

1 Thermodynamik (Zusammenfassung)

Ziel dieses Kapitels ist eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Konzepte der Thermodynamik. Diese ist eine phänomenologisch aufgestellte, am Experiment orientierte, in sich geschlossene Theorie. Als Grundlage genügen die Hauptsätze. Die Statistik, die wir in folgenden Kapiteln behandeln werden, erlaubt es, diese Theorie von mikroskopischen Modellen herzuleiten.

1.0 Mathematische Vorbemerkung

Gegeben sei eine Funktion $F(x_1, x_2, \dots)$ der Variablen x_1, x_2, \dots . Das Differential von F ist

$$dF = c_1(x_1, x_2, \dots) dx_1 + c_2(x_1, x_2, \dots) dx_2 + \dots$$

Es ist **vollständig**, wenn gilt

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_1} c_2(x_1, x_2, \dots) \right)_{x_2, \dots} = \left(\frac{\partial}{\partial x_2} c_1(x_1, x_2, \dots) \right)_{x_1, \dots}, \dots$$

In dem Fall gilt $dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x_1} \right)_{x_2, \dots} dx_1 + \left(\frac{\partial F}{\partial x_2} \right)_{x_1, \dots} dx_2 + \dots$

Konsequenzen:

Wenn dF ein vollständiges Differential ist, gelten die folgenden, äquivalenten Aussagen:

- Das Integral $F(A) - F(B) = \int_B^A dF$ ist unabhängig vom Weg. Nach Wahl einer festen Referenz, z.B. $B=0$ mit $F(0) = \text{const}$, hängt das Integral nur vom Endpunkt A ab.
- Das Integral längs eines geschlossenen Weges verschwindet, $\oint dF = 0$.

Wir werden es im Folgenden häufig mit vollständigen Differentialen zu tun haben. Dafür wählen wir die Notation: dF . Andere, nicht vollständige Differentiale bezeichnen wir mit δF . Für nicht-infinitesimale Änderungen verwenden wir ΔF .

Die Ableitung eines vollständigen Differentials nach einer Variable, z.B. x_1 , wobei die anderen x_2, \dots festgehalten werden, $c_1(x_1, x_2, \dots) = \left(\frac{\partial F}{\partial x_1} \right)_{x_2, \dots}$ und die Variable x_1 werden als **konjugierte** Variablen (bzgl. F) bezeichnet.

Wir betrachten drei Variablen, die eine Bedingung $F(x,y,z) = 0$ erfüllen. Dann hängt z von x und y ab, $z(x,y)$, und Funktionen dieser Variablen hängen nur von zwei der Variablen ab, z.B. $w = w(x,y)$. Es gilt

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z &= \left(\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\right)^{-1} & \text{(b)} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y &= -1 \\ \text{(c)} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_z &= \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_z & \text{(d)} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z &= \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w + \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_y \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z \end{aligned}$$

1.1 Definitionen, Begriffe, Zustandsgleichungen

- Thermodynamische Systeme sind makroskopisch, d.h. sie haben **sehr viele Freiheitsgrade**. (Die Teilchenzahl N ist z.B. von der Ordnung der Avogadro Zahl, $N \approx A = 6,022 \cdot 10^{23}$. Zur Erinnerung: In einem Mol einer Substanz sind A Einzelteilchen, Atome, Moleküle, ... Ein Mol von Kohlenstoff-12 (^{12}C) wiegt 12 Gramm.)
- Ein thermodynamischer Zustand wird beschrieben durch **wenige Zustandsgrößen**. Diese sind die Temperatur T , die Teilchenzahl N , die Entropie S , die innere Energie U , bei Gasen: das Volumen V und der Druck P , bei magnetischen Systemen: die Magnetisierung \mathbf{M} und das Magnetfeld \mathbf{H} . Daneben gibt es weitere "Zustandsfunktionen" oder "thermodynamische Potentiale" (s.u.).
- Zustandsgrößen sind **extensiv**, d.h. mengenartig ($X = N, V, \dots$) oder **intensiv**, d.h. Kontaktvariablen ($Y = P, T, \dots$).
- Differentiale von Zustandsgrößen sind **vollständig**. Z.B. für $U(S,V,N)$ gilt

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

mit

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}\right)_S = \left(\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}\right)_V, \quad \dots$$

D.h. die innere Energie $U(S,V,N)$ hängt nur vom Zustand ab, nicht aber davon, auf welchem Weg der Zustand erreicht wurde. Gleichbedeutend damit ist $\oint dU = 0$.

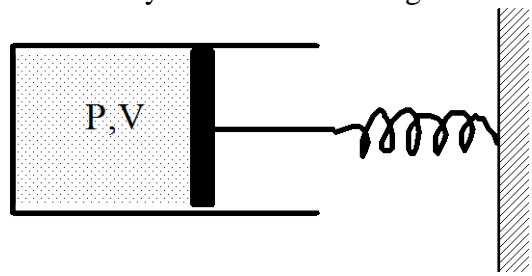
- Es gibt auch Größen in der Thermodynamik, die **keine** Zustandsgrößen sind, z.B. die Wärme δQ . Das bedeutet, dass in einem Kreisprozess i.a. $\oint \delta Q \neq 0$. Dies ist eine wichtige Eigenschaft des Carnot'schen Kreisprozesses (s.u.).

- Auch die vom System geleistete **Arbeit** δW ist keine thermodynamische Zustandsgröße.

Beispiele:

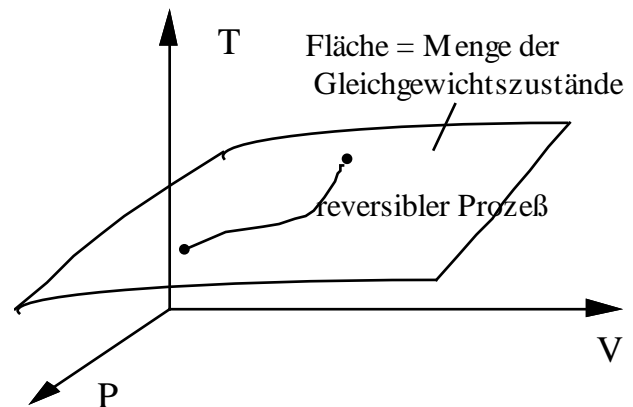
$$\delta W = P dV - \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} - \phi dQ \dots$$

$\uparrow \quad \uparrow$
 elektrisches Potenzial Ladung



- Im thermodynamischen **Gleichgewicht** erfüllen die Zustandsgrößen eine **Zustandsgleichung**.

Beispiel: Wir betrachten ein System mit fester Teilchenzahl N , aber Druck P , Volumen V und Temperatur T sind variabel. Dann gilt eine Zustandsgleichung $F(P, V, T) = 0$, die eine Hyperfläche im Phasenraum festlegt:



- Thermodynamische Prozesse können **reversibel** verlaufen, d.h. quasistatisch innerhalb der Menge der Gleichgewichtszustände. Oder sie können **irreversibel** sein. Z.B. eine Relaxation zum Gleichgewicht ist i.a. nicht als Kurve im Phasenraum darstellbar.
- Die Vorsilbe “**iso-**“ bedeutet, dass die entsprechende Größe konstant ist, z.B. isotherm bedeutet $T = \text{const.}$ “**Adiabatisch**“ bedeutet $\delta Q = 0$, d.h. keine Wärme wird zugeführt.

Das ideale Gas

Genügend verdünnte Gase verhalten sich “ideal”. D.h. sie erfüllen die

- thermische Zustandsgleichung (Ideale-Gas-Gleichung)

$$\boxed{P V = N k T}$$

$$= n R T$$

$$k = \text{Boltzmann Konstante} = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ erg/K}$$

$$n = N/A, \quad R \equiv kA = \text{ideale Gaskonstante} = 8,314 \text{ Joule/K}$$

Die Zustandsgleichung definiert die “ideale-Gas-Temperatur” in Kelvin (K) gemessen vom absoluten Nullpunkt. In anderen Worten, ein ideales Gas kann als Thermometer dienen. Weiterhin erfüllen ideale Gase die

- kalorische Zustandsgleichung $\boxed{C_V = \frac{f}{2} N k .}$

C_V ist die Wärmekapazität bei konstantem Volumen. Je nach der Zahl der internen Freiheitsgrade pro Molekül ist $f = 3, 5, \dots$

Das **van der Waals Gas** (ein Modell für ein reales Gas mit Wechselwirkungen) erfüllt die Zustandsgleichung (mit Konstanten a und b)

$$\left(P + \frac{a N^2}{V^2}\right) (V - N b) = N k T .$$

1.2 Die Hauptsätze der Thermodynamik

Als Grundlage der Thermodynamik genügen die Hauptsätze. Diese sind:

0. Hauptsatz: Konzept der Temperatur

Es gibt eine intensive Zustandsgröße "Temperatur", so dass Systeme, die miteinander im Gleichgewicht sind, denselben Wert der Temperatur haben.

1. Hauptsatz: Energiesatz, Äquivalenz von Arbeit und Wärme

Wir betrachten einen beliebigen thermodynamischen Prozess. Dabei werde die Wärme δQ zugeführt, vom System die Arbeit δW geleistet oder die Teilchenzahl geändert. Alle Prozesse ändern die innere Energie (denken Sie an die Äquivalenz von Wärme und Arbeit: $1 \text{ cal} = 4,19 \text{ Joule}$)

$$\boxed{dU = \delta Q - \delta W + \mu dN .}$$

Die innere Energie U ist eine Zustandsgröße, aber Q und W nicht!

2. Hauptsatz: (die Definition der Entropie folgt später)

- Die Entropie eines abgeschlossenen Systems nimmt nie ab

$$\boxed{dS \geq 0 .}$$

Für reversible Prozesse gilt $dS = 0$.

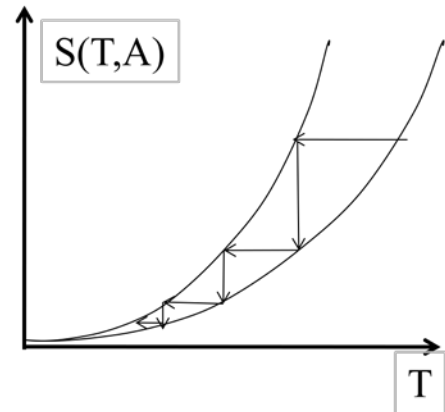
- Äquivalent dazu gilt: Wärme fließt spontan von der höheren zu der niedrigeren Temperatur.

3. Hauptsatz: (auch nach Nernst benannt)

$$\boxed{S(T=0) = 0}$$

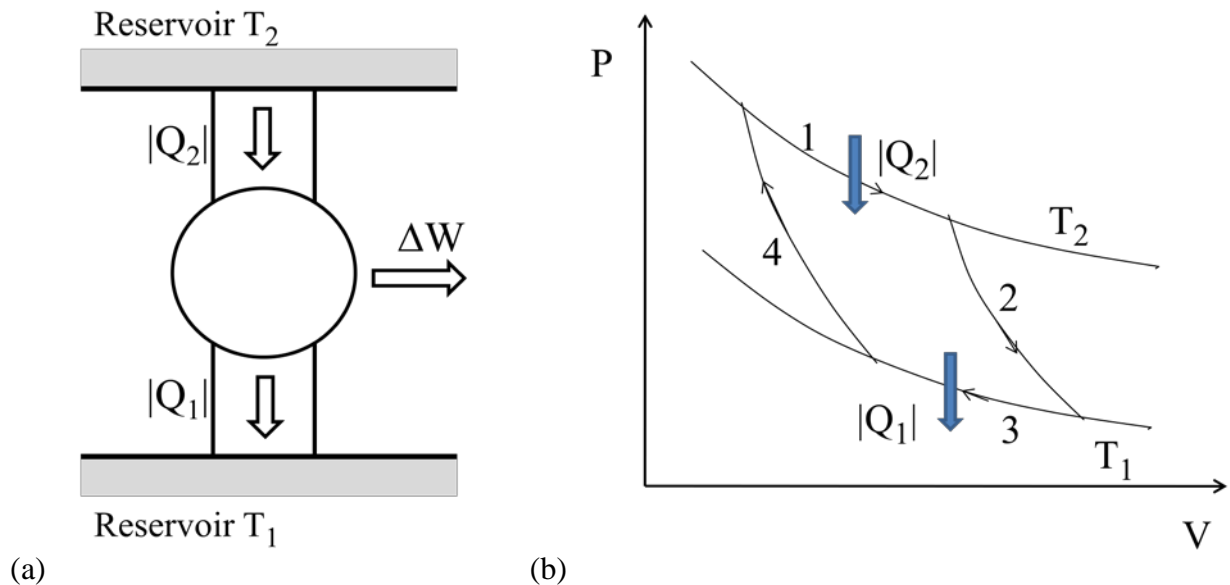
- Genauer gilt: Die Entropie eines Systems nimmt bei $T=0$ einen universalen Wert an (unabhängig von anderen Variablen) $S(T=0) = \text{const}$. Die Konstante kann zu 0 gesetzt werden.
- Äquivalent dazu gilt: Der Entropieunterschied zwischen Zuständen, die durch reversible Prozesse verbunden sind, verschwindet bei $T=0$.

Eine Konsequenz des 3. Hauptsatzes ist, dass der absolute Nullpunkt nicht in einer endlichen Zahl von reversiblen Prozessen erreicht werden kann. Eine mögliche Sequenz von adiabatischen und isothermen Prozessen (charakterisiert durch eine extensive Variable A) ist rechts illustriert.



1.3 Der Carnot'sche Kreisprozess

Wir betrachten ein System zwischen zwei Wärmereservoirien mit den Temperaturen $T_2 > T_1$. (Als konkretes Beispiel betrachten wir ein Gas mit Druck P und Volumen V .)



Carnot'scher Kreisprozess, a) symbolisch, b) im P-V-Diagramm für ein ideales Gas.

Der folgende **reversible** Kreisprozess wird durchlaufen:

1. Das System ist in thermischem Kontakt mit dem Reservoir T_2 . Bei einem isothermen Prozess (hier Expansion des Gases) fließt die Wärme Q_2 ins System hinein.
2. Das System wird thermisch isoliert. Während eines adiabatischen Prozesses (hier weitere Expansion) sinkt die Temperatur von T_2 nach T_1 .
3. Das System ist in thermischem Kontakt mit dem Reservoir T_1 . Bei einem isothermen Prozess (hier Kompression des Gases) fließt die Wärme Q_1 aus dem System heraus.
4. Das System wird thermisch isoliert. Während eines adiabatischen Prozesses (hier weitere Kompression) steigt die Temperatur von T_1 nach T_2 .

Entlang des Kreisprozesses gilt $\oint dU = 0$. Der 1. Hauptsatz sagt dann aus, dass während eines Kreisprozesses die Arbeit

$$\Delta W = \oint \delta Q = Q_2 + Q_1 = |Q_2| - |Q_1| \quad (\text{Für ein Gas ist } \Delta W = \oint PdV)$$

gewonnen wird. Es gilt die Konvention, den Wärmetransport von der Maschine aus zu messen, d.h. bei dem beschriebenen Kreisprozess ist $Q_2 > 0$ und $Q_1 < 0$. Das Verhältnis zwischen gewonnener Arbeit und hineingesteckter Wärme definiert den Wirkungsgrad

$$\eta := \frac{\Delta W}{|Q_2|} = 1 - \frac{|Q_1|}{|Q_2|} .$$

Wenn der Prozess in umgekehrter Reihenfolge durchlaufen wird, arbeitet die Maschine als Wärmepumpe.

Carnot'sches Theorem:

Bei vorgegebenen Temperaturen T_2 und T_1 hat keine Maschine einen höheren Wirkungsgrad als die Carnot-Maschine.

Zum Beweis nehmen wir an, es gäbe eine Maschine mit einem Wirkungsgrad η , der größer ist als der einer Carnot Maschine. Dann können wir mit dieser eine Carnot Maschine als Wärmepumpe betreiben. Dies würde bedeuten, dass ohne Zufuhr äußerer Arbeit Wärme von der tieferen Temperatur T_1 zur höheren T_2 fließt. Dies steht aber im Widerspruch zum 2. Hauptsatz.

Eine Konsequenz des Theorems ist, dass der Wirkungsgrad der Carnot'schen Maschine eine universale Funktion der Temperaturen der Reservoirs ist $\eta_c = f(T_1, T_2)$. Dies eröffnet die Möglichkeit, durch einen Carnot'schen Kreisprozess die Temperatur zu definieren. Die so definierte Skala wird als **Kelvin-Skala** bezeichnet.

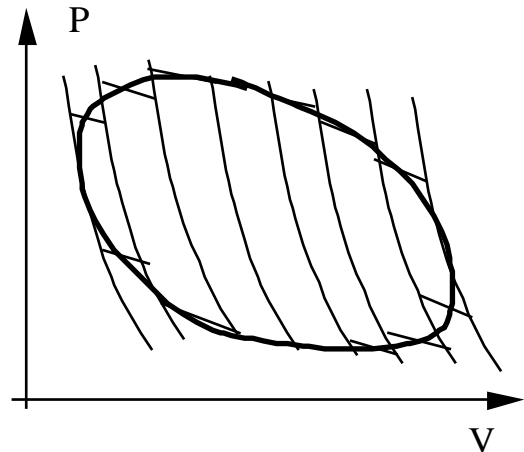
$$\frac{T_1}{T_2} := 1 - \eta_c = \frac{|Q_1|}{|Q_2|} .$$

Es ist eine Übungsaufgabe zu zeigen, dass sie mit der idealen-Gas-Temperatur Skala übereinstimmt.

Für reversibel arbeitende Carnot-Maschinen gilt also $\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0$. Dies kann für beliebige reversible Kreisprozesse verallgemeinert werden, für die gilt

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \text{für reversible Kreisprozesse.}$$

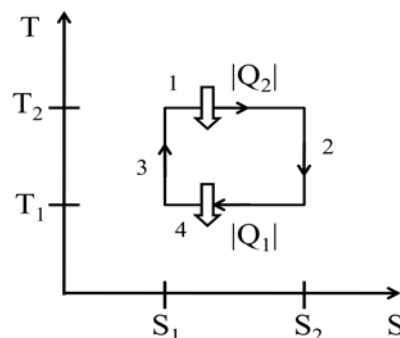
Dazu müssen wir uns nur klar machen, dass jeder reversible Kreisprozess als Summe von Carnot-Prozessen, gekoppelt an verschiedene Reservoirire mit verschiedenen Temperaturen, aufgebaut werden kann, wie in der Skizze rechts angedeutet.



Irreversible Maschine haben einen schlechteren Wirkungsgrad (z.B. einen höheren Wärmeverlust; d.h. die ans kalte Reservoir abgeführte Wärme $|Q_1|$ wird größer). Dann gilt $1 - |Q_1|/|Q_2| = \eta \leq \eta_c = 1 - T_1/T_2$. Bei einem allgemeinen Kreisprozess gilt daher das Clausius'sche Theorem:

$$\boxed{\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0} \quad \text{für irreversible Kreisprozesse}$$

Carnot Prozess im S-T-Diagramm.



1.4 Die Entropie

Dies führt uns zur Definition der Entropie. Für reversible Prozesse definieren wir

$$\boxed{dS := \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{reversibel}}} \quad \text{oder} \quad S(A) - S(B) = \int_B^A \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{revers.}}$$

Für reversible Prozesse gilt $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$, d.h. $\oint dS = 0$. Damit ist die **Entropie eine Zustandsgröße**.

Dagegen gilt für irreversible Prozesse

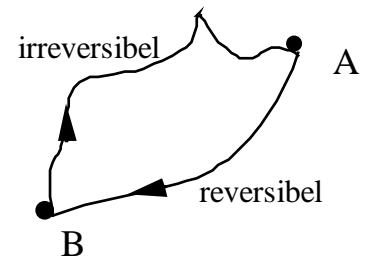
$$\int_B^A \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{irrever.}} \leq \int_B^A \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{revers.}}$$

Zum Beweis können wir den irreversiblen Weg $B \rightarrow A$ und den

$$\text{reversiblen Weg } A \rightarrow B, \text{ für den gilt } \int_{B \text{ revers.}}^A \frac{\delta Q}{T} = - \int_{A \text{ revers.}}^B \frac{\delta Q}{T},$$

zu einem irreversiblen Kreisprozess mit $\oint_{\text{irrever.}} \frac{\delta Q}{T} \leq 0$ zusammensetzen. Im allgemeinen gilt also

$$\boxed{dS \geq \frac{\delta Q}{T}} \text{ für irreversible Prozesse.}$$



Für abgeschlossene Systeme ist $\delta Q = 0$, also gilt für alle Prozesse $dS \geq 0$, konsistent mit dem 2. Hauptsatz. Im Gleichgewicht gilt $dS = 0$. D.h.

Die Entropie S ist im Gleichgewicht maximal.

Beispiele: Expansion eines idealen Gases.

Bei einem idealen Gas gilt für die innere Energie (siehe Übungen): $U = U(T) = \frac{f}{2} N k T$

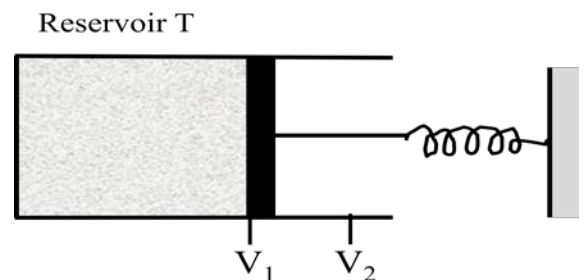
a) Zunächst betrachten wir eine reversible, isotherme Expansion $V_1 \rightarrow V_2$.

$$T = \text{const} \Rightarrow dU = 0 = \delta Q - P dV$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{Gas}} = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_{V_1}^{V_2} P dV = N k \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Die gesamte Entropie bleibt konstant $\Delta S_{\text{Gesamt}} = 0$.

Also gilt $\Delta S_{\text{Reservoir}} = -\Delta S_{\text{Gas}}$.



b) Als nächstes betrachten wir eine freie Expansion

$V_1 \rightarrow V_2$ nach einem plötzlichen Entfernen einer Trennwand (Joule'sches Experiment).

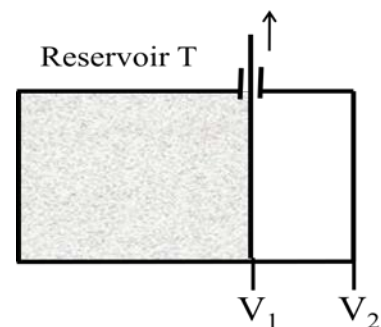
Hier gilt $\Delta Q = 0$ (plötzlicher Übergang)

und $\Delta W = 0$ (keine Arbeit geleistet)

$$\Rightarrow \Delta U = 0 \Leftrightarrow T = \text{const}$$

Der Endzustand ist derselbe wie bei a).

Da S eine Zustandsgröße ist, folgt $\Delta S_{\text{Gas}} = N k \ln \frac{V_2}{V_1}$.



Wegen $\Delta Q = 0$ gilt $\Delta S_{\text{Reservoir}} = 0$. D.h. die Gesamtentropie nimmt zu, $\Delta S_{\text{Gesamt}} > 0$.

c) Ein Beispiel für eine nichtideale Maschine bildet der folgende nichtreversible Kreisprozess.

Zwischen a und b wird die Maschine an das Reservoir mit der Temperatur T_2 nicht perfekt angekoppelt – d.h. $T \leq T_2$. Sie nimmt dabei die Wärme

$$Q_2 = \int_a^b T dS = (S_2 - S_1) \bar{T}_2, \text{ wobei } \bar{T}_2 \leq T_2$$

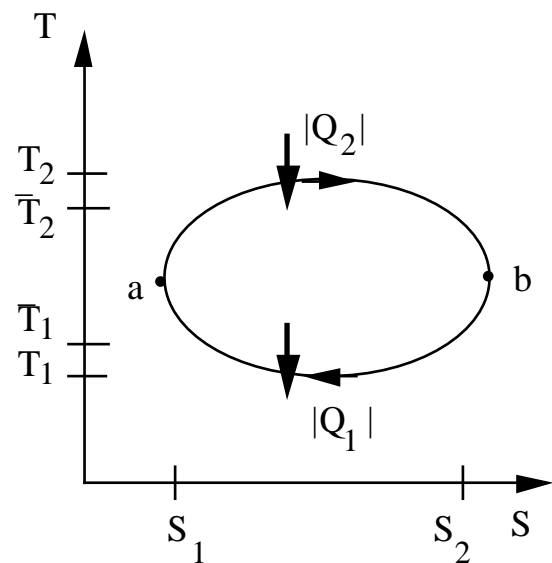
auf. Zwischen b und a, wenn die Maschine nicht perfekt an das Reservoir mit der Temperatur T_1 (also $T \geq T_1$) gekoppelt ist, gibt sie

$$Q_1 = \int_b^a T dS = (S_1 - S_2) \bar{T}_1, \text{ mit } \bar{T}_1 \geq T_1$$

ab. Der Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} = 1 - \bar{T}_1 / \bar{T}_2 \leq 1 - T_1 / T_2 = \eta_C$$

ist also kleiner als der einer Carnot-Maschine zwischen Reservoiren mit Temperaturen T_1 und T_2 .



1.5 Fundamentale Relation der Thermodynamik

Die **innere Energie** U ist extensiv und hängt nur von extensiven Variablen ab, d.h. $U(S, V, N)$. Weiterhin gilt dU ist (bei reversiblen Prozessen) ein vollständiges Differential. Aus den Hauptsätzen und $\delta Q \leq T dS$ für irreversible Prozesse folgt

$$\boxed{dU \leq T dS - P dV + \mu dN} \quad \text{für irreversible Prozesse.}$$

U, S, V und N sind alle extensive Größen $\Rightarrow U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N)$. Diese Bedingung legt die Integrationskonstanten fest. Daher gilt

$$U = TS - PV + \mu N \quad \text{Euler Gleichung}$$

und für reversible Prozesse

$$0 = S dT - V dP + N d\mu \quad \text{Gibbs-Duhem Relation.}$$

Extremaleigenschaft: Im Gleichgewicht gilt $dU = 0$, aber im Allgemeinen gilt $dU \leq 0$. Daraus folgt, dass bei festem S, V, N im Gleichgewicht $U(S, V, N)$ minimal ist.

Die **konjugierten Variablen** bezüglich U sind

$$S \text{ und } T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N}, \quad V \text{ und } P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N}, \quad N \text{ und chemisches Potential } \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V}.$$

Da dU ein vollständiges Differential ist, folgen die **Maxwell-Relationen**

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

Was wir oben für die innere Energie formuliert haben, gilt analog für die Entropie S . Der Vollständigkeit halber sei es hier wiederholt:

Die Entropie S hängt nur von extensiven Variablen ab, d.h. $S(U,V,N)$, und dS ist (bei reversiblen Prozessen) ein vollständiges Differential. Aus den Hauptsätzen folgt

$$\boxed{dS \geq \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN} \quad \text{für } \begin{array}{l} \text{irreversible} \\ \text{reversible} \end{array} \text{ Prozesse}$$

Extremaleigenschaft: Im Gleichgewicht gilt $dS = 0$, aber im allgemeinen $dS \geq 0$. Daraus folgt, dass bei festem U, V, N im Gleichgewicht $S(U, V, N)$ maximal ist.

Die konjugierten Variablen bezgl. S sind

$$U \text{ und } \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}, \quad V \text{ und } \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N}, \quad N \text{ und } \frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{S,V}$$

1.6 Weitere thermodynamische Potenziale

1. Innere Energie: Die innere Energie ist das relevante thermodynamische Potenzial für abgeschlossene Systeme, wo Entropie, Volumen und Teilchenzahl fest sind. Im physikalischen Experiment sind oft andere Variablen kontrolliert. Dann ist es angebracht, durch Legendre-Transformationen andere thermodynamische Potenziale einzuführen.

2. Helmholtz freie Energie: Wenn Temperatur, Volumen und Teilchenzahl kontrolliert sind, ist es zweckmäßig, die Helmholtz freie Energie $F(T, V, N)$ zu betrachten

$$\boxed{F(T, V, N) \equiv U - T S = -P V + \mu N}$$

$$dF \leq -S dT - P dV + \mu dN.$$

Konjugierte Variablen bezüglich F sind

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

Es gelten die Maxwell Relationen

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

F ist minimal für ein System im Gleichgewicht mit festem T, V, N.

Weitere thermodynamische Potenziale mit analogen Maxwell-Relationen und Minimaleigenschaften sind

3. Enthalpie. Sie ist geeignet für Situationen, wo statt dem Volumen der Druck kontrolliert ist.

$$H(S,P,N) \equiv U + P V = T S + \mu N$$

$$dH \leq T dS + V dP + \mu dN .$$

4. Gibbs freie Energie oder freie Enthalpie. Sie beschreibt typische Situation im Chemielabor, wo Druck, Temperatur und Teilchenzahl kontrolliert sind.

$$G(T,P,N) \equiv F + P V = H - T S = \mu N$$

$$dG \leq -S dT + V dP + \mu dN .$$

5. Großkanonisches Potenzial. Dieses Potenzial beschreibt Situationen, wo nicht nur Wärme sondern auch Teilchen mit einem Reservoir ausgetauscht werden.

$$\Omega(T,V,\mu) \equiv F - \mu N = -P V$$

$$d\Omega \leq -S dT - P dV - N d\mu .$$

Konjugierte Variablen bzgl. Ω sind

$$T \text{ und } S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \quad V \text{ und } P = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu}, \quad \mu \text{ und } N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

Die Maxwell Relationen sind

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,\mu}$$

Ω ist minimal für ein System mit gegebenem T, V, μ .

1.7 Response-Funktionen (lineare Antwort)

Die **Wärmekapazität** verknüpft die zugeführte Wärmemenge δQ mit der Temperaturänderung dT . Zwei Relationen erscheinen möglich $C dT = \delta Q$ oder $C dT = T dS$. Eine sinnvolle Definition ist aber nur möglich für reversible Prozesse. Also lautet die **Definition**

$$\boxed{C_x := T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{x,N}}, \quad x = V \text{ oder } P$$

Entweder kann das Volumen ($x = V$) oder der Druck ($x = P$) festgehalten werden.

$$\text{Für } V = \text{const gilt: } S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \Rightarrow C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N}$$

$$\text{Für } P = \text{const gilt: } S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N} \Rightarrow C_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{P,N}$$

Beachte: bei konstantem Volumen gilt auch $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N}$, aber bei konstantem Druck gilt die analoge Relation nicht, d.h. $C_P \neq \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{P,N}$.

Die **Kompressibilität** ist $\kappa_y \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{y,N}$, $y = T \text{ oder } S$.

Der **thermische Ausdehnung** ist $\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N}$.

Die verschiedenen Response-Funktionen hängen zusammen. Unter Verwendung der Relationen zwischen Ableitungen von Kap. 1.0 sowie einer Maxwell Relation finden wir (N ist fest):

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] = C_V + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\text{d.h. } C_P - C_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \frac{1}{(\partial V / \partial P)_T} = T V \frac{\alpha^2}{\kappa_T}$$

Zum Beispiel gilt für ein ideales Gas: $\alpha = 1/T$, $\kappa_T = 1/P$ und $C_P - C_V = N k$.

Eine weitere nützliche Relation verknüpft die Abhängigkeit der Teilchenzahl vom chemischen Potential und die isotherme Kompressibilität $\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{N^2}{V} \kappa_T$.

Bew.: Die Ableitung erfüllt $\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial P} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{T,V}$. Mit Hilfe der Maxwell Relation

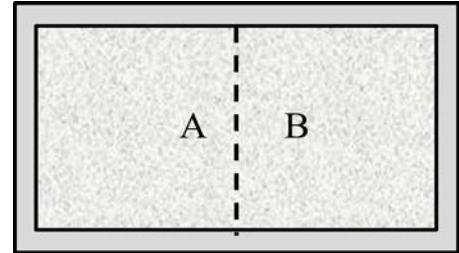
$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,\mu}$ drücken wir den zweiten Term durch die mittlere Dichte $\left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,\mu} = n$ aus.

Den ersten Term schreiben wir mit $\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,P} = -1$ um als $\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{T,V} = -n \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}$.

Mit der Definition der isothermen Kompressibilität folgt $\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} = n^2 V \kappa_T$.

1.8 Kontaktvariablen und Stabilität

Kontaktvariablen : Wir betrachten 2 Teilsysteme A und B getrennt durch eine thermisch leitende, bewegliche, durchlässige Wand.



$$\begin{aligned} U &= U_A + U_B = \text{const} & \Rightarrow & \quad dU_A = -dU_B \\ V &= V_A + V_B = \text{const} & & \quad \dots \\ N &= N_A + N_B = \text{const} & & \quad \dots \\ S &= S_A + S_B \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad dS &= \left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A}\right)_{V_A, N_A} dU_A + \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B}\right)_{V_B, N_B} dU_B + \left(\frac{\partial S_A}{\partial V_A}\right)_{U_A, N_A} dV_A + \dots \\ &= \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right) dU_A + \left(\frac{P_A}{T_A} - \frac{P_B}{T_B}\right) dV_A - \left(\frac{\mu_A}{T_A} - \frac{\mu_B}{T_B}\right) dN_A \end{aligned}$$

Im Gleichgewicht ist S maximal, $dS = 0$. D.h., es muss gelten

$$\begin{aligned} T_A &= T_B & \Leftrightarrow & \quad \text{Bei Wärmeaustausch sind im Gleichgewicht die Temperaturen gleich.} \\ P_A &= P_B & \Leftrightarrow & \quad \text{Bei Volumenaustausch sind im Gleichgewicht die Drücke gleich.} \\ \mu_A &= \mu_B & \Leftrightarrow & \quad \text{Bei Teilchenaustausch sind im Gl. die chemischen Potentiale gleich.} \end{aligned}$$

Der Austausch einer extensiven Größe zwischen zwei Teilsystemen führt dazu, dass im Gleichgewicht die konjugierte (Kontakt-) Variable in beiden Teilsystemen angeglichen ist.

2. Ordnung: Bei Austausch von (nur) innerer Energie gilt in 2. Ordnung am Maximum

$$d^{(2)}S = \frac{1}{2} \sum_{i=A,B} \frac{\partial^2 S_i}{\partial U_i^2} (dU_i)^2 = -\frac{1}{2} \sum_{i=A,B} \frac{1}{T_i^2} \frac{\partial T_i}{\partial U_i} (dU_i)^2$$

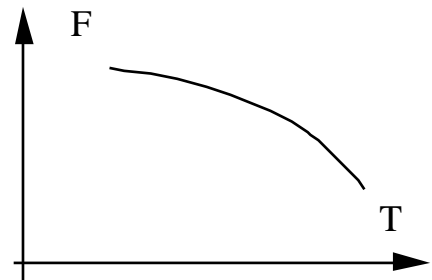
Da im Gleichgewicht S maximal ist, muss $d^{(2)}S \leq 0$ gelten. Dies erfordert:

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} \geq 0.$$

Konsequenz:

$$T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V = -T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -C_V \leq 0$$

⇒ die innere Energie $F(T,V)$ ist eine **konkave** Funktion von T .



Analog folgt aus den Extremaleigenschaften von $F(T,V)$, dass die Helmholtz freie Energie eine

konvexe Funktion von V ist. D.h. $\kappa_T = \frac{1}{V} \frac{1}{(\partial^2 F / \partial V^2)_{T,N}} \geq 0$.

Ähnlich gilt $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_{T,N} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} = -\kappa_T \leq 0$, d.h. $G(T,P)$ ist eine **konkave** Funktion von P .

Beispiel (siehe Übungen): Beim van der Waals Gas ist die freie Energie erst nach der **Maxwell-Konstruktion** eine konkave Funktion.

1.9 Mischungsentropie und Gibbs'sches Paradox

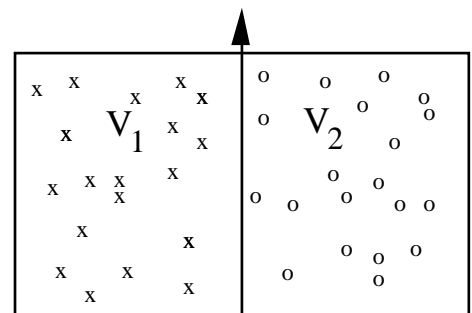
Die Entropie eines idealen Gases ist

$$S(U,V,N) = N s_0 + N k \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{U}{N} \right)^{f/2} \right].$$

Zum Beweis zeigen wir, dass dieser Ausdruck mit $(\partial S / \partial V)_{U,N} = P/T$ die thermische ideale-Gas Gleichung $PV = N k T$ liefert, während aus $(\partial S / \partial U)_{V,N} = 1/T$ die Relation $U = \frac{f}{2} N k T$ und schließlich die kalorische ideale-Gas Gleichung folgt. Offensichtlich ist die Entropie eine extensive Größe und erfüllt $S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$. Bei einer Volumenänderung $V \rightarrow V'$ ändert sich die Entropie also um $\Delta S = N k \ln \frac{V'}{V}$.

Wir betrachten nun 2 verschiedene Gase N_1, N_2 . Am Anfang sind sie in getrennten Behältern V_1, V_2 . Nach Entfernen der Trennwand ist $V = V_1 + V_2$. Die Entropieänderung ist die **Mischungsentropie**

$$\Delta S = N_1 k \ln \frac{V}{V_1} + N_2 k \ln \frac{V}{V_2} > 0$$



Wenn V_1 und V_2 nun aber dasselbe Gas (also ununterscheidbare Teilchen) enthalten, darf sich bei gleicher Ausgangstemperatur und -druck, d.h. $T_1 = T_2$ und $P_1 = P_2$, beim Entfernen der Wand nichts ändern. In der Tat finden wir mit oben angegebener Formel, dass die Mischungsentropie bei gleichen Teilchen verschwindet. Mit $N = N_1 + N_2$, $V = V_1 + V_2$, $U = U_1 + U_2$ und bei gleichgewähltem Anfangsbedingungen $V_1/N_1 = V_2/N_2 = V/N$, $U_1/N_1 = U_2/N_2 = U/N$ gilt

$$\Delta S = N s_0 + N \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{U}{N} \right)^{f/2} \right] - N_1 s_0 - N_1 \ln \left[\frac{V_1}{N_1} \left(\frac{U_1}{N_1} \right)^{f/2} \right] - N_2 s_0 - N_2 \ln \left[\frac{V_2}{N_2} \left(\frac{U_2}{N_2} \right)^{f/2} \right]$$

$$= 0 .$$

Gibbs hatte auf dieses **Paradox** hingewiesen. In der klassischen Physik darf es keinen Unterschied machen, ob wir unterscheidbare oder ununterscheidbare Teilchen betrachten. Erst in der Quantenmechanik lernen wir die Besonderheit ununterscheidbarer Teilchen kennen. Die $N!$ Zustände, die sich durch Permutation von N ununterscheidbaren Teilchen ergeben, sind (abgesehen von möglichen Vorzeichenwechseln der Vielteilchenwellenfunktion) gleich. Dies ist in dem oben angegebenen Ausdruck für S berücksichtigt.

(Bemerkung: In verschiedenen Textbüchern wird das Paradox aufbauend auf einem einfacheren Ausdruck für die Entropie angegeben, der aber nicht extensiv ist, diskutiert.)

