man kann die freie Energie alternativ schreiben als

$$\frac{F}{N} = x f_{\mathrm{bg}} + (1-x) f_{\mathrm{BEK}}, \qquad x = \frac{v}{v_c} = \frac{N_{\mathrm{bg}}}{N} = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \tag{5.87}$$

mit

$$f_{\mathrm{bg}}(T, v_c) = -p_c v_c \overset{(5.83)}{=} -0{,}514\, k_B T \qquad \text{und} \qquad f_{\mathrm{BEK}}(T,0) = 0 \tag{5.88}$$

In der Sprache von Kapitel 3 (vgl. Abbildung 3.1) entspricht das eine Koexistenz des idealen Bosegases (bg) (mit spezifischen Volumen v_c) mit dem Bose-Einstein-Kondensat (BEK) (mit spezifischen Volumen $v_{\mathrm{BEK}} = 0$). Die unrealistische Eigenschaft des verschwindenden spezifischen Volumens des BEK (entspricht einer unendlichen Dichte) ist der Tatsache geschuldet, dass wir keine Wechselwirkungen berücksichtigt haben. Das BEK ist damit ein idealisiertes System mit $s_{\mathrm{BEK}} = u_{\mathrm{BEK}} = v_{\mathrm{BEK}} = 0$.

Wir haben gesehen, dass die Gleichung (5.59) nur die Teilchen $N_{\mathrm{bg}} = n_c V < N$ berücksichtigt, welche das idealen Bosegas bilden. Die Frage ist damit, wo wir in der Herleitung die anderen Teilchen „verloren“ haben. Mathematisch ist unterhalb der BEK das zweite Gleichheitszeichen in (5.52) nicht mehr richtig. Der Grund ist, dass der Einteilchen Grundzustand mit Energie $\varepsilon = 0$ und Impuls $\hbar\boldsymbol{k} = 0$ *makroskopisch besetzt* wird mit

$$\overline{n_0} = N_{\mathrm{BEK}} = N - N_{\mathrm{bg}} = (1-x)N = \left(1 - \frac{v}{v_c}\right) N\,. \tag{5.89}$$

Die makroskopische Besetzung bedeutet, dass $\overline{n_0}$ eine extensive Größe ist, während die Besetzung aller anderen Zustände der Bose-Einstein-Verteilung folgt und damit intensiv ist. Aus diesem Grund muss man in (5.52) den Term bei $\boldsymbol{k} = 0$ separat

betrachten. Man erhält die Beziehung

$$\begin{aligned}\frac{p}{k_B T} &= -\frac{g_s}{V}\ln(1-z) - \frac{g_s}{(2\pi)^3}\int d^3k\, \ln(1-ze^{-\beta\varepsilon_{\boldsymbol{k},\sigma}}) \\ &= -\frac{g_s}{V}\ln(1-z) + \frac{g_s}{\lambda^3} f^-_{5/2}(z)\,. \end{aligned} \tag{5.90}$$

Normalerweise verschwindet im thermodynamischen Grenzfall $V \to \infty$, der Beitrag des BEKs. Da aber $f_{5/2}(z)$ nach oben beschränkt ist, wird für $n > n_c$ im Grenzfall $\mu \to 0^-$ ($z \to 1^-$) der Beitrag des ersten Terms genauso wichtig wie die restlichen Zustände.[8]

Zur genaueren Interpretation der Sprungtemperatur als Phasenübergang berechnen wir aus der freien Energie $F = -p_c V$ in (5.86) die Entropie (mit $p_c \propto T^{5/2}$ für $T < T_c$)

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = V\frac{\partial p_c}{\partial T} = \frac{5}{2}\frac{V p_c}{T} \propto T^{3/2}\,. \tag{5.91}$$

Damit ist für das ideale Bosegas der 3.HS erfüllt. Wenn wir die Entropie umschreiben als $S = s_{\mathrm{bg}} N_{\mathrm{bg}}$, dann sehen wir, dass die Entropie nur von den Teilchen im Bosegas getragen wird mit $s_{\mathrm{bg}} = 0{,}514\,\frac{5}{2}k_B$. Der Entropieunterschied der beiden Phasen im Phasengemisch ist damit gegeben durch $\Delta s = s_{\mathrm{bg}}$. Damit hat das System die latente Wärme

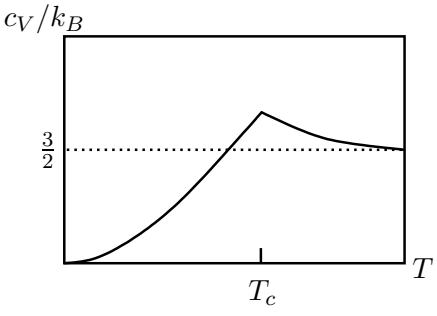
$$\ell = T\Delta s = 0{,}514\,\frac{5}{2}k_B T\,. \tag{5.92}$$

Weiterhin gibt es den Sprung $\Delta v = v_c$ im spezifischen Volumen. Die Clausius-Clapeyron-Beziehung (3.8), die man direkt verifizieren kann, verbindet das Verhältnis dieser Sprünge mit der Ableitung $\partial p_c/\partial T$ der „Dampfdruckkurve“ (5.83).

Die spezifische Wärme unterhalb der Sprungtemperatur ist gegeben durch

$$c_V = \frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{15}{4}\frac{v p_c}{T} \overset{(5.83)}{=} \frac{15}{4} \times 0{,}514 k_B \frac{v}{v_c} = 1{,}93\, k_B \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\,. \tag{5.93}$$

Die spezifische Wärme nimmt damit bei tiefen Temperaturen wie $T^{3/2}$ zu. Auf der Sprungtemperatur hat die spezifische Wärme den Wert $1{,}93\,k_B$, der größer ist als der Wert $\frac{3}{2}k_B$ bei hohen Temperaturen. Insgesamt zeigt die spezifische Wärme bei der Sprungtemperatur ein Maximum (Anomalie). An dieser Stelle tritt in der Wärmekapazität ein Knick auf (die erste Ableitung nach der Temperatur ist unstetig). Diese charakteristische Form wird auch als λ-Sprung bezeichnet, da der Temperaturverlauf der Wärmekapazität in der Nähe der Übergangstemperatur an den griechischen Buchstaben λ erinnert.



[8] Siehe auch Kap. 12 im Buch von K. Huang

Kapitel 6

Magnetismus

Magnetischen Systeme sind eine Testumgebung, um die Resultate der statistischen Physik zu überprüfen. Auf der einen Seite sind die Systeme genügend einfach, um theoretische Resultate (zum Teil auch exakt) zu erhalten, auf der anderen Seite gibt es experimentelle Methoden, wie zum Beispiel die Neutronenstreuung, mit denen man magnetische Eigenschaften von Materialien sehr genau bestimmen kann. Ein weiterer Vorteil ist, dass in den meisten Materialien, die typischen Energie des Magnetismus in der einfach zugänglichen Größenordnung von 100–1000 K liegt und dass die magnetischen Freiheitsgrade von anderen Freiheitsgraden relativ stark entkoppelt sind, so dass man sie getrennt verstehen kann.

Innerhalb der klassischen Physik kann man Magnetismus nicht erklären. In der Tat ist es die Aussage des *Bohr-van-Leeuwen-Theorems*, dass es keinen klassischen Magnetismus gibt. Die Quantenmechanik führt dazu, dass geladene Teilchen auf Grund der orbitalen Freiheitsgrade eine diamagnetische Antwort auf angelegte Magnetfelder erzeugen. Zudem gibt es ein intrinsisches Drehmoment, den Spin, der einen magnetischen Dipol erzeugt und damit zu einer paramagnetischen Antwort führt. In der Quantenmechanik gibt es viele verschiedene magnetische Phasen (Para-, Ferro-, Antiferro-, Spinglas-Magnetismus, ...) mit den verschiedensten Phasenübergängen dazwischen. Wir werden in diesem Kapitel damit nur einige Grundlagen erklären können. Mehr Informationen finden Sie in weiterführender Literatur, wie zum Beispiel im Buch von Chaikin und Lubensky.

6.1 Allgemeines

In magnetischen Systemen ist die Arbeitskoordinate die Magnetisierung $\mathcal{M}$ entlang des magnetischen Feldes mit der zugehörigen Gleichgewichtsgröße B_0, siehe Beispiel 1.4. Wir betrachten im Folgenden den Spin von N Teilchen, wobei wir N festhalten. Die

(quasistatische) Arbeit ist dann gegeben durch

$$\delta W = B_0\, d\mathcal{M}\,. \tag{6.1}$$

Im Vergleich zu den Flüssigkeiten und Gasen, welche wir im Kapitel 1 untersucht haben, gilt der Zusammenhang $(V, -p) \leftrightarrow (\mathcal{M}, B_0)$. Durch diese Analogie benennen wir die relevanten Thermodynamischen Potentiale die innere Energie $U(S, \mathcal{M})$, die freie Energie $F(T, \mathcal{M})$ und die Gibbs-Energie $G(T, B_0)$ mit

$$F = U - TS \qquad \text{und} \qquad G = U - TS - B_0\mathcal{M}\,. \tag{6.2}$$

Es gelten dabei die Fundamentalgleichungen

$$dF = -SdT + B_0\, d\mathcal{M} \qquad \text{und} \qquad dG = -SdT - \mathcal{M}\, dB_0\,. \tag{6.3}$$

Das magnetische Analog zur Kompressibilität ist die magnetische *Suszeptibilität*[1]

$$\chi_x = \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial B_0}\right)_x, \qquad \text{isotherm (für } x = T) \text{ und adiabatisch (für } x = S)\,. \tag{6.4}$$

Die Gleichung (2.17) hat nun die Form

$$C_{B_0} - C_{\mathcal{M}} = \frac{T}{\chi_T}\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)^2_{B_0} \tag{6.5}$$

mit der Wärmekapazität C_x bei festem $x = B_0, \mathcal{M}$. Für *paramagnetische* Substanzen gilt $\chi_T > 0$ und damit $C_{B_0} \geq C_{\mathcal{M}}$. Für *diamagnetische* Substanzen mit $\chi_T < 0$ gilt hingegen $C_{B_0} \leq C_{\mathcal{M}}$.

Beispiel 1: (Stabilitätsbedingungen)

Das Minimalprinzip auf den Potentialen $U(S, \mathcal{M})$, $H(S, B_0)$ führt insbesondere auf

$$\frac{T}{C_{\mathcal{M}}} = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \geq 0, \quad \frac{T}{C_{B_0}} = \frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \geq 0.$$

Damit erfüllen die spezifischen Wärmen die Stabilitätsbedingungen $C_{\mathcal{M}}, C_{B_0} > 0$.[2]

[1] Anders als die Kompressibilität definieren wir χ als eine extensive Antwortgröße.

[2] Die Stabilitätsbedingungen für χ_S, χ_T folgen aus den zweiten Ableitungen von $U^{\text{em}}(S, \mathcal{M})$, $F^{\text{em}}(T, \mathcal{M})$ nach $\mathcal{M}$. Hier muss allerdings berücksichtigt werden, dass $B_0 d\mathcal{M}$ nur die magnetostatische Energie der magnetischen Substanz ist, zu der noch der Feldenergieterm $Vd(\frac{1}{2}B_0^2) = VB_0\, dB_0$ addiert werden muss. Damit gilt $dF^{\text{em}} = dF + VB_0\, dB_0 = -SdT + B_0(VdB_0 + d\mathcal{M}) = -SdT + B_0\big(V/\chi_T + 1\big)d\mathcal{M}$. Die Stabilitätsbedingung $\partial^2 F^{\text{em}}/\partial \mathcal{M}^2 \geq 0$ lautet damit $\chi_T \geq -V$. Analog erhält man für U^{em} die Bedingung $\chi_S \geq -V$.

Beispiel 2: (Adiabatische Entmagnetisierung)

Wenn ein Körper adiabatisch magnetisiert wird, ändert sich seine Temperatur. Dies folgt aus der Beziehung

$$\left(\frac{\partial T}{\partial B_0}\right)_S = -\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial S}\right)_{B_0} = -\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)_{B_0}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{B_0} = -\frac{T}{C_{B_0}}\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)_{B_0}. \tag{6.6}$$

Bei der ersten Gleichung haben wir die Maxwellbeziehung

$$\left(\frac{\partial T}{\partial B_0}\right)_S = \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial B_0} = -\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial S}\right)_{B_0} \tag{6.7}$$

für die Enthalpie $H(S, B_0)$ mit $dH = TdS - \mathcal{M}\, dB_0$ benutzt. Falls $(\partial \mathcal{M}/\partial T)_{B_0}$ nicht verschwindet, ändert sich die Temperatur des Körpers, wenn das äußere Magnetfeld B_0 geändert wird. Dies ist der sogenannte *magneto-kalorische Effekt*. Bei Raumtemperatur ist er klein, bei tiefen Temperaturen kann er aber substanziell werden. Für paramagnetische Stoffe gilt das Curie-Gesetz $\mathcal{M} \propto T^{-1}$, siehe unten. Damit gilt $\partial \mathcal{M}/\partial T \propto -T^{-2} < 0$ und wir erhalten $(\partial T/\partial B_0)_S > 0$. Bei der adiabatischen *Entmagnetisierung* ($dB_0 < 0$) erniedrigt sich damit die Temperatur des Körpers.

6.2 Idealer Paramagnetismus

Ein einfaches Modell des Magnetismus berücksichtigt nur die potentielle (Zeeman-) Energie $H_B = -\sum_{i=1}^N \boldsymbol{m}_i \cdot \boldsymbol{B}_0$ von N magnetischen Momenten $\boldsymbol{m}_i$ im äußeren Feld $\boldsymbol{B}_0$. Wir wollen weiterhin annehmen, dass die magnetischen Momente von der Größe $\mu = |\boldsymbol{m}_i|$ nur zwei Möglichkeiten annehmen können mit $\boldsymbol{m}_i \cdot \boldsymbol{B}_0 = m_i B_0 = s_i \mu B_0$ mit $s_i = \pm 1$ (*Ising-Spin*): entweder richten sie sich im Feld aus ($s_i = +1$) oder sie zeigen in die entgegengesetzte Richtung ($s_i = -1$). Damit gibt es insgesamt 2^N mögliche Konfigurationen. Die Zustandssumme (bei B_0 fest) ergibt sich dann als[3]

$$\begin{aligned} Z_B &= \sum_{s_1,\ldots,s_N} e^{-\beta H_B} = \sum_{s_1,\ldots,s_N} e^{\beta\mu B_0 \sum_i s_i} = \Big(\sum_{s_1} e^{\beta\mu B_0 s_1}\Big)\cdots\Big(\sum_{s_N} e^{\beta\mu B_0 s_N}\Big) \\ &= \Big(\sum_s e^{\beta\mu B_0 s}\Big)^N = 2^N \cosh^N(\beta\mu B_0)\,. \end{aligned} \tag{6.8}$$

Aus der Zustandssumme erhält man die Gibbs-Energie

$$G(T, B_0) = -k_B T \ln Z_B = -N k_B T \ln[2\cosh(\mu B_0/k_B T)]\,, \tag{6.9}$$

die Magnetisierung

$$\mathcal{M} = \overline{\sum_i m_i} = -\left(\frac{\partial G}{\partial B_0}\right)_T = N\mu \tanh(\mu B_0/k_B T) \tag{6.10}$$

[3] Im Vergleich zum Gas entspricht Z_B der isotherm-isobare Zustandssumme. Der Term H_B entspricht dabei der Laplace-Transformation von $\mathcal{M}$ auf B_0, siehe (4.130).

und die Entropie

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{B_0} = Nk_B \ln 2 + Nk_B \ln\cosh(\mu B_0/k_B T) - \frac{B_0}{T}\mathcal{M}$$
$$= -Nk_B(p_+ \ln p_+ + p_- \ln p_-)\,. \tag{6.11}$$

Dabei ist $p_\pm = \left(1 + e^{\mp 2\mu B_0/k_B T}\right)^{-1}$ die Wahrscheinlichkeit, dass ein magnetisches Moment den Wert $s_i = \pm 1$ annimmt. Für den idealen Paramagneten ist die mittlere Energie[4]

$$\overline{H_B} = -B_0\mathcal{M} = -N\mu B_0 \tanh(\mu B_0/k_B T) \tag{6.12}$$

proportional zur Magnetisierung.

Im Hochtemperatur Grenzfall ($k_B T \gg \mu B_0$) folgt aus (6.10) das *Curie-Gesetz*

$$\mathcal{M} = \frac{N\mu^2 B_0}{k_B T}\,. \tag{6.13}$$

Bei tiefen Temperaturen mit $k_B T \ll \mu B_0$ saturiert die Magnetisierung

$$\mathcal{M} = N\mu(1 - 2e^{-2\mu B_0/k_B T}) \tag{6.14}$$

auf den maximalen Wert $N\mu$ bis auf exponentielle Korrekturen.

Bei endlichem Magnetfeld B_0 hat sowohl die Wärmekapazität[5]

$$C_{B_0} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{B_0} = \frac{N\mu^2 B_0^2}{k_B T^2 \cosh^2(\mu B_0/k_B T)} \tag{6.15}$$

als auch die Suszeptibilität

$$\chi_T = \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial B_0}\right)_T = \frac{N\mu^2}{k_B T \cosh^2(\mu B_0/k_B T)} = \frac{T C_{B_0}}{B_0^2} \tag{6.16}$$

ein Maximum bei $\mu B_0 \sim k_B T$ bevor die Freiheitsgrade bei tiefen Temperaturen (exponentiell) ausfrieren, siehe Abbildung 6.1. Wir finden bei tiefen Temperaturen das Verhalten $C_{B_0} \propto T^{-2} e^{-2\mu B_0/k_B T}$ und $\chi_T \propto T^{-1} e^{-2\mu B_0/k_B T}$. Für hohe Temperaturen gilt hingegen $\cosh \to 1$, so dass $C_{B_0} \propto T^{-2}$ und $\chi_T \propto T^{-1}$.

Für $B_0 = 0$ gilt das Curie-Gesetz

$$\chi_T = \frac{N\mu^2}{k_B T} \tag{6.17}$$

bei allen Temperaturen.

[4] Die Energie $\overline{H_B} = -B_0\mathcal{M} = -\sum_{i=1}^N \boldsymbol{m}_i \cdot \boldsymbol{B}_0$ liefert im Formalismus allerdings keinen Beitrag zur „inneren Energie“, sondern entspricht „nur“ der Legendre-Transformation von $\mathcal{M}$ nach B_0. Damit gilt $U = 0$ und $\overline{H_B} = G + TS = -B_0\mathcal{M} = \partial(\beta G)/\partial\beta$. Der Grund ist, dass für das vorliegende System ohne Wechselwirkung die Energie proportional zu der Magnetisierung ist. Damit sind $S(U, \mathcal{M})$ und $U(S, \mathcal{M})$ nicht gut definiert.

[5] Da bei fester Magnetisierung die mittlere Energie festgelegt ist, gilt das entartete Resultat $C_{\mathcal{M}} = 0$.

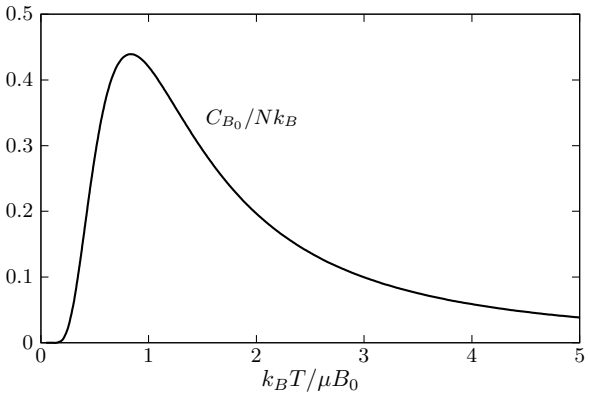


Abbildung 6.1: Die Wärmekapazität eines idealen Paramagneten zeigt die Schottky-Anomalie. Der Wert ist für hohe und für tiefe Temperaturen klein. Er hat ein Maximum $C^*_{B_0} \approx 0{,}44Nk_B$ bei $k_BT \approx 0{,}83\mu B_0$.

6.3 Ising-Modell

Der ideale Paramagnet berücksichtigt keine Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten und kann damit insbesondere keine Phasenübergänge beschreiben. Fügt man eine Wechselwirkungsenergie der Form

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{i,j} J_{ij}s_is_j - h\sum_i s_i, \qquad h = \mu B_0, \tag{6.18}$$

hinzu, erhält man das *Ising-Model*. Der Faktor $\frac{1}{2}$ sorgt dabei dafür, dass jedes Spin-Paar nur einmal gezählt wird.

Die Kopplungskonstanten $J_{ij} = J_{ji}$ haben die Einheiten „Energie“ und beschreiben die Wechselwirkung des Spins i mit dem Spin j. Man beachte, dass wegen $s_i^2 = 1$, die Gleichung (6.18) die allgemeinste Wechselwirkung für Ising-Spins darstellt. Die Wechselwirkung kann Ferromagnetismus ($J_{ij} > 0$), Antiferromagnetismus ($J_{ij} < 0$) und Spin-Gläser (J_{ij} zufällig) beschreiben. Normalerweise ist der Ursprung der Wechselwirkung J die *Austauschwechselwirkung*, d.h. die Kombination von der elektrostatischen Coulomb Wechselwirkung mit dem Pauli-Prinzip. Typische Größenordnungen sind $|J|/k_B \simeq 100$–$1000\,\mathrm{K}$.

Wir beschränken uns auf den Fall eines d-dimensionalen kubischen Gitters mit

$$J_{ij} = \begin{cases} J, & i \text{ und } j \text{ sind nächste Nachbarn} \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases} \tag{6.19}$$

Für L Momente in jede Dimension hat das System insgesamt $N = L^d$ Spins. Die Gibbs-Energie erhält man über die Zustandssumme

$$Z_B = \sum_{s_1,\ldots,s_N} e^{-\beta H} = e^{-\beta G}\,. \tag{6.20}$$

Im Allgemeinen ist diese Zustandssumme nicht analytisch lösbar. Eine nützliche Näherung ist die *Molekularfeldnäherung*. Dabei ersetzt man den Wechselwirkungsterm

$s_i s_j$ durch die Wechselwirkung von s_i mit dem (ortsunabhängigen) mittleren Spin $m = \overline{s}$ (Molekularfeld). Wir schreiben

$$s_i = m + (s_i - m) = m + \delta_i \,. \tag{6.21}$$

Die Energie ist damit gegeben durch ($\langle i,j\rangle$ summiert über die nächsten Nachbarn)

$$\begin{aligned} H &= -J \sum_{\langle i,j\rangle} s_i s_j - h \sum_i s_i = -J \sum_{\langle i,j\rangle} (m+\delta_i)(m+\delta_j) - h \sum_i s_i \\ &= -J \sum_{\langle i,j\rangle} \Big[m^2 + m(s_i - m) + m(s_j - m) + \delta_i \delta_j \Big] - h \sum_i s_i \\ &= -J \sum_i \Big(z m s_i - \tfrac{1}{2} z m^2 \Big) - h \sum_i s_i - J \sum_{\langle i,j\rangle} \delta_i \delta_j \,. \end{aligned} \tag{6.22}$$

Der Parameter $z = 2d$ beschreibt dabei die Anzahl nächster Nachbarn. Bis auf den letzten Term sind die Spins unabhängig. Wir möchten daher den letzten Term vernachlässigen. Dafür benötigen wir, dass die Korrelationen klein sind mit

$$\frac{\delta s_i \, \delta s_j}{m^2} = \frac{\overline{\delta_i \delta_j}}{m^2} \ll 1 \tag{6.23}$$

Da die Molekularfeldtheorie Korrelationen vernachlässigt, bricht sie insbesondere in der Nähe eines Phasenüberganges zusammen, siehe auch später.

Ohne den letzten Term hat die Energie die Form

$$H_{\mathrm{MF}} = -h_{\mathrm{eff}} \sum_i s_i + \frac{z}{2} N J m^2 \,. \tag{6.24}$$

Das ist die Energie eines idealen Paramagneten im effektiven Feld $h_{\mathrm{eff}} = h + zJm$. Eine analoge Rechnung wie im letzten Kapitel führt auf, vgl. (6.9),

$$G(T,h,m) = \frac{z}{2} N J m^2 - N k_B T \ln[2\cosh(\beta h_{\mathrm{eff}})] \,. \tag{6.25}$$

Im Gleichgewicht ist die Gibbs-Energie minimal bezüglich der Hemmung m. Damit gilt

$$0 = \frac{\partial G}{\partial m} = zNJm - zNJ \tanh(\beta h_{\mathrm{eff}}) \,. \tag{6.26}$$

Diese Gleichung entspricht der *Selbstkonsistenzgleichung*

$$m = \overline{s_i} = \frac{\sum_{s_i=\pm 1} s_i e^{\beta h_{\mathrm{eff}} s_i}}{\sum_{s_i=\pm 1} e^{\beta h_{\mathrm{eff}} s_i}} = \tanh(\beta h_{\mathrm{eff}}) = \tanh\Big[\beta(h + zJm)\Big] = -\frac{1}{N}\frac{\partial G}{\partial h} \tag{6.27}$$

für den mittleren Spin. Die Gleichung ist eine nichtlineare Gleichung für m. Die Lösung $m^* = m^*(T,h)$, welche das Potential $G(T,h) = G(T,h,m^*)$ aus (6.25) minimiert liefert die Thermodynamik.

Insbesondere ist man an der Suszeptibilität

$$\chi_T = -\mu^2 \frac{\partial^2 G(T,h)}{\partial h^2} \overset{(6.27)}{=} N\mu^2 \frac{\partial m^*}{\partial h} \tag{6.28}$$

interessiert. Mit der Selbstkonsistenzgleichung $m^* = \tanh(\beta h_{\text{eff}})$ erhalten wir

$$\frac{\chi_T}{N\mu^2} = \frac{\overbrace{\partial \tanh(\beta h_{\text{eff}})}^{\beta[1-\tanh^2(\beta h_{\text{eff}})]}}{\partial h_{\text{eff}}} \frac{\partial h_{\text{eff}}}{\partial h} = \beta(1-m^{*2}) \left(1 + zJ \frac{\partial m^*}{\partial h}\right) = \beta(1-m^{*2}) \left(1 + \frac{zJ\chi_T}{N\mu^2}\right)$$

und damit die Suszeptibilität

$$\chi_T = \frac{N\mu^2}{k_B T/(1-m^{*2}) - zJ} \tag{6.29}$$

als Funktion des mittleren Spins $m^* = \overline{s_i}$.

6.4 Magnetischer Phasenübergang

Die ungeordnete Phase bei hohen Temperaturen (über dem kritischen Punkt T_c siehe später) nennt man die *paramagnetische* Phase. In der paramagnetischen Phase kann die Näherung $\tanh x \approx x$ in der Selbstkonsistenzgleichung verwenden. Damit erhält man die Lösung

$$m^* = \frac{h}{k_B T - zJ} \tag{6.30}$$

Insbesondere gilt $m^* = 0$ für $B_0 = h = 0$. Das Curie-Gesetz wird in diesem Fall zum *Curie-Weiss-Gesetz*

$$\chi_T = \frac{N\mu^2}{k_B(T-T_c)}, \qquad (\text{für } T > T_c,\ h = 0) \tag{6.31}$$

modifiziert. Die Suszeptibilität divergiert bei der kritischen Temperatur (wir betrachten im Folgenden den ferromagnetischen Fall mit $J > 0$)

$$T_c = \frac{zJ}{k_B}\,. \tag{6.32}$$

Die Divergenz deutet an, dass die paramagnetische Lösung bei $m^* = 0$ für $T \leq T_c$ instabil wird.

Wir untersuchen diese Instabilität mit Hilfe der Selbstkonsistenzgleichung. Für $h = 0$ suchen wir eine Lösung von

$$m = \tanh(\beta z J m) = \tanh(T_c m/T)\,. \tag{6.33}$$

Der Wert $m = 0$ ist immer eine Lösung. Wie man aus der Graphik in Abbildung 6.2 erkennt, gibt es für $T < T_c$ die zusätzlichen Lösungen $\pm m(T,0)$. Diese Lösungen sind

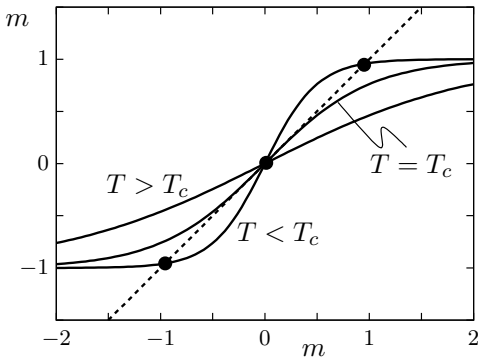


Abbildung 6.2: Graphische Lösung der Selbstkonsistenzgleichung für $h = 0$: Die Schnittpunkt zwischen der gestrichelten Linie ($m = m$) und der Kurve $\tanh(T_c m/T)$ gibt die Lösungen. In der ferromagnetischen Phase ($T < T_c$) gibt es 3 Lösungen während es in der paramagnetischen Phase ($T > T_c$) nur 1 Lösung gibt.

entartet und minimieren G. Man nennt $\mathcal{M} = N\mu\, m(T, 0)$ die *spontane Magnetisierung*, da sie ohne entsprechendes äußeres Feld auftritt. Damit ist das System für $T < T_c$ in einer *ferromagnetischen* Phase.

Nahe beim kritischen Punkt ist die Magnetisierung klein und man kann die Entwicklung $\tanh(x) \approx x - x^3/3$ verwenden. Für kleine Temperaturen saturiert $m^* \to 1^-$, womit man $\tanh x \approx 1 - 2e^{-2x}$ verwenden kann. Damit erhält man die Näherung

$$m^*(T,0) \begin{cases} = 0, & T \geq T_c\,, \\ \approx \sqrt{3(1 - T/T_c)}, & T \lesssim T_c\,, \\ \approx 1 - 2e^{-2T_c/T}, & T \ll T_c \end{cases} \tag{6.34}$$

für die Magnetisierung. Die Magnetisierung hat bei $T = T_c$ ein nichtanalytisches Verhalten, was den Phasenübergang signalisiert. Bei endlichem Magnetfeld hat die Selbstkonsistenzgleichung die Form

$$m = \tanh\Big[(k_B T_c m + h)/k_B T\Big]\,. \tag{6.35}$$

Für $h > 0$ wird die Entartung $\pm m$ aufgehoben und es gibt jeweils nur eine Lösung mit $m^* > 0$, welche die Gibbs-Energie minimiert. Wir untersuchen den Fall $T = T_c$. Mit der Entwicklung von $\tanh x$ erhalten wir

$$m^*(T_c, h) \approx \begin{cases} (3h/k_B T_c)^{1/3}, & h \ll k_B T_c\,, \\ 1 - 2e^{-2h/k_B T_c}, & h \gg k_B T_c\,. \end{cases} \tag{6.36}$$

Die restlichen thermodynamischen Größen können auf die Lösung $m^*(T, h)$ zurückgeführt werden.

Die Suszeptibilität ist gegeben durch (6.29). Für $h = 0$ divergiert sie am Phasenübergang mit

$$\chi_T \begin{cases} = \frac{N\mu^2}{k_B(T - T_c)}, & T > T_c\,, \\ \approx \frac{N\mu^2}{2k_B(T_c - T)}, & T \lesssim T_c\,. \end{cases} \tag{6.37}$$

Startend von der Gibbs-Energie (6.25)

$$G(T, h=0) = \frac{1}{2} N k_B T_c m^{*2} - N k_B T \ln\bigl[2\cosh(T_c m^*/T)\bigr] \tag{6.38}$$

erhalten wir die Entropie $S(T, h=0)$ durch Ableiten nach T. Dabei muss nur die explizite T Abhängigkeit benutzt werden, da G ein Minimum bezüglich m^* ist. Wir erhalten

$$\begin{aligned} S(T, h=0) &= -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_h = N k_B \ln\bigl[2\cosh(T_c m^*/T)\bigr] - \frac{N k_B T_c m^*}{T} \overbrace{\tanh(T_c m^*/T)}^{m^*} \\ &= N k_B \ln\bigl[2\cosh(T_c m^*/T)\bigr] - \frac{N k_B T_c m^{*2}}{T}\,. \end{aligned} \tag{6.39}$$

Bei tiefen Temperaturen gilt $\cosh(x) \approx \frac{1}{2} e^x$. Damit erfüllt das System den 3.HS mit

$$S(T \ll T_c, h=0) \approx N k_B T_c \frac{m^*(1-m^*)}{T} \overset{(6.34)}{\approx} \frac{2 N k_B T_c e^{-2T_c/T}}{T} \tag{6.40}$$

und die Freiheitsgrade frieren bei tiefen Temperaturen aus. Für Temperaturen $T \lesssim T_c$ können wir die Entropie für kleine m^* entwickeln mit dem Resultat

$$S = N k_B \ln(2) + N k_B \underbrace{\frac{T_c(T_c - 2T)}{2T^2}}_{\approx -1/2} m^{*2} + O(m^{*4})\,. \tag{6.41}$$

Für $T > T_c$ gilt $m^* = 0$ und wir erhalten $S(T > T_c, h=0) = N k_B \ln(2)$ von N ungeordneten Ising-Spins. Insgesamt gilt

$$S(T, h=0) \begin{cases} = N k_B \ln(2), & T > T_c, \\ \approx N k_B \ln(2) - \frac{3}{2} N k_B (1 - T/T_c), & T \lesssim T_c, \\ \approx 2 N k_B T_c e^{-2T_c/T}/T, & T \ll T_c\,. \end{cases} \tag{6.42}$$

Die Entropie hat damit bei $T = T_c$ ein nichtanalytisches Verhalten, was den Phasenübergang signalisiert, siehe Abbildung 6.3. Entsprechend hat die Wärmekapazität

$$C_{B_0}(T, h=0) = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_h \begin{cases} = 0, & T > T_c, \\ \approx \frac{3}{2} N k_B, & T \lesssim T_c, \\ \approx 4 N k_B T_c^2 e^{-2T_c/T}/T^2, & T \ll T_c\,. \end{cases} \tag{6.43}$$

beim Phasenübergang einen Sprung der Höhe $\frac{3}{2} N k_B$.

In der Nähe des kritischen Punktes $(T, h) = (T_c, 0)$ wird das Verhalten des Systems durch kritische Exponenten beschrieben. Diese sind

$$\begin{aligned} C_{B_0, h=0} &\propto |T - T_c|^{-\alpha}, & m^*_{h=0, T<T_c} &\propto (T_c - T)^{\beta}, \\ \chi_{T, h=0} &\propto |T - T_c|^{-\gamma}, & m^*_{T=T_c} &\propto h^{1/\delta}\,. \end{aligned}$$

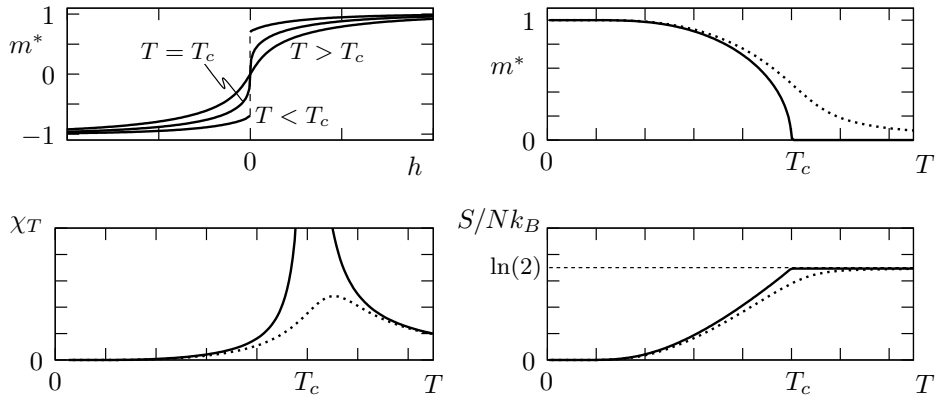


Abbildung 6.3: Resultate der Molekularfeldnäherung für das ferromagnetisch Ising-Modell für die Magnetisierung $\mathcal{M} = N\mu m^*$, die isotherme Suszeptibilität χ_T und die Entropie S. Die durchgezogenen Linien sind Resultate für ein äußeres Magnetfeld $B_0 = \mu h$. Die gestrichelten Kurven gelten für $h > 0$. Das System hat einen kritischen Punkt bei $(T, B_0) = (T_c, 0)$. Die Singularitäten werden durch ein endliches Magnetfeld aufgeweicht.

Die Resultate aus (6.43), (6.34), (6.37) und (6.36) liefern die Werte $\alpha = 0$, $\beta = \frac{1}{2}$, $\gamma = 1$, $\delta = 3$. Das sind dieselben Werte, die wir schon für das Van-der-Waals-Gas gefunden haben. Die kritischen Exponenten hängen in der Molekularfeldnäherung nicht vom System ab. Insbesondere verändert die Dimension d des Systems nur T_c aber nicht die Natur des Phasenübergangs. Es stellt sich allerdings heraus, dass die Molekularfeldnäherung nur für $d \geq 4$ gültig ist, da die Bedingung (6.23) für tiefere Dimensionen in der Nähe des Phasenüberganges nicht anwendbar ist. Insbesondere gibt es für $d = 1$ keinen Phasenübergang. In den anderen Dimensionen findet man:

d	α	β	γ	δ	
2	0	1/8	7/4	15	(Onsager Lösung)
3	0,110	0,326	1,24	4,79	(Monte-Carlo Simulation)
≥ 4	0	1/2	1	3	(Molekularfeldnäherung)

Man nennt diese Exponenten die Ising-Exponenten. Der Flüssig-Gas-Phasenübergang ist in derselben *Universalitätsklasse* und hat damit dieselben Exponenten. Es gibt allerdings auch noch andere Universalitätsklassen mit anderen Exponenten. Betrachtet man anstelle der Ising-Spins zum Beispiel klassische Einheitsvektoren $\boldsymbol{e} \in \mathbb{R}^2$ in der Ebene, dann ist man in der XY-Universalitätsklasse. Einheitsvektoren im 3D-Raum nennt man die Heisenberg-Universalitätsklasse, siehe auch das Buch von Chaikin-Lubensky.

Es stellt sich heraus, dass von den vier kritischen Exponenten nur zwei unabhängig

sind. Im Allgemeinen gelten die Ungleichungen

$$\begin{aligned} \alpha' + 2\beta + \gamma' &\geq 2 && \text{(Rushbrooke)}, \\ \alpha' + \beta(\delta+1) &\geq 2 && \text{(Griffiths)}, \\ \gamma' &\geq \beta(\delta-1) && \text{(Widom)}, \end{aligned} \tag{6.44}$$

wobei α', γ' die Exponenten angibt, wenn man sich dem kritischen Punkt von der Tieftemperaturphase nähert.[6] Nur zwei der drei Ungleichungen sind unabhängig, da (R) = (G) + (W) gilt.

Die Ungleichungen folgen aus thermodynamischen Überlegungen. Zum Beispiel folgt die Rushbrooke-Ungleichung aus der Beziehung

$$C_{B_0}(T, h=0) \overset{(6.5)}{=} \frac{T}{\chi_T} \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)^2_{B_0} + \overbrace{C_{\mathcal{M}}}^{\geq 0} \geq \frac{N^2\mu^2 T}{\chi_T} \left(\frac{\partial m^*}{\partial T}\right)^2_{h=0} . \tag{6.45}$$

Für $T \lesssim T_c$ gilt $C_{B_0} \propto (T_c - T)^{-\alpha'}$, $\chi_T \propto (T_c - T)^{-\gamma'}$, $m^*_{h=0} \propto (T_c - T)^{\beta}$. Aus (6.45) erhalten wir (für $T \to T_c^-$)

$$(T_c - T)^{-\alpha' - \gamma' - 2(\beta-1)} \geq \text{konst.} \tag{6.46}$$

Damit gilt die Rushbrooke-Ungleichung in der Form $0 \geq -\alpha' - \gamma' - 2(\beta - 1)$.

Die *Skalierungshypothese* $G(\lambda^a t, \lambda^b h) = \lambda G(t, h)$ mit $t = T/T_c - 1$, welche aus der Renormierungsgruppentheorie folgt, führt alle kritischen Exponenten auf a und b zurück. Zum Beispiel erhält man für die Magnetisierung $\mathcal{M} \propto m^*$ das Skalierungsverhalten

$$\lambda m^*(t, h) \propto -\lambda \left(\frac{\partial G}{\partial h}\right)_t = -\left(\frac{\partial G(\lambda^a t, \lambda^b h)}{\partial h}\right)_t \propto \lambda^b m^*(\lambda^a t, \lambda^b h) . \tag{6.47}$$

Setzen wir hier $h = 0$ und $\lambda = (-t)^{-1/a}$ (für $t < 0$) erhalten wir

$$m^*(t, 0) \propto (-t)^{(1-b)/a} m^*(-1, 0) . \tag{6.48}$$

Damit wird $\beta = (1 - b)/a$. Weiterhin ergibt die Wahl $t = 0$ und $\lambda = h^{-1/b}$ die Beziehung $1/\delta = 1/b - 1$. Setzt man diese Überlegungen auf die zweiten Ableitungen fort, erhält man die Zusammenhänge

$$\alpha = \alpha' = 2 - \frac{1}{a}, \qquad \beta = \frac{1-b}{a}, \qquad \gamma = \gamma' = \frac{2b-1}{a}, \qquad \delta = \frac{b}{1-b} . \tag{6.49}$$

Damit sind alle kritischen Exponenten auf a und b zurückgeführt. Insbesondere verlangt die Skalierungshypothese, dass $\alpha = \alpha'$, $\gamma = \gamma'$ und dass die Ungleichungen in (6.44) zu Gleichungen werden. Die Exponenten a, b sind nicht messbar. Meistens werden daher β, γ als „freie“ kritische Exponenten behandelt. Auflösen der Gleichungen in (6.44) nach α, δ führt dann auf den Zusammenhang

$$\alpha = 2(1 - \beta) - \gamma \qquad \text{und} \qquad \delta = 1 + \frac{\gamma}{\beta} . \tag{6.50}$$

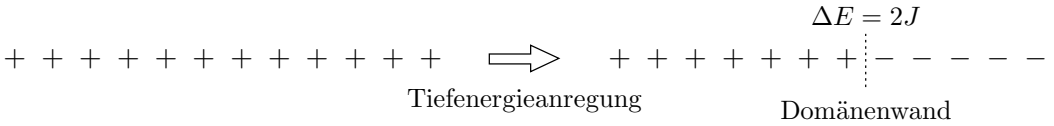
Man überprüft einfach, dass die kritischen Exponenten des Ising-Modells diese Beziehungen erfüllt.

[6] Eine solche Unterscheidung gibt es für β und δ nicht.

6.5 Peierls-Argument

Wir haben gesehen, dass die Resultate der Molekularfeldnäherung vor allem in tiefen Dimensionen falsch sind. Der Grund ist, dass tiefen Dimensionen die Koordinationszahl $z = 2d$ klein ist, so dass die Fluktuationen (6.23) wichtig und nicht vernachlässigbar sind. Somit braucht man zum Verständnis in tiefen Dimensionen einen alternativen Ansatz. Wir behandeln das Peierls-Argument, welches insbesondere zeigt, dass das Ising-Modell in einer Dimension keinen Phasenübergang hat.

1D: Wir möchten zeigen, dass es in einer Dimension für $T > 0$ keine spontane Magnetisierung gibt. Damit gibt es bei endlichen Temperaturen nur die paramagnetische Phase ohne Phasenübergang. Der Grundzustand bei $T = h = 0$ ist die Konfiguration $s_i = +1$ für alle i; oder $s_i = -1$, aber das Argument verbleibt in diesem Fall unverändert. Diese spontane Magnetisierung besteht auch bei kleinen $T > 0$, falls typische Konfigurationen aus der kanonischen Gesamtheit immer noch vorwiegend ausgerichtet mit sind. Sie verschwindet hingegen, falls große Domänen von umgedrehten Spins wahrscheinlich werden.



Betrachten wir nun die Wahrscheinlichkeit einer Konfiguration mit einer Domänenwand. Der Energieunterschied ist $\Delta E = 2J > 0$. Damit ist die Wahrscheinlichkeit einer *bestimmten* Domänenwand mit dem Boltzmannfaktor $e^{-\beta\Delta E}$ unterdrückt. Allerdings gibt es $\Gamma = N - 1$ Positionen für die Domänenwand. Die Wahrscheinlichkeit für eine *beliebige* Domänengrenze ist damit (p_0 ist die Wahrscheinlichkeit des Grundzustandes)

$$p_{\text{Wand}} = p_0(N-1)e^{-\beta\Delta E} = p_0 e^{-\beta\Delta F} \tag{6.51}$$

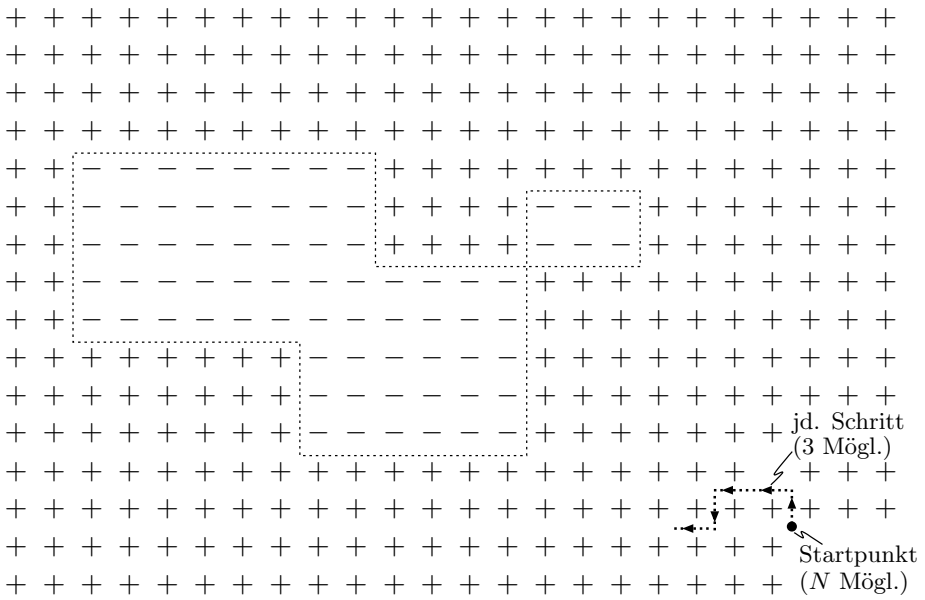
mit dem Unterschied in der freien Energie

$$\Delta F = \Delta E - k_B T \ln(N-1) = 2J - k_B T \ln(N-1)\,. \tag{6.52}$$

Der zweite Term entspricht dabei $-T\Delta S$ dem Entropieunterschied $\Delta S = k_B \ln(N-1)$ auf Grund der $N - 1$ Möglichkeiten für die Domänenwand. Im thermodynamischen Grenzfall $N \to \infty$ dominiert der entropische Term. Damit wird $p_{\text{Wand}} \gg p_0$ und die spontane Magnetisierung des Grundzustandes wird bei einer beliebigen endlichen Temperatur zerstört.

2D: Auch in zwei Dimensionen betrachten wir eine Domäne von $-$, welche in den Grundzustand $+$ eingebettet ist. Der Energieunterschied zum Grundzustand ist $\Delta E = 2JL$ mit L der Länge der Domänenwand. Die Anzahl Γ der Domänen mit einem

Umfang L sind $\Gamma \lesssim 4N3^{L-1}$. Diese Ungleichung folgt aus der folgenden Überlegung: <an kann eine Domänenwand zeichnen, indem an einer beliebigen Plakette startet (N Möglichkeiten) und dann in eine beliebige Richtung geht (4 Möglichkeiten). An jedem weiteren Schritt hat man dann maximal 3 Möglichkeiten (da man nicht mehr denselben Weg zurück darf).



Damit gibt es den Entropieunterschied

$$\Delta S = k_B \ln \Gamma \lesssim k_B L \ln(3) + O(\ln L)\,. \tag{6.53}$$

zwischen dem Grundzustand und einem Zustand mit einer (großen) Domänenwand mit $L^2 \propto N$. Damit erhalten wir den Unterschied in der freien Energie

$$\Delta F \gtrsim L\big[2J - \ln(3) k_B T\big]\,. \tag{6.54}$$

Für Temperaturen mit $k_B T \leq 2J/\ln(3) \approx 1{,}8J$ ist $\Delta F \geq 0$ und Domänenwände sind unterdrückt. Damit verleibt die spontane Magnetisierung des Grundzustandes auch bei endlichen Temperaturen bestehen. Das Peierls-Argument ist für die Einfachheit ziemlich gut, da der exakte Übergangspunkt bei $k_B T_c = 2J/\ln(1+\sqrt{2}) \approx 2{,}27\,J$ ist.

Kapitel 7

Nichtgleichgewicht und Transport

Bis jetzt haben wir Systeme im Gleichgewicht untersucht, ohne uns zu überlegen, wie das Gleichgewicht überhaupt erreicht wird. Wir wollen in diesem letzten Kapitel einen kleinen Ausblick auf System liefern, die nicht im Gleichgewicht sind. Dabei wollen wir uns auf System beschränken, die nur leicht aus dem Gleichgewicht gebracht worden sind. Insbesondere wollen wir annehmen, dass es schnelle Prozesse gibt, welche ein System in ein *lokales Gleichgewicht* bringen. Ein solches Gleichgewicht wird durch lokale Gleichgewichtsgrößen $T(\boldsymbol{r},t), p(\boldsymbol{r},t), \mu(\boldsymbol{r},t), \ldots$ beschrieben. Im vollständigen Gleichgewicht gilt aber natürlich, dass T, p, μ Konstanten sind. Das Erreichen des vollständigen Gleichgewichts wird durch die *hydrodynamischen* Moden geleistet.

7.1 Wärmeleitung

Wir beginnen mit der Wärmeleitung in einem homogenen System. Weg vom Gleichgewicht werden die Zustandsgrößen ortsabhängig. Das System lässt sich dann durch lokale Gleichgewichtsgrößen und lokale Zustandsgrößen, wie die innere Energiedichte $u(\boldsymbol{r},t)$, die Entropiedichte $s(\boldsymbol{r},t)$, ... beschreiben.

Die Energieerhaltung führt auf die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{j}^q = 0\,, \tag{7.1}$$

mit u der Energiedichte ($[u]$ = Energie/Volumen) und $\boldsymbol{j}^q$ der Wärmestromdichte ($[j^q]$ = Leistung/Fläche). Dabei ist $\boldsymbol{j}^q \cdot \boldsymbol{n}\, dA$ der Wärmestrom, der durch die Fläche dA mit dem Normalenvektor $\boldsymbol{n}$ fließt. Eine Ortsabhängigkeit der Temperatur $T(\boldsymbol{r},t)$ führt zu einem Wärmestromdichte $\boldsymbol{j}^q$. Für kleine Temperaturgradienten gilt das *Fourier-Gesetz*

$$\boldsymbol{j}^q = -\kappa \boldsymbol{\nabla} T \tag{7.2}$$

mit der Wärmeleitfähigkeit κ. Die Wärmeleitfähigkeit κ muss dabei positiv sein, damit die Wärme vom heißeren zum kälteren Ort fließt.

Um ein geschlossenes Gleichungssystem zu bekommen, müssen wir noch den thermodynamischen Zusammenhang

$$du = nc_V dT \tag{7.3}$$

verwenden mit $n = N/V$ der Teilchendichte und c_V der spezifischen Wärme pro Teilchen. Wir haben dabei angenommen, dass wir Wärmeleitung in einem Festkörper beschreiben, so dass wir thermische Ausdehnungseffekte vernachlässigen können (n bleibt fest, so dass $dn = dv = 0$). Setzen wir die Beziehungen (7.2) und (7.3) in die Kontinuitätsgleichung ein, erhalten wir die *Wärmeleitungsgleichung* ($\kappa = \text{konst.}$)

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D\,\Delta T \tag{7.4}$$

mit der (thermischen) Diffusionskonstanten

$$D = \frac{\kappa}{nc_V}\,. \tag{7.5}$$

Startend von einer Temperaturverteilung $T_0(\boldsymbol{r}) \leq T_{\max}$ zur Zeit $t = 0$, ist die Lösung der Wärmeleitungsgleichung zur Zeit $t > 0$ gegeben durch

$$T(\boldsymbol{r}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \int d^3r' e^{-|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|^2/4Dt}\, T_0(\boldsymbol{r}')\,. \tag{7.6}$$

Damit gilt für den Gradienten die Abschätzung

$$\begin{aligned} |\boldsymbol{\nabla} T(\boldsymbol{r}, t)| &= \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}(2Dt)} \left| \int d^3r'\, (\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}) e^{-|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|^2/4Dt}\, T_0(\boldsymbol{r}') \right| \\ &\leq \frac{T_{\max}}{(4\pi Dt)^{3/2}(2Dt)} \underbrace{\int d^3x\, x\, e^{-x^2/4Dt}}_{=4\pi \int_0^\infty dx\, x^3 e^{-x^2/4Dt} = 32\pi D^2 t^2} = \frac{2T_{\max}}{\sqrt{\pi Dt}}\,. \end{aligned} \tag{7.7}$$

Die Diffusion führt daher dazu, dass der Temperaturgradient abnimmt und im Grenzfall $t \to \infty$ verschwindet. Damit beschreibt die Wärmeleitungsgleichung die Thermalisierung des Systems. Für ein System der Größe L, braucht die Wärmeleitung die typische Zeit $\tau_{\text{diff}} = L^2/D$ um einen typischen Gradienten $T_{\max}/L$ auszugleichen.

Bemerkung: Die Wärmeleitungsgleichung gilt nur im hydrodynamischen Regime für Längen $L \gg \ell$ mit ℓ der *mittleren freien Weglänge* und Zeiten $\gg \tau$ mit $\tau = v\ell$ der *Streuzeit* (v ist die typische Geschwindigkeit der Teilchen). Für kürzere Zeiten und Längen muss eine mikroskopische Beschreibung, wie zum Beispiel die Boltzmann-Gleichung verwendet werden. Ein System das stark im Nichtgleichgewicht ist, thematisiert zuerst auf den Längenskala ℓ und Zeitskala τ in ein lokales Gleichgewicht. Danach folgt die „langsame“ Wärmeleitung auf der Zeitskala τ_{diff}, welche man als hydrodynamischen Transport bezeichnet.

7.2 Entropiefluss

Der Wärmetransport ist ein irreversibler Prozess. Deshalb geht er zusammen mit einer Entropieänderung. Mit der Definition $du = Tds$ (keine Ausdehnung $dv = 0$) finden wir aus der Kontinuitätsgleichung (7.1) die Beziehung

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T}\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j}^q = -\boldsymbol{\nabla}\cdot\frac{\boldsymbol{j}^q}{T} - \frac{1}{T^2}\boldsymbol{j}^q\cdot\boldsymbol{\nabla}T\,. \tag{7.8}$$

Der Term $\boldsymbol{j}^s = \boldsymbol{j}^q/T$ ist dabei die Entropiestromdichte/Entropiefluss. Die Entropie ist nicht erhalten. Damit erfüllt die Entropie keine quellenfreie Kontinuitätsgleichung, sondern es gilt

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j}^s = \dot{\mathsf{s}} \tag{7.9}$$

mit der *Entropieerzeugungsrate* (pro Volumen)

$$\dot{\mathsf{s}} = -\frac{\boldsymbol{j}^q\cdot\boldsymbol{\nabla}T}{T^2} \overset{(7.2)}{=} \kappa\frac{(\boldsymbol{\nabla}T)^2}{T^2} \geq 0\,. \tag{7.10}$$

Man beachte, dass die lokale Entropieerzeugung immer positiv ist, in Übereinstimmung mit dem 2.HS. Im Gleichgewicht gilt $\boldsymbol{\nabla}T = 0$ und damit wird keine neue Entropie mehr produziert. Der Entropiefluss führt dann auf $s =$ konst. Als Resultat wird die Gesamtentropie $S = Vs$ im Gleichgewicht extensiv.

7.3 Onsagersche Reziprozitätsbeziehungen

Wir wollen die Überlegungen nun etwas verallgemeinern. Dazu untersuchen wir ein kleines Teilsystem (viel größer als ℓ aber auch viel kleiner als die Systemgröße L). Dieses wird durch die Zustandsgrößen $\tilde{\alpha}_i = \alpha_{0,i} + \alpha_i$, $i = 1, 2, \ldots, f$ beschrieben (zum Beispiel U, N, $\ldots$). Im Gleichgewicht haben diese den Wert $\alpha_{0,i}$ mit der Entropie S_0. Betrachten wir nun eine Fluktuation α_i mit der Entropieänderung

$$\Delta S = S - S_0 = \frac{1}{2}\sum_{i,j}(d^2S)_{ij}\alpha_i\alpha_j, \tag{7.11}$$

wobei $d^2S \leq 0$. Die Wahrscheinlichkeitsdichte, das System in einem Zustand mit den Abweichungen α_i zu finden, ist gegeben durch[1]

$$\rho(\boldsymbol{\alpha}) = \rho(\alpha_1, \ldots, \alpha_f) = \rho(0, \ldots, 0)e^{\Delta S/k_B}\,. \tag{7.12}$$

Im Folgenden ist es hilfreich, die *thermodynamisch konjugierten Größen*

$$\gamma_i = \frac{\partial S}{\partial \alpha_i} = \sum_j (d^2S)_{ij}\alpha_j \tag{7.13}$$

[1] Für kurze Zeitskalen (natürlich trotzdem länger als die Streuzeit) kann man sich das System lokal als ein abgeschlossenes System vorstellen. Erst später werden die Hemmungen durch die hydrodynamischen Moden aufgehoben.

einzuführen. Im Gleichgewicht ist S maximal und damit $\gamma_j = 0$. Man nennt γ_i auch die *thermodynamischen Kräfte*. Damit erhält man die Korrelationen

$$\begin{aligned}\overline{\alpha_i\gamma_j} &= \int d^f\alpha\,\alpha_i\gamma_j\rho(\boldsymbol{\alpha}) = k_B\int d^f\alpha\,\alpha_i\frac{\partial\rho(\boldsymbol{\alpha})}{\partial\alpha_j} = -k_B\int d^f\alpha\,\rho(\boldsymbol{\alpha})\frac{\partial\alpha_i}{\partial\alpha_j}\\ &= -k_B\delta_{ij}\,. \end{aligned} \tag{7.14}$$

Oft ist es am einfachsten die konjugierten Größen über folgende Eigenschaft zu bestimmen: Die Entropieerzeugung ist gegeben durch

$$\dot S = \sum_i \frac{\partial S}{\partial\alpha_i}\frac{d\alpha_i}{dt} = \sum_i \gamma_i\frac{d\alpha_i}{dt} \tag{7.15}$$

wobei $d\alpha_i/dt$ der zu der Kraft γ_i gehörende Strom ist.

Beispiel 1: Wir bestimmen die zu $\alpha = U$ konjugierte Größe für den Wärmetransport aus Kapitel 7.1. Dazu betrachten wir zwei Systeme, die sich im thermischen Kontakt befinden. Der Wärmestrom ist gegeben durch $I^q = \dot U_2 = -\dot U_1$. Die Entropien S_i der beiden Systeme ändern sich gemäß $dS_i = dU_i/T_i$ (keine Ausdehnung). Die Entropieerzeugung ergibt sich somit zu, vgl. (2.5),

$$\dot S = \dot S_1 + \dot S_2 = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) I^q = \Delta\left(\frac{1}{T}\right) I^q\,. \tag{7.16}$$

Damit ist thermodynamische Kraft $\gamma = \Delta(1/T) = 1/T_2 - 1/T_2$.

Mit dem Wärmestrom $I^q = \frac{1}{2}(\dot U_2 - \dot U_1)$ geht ein Entropiestrom $I^s = \frac{1}{2}(\dot S_2 - \dot S_1)$ einher. Damit erhält man die diskrete Version $\dot S_1 + I^s = \frac{1}{2}\dot S$ der Entropiebilanzgleichung (7.9), was bedeutet, dass in dieser Analogie die Hälfte der gesamten Entropieerzeugung dem System 1 zugeordnet wird. Entsprechend gilt für das zweite System $\dot S_2 - I_s = \frac{1}{2}\dot S$, so dass auch hier die zweite Hälfte der Entropieproduktion erfasst wird.

Beispiel 2: In Anwendungen verwendet man oft eine lokale Version des letzten Beispiels. Dabei spielt die Energiedichte u die Rolle der lokalen Zustandsgröße. Die Entropiedichte kann sich nach (7.9) sowohl durch einen Entropiefluss (Wärmestrom ohne Temperaturdifferenz) als auch durch eine Entropieerzeugung $\dot{\mathsf{s}}$ ändern. Die lokale Version der Entropieerzeugung (7.16) ist

$$\dot{\mathsf{s}} \overset{(7.10)}{=} -\frac{\boldsymbol{\jmath}^q\cdot\boldsymbol{\nabla}T}{T^2} = \left(\boldsymbol{\nabla}\frac{1}{T}\right)\cdot\boldsymbol{\jmath}^q\,. \tag{7.17}$$

Die Entropieerzeugung tritt auf wegen eines Wärmestromes von einer heißen zu einer kalten Temperatur. Ein Vergleich mit (7.15) zeigt, dass $\gamma_i = \partial_i(1/T)$ die konjugierten Kräfte zu den Stromdichten $d\alpha_i/dt = \jmath^q_i$ sind.

Im Gleichgewicht gilt $\alpha_i = \gamma_j = 0$. Falls die Abweichungen vom Gleichgewicht klein sind, erfüllen die Größen α_i lineare Bewegungsgleichungen

$$\frac{d\alpha_i(t)}{dt} = \sum_j L_{ij}\gamma_j(t) = \sum_{j,k} L_{ij}\,(d^2S)_{jk}\,\alpha_k(t) \tag{7.18}$$

mit den Onsager-Transportkoeffizienten L_{ij}.

Die onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen folgen aus der *mikroskopischen Reversibilität*. Wir betrachten zunächst ein zeitumkehrinvariantes System ($\boldsymbol{B}_0 = 0$) im Gleichgewicht und nehmen an, dass alle α_i sich unter Zeitumkehr nicht ändern. Dann gilt für mikroskopischen Fluktuationen ($\tau > 0$)

$$\overline{\alpha_i(t)\alpha_j(t+\tau)} \overset{(\tau\mapsto-\tau)}{=} \overline{\alpha_i(t)\alpha_j(t-\tau)} \overset{(t\mapsto t+\tau)}{=} \overline{\alpha_j(t)\alpha_i(t+\tau)} \tag{7.19}$$

Ableiten dieser Beziehung nach τ unter Benutzung von (7.18) führt auf

$$\sum_k L_{jk}\,\overline{\alpha_i(t)\gamma_k(t+\tau)} = \sum_k L_{ik}\,\overline{\alpha_j(t)\gamma_k(t+\tau)}\,. \tag{7.20}$$

Im Grenzfall $\tau \to 0^+$ erhalten wir mit (7.14) die Reziprozitätsbeziehung

$$L_{ji} = L_{ij}\,. \tag{7.21}$$

Man kann diese Beziehung mit einem analogen Beweis verallgemeinern: sei ϵ_i die Parität der Zustandsgröße α_i unter Zeitumkehr, d.h.

$$\epsilon_i = \begin{cases} 1, & \text{falls } \alpha_i(t) = \alpha_i(-t), \\ -1, & \text{falls } \alpha_i(t) = -\alpha_i(-t). \end{cases} \tag{7.22}$$

Dann gilt die *onsagersche Reziprozitätsbeziehung*

$$L_{ij}(\boldsymbol{B}_0) = \epsilon_i\epsilon_j L_{ji}(-\boldsymbol{B}_0)\,. \tag{7.23}$$

Man beachte, dass α_i und γ_i dieselbe Parität haben, während der Strom $d\alpha_i/dt$ die umgekehrte Parität aufweist. Damit brechen die (makroskopischen) Bewegungsgleichungen (7.18) die Zeitumkehrinvarianz und führen (im Allgemeinen) zu einer irreversiblen Dynamik.

Beispiel 3: (Elektrische Reziprozität)

Elektrischer Transport wird beschrieben durch das *ohmsche Gesetz*

$$j_i = \sum_{j=1}^{3} \sigma_{ij}\,E_j\,. \tag{7.24}$$

Der Leitfähigkeitstensor σ_{ij} verknüpft dabei elektrische Feldstärke $\boldsymbol{E}$ mit der elektrischen Stromdichte $\boldsymbol{j}$. Der Strom erzeugt die elektrische Leistungsdichte

$$\dot{u} = \boldsymbol{E} \cdot \boldsymbol{j} = \sum_{i,j} \sigma_{ik} E_i E_k \geq 0 \,. \tag{7.25}$$

Bei der (festen) Temperatur T führt zu einer Entropieerzeugung (pro Volumen)

$$\dot{\mathsf{s}} = \frac{\dot{u}}{T} = \frac{1}{T} \boldsymbol{E} \cdot \boldsymbol{j} \,. \tag{7.26}$$

Damit ist $\gamma_i = E_i/T$ die thermodynamische Kraft zur elektrischen Stromdichte $d\alpha_i/dt = j_i$.

Ein Vergleich von (7.24) mit (7.18) zeigt, dass die Onsager-Transportkoeffizienten gegeben sind durch

$$L_{ij} = T\sigma_{ij} \,. \tag{7.27}$$

Für elektrischen Transport gilt die Reziprozitätsbeziehung

$$\sigma_{ij}(\boldsymbol{B}_0) = \sigma_{ji}(-\boldsymbol{B}_0) \,. \tag{7.28}$$

Für ein isotropes Material gilt $\sigma_{ij} = \delta_{ij}\sigma$. Damit ist σ notwendigerweise eine gerade Funktion des magnetisches Feldes $\boldsymbol{B}_0$.

Die Leitfähigkeit σ_{yx} wird in einem Versuchsaufbau bestimmt, bei dem man die Spannung in die x-Richtung angelegt und den Strom in die y-Richtung misst. Ohne angelegtes Magnetfeld ($\boldsymbol{B}_0 = 0$) verlangt die Reziprozität, dass das Ergebnis dasselbe ist, wenn man Spannung und die Strommessung vertauscht (und damit σ_{xy} misst).

Beispiel 4: (dissipative und reaktive Transportkoeffizienten)

Die Entropieerzeugung hat die Form, vgl. (7.15),

$$\dot{\mathsf{s}} = \sum_i \gamma_i \frac{d\alpha_i}{dt} = \sum_{i,j} L_{ij}(\boldsymbol{B}_0)\gamma_i\gamma_j = \sum_{i,j} \tilde{L}_{ij}(\boldsymbol{B}_0)\gamma_i\gamma_j \tag{7.29}$$

mit der symmetrischen Matrix

$$\tilde{L}_{ij}(\boldsymbol{B}_0) = \frac{1}{2}\big[L_{ij}(\boldsymbol{B}_0) + L_{ji}(\boldsymbol{B}_0)\big] = \frac{1}{2}\big[L_{ij}(\boldsymbol{B}_0) + \epsilon_i\epsilon_j L_{ij}(-\boldsymbol{B}_0)\big] \,. \tag{7.30}$$

Damit die Entropieerzeugung (wie vom 2.HS verlangt) immer positiv ist, muss die Matrix $\tilde{L}_{ij}$ positiv semi-definit sein. Man bezeichnet $\tilde{L}$ den *dissipativen* Anteil der Transportkoeffizienten. Falls die Freiheitsgrade i und j dieselbe Parität aufweisen ($\epsilon_i\epsilon_j = 1$), ist $\tilde{L}_{ij}$ eine gerade Funktion des Magnetfeldes $\boldsymbol{B}_0$. Im entgegengesetzten Fall ist $\tilde{L}_{ij}$ eine ungerade Funktion. Der verbleibende Anteil

$$,\hat{L}_{ij} = \frac{1}{2}\big[L_{ij}(\boldsymbol{B}_0) - L_{ji}(\boldsymbol{B}_0)\big] = \frac{1}{2}\big[L_{ij}(\boldsymbol{B}_0) - \epsilon_i\epsilon_j L_{ij}(-\boldsymbol{B}_0)\big] \tag{7.31}$$

mit $L_{ij} = \tilde{L}_{ij} + \hat{L}_{ij}$ nennt man die *reaktiven* Transportkoeffizienten, welche die jeweils umgekehrte Parität als Funktion des Magnetfeldes $\boldsymbol{B}_0$ aufweisen.

Beispiel 5: (Elektrischer Transport in 2D)

Der elektrische Transport in 2D ist beschrieben durch den Leitfähigkeitstensor (B_0 ist die Magnetfeldstärke senkrecht zur Ebene)

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx}(B_0) & \sigma_{xy}(B_0) \\ \sigma_{yx}(B_0) & \sigma_{yy}(B_0) \end{pmatrix} . \tag{7.32}$$

Für ein isotropes Material gilt $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$ und $\sigma_{xy} = -\sigma_{yx}$, da nur die beiden (reellen) Matrizen $I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ und $J = i\sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$ unter einer allgemeinen Rotationen $R = e^{\phi J}$ in der Ebene invariant bleiben mit $R(\alpha I + \beta J)R^T = \alpha I + \beta J$.

Mit den Resultaten aus dem letzten Beispiel ist die *longitudinale* Leitfähigkeit $\sigma_{xx}(B_0) = \sigma_{yy}(B_0)$ gerade in B_0 und führt zu Dissipation. Die *transversale* Leitfähigkeit $\sigma_{xy}(B_0) = -\sigma_{yx}(B_0)$ (ungerade in B_0) ist rein reaktiv. Für kleine Magnetfeldstärken wird σ_{xy} damit proportional zu B_0 (*Hall-Effekt*). Beim perfekten Hall-Effekt gilt $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = 0$ (keine Dissipation). Somit kann man diesen Effekt in einem abgeschlossen System mit einer Hamiltonfunktion beschreiben. Die Quantisierung des Problems führt auf Landau-Niveaus und auf $\sigma_{xy} = \nu e^2/h$ mit $\nu \in \mathbb{Z}$ (*Quanten-Hall-Effekt*).

7.4 Thermoelektrische Effekte

Wir wenden die Resultate aus dem letzten Kapitel auf thermoelektrische Prozesse an. Wir betrachten ein System aus geladenen Teilchen mit der Ladung q. Anders als in Kapitel 7.1 wollen wir neben Energietransport nun auch Teilchentransport zulassen. Die Veränderung der Teilchenzahl führt auf die Arbeit

$$\delta W = \delta W_{\text{chem.}} + \delta W_{\text{eletr.}} = \mu dN + \Phi dQ = (\mu + q\,\Phi)dN = \mu_e dN \tag{7.33}$$

mit dem elektrochemischen Potential $\mu_e = \mu + q\,\Phi$. Für geladene Teilchen spielt das elektrochemische Potential die Rolle des chemischen Potentials. Insbesondere ist $\mu_e(\boldsymbol{r}) = \text{konst.}$ im Gleichgewicht.

Bemerkung: In einem Metall ist normalerweise das chemische Potential μ durch die positive Hintergrundladung auf ε_F festgelegt und kann nicht wesentlich verändert werden. Aus diesem Grund können wir in einem Metall die elektrochemische Kraft $\boldsymbol{\nabla}\mu_e = -q\boldsymbol{\mathcal{E}}$ durch die elektrische Kraft $q\boldsymbol{\nabla}\Phi = -q\boldsymbol{E}$ ersetzen.

Die Änderung der Entropie wird beschrieben durch $Tds = du - \mu_e dn$ (wir vernachlässigen wiederum thermische Ausdehnungseffekte). Das führt auf die Beziehung

$$T\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\partial u}{\partial t} - \mu_e \frac{\partial n}{\partial t} . \tag{7.34}$$

Die Änderung der Teilchendichte ist gegeben durch die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{j}^n = 0 \tag{7.35}$$

mit der Teilchenstromdichte $\boldsymbol{j}^n$. Für die Energie gilt analog

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{j}^e = 0 \tag{7.36}$$

mit der Energiestromdichte $\boldsymbol{j}^e$. Im Vergleich zu Gleichung (7.1) ist auf Grund der elektrochemischen Arbeit nicht der gesamte Energiestrom ein Wärmestrom. Vielmehr gilt

$$\boldsymbol{j}^q = T\boldsymbol{j}^s = \boldsymbol{j}^e - \mu_e \boldsymbol{j}^n \tag{7.37}$$

wegen der Fundamentalgleichung $Tds = du - \mu_e dn$. Zum besseren Verständnis des Wärmestromes $\boldsymbol{j}^q$ betrachten wir einen Teilchenaustausch, bei dem jedes Teilchen die Energie $\varepsilon = \mu_e$ trägt. In diesem Fall gilt $\boldsymbol{j}^e = \mu_e \boldsymbol{j}^n$ und der Prozess findet reversible ohne Wärmeaustausch statt. Ein endlicher Wärmestrom entspricht damit dem Austausch von „heißen“ ($\varepsilon > \mu_e$) oder „kalten“ ($\varepsilon < \mu_e$) Teilchen.

Wir verwenden die beiden Kontinuitätsgleichungen in (7.34) und erhalten

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T}\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{j}^e + \mu_e \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{j}^n \overset{(7.37)}{=} -\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{j}^s + \boldsymbol{j}^e \cdot \boldsymbol{\nabla}\frac{1}{T} - \boldsymbol{j}^n \cdot \boldsymbol{\nabla}\frac{\mu_e}{T} \tag{7.38}$$

Ein Vergleich mit (7.9) zeigt, dass die letzten beiden Terme die Entropieerzeungungsrate $\dot{\mathsf{s}}$ sind. Damit gilt

$$\dot{\mathsf{s}} = \boldsymbol{j}^e \cdot \boldsymbol{\nabla}\frac{1}{T} - \boldsymbol{j}^n \cdot \boldsymbol{\nabla}\frac{\mu_e}{T} = \left(\boldsymbol{\nabla}\frac{1}{T}\right) \cdot \boldsymbol{j}^q - \frac{1}{T}(\boldsymbol{\nabla}\mu_e) \cdot \boldsymbol{j}^n \,. \tag{7.39}$$

Wie bereits gezeigt, beschreibt der erste Term die Entropieerzeugung infolge eines Wärmestroms von einer höheren zu einer niedrigeren Temperatur. Der zweite Term entspricht der jouleschen Wärme $\boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot \boldsymbol{j}$, wobei $\boldsymbol{j} = q\boldsymbol{j}^n$. die elektrische Stromdichte bezeichnet. Er entsteht dadurch, dass elektrochemische Arbeit in Wärme umgewandelt wird.

Ein Vergleich von (7.39) mit (7.15) zeigt, dass $\boldsymbol{\nabla}(1/T)$ und $-(\boldsymbol{\nabla}\mu_e)/T$ die thermodynamischen Kräfte zu den Strömen $\boldsymbol{j}^q$ und $\boldsymbol{j}^n$ sind.[2] Die Reziprozitätsbeziehungen (für $\boldsymbol{B}_0 = 0$) lauten

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{j}^n &= -L_{11}\frac{1}{T}\boldsymbol{\nabla}\mu_e + L_{12}\boldsymbol{\nabla}\frac{1}{T} = -\frac{L_{11}}{T}\boldsymbol{\nabla}\mu_e - \frac{L_{12}}{T^2}\boldsymbol{\nabla}T \,, \\
\boldsymbol{j}^q &= -L_{12}\frac{1}{T}\boldsymbol{\nabla}\mu_e + L_{22}\boldsymbol{\nabla}\frac{1}{T} = -\frac{L_{12}}{T}\boldsymbol{\nabla}\mu_e - \frac{L_{22}}{T^2}\boldsymbol{\nabla}T \,.
\end{aligned} \tag{7.40}$$

[2] Alternativ könnte man $\boldsymbol{j}^e$ und $\boldsymbol{j}^n$ als unabhängige Ströme betrachten. In diesem Fall wären die Kräfte $\boldsymbol{\nabla}(1/T)$ und $-\boldsymbol{\nabla}(\mu_e/T)$.

Wir wollen nun die drei Transportgrößen L_{11}, L_{12}, L_{22} mit schon bekannten Größen in Zusammenhang bringen. Für den Wärme- und Ladungstransport gilt die Standardform

$$\boldsymbol{j}^q = -\kappa\,\boldsymbol{\nabla}T + \Pi\,\boldsymbol{j}\,, \qquad\qquad \boldsymbol{\mathcal{E}} = \frac{1}{\sigma}\,\boldsymbol{j} + \epsilon\,\boldsymbol{\nabla}T\,, \tag{7.41}$$

mit dem Peltier-Koeffizienten Π und der Thermokraft ϵ (Seebeck-Koeffizient). Der Grund für diese Schreibweise ist, dass experimentell der elektrische Strom $\boldsymbol{j} = q\,\boldsymbol{j}^n$ und der Temperaturgradient $\boldsymbol{\nabla}T$ am einfachsten festgehalten werden können. Ein Vergleich von (7.40) und (7.41) liefert Zusammenhänge zwischen den Koeffizienten. Betrachten wir zum Beispiel den Fall $\boldsymbol{\nabla}T = 0$, so erhalten wir

$$\sigma = \frac{q^2 L_{11}}{T} \qquad \text{und} \qquad \sigma\Pi = \frac{qL_{12}}{T}\,. \tag{7.42}$$

Analog finden wir für $\boldsymbol{\nabla}\mu_e = -q\boldsymbol{\mathcal{E}} = 0$ die Relationen

$$\sigma\epsilon = \frac{qL_{12}}{T^2} \qquad \text{und} \qquad \kappa + \sigma\epsilon\Pi = \frac{L_{22}}{T^2}\,. \tag{7.43}$$

Ein Vergleich der beiden Ausdrücke für L_{12} liefert die Reziprozitätsbeziehung

$$\Pi = \epsilon\,T \tag{7.44}$$

zwischen dem Peltier-Koeffizienten und der Thermokraft.

Wir wollen die Gleichungen (7.41) mit ein paar Beispielen besser verstehen.

Beispiel 6: (Elektrische Leitung)

Für ein System ohne Temperaturgradient $\boldsymbol{\nabla}T = 0$ gilt das ohmsche Gesetz

$$\boldsymbol{j} = \sigma\boldsymbol{\mathcal{E}}\,, \tag{7.45}$$

wobei $\boldsymbol{\mathcal{E}} = \boldsymbol{E} - (1/q)\boldsymbol{\nabla}\mu$ die komplette elektrochemische Kraft berücksichtigt. Man beachte, dass auch ohne Temperaturgradient Wärme transportiert wird mit

$$\boldsymbol{j}^q = \Pi\,\boldsymbol{j} = \Pi\,\sigma\boldsymbol{\mathcal{E}}\,. \tag{7.46}$$

Beispiel 7: (Wärmeleitung)

Die Wärmeleitung aus Kapitel 7.1 ergibt sich für den Fall, dass kein elektrischer Strom/Teilchenstrom fließt, $\boldsymbol{j} = 0$. Wir erhalten dann das Fourier-Gesetz

$$\boldsymbol{j}^q = -\kappa\boldsymbol{\nabla}T\,. \tag{7.47}$$

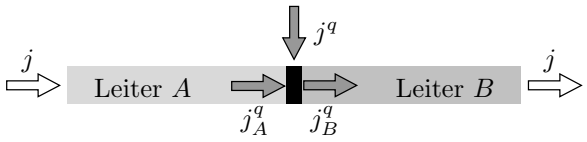
Man beachte, dass in diesem Fall die elektrochemische Kraft nicht verschwindet, sondern

$$\boldsymbol{\mathcal{E}} = \epsilon\boldsymbol{\nabla}T \tag{7.48}$$

gilt. Aus diesem Grund nennt man den Koeffizienten ϵ die *Thermokraft*.

Beispiel 8: (Peltier-Effekt)

Wir betrachten zwei unterschiedliche Metalle (A und B) bei einer homogenen Temperatur T. Wir treiben einen elektrischen Strom j durch den Kontakt.

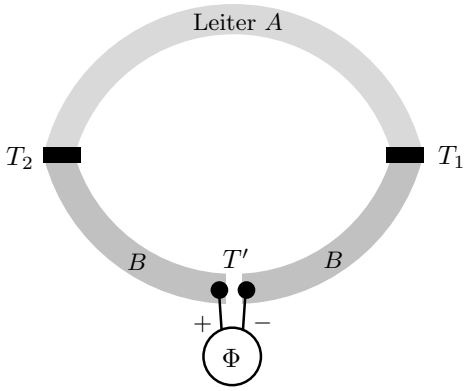


Der Wärmestrom ist dann gegeben durch (7.46). An der Kontaktstelle gibt es eine Diskontinuität der Größe

$$j^q = j^q_B - j^q_A = (\Pi_B - \Pi_A) j \,. \tag{7.49}$$

Im stationären System muss diese Wärme dem Kontakt zugefügt werden, wenn der Strom j von Leiter A nach Leiter B getrieben wird. Dreht man die Stromrichtung um, so ändert sich auch das Vorzeichen von j^q. Für eine Stromrichtung kühl der Kontakt, in die andere Richtung heizt er sich auf.

Beispiel 9: (Seebeck-Effekt)



Der Seebeck-Effekt ist eng mit dem Peltier-Effekt verwandt. Man betrachtet nun aber einen (elektrisch) offenen Schaltkreis mit $\boldsymbol{j} = 0$. Zwei Metalle werden durch zwei Kontakte bei unterschiedlichen Temperaturen T_1, T_2 miteinander verbunden. Die resultierende Spannung Φ kann dann mit einem Spannungsmessgerät bei der Temperatur T' bestimmt werden.

Im offenen Schaltkreis gilt Gleichung (7.48). Die elektromotorische Kraft ist gegeben durch

$$\Phi = -\oint \boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot d\boldsymbol{s} = -\oint \epsilon \boldsymbol{\nabla} T \cdot d\boldsymbol{s} = \oint T \boldsymbol{\nabla} \epsilon \cdot d\boldsymbol{s} \,. \tag{7.50}$$

In der letzten Form hat das Integral nur einen Beitrag bei den Kontakten.[3] Damit folgt

$$\Phi = T_1(\epsilon_A - \epsilon_B) + T_2(\epsilon_B - \epsilon_A) = (\epsilon_B - \epsilon_A)(T_2 - T_1) \,. \tag{7.51}$$

[3]Wir nehmen an, dass die Temperaturabhängigkeit von ϵ innerhalb eines Materials viel kleiner ist als der Unterschied zwischen den Materialien.

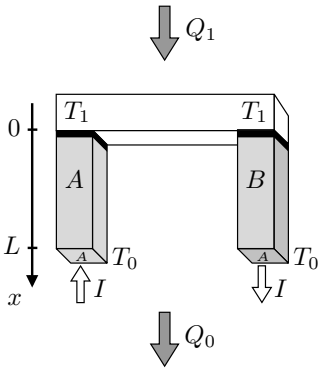


Abbildung 7.1: Aufbau eines Peltier Elements. Es besteht aus drei Leitern. Zwei Säulen aus den Leitermaterialien A und B die durch einen Querbalken verbunden sind. Das untere Ende der Säulen bei $x = L$ befindet sich bei Raumtemperatur T_0. Ein Strom I wird im Uhrzeigersinn durch das System getrieben. Wir bezeichnen die Peltier-Koeffizienten der beiden Kontakte mit Π_A, Π_B. Durch die Versuchsanordnung (mit $\Pi_B > \Pi_A$) wird der Querbalken auf die Temperatur $T_1 < T_0$ gekühlt.

Beispiel 10: (Thomson-Effekt)

Wir betrachten ein Material mit einer stationären Stromverteilung $\nabla \cdot \boldsymbol{j} = 0$ an dem ein Temperaturgradient anliegt. Die lokale Energieerzeugung ist gegeben durch

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{j}^e \overset{(7.37)}{=} -\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{j}^q - \boldsymbol{\nabla} \cdot \left(\frac{\mu_e}{q} \boldsymbol{j} \right) = -\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{j}^q + \boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot \boldsymbol{j} - \frac{\mu_e}{q} \underbrace{\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{j}}_{=0, \text{ da stationär}}$$

Einsetzen der Beziehungen (7.41) liefert das Resultat

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \boldsymbol{\nabla} \cdot (\kappa \boldsymbol{\nabla} T) + \frac{1}{\sigma} \boldsymbol{j}^2 + \underbrace{\left(\epsilon - \frac{d\Pi}{dT} \right)}_{-T d\epsilon / dT} \boldsymbol{\nabla} T \cdot \boldsymbol{j} \,, \tag{7.52}$$

wobei wir verwendet haben, dass Π nur eine Funktion von T ist.

Der erste Term beschreibt die Erwärmung auf Grund von Quellen im Wärmestrom $-\kappa \boldsymbol{\nabla} T$, der von dem Temperaturgradienten getrieben wird. Der zweite Term ist die (elektrische) Joule-Wärme $\boldsymbol{E} \cdot \boldsymbol{j}$. Der letzte Term ist die *Thomson-Wärme*

$$\dot{q}_{\text{Th}} = -\tau \boldsymbol{\nabla} T \cdot \boldsymbol{j}, \qquad \text{Thomson-Koeffizient } \tau = T \frac{d\epsilon}{dT} \,. \tag{7.53}$$

Der Thomson-Koeffizient beschreibt, wie viel Wärme pro Temperaturänderung in einem elektrischen Leiter aufgenommen oder abgegeben wird, wenn ein Strom durch ein Temperaturgefälle fließt.

Bemerkung: Der Thomson-Koeffizienten τ ist wichtig, da man ihn für ein Material direkt messen kann. Der Peltier-Koeffizient Π und die Thermokraft ϵ können hingegen nur relativ zu einem anderen Material bestimmt werden. Eine typische Wahl für das Referenzmaterial ist dabei Platin.

Peltier-Element: Zum Abschluss betrachten wir ein Peltier-Element als ein typisches Beispiel für ein Nichtgleichgewichtsproblem. Solche Elemente werden als mobile Kühlgeräte eingesetzt. System besteht aus zwei Leiter A und B mit Peltier-Koeffizienten $\Pi_B > \Pi_A$, welche mit zwei Kontakten an einen Leiter gekoppelt wird, der gekühlt wird, siehe Abbildung 7.1. Das System wird durch einen elektrischen Strom I getrieben. Die Leiter haben den Querschnitt A mit den elektrischen Stromdichten $j_B = -j_A = I/A$ entlang der x-Achse. Wir betrachten den stationären Fall, der sich nach einer gewissen Zeit einstellt. Wir vereinfachen das Problem, indem wir annehmen, dass die Materialkonstanten κ, σ und $\epsilon = \Pi/T$ temperaturunabhängig sind.

Das elektrische Problem ist mit der Angabe der Stromdichte gelöst. Das thermische Problem ist durch die Gleichung (7.52) und (7.41) bestimmt. Im stationären Fall gilt wegen (7.52) im Leiter A

$$0 = \boldsymbol{\nabla} \cdot (\kappa_A \boldsymbol{\nabla} T_A) + \frac{1}{\sigma_A} \boldsymbol{j}^2 = \kappa_A T_A''(x) + \frac{I^2}{\sigma_A A^2} \,. \tag{7.54}$$

Die Temperaturverteilung mit den Randbedingungen $T_A(L) = T_0$ und $T(0) = T_1$ ist gegeben durch

$$T_A(x) = T_1 + \frac{(T_0 - T_1)x}{L} + \frac{I^2}{2A^2 \sigma_A \kappa_A} x(L - x) \,. \tag{7.55}$$

Im Leiter B gilt dieselbe Beziehung mit $\sigma_A, \kappa_A \mapsto \sigma_B, \kappa_B$.

Die Abwärmeleistung $\dot{Q}_0$ in das Wärmebad T_0 ist gegeben durch $A\big[j_A^q(L) + j_B^q(L)\big]$. Aus (7.41) erhalten wir

$$\begin{aligned} \dot{Q}_0 &= -A\kappa_A T_A'(L) + A\epsilon_A T_0 j_A - A\kappa_B T_B'(L) + A\epsilon_B T_0 j_B \\ &= \epsilon T_0 I + \frac{1}{2} R I^2 - K \Delta T \end{aligned} \tag{7.56}$$

mit

$$\epsilon = \epsilon_B - \epsilon_A, \qquad R = \frac{L(\sigma_A^{-1} + \sigma_B^{-1})}{A}, \qquad K = \frac{A(\kappa_A + \kappa_B)}{L}, \qquad \Delta T = T_0 - T_1 \,.$$

Analog erhält man die Kühlleistung

$$\dot{Q}_1 = A\big[j_A^q(0) + j_B^q(0)\big] = \epsilon T_1 I - \frac{1}{2} R I^2 - K \Delta T \tag{7.57}$$

Mit dem ersten Hauptsatz gilt

$$\dot{W} = \dot{Q}_0 - \dot{Q}_1 = R I^2 + \epsilon I \Delta T \,. \tag{7.58}$$

Diese Leitung muss von der Spannungsquelle, welchen den Strom I treibt, geleistet werden. Die elektrische Leistung ist $\dot{W} = IV$. Damit erhalten wir, dass die Spannung

$$V = RI + \epsilon \Delta T \tag{7.59}$$

über das System abfällt. Der erste Term ist der Spannungsabfall über den Widerstand. Der zweite Term entspricht dem zusätzlichen Spannungsabfall auf Grund des Seebeck-Effekts.

Der Wirkungsgrad des Kühlelements ist gegeben durch

$$\begin{aligned}\eta = \frac{\dot{Q}_1}{\dot{W}} &= \frac{\epsilon T_1 I - \frac{1}{2}RI^2 - K\Delta T}{RI^2 + \epsilon I \Delta T} = \frac{KR + \overline{T}\epsilon^2}{\epsilon(RI + \epsilon\Delta T)} - \frac{K}{\epsilon I} - \frac{1}{2} \\ &= \frac{1}{T_0/T_1 - 1} - \frac{RI^2\overline{T} + K(\Delta T)^2}{(RI^2 + \epsilon I\Delta T)\Delta T}\end{aligned} \tag{7.60}$$

mit der mittleren Temperatur $\overline{T} = \frac{1}{2}(T_0 + T_1)$. Der Wirkungsgrad hat als Funktion des Stromes ein Maximum. Lösen wir die Bedingung $\partial\eta/\partial I = 0$ nach I auf, erhalten wir

$$I^* = \frac{\epsilon\Delta T}{R(\sqrt{1 + Z\overline{T}} - 1)} \tag{7.61}$$

mit der Gütezahl

$$Z = \frac{\epsilon^2}{RK}\,. \tag{7.62}$$

Beim optimalen Strom I^* erreicht das System den maximalen Wirkungsgrad

$$\eta^* = \frac{1}{T_0/T_1 - 1}\left(1 - \frac{T_0/T_1 + 1}{\sqrt{1 + Z\overline{T}} + 1}\right)\,. \tag{7.63}$$

Der erste Term ist das optimale Resultat einer Carnot-Machine. Der zweite Term ist negativ und damit operiert das Peltier-Element mit einem kleineren Wirkungsgrad. Für einen großen Wirkungsgrad muss die dimensionslose Güte $Z\overline{T}$ möglichst groß sein. Dazu ist es nötig Materialien mit kleinem Widerstand und kleiner thermischer Leitfähigkeit zu haben.

In Metallen ist die Güte wegen des Wiedemann–Franz-Gesetzes

$$RK = \frac{\pi^2}{3}\frac{k_B^2}{e^2}T \tag{7.64}$$

beschränkt. In realistischen Situation ist K wegen des Beitrages der Phononen sogar noch größer als der elektronische Beitrag des Wiedemann-Franz-Gesetzes. Insgesamt haben wir die Abschätzung

$$Z\overline{T} \lesssim \frac{3e^2\epsilon^2}{\pi^2 k_B^2} \approx 4 \cdot 10^{-5}\left(\epsilon\,[\mu\mathrm{V/K}]\right)^2\,. \tag{7.65}$$

Typischerweise haben Metalle eine Thermokraft ϵ in der Ordnung von ein paar μV/K. Somit sind Metalle als Peltier-Elemente ungeeignet.

In Halbleiter-Heterostrukturen gilt das Wiedemann-Franz-Gesetz nicht. Obwohl es keine thermodynamische Grenze für $Z\overline{T}$ gibt, haben alle bekannten Materialien Werte

$\lesssim 3$. System zu finden, mit $Z\overline{T} \gg 1$ ist ein aktives Forschungsfeld. Das ist insbesondere darum technologisch wichtig, da man ein Peltierelement auch rückwärts (als Wärmemaschine) betreiben kann und dann aus einer Temperaturdifferenz elektrische Leistung gewinnen kann. Die Idee ist, solche Elemente in elektrischen Schaltkreisen als Wärmerückgewinnung zu verwenden. Das Problem ist allerdings, dass der Wirkungsgrad η^* nur sehr schwach (über die Wurzel) von der Güte abhängt.

Für ein Kühlelement ist die minimale Temperatur $T_1 = T_{\min}$, die erreichbar ist, gegeben durch den Punkt an dem $\eta^* = 0$ wird. Wir erhalten

$$T_{\min} = \frac{T_0}{\sqrt{1+Z\overline{T}}}, \qquad \text{oder äquivalent} \qquad T_{\min} = \frac{\sqrt{1+2ZT_0}-1}{Z}\,. \tag{7.66}$$

Der Strom, der benötigt wird, um diese minimale Temperatur zu erreichen ist gegeben durch

$$I_{\max} \overset{(7.61)}{=} \frac{\epsilon\Delta T}{R(T_0/T_{\min}-1)} = \frac{\epsilon\, T_{\min}}{R}\,. \tag{7.67}$$

Dieser Strom wird bei einer Spannung

$$V_{\max} = RI_{\max} + \epsilon(T_0 - T_{\min}) = \epsilon\, T_0 \tag{7.68}$$

geliefert.

Anstatt den Wirkungsgrad zu maximieren, ist es für praktische Anwendungen oft hilfreicher, bei gegebenen Temperaturen T_0, T_1 eine maximale Kühlleistung $\dot{Q}_1$ zu erzielen. Der Ausdruck (7.57) wird beim Strom

$$I_{\mathrm{KL}} = \frac{\epsilon\, T_1}{R} \tag{7.69}$$

optimiert. Man erkennt, dass dieser Ausdruck für $T_1 = T_{\min}$ mit (7.67) übereinstimmt. Bei der minimalen Temperatur fallen somit maximale Kühlleistung und maximaler Wirkungsgrad zusammen. Allerdings gilt an diesem Punkt $\eta^* = 0$, so dass die Kühlleistung verschwindet.

Allgemein lässt sich bei einer gegebenen Temperatur T_1 die maximale Kühlleistung

$$\begin{aligned}\dot{Q}_{\max} = \dot{Q}_1\big|_{I=I_{\mathrm{KL}}} &= \frac{\epsilon^2 T_1^2}{2R} - K\Delta T = K\left(\frac{ZT_1^2}{2} - \Delta T\right) \\ &= \frac{\epsilon^2}{2R}(T_1^2 - T_{\min}^2) + K(T_1 - T_{\min})\end{aligned} \tag{7.70}$$

erzielen. Es zeigt sich, dass die Kühlleistung proportional zur Wärmeleitfähigkeit K ist und mit abnehmendem Abstand der Temperatur des Kühlelements von der minimalen Temperatur $T_{\min}$ verschwindet.

Notation

dU	vollständiges Differential
δW	allgemeines Differential
$(\partial U/\partial T)_V$	Ableitung dU/dT bei konstantem V
W, Q	Arbeit, Wärme
S	Entropie
V, U, N	Volumen, innere Energie, Teilchenzahl (extensive Größen)
p, T, μ	Druck, Temperatur, chemisches Potential (intensive Größen)
H, F, G, Ω	Enthalpie, Freie Energie, Gibbs-Energie, Großes Potential
Z_α, g_α	allg. Arbeitskoordinate, allg. Gleichgewichtsgröße
d^2U	Hesse-Matrix
$\boldsymbol{Z}$	alle (ext.) Größen $(U, Z_1, Z_2, \dots)$ die einen Zustand festlegen
$Z_N, \mathcal{Z}$	kanonische, großkanonische Zustandssumme
$\Gamma(\boldsymbol{Z})$	Anzahl Mikrozustände kompatibel mit einem Makrozustand $\boldsymbol{Z}$
$\overline{X}$	Erwartungswert von X
$(\delta X)^2$	Schwankungsquadrat/Varianz von X
$v = V/N$	spezifisches Volumen
$n = v^{-1}$	Teilchendichte
λ	thermische Wellenlänge
$c_i = N_i/N$	Konzentrationen des Stoffes i