



PHYSIK-INSTITUT DER UNIVERSITÄT ZÜRICH

Thermodynamik

HERBSTSEMESTER 2020

Prof. Philippe Jetzer

Originale \LaTeX -Version: Cinja Müller

Korrektur: Michael Ebersold

Letzte Korrektur dieser Version: 19. März 2024

Inhaltsverzeichnis

I	Klassische Thermodynamik	6
1	Einführung	6
1.1	Erster Überblick	6
1.2	Geschichtlicher Überblick	6
2	Grundbegriffe	6
3	Nullter Hauptsatz der Thermodynamik	7
3.1	Die empirische Temperatur	7
3.2	Ideales Gas	8
4	Erster Hauptsatz der Thermodynamik - Energie	8
4.1	Zuerst einige Grundbegriffe:	8
4.2	Historischer Weg zum 1. HS der TD	9
4.3	Formulierung des Hauptsatzes	9
4.3.1	df und δf	10
4.3.2	Verschiedene Typen von Prozessen	10
4.3.3	Vollständiger Satz an Zustandsvariablen	11
4.3.4	Erster Hauptsatz der Thermodynamik	11
4.4	Freie Expansion eines idealen Gases	12
5	Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik	13
5.1	Formulierungen	13
5.2	Der Kreisprozess von Carnot	14
5.3	Carnot's Theorem	15
5.4	Die absolute thermodynamische Temperatur	15
5.5	Entropie	16
5.5.1	Entropie als Zustandsfunktion	16
5.5.2	Theorem über Entropiezunahme	18
5.6	Entropieänderung bei reversiblen und irreversiblen Prozessen	18
5.6.1	Zusammenfassend	20
5.7	Direkte Anwendungen vom 2. Hauptsatz und der Entropie	20
5.7.1	Verknüpfung zwischen thermischen und kalorischen Zustandsgleichungen	20
5.8	Innere Energie des Van der Waals Gases	23
5.9	Die Hohlraumstrahlung und das Gesetz von Stefan-Boltzmann	24
6	Thermodynamische Potentiale	25
6.1	Extremalprinzipien	25
6.1.1	Extremaleigenschaft der Entropie	26
6.1.2	Extremalprinzip der inneren Energie	28
6.2	$S(U, V)$ und $U(S, V)$ als TD Potential Funktionen (N fest)	29
6.2.1	$S(U, V)$	29
6.2.2	$U(S, V)$	29
6.2.3	$U(T, V)$	29
6.3	Maxwell Relationen/ Beziehungen	30
6.4	Freie Energie $F(T, V, N)$ bei N fest	30

6.4.1	Partielle Ableitungen von $F(T, V)$ mit N fest	31
6.5	Mathematischer Exkurs der Legendre Transformation	32
6.5.1	Problem an einem Beispiel gezeigt	32
6.5.2	Legendretransformation als Lösung des Problems	33
6.6	Die Enthalpie $H(S, p)$	33
6.7	Das Gibbspotential $G(T, p)$	34
6.8	Das Potentialschema	34
6.9	Das chemische Potential μ_j	34
6.9.1	Die Homogenitätsrelationen	35
6.10	Joule Thomson Prozess/ Effekt	36
6.10.1	Joule Thomson Koeffizient	37
7	Phasenübergänge	38
7.1	Fest-flüssig-gasförmig	38
7.2	Gleichung von Clausius und Clapeyron	38
7.2.1	Verdampfen	40
7.2.2	Schmelzen	40
7.3	Die Van der Waals Gleichung	40
7.3.1	Maxwellkonstruktion	41
7.4	Thermodynamische Potentiale am Phasenübergang	44
7.4.1	Mathematische Definitionen	44
7.4.2	Betrachtung von F und G	45
7.4.3	Ehrenfest-Klassifikation von Phasenübergängen	46
8	Mehrstoffsysteme	47
8.1	Das chemische Potential	47
8.1.1	Chemische Reaktionsschema	48
8.1.2	Gibbs'sche Phasenregel	48
8.2	Verdünnte Lösungen	49
8.2.1	Anwendungen	53
9	Dritter Hauptsatz der Thermodynamik	55
9.1	Formulierung des 3. HS	55
9.2	Folgerungen aus dem 3. HS der TD	55
9.3	Die Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes	56
II	Kinetische Gastheorie	57
1	Boltzmann Gleichung	57
1.1	Grundlagen	57
1.2	Die stossfreie Boltzmanngleichung	58
1.2.1	Satz von Liouville	58
1.3	Die Boltzmanngleichung mit Stößen	58
2	Das H-Theorem von Boltzmann	61

3	Das Gleichgewicht und die Maxwell Verteilung	63
3.1	Herleitung ohne Kraftfeld	63
3.1.1	Mittelwerte	63
3.2	Im äusseren Kraftfeld	65
4	Das Nicht-Gleichgewicht	66
4.1	Transportphänomene	66
4.2	Grundbegriffe	66
4.3	Näherung des Stossterms	68
4.3.1	Fall $g = 0$	68
4.3.2	Fall einer ersten Ordnung in g	68
4.4	Approximieren der Boltzmann Gleichung	69
4.4.1	Fall 1	69
4.4.2	Fall 2	69
4.5	Transport von Impuls: Innere Reibung/ Viskosität	70
III Klassische statistische Mechanik		73
1	Grundbegriffe	73
1.1	Γ Raum, Mikrozustand	73
1.2	Zeitevolution	73
1.3	Statistisches Ensemble	73
1.4	Das Theorem von Liouville	74
2	Grundpostulat der klassischen statistischen Mechanik	75
3	Zustandssummen	75
3.1	Mikrokanonische Zustandssumme	76
3.1.1	Definitionen	76
3.1.2	$\Gamma(E)$ berechnen	76
3.2	Kanonische Zustandssumme	78
3.2.1	Definitionen	79
3.2.2	Temperatur	80
3.2.3	Faktorisierungseigenschaft	80
4	Beispiele für die Herleitung molekularer Eigenschaften	81
4.1	Ideales Gas: Geschwindigkeitsverteilung von Maxwell Boltzmann	81
4.2	Äquipartitionsgesetz (Gleichverteilungsgesetz)	81
4.2.1	Anwendungen	82
4.3	Energieschwankungen im kanonischen Ensemble im thermodynamischen Limes	83
4.3.1	Mittlere Energie	83
4.3.2	Energieschwankung	84
5	Entropie und Wahrscheinlichkeit	84
5.1	Die Entropie $S = k \ln \Gamma$	84
5.1.1	Untersuchung der Additivität von $\ln \Gamma$	85
5.1.2	Untersuchung des Extremalprinzipes	85
5.2	Wahrscheinlichkeit	87
5.3	Herleitung der Entropie	87

6	Herleitung der TD aus dem kanonischen Ensemble	89
6.1	Thermodynamik des idealen Gases aus dem kanonischen Ensemble	90
6.2	Gibbs Paradox	91
6.2.1	Lösung: Postulat von Gibbs	91
6.3	Zellengröße h^f	93
6.3.1	Klassische mechanische Statistik	93
6.3.2	Klassischer Grenzfall der Quantenstatistik	93
7	Grosskanonisches Ensemble	94
8	Anwendung: Paramagnetismus	97

Teil I

Klassische Thermodynamik

1 Einführung

1.1 Erster Überblick

- Makrokosmos
 - Wichtige Messgrösse Temperatur
 - Gestützt auf Erfahrungstatsachen
 - Hauptsätze, was die thermodynamischen Potentiale beinhaltet
- Mikrokosmos
 - Es werden mikroskopische Eigenschaften betrachtet
 - Durch die klassische statistische Mechanik (nicht quantenstatistische) werden die Systeme beschrieben. Die Avogadrozahl steht für die Grössenordnung der Teilchen. Das Problem wird sein, dass man nicht für jedes der $\sim 10^{23}$ Teilchen sagen kann, was die Temperatur etc ist, sondern man braucht statistische Methoden. Wir werden deshalb das Durchschnittsverhalten der Gesamtheit der Teilchen in Integration setzen mit der makroskopischen Eigenschaft.
 - “verdünnte Gase” → kinetische Gastheorie wird dann zur Boltzmann Gleichung und Maxwellverteilung führen.

1.2 Geschichtlicher Überblick

1860-1870: kinetische Gastheorie

1870-1900: Boltzmann-Gibbs - Übergang mikroskopisch-makroskopisch → statistische Mechanik

Ist die Thermodynamik veraltet? Es sind resistente Konzepte, die auch nach der Quantenmechanik galten und deshalb noch heute von Bedeutung sind.

→ Anwendung ihrer Grundbegriffe nie umgestossen

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

2 Grundbegriffe

- **Thermodynamisches System** → Was kann das sein?
 - Gas, Flüssigkeit (auch hydrostatisches System) die:
 - * Ungeladene Moleküle mit Gesamtladung 0 enthalten (sonst hat man noch elektrodynamische Kräfte, die wirken und dominant sind)
 - * chemisch stabil sind

- * keine äussere Felder
- * keine Oberflächeneffekte
- Festkörper, die isotop und homogen sind
- Seifenblase, Autobatterie, etc.
- **Abgeschlossen:** keinen Austausch von Arbeit, Wärme (-> also Energie) und Materie
- **Thermodynamischer Gleichgewichtszustand (GZ)**
 - für eine unendlich lange Zeit im abgeschlossenen System
(in Wirklichkeit, dass $t \gg \tau_{\text{Relaxation}}$)
 $\tau_{\text{Relaxation}}$ ist eine typische Grösse kinetischer/ hydrodynamischer Prozesse und abhängig von Materialeigenschaften (wie in einem Gas, die Zeit die die Teilchen brauchen um ein anderes Teilchen zu finden, mit dem Zusammenzustossen und somit die Energie zu übertragen) \rightarrow typischerweise Exponentialfunktionen $e^{(t/\tau)}$
 - In einem solchen GZ eines hydrostatischen Systems sind Druck p , Volumen V , Anzahl Teilchen N (oder auch Stoffmenge n in mol) feste Werte
Diese 3 Grössen werden Zustandsvariablen genannt \rightarrow aber wenn man Wärme hinzufügt (nicht mehr im GZ), dann steigt der Druck.
In einem hydrostatischen System gilt: $\text{GZ} \Leftrightarrow x = (p, V, N)$
Meistens ist das System eindeutig durch (p, V, N) beschrieben.
 \rightarrow Ausnahme: Wasser bei 1atm Druck

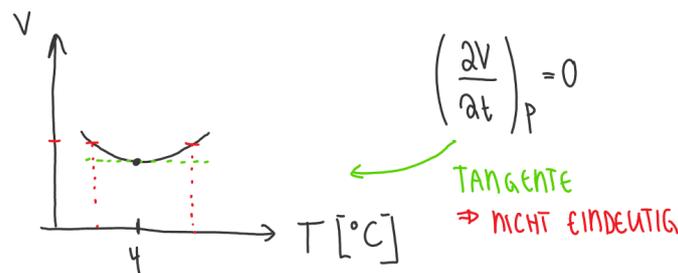


Abbildung 1: Nichteindeutigkeit bei Wasser

3 Nullter Hauptsatz der Thermodynamik

3.1 Die empirische Temperatur

0. **Hauptsatz:** Wenn zwei Systeme A, B je mit einem dritten System C im thermischen Gleichgewicht (GGW) stehen (= gleiche Temperatur), dann sind sie auch miteinander im thermischen GGW.

Wenn A im thermodynamischen GGW mit B, und B im thermodynamischen GGW mit C, dann ist A im thermodynamischen GGW mit C \Rightarrow alle drei haben die gleiche Temperatur.

Diesen Satz können wir nicht "beweisen", sondern ist durch Erfahrung bestätigt.

- Gleiche Temperatur bedeutet "auf Isotherme"
- empirische Temperatur: wähle ein System als Standard (Quecksilber in einem Glas war damals üblich).
Temperatur $\vartheta = f(p, V, N)$

Als konkretes Beispiel definieren wir jetzt das ideale Gas.

3.2 Ideales Gas

- Im Idealfall extrem verdünnt.
- Wenn $\vartheta = \text{konstant}$: entspricht einer isothermen Zustandsänderung und es folgt dem Gesetz von Boyle-Mariotte. Boyle hat empirisch heraus gefunden, dass $\frac{pV}{N} = \text{konst.}$ ist.
- Wenn $\vartheta \neq \text{konst}$ folgt es dem Gesetz von Gay-Lussac. Dann ist $\frac{pV}{N} \approx \text{konst.} \cdot (1 + \gamma\vartheta)$. Die Konstante ist gleich für alle Gase, falls diese genügend verdünnt sind. γ ist eine Konstante, die man bestimmen kann und für die man erhält $\gamma = \frac{1}{273.2K}$. Wir definieren $(\frac{1}{\gamma} + \vartheta) = T$ in [K].
- Wir definieren die ideale Gastemperatur T und erhalten damit $\frac{pV}{NT} = \text{konst.}$
Seit 1943 hat man sich auf eine willkürliche Konvention als Eichpunkt (dem Tripelpunkt von Wasser) geeinigt ($273.16K = 0.01^\circ\text{C}$ mit $1K = 1^\circ\text{C}$) (siehe Definition 5.6).
- experimentelle Tatsache: für ideale Gase ist $\text{konst.} = R$, der universellen Gaskonstante, und wir kommen auf die **thermische Zustandsgleichung** des idealen Gases $\frac{pV}{nT} = R$, wobei n die Molzahl ist.

4 Erster Hauptsatz der Thermodynamik - Energie

4.1 Zuerst einige Grundbegriffe:

- Thermodynamische Zustandsänderung: man geht von einem GZ zu einem neuen GZ'. Diese Änderung kann man auf verschiedene Weise machen:
 - quasistatisch (also unendlich langsam): immer nahe bei einem GZ
 - reversibel: Die Zustandsänderung ist umkehrbar durch Umkehrung der äusseren Bedingungenänderungen (komprimieren und dann wieder ausdehnen). Eine reversible Transformation kann als Kurve im Zustandsraum beschrieben werden (z.B. (T, p) -, (T, V) -Diagramm). Also man hat nicht irgendwelche Punkte, sondern eine stetige Kurve. Die Endpunkte dieser Kurve sind dann GZ und GZ'.
 - es gilt: reversibel \Rightarrow quasistatisch, aber nicht umgekehrt (quasistatisch \nRightarrow reversibel).
 - unendlich langsam bedeutet: $\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} \ll \frac{1}{\tau_{\text{Relaxation}}}$
- Arbeit
 - **Hydrostatische Arbeit:** $\delta A_{\text{reversibel}}^{\swarrow} = -p \cdot dV$
Der Pfeil bedeutet hinein.
 - Allgemein: $\delta A_{\text{reversibel}}^{\swarrow} = y \cdot dx$, wobei y eine verallgemeinerte Kraft / eine intensive Grösse ist und x einen verallgemeinerten Weg / Oberfläche ist und eine extensive Grösse darstellt.

	y	x
Fluidum	$-p$	V
Seifenblase	σ	a
Magnet	\vec{H}	\vec{M}
reversible Batterie	ϵ	q

Mit σ : Oberflächenspannung, a : Oberfläche, ϵ : elektromotorische Kraft, q : Ladung

Die folgende Unterscheidung - extensiv/ intensiv - impliziert, dass Oberflächeneffekte unwichtig sind

- **extensive Grösse:** Eine Grösse, die proportional zur Stoffmenge n ist. Wir kennen beispielsweise das Volumen V , das magnetische Moment \vec{M} , die Masse m (wenn ich die Stoffmenge verdopple, ist auch die Masse verdoppelt), etc.
- **intensive Grösse:** Diese Grössen sind unabhängig von der Stoffmenge n . Wir kennen beispielsweise den Druck p , die Temperatur T , das Magnetfeld \vec{H} , etc.
- **adiabatische Transformation:** das System ist thermisch isoliert (es kann weder Wärme abgeben, noch aufnehmen)
- **isotherme Transformation:** System, das im thermischen Kontakt ist. Z.B. setzen wir unser System in ein Wärmebad. Dort ist das System im thermischen Kontakt und nimmt die Temperatur des Wärmebades an (wenn das Wärmebad genug gross ist, dann können wir die Temperaturänderung vernachlässigen).

4.2 Historischer Weg zum 1. HS der TD

- Die kalorische Expansion: Wir haben zwei Systeme mit $\vartheta_1 \neq \vartheta_2$. Werden die Systeme in thermischen Kontakt gebracht, dann findet ein Temperatúrausgleich statt.
 - kalorischer Defizit: Wärmemenge Q , die durch das System dem Wärmebad entzogen wird.
Der Begriff “rein kalorisch” bedeutet, dass weder durch rühren (irreversible Arbeit) noch durch komprimieren (reversible Arbeit) die Temperatur erhöht wird.
 - 1 Calorie entspricht: Wenn 1g Wasser von 14.5 °C auf 15.5 °C erhöht wird.
 - spezifische Wärme (siehe Definition 5.12): Da unterscheiden wir zwischen
 $V = \text{konst.}$ mit $\Delta Q = nc_v \Delta T$ und
 $p = \text{konst.}$ mit $\Delta Q = nc_p \Delta T$
- mechanische Arbeit (rühren, etc.) führt zu Wärme
 - Joule (1843): Rührwerk mit Gewichten getrieben. Es entsteht innere Reibung. Die mechanische Arbeit wird in Wärme umgesetzt.
 - Mayer (1842): allgemeines Prinzip: Erhaltung der Energie in allen Formen (mechanische, elektrodynamische, Wärme) → Die Idee ist, dass die Summe all dieser Energien konstant bleibt.

4.3 Formulierung des Hauptsatzes

Wird ein System von GZ1 zum GZ2 gebracht, dann ist $\Delta A^\sphericalangle + \Delta Q^\sphericalangle$ unabhängig vom Weg (dieser Weg kann reversibel oder irreversibel sein).

Aufgrund dieses Satzes können wir weitere Grössen definieren:

- Wir definieren die innere Energie $\Delta U = \Delta A^\sphericalangle + \Delta Q^\sphericalangle$
- Wir haben das Korollar: Es existiert eine Zustandsfunktion (da unabhängig vom Weg) U , sodass $\Delta U = U(2) - U(1)$, wobei U die innere Energie des Systems ist.
 $U = E_{\text{tot}} - E_{\text{kin}} - E_{\text{Rotation}} - E_{\text{pot}_{\text{Im äusseren Feld}}}$ wobei das äussere Feld z.B. die Gravitation ist und E_{kin} die Bewegungsenergie des Schwerpunktes ist.

- Joul'sches Wärmeäquivalent: $1 \text{ cal} = 4.1868 \text{ Joule}$ und deshalb haben A , Q die gleiche Energieeinheit.

Fazit: der erste Hauptsatz ist ein Energieerhaltungssatz. Die innere Energie ist eine Zustandsgrösse, aber A und Q nicht per se. In anderen Worten: nur die Summe $A + Q$ (was der Differenz $U(2) - U(1)$ entspricht) ist wegunabhängig.

4.3.1 df und δf

- **Totales (exaktes) Differential** d.h. vollständiges Differential

$$\int_1^2 dU = \text{wegunabhängig} \quad (4.1)$$

Haben wir ein totales Differential, dann existiert eine Zustandsfunktion U .

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 \quad \text{mit } U(T, V, N) \quad (4.2)$$

Ein Spezialfall sind die *Kreisprozesse*. Für ein Kreisprozess gilt, dass der Anfangs- und der Endzustand gleich sind.

$$\oint dU = 0 \quad \text{mit } U(T, V, N) \quad (4.3)$$

- **Nicht totales Differential.** Wir haben z.B. $\delta A^\sphericalangle, \delta Q^\sphericalangle$

$$\int_1^2 \delta A = \text{wegabhängig} \quad (4.4)$$

Für ein nicht totales Differential sind *Kreisprozesse* nicht null!

$$\oint \delta Q^\sphericalangle \neq 0 \quad \text{mit } U(T, V, N) \quad (4.5)$$

Bei einem Kühlschrank wäre vorherige Rechnung (Gleichung 4.5) < 0 ("Pumpe") und bei einer Dampflokomotive > 0 ("Maschine").

4.3.2 Verschiedene Typen von Prozessen

- Für einen **reversiblen Prozess** gilt $\delta A_{rev}^\sphericalangle = -p \cdot dV$. Diese Gleichung stellt eine lineare Differentialform dar.
- Für einen **irreversiblen Prozess** gilt $\delta A_{irr}^\sphericalangle \neq \dots$. Eine solche Gleichung stellt eine nicht lineare Differentialform dar.

Ein Beispiel eines irreversibeln Prozesses ist die freie Expansion.

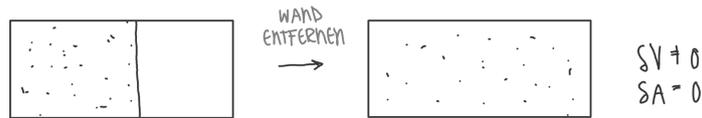


Abbildung 2: Hier ist eine freie Expansion gezeigt, wobei δV zunimmt und keine Arbeit A verrichtet wird. Es wird keine Wärme hinzugefügt.

In diesem Beispiel können wir NICHT schreiben $\delta A = -p \cdot dV$

4.3.3 Vollständiger Satz an Zustandsvariablen

Im Idealfall haben wir einen vollständigen Satz von Zustandsvariablen. Vollständig bedeutet, dass man einen Zustand komplett definieren und beschreiben kann. Wir nehmen den allgemeinen Variablen x_1, x_2, \dots, x_n die z.B: p, V, n entsprechen würden.

Wir wollen überprüfen, wann die lineare Differentialform folgende Form annimmt:

$$\sum_{k=1}^n g_k(x_1, \dots, x_n) dx_k \stackrel{?}{=} \text{vollständiges Differential} \quad (4.6)$$

Damit das vollständige Differential erfüllt ist, brauchen wir verschiedene Bedingungen:

- **lokale Bedingung**

$$\frac{\partial g_k}{\partial x_i} = \frac{\partial g_i}{\partial x_k} \text{ mit } i, k = 1, \dots, n \quad (4.7)$$

- Die **globale Bedingung** verlangt, dass das Gebiet einfach zusammenhängend sein muss. Die Anordnung in Bild 3 würde nicht gehen.

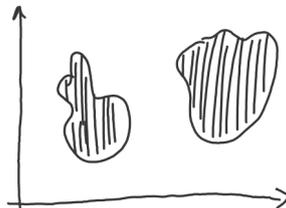


Abbildung 3: Hier ist die globale Bedingung nicht erfüllt, da das Gebiet nicht einfach zusammenhängend ist.

- Analog zu $\vec{\nabla} \times \vec{k} = 0$, der Bedingung für die Existenz eines Potentials, sodass $\vec{k} = -\vec{\nabla}\Phi$, wobei Φ ein Potential ist.

Mit diesem Wissen wollen wir den ersten Hauptsatz noch einmal diskutieren.

4.3.4 Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Mit unserem neuen Wissen können wir den ersten Hauptsatz umformulieren zu

$$dU = \delta Q' + \delta A' \quad (4.8)$$

U ist eine eindeutige Funktion der Zustandsvariablen.

Beispiel 4.1 Zustandsgrößen

Beispielsweise haben wir ein System mit Zustandsgrößen p, V, T und die Annahme, dass n (Molzahl) bzw. N (Teilchen) konstant sind. Zusätzlich ist die Zustandsgleichung (hier beispielsweise für ein ideales Gas) $pV = NkT$. Die letzte Gleichung entspricht $f(T, V, p) = 0$, wenn man die Gleichung wie folgt umformt

$$f(p, V, T) = pV - NkT = 0 \quad (4.9)$$

Also, dass die Zustandsgrößen miteinander verbunden sind und somit von den 3 Zustandsgrößen nur 2 unabhängig sind. Somit können wir U mit $U(V, T) = U(p, T) = U(p, V)$ ausdrücken (je nach Problemstellung wählbar).

Das Differential von $U(p, V)$ wird zu

$$dU(p, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p dV \quad (4.10)$$

Wobei $\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V$ die partielle Ableitung von $U(p, V)$ nach p bei konstanten V ist.

Jetzt wissen wir, dass U ein exaktes Differential und $U(p, V)$ eine Zustandsfunktion ist. Deshalb wissen wir, dass die eine lokale Bedingung (Gleichung 4.7) mit $i, k = 1, \dots, n$ erfüllt ist.

Jetzt machen wir etwas, das nicht auf den ersten Blick ersichtlich ist:

$$\left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V \right]_p = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p \right]_V \quad (4.11)$$

Diesen Zusammenhang werden wir im Kapitel 6.3 genauer beschreiben.

4.4 Freie Expansion eines idealen Gases

Wir betrachten die folgende Situation

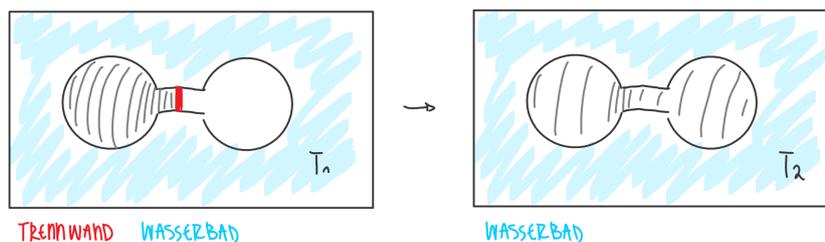


Abbildung 4: Das Wasserbad muss verhältnismässig viel grösser sein.

Als experimentelles Resultat für ideale Gase erhalten wir $T_1 = T_2$. Daraus folgern wir

1. $\Delta A = 0$ (Expansion ohne mechanische Arbeitsleistung)
2. $\Delta Q_{\text{Bad}} = 0 \rightarrow \Delta Q_{\text{Gas}} = 0$.

Aus den Punkten 1) und 2) folgern wir zusammen mit dem ersten HS der TD, dass $\Delta U = 0$ mit $U(V, T)$ und dass (innere Energie des Gases ändert sich nicht)

$$dU = 0 = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \stackrel{dT=0}{=} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (4.12)$$

Wobei wir $dV \neq 0$, aber $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ haben.

Daraus können wir schliessen, dass $U(T,V) \rightarrow U(T)$ hängt nicht von V ab.

Dank dieser Erkenntnis kommen wir zu einer neuen Definition.

Definition 4.2

Ein ideales Gas mit $pV = nRT$, das zusätzlich auch $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ hat, nennt man **perfekt**.

Joule hat ein Experiment mit idealen Gasen gemacht und gesehen, dass ideale Gase perfekt sind.

5 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

5.1 Formulierungen

Der zweite Hauptsatz beruht auf empirischen Tatsachen. Um 1850 wurde an Dampfmaschinen geforscht und daraus viel Neues gefolgert. Schauen wir uns zuerst mal zwei äquivalente Formulierungen an, die diese empirischen Tatsachen untermauern.

- Clausius 1850
Es existiert keine TD Transformation, *mit dem einzigen Effekt*, Wärme aus einem kälteren Reservoir zu extrahieren und sie einem wärmeren Reservoir abzugeben (geht nur, wenn Arbeit geleistet wird! Beispielsweise beim Kühlschrank)
 \Leftrightarrow "Wärmeausgleich ist irreversibel"
 \Leftrightarrow In gewissen Sinne existiert somit eine Zeitachse.
- Kelvin 1851
Es existiert keine TD Transformation, *mit dem einzigen Effekt*, Wärme aus einem Reservoir zu extrahieren und sie ganz in Arbeit zu verwandeln.
Das wäre eine ideale Dampfmaschine, die die komplette Energie der Kohle in kinetische Energie umsetzt. Das würde einem Kreisprozess von Carnot mit einem Wirkungsgrad von 1 entsprechen.
 \Leftrightarrow "innere Reibung (Wärme) ist irreversibel"

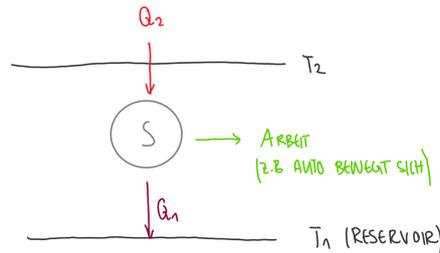
Es gibt eine Auszeichnung einer **Zeitrichtung** bei irreversiblen Prozessen. Wenn wir einen Film im Sonnensystem drehen und den dann rückwärts anschauen, dann können wir irgendwie nicht richtig sagen was passiert (vorausgesetzt man weiss nicht, ob die Planeten links oder rechts herum drehen), da einfach alles dreht. Wenn ich aber eine TD Reaktion laufen lasse und den Film umdrehe, dann sehe ich sofort, dass der Film rückwärts abgespult wird. Das ist intuitiv.

Kelvin hat diesen Prozess folgend geschildert: "Ein Perpetuum mobile 2. Art ist unmöglich".

5.2 Der Kreisprozess von Carnot

Definition 5.1 Eine **Maschine** ist ein TD System, das eine zyklische Zustandsänderung (Kreisprozess) durchläuft, dessen End-/ Anfangszustand gleich sind.

Nimmt man das Beispiel einer Dampfmaschine, dann haben wir einen Zylinder der hoch und runter geht und dann wieder am Anfangszustand ist.



Beispiel 5.2 Wir betrachten das Beispiel eines einfachen Kreisprozesses

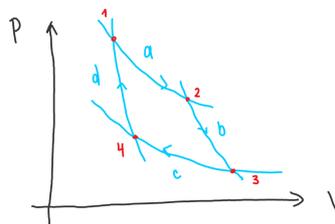


Abbildung 5: Hier ist ein Kreisprozess gezeichnet, wobei a: isotherme Expansion, b: adiabatische Expansion, c: isotherme Kompression, d: adiabatische Kompression sind.

Das thermodynamische System ist durch den folgenden Kreisprozess definiert:

1. Isotherme Expansion: Das Gas nimmt Wärme $Q_2 > 0$ aus dem Reservoir T_2 auf. Im Zustandsdiagramm (Bild 5) erfolgt die Änderung vom Zustand $1 \rightarrow 2$ auf einer Isothermen.
2. Wir haben eine adiabatische Expansion ($\delta Q = 0$).
3. Isotherme Kompression: Das Gas gibt Wärme $0 < Q_1 < Q_2$ ans Reservoir T_1 ab.
4. Adiabatische Kompression ($\delta Q = 0$).

Wir erinnern uns an die Aussage des 1. HS der TD mit $dU = 0 = \delta Q + \delta A \Rightarrow \delta A = \delta Q = Q_2 - Q_1$.

Definition 5.3 Wir definieren den **Wirkungsgrad**

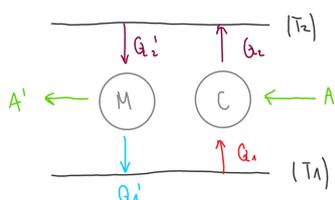
$$\eta = \frac{A}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \quad \text{mit } A = Q_2 - Q_1 \quad (5.1)$$

Wobei Q_1 die Abfallwärme ist. Wenn wir das mit der Aussage von Kelvin interpretieren, ist das eine Zahl die zwischen 0 und 1 ist. Wenn wir das mit Aussage von Clausius lesen, dann kann Q_1 nicht 0 sein, sondern muss $< Q_1$ sein und somit ist η wieder zwischen 0 und 1. Die Kunst der Ingenieure ist, eine Maschine in der Praxis zu entwerfen, die η so nahe bei 1 wie möglich hat.

5.3 Carnot's Theorem

Theorem 5.4 *Es existiert keine Maschine (zwischen T_2 und T_1 arbeitend, wobei $T_2 > T_1$) mit einem grösseren Wirkungsgrad als ein reversibler Carnot Kreisprozess.*

Wir machen einen "Beweis durch Widerspruch" und nehmen an, dass eine solche Maschine existiert. Lassen wir den Carnot Prozess rückwärts laufen und mit einer weiteren Carnot Maschine zusammenschalten, sodass $Q_2 = Q'_2$ d.h. $T_2 = T'_2$. Wir bezeichnen C als die Maschine mit dem Carnot η und M als die Maschine, die noch besser ist als C.



Der Effekt des Gesamtsystems wäre, dass aus Reservoir T_1 die Wärme $(Q_1 - Q'_1) > 0$ extrahiert wird. Dass wir profitieren würden (also unter der Annahme, dass M besser ist als C), müsste Q'_1 kleiner sein als Q_1 . Somit können wir die Wärme in die Arbeit $(A' - A) > 0$ verwandeln. So haben wir aber den Satz von Kelvin verletzt!

In Formeln lautet der Zusammenhang

$$\eta_M = 1 - \frac{Q'_1}{Q_2 (= Q'_2)} > 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = \eta_C \Rightarrow Q_1 > Q'_1 \quad (5.2)$$

Daraus folgt, dass $A' = Q_2 - Q'_1$ und $A = Q_2 - Q_1 \Rightarrow A' > A$.

Theorem 5.5

Alle Carnot Kreisprozesse zwischen T_1 und T_2 haben den gleichen Wirkungsgrad.

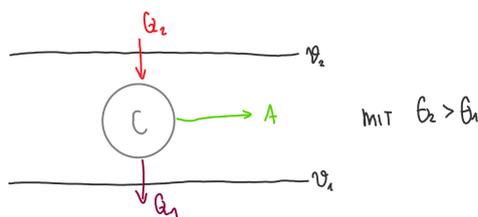
Das können wir auch wieder auf unseren Beweis von vorher zurückführen, denn wenn es eine mit einem besseren Wirkungsgrad gäbe, dann wäre das ein Widerspruch.

5.4 Die absolute thermodynamische Temperatur

Wir unterscheiden drei Temperaturen

1. Beliebige empfindliche Temperaturskala ϑ
2. Ideale Gastemperatur T_{Gas}
(Wurde hier nicht genauer diskutiert)
3. Absolute thermodynamische Temperatur T

Wir betrachten den Carnot zwischen ϑ_1 und ϑ_2



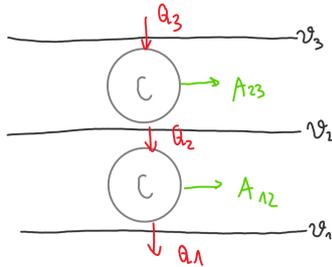
$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - f(\vartheta_1, \vartheta_2) \quad (5.3)$$

wobei durch η folgende universelle Funktion gefolgert werden kann

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(\vartheta_1, \vartheta_2); \text{ universelle Funktion} \quad (5.4)$$

Eine universelle Funktion ist beispielsweise nicht von der spezifischen Definition der Temperatur abhängig. Sie kann auch für andere Medien (wie magnetische etc.) angewendet werden.

Was passiert, wenn wir Carnot kombinieren?



Für das gesamte System gilt

$$f(\vartheta_1, \vartheta_3) = \frac{Q_1}{Q_3} = \frac{Q_1}{Q_2} \cdot \frac{Q_2}{Q_3} = f(\vartheta_1, \vartheta_2) \cdot f(\vartheta_2, \vartheta_3) \quad (5.5)$$

Der letzte Schritt muss für irgendwelche 3 Zahlen $\vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3$ gelten.

Man kann dann zeigen (das machen wir jetzt nicht), dass f selbst das Produkt von zwei Funktionen sein muss und wegen dem letzten Schritt von zuvor gilt

$$f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{g(\vartheta_1)}{g(\vartheta_2)}, \quad f(\vartheta_2, \vartheta_3) = \frac{g(\vartheta_2)}{g(\vartheta_3)} \quad (5.6)$$

$$f(\vartheta_1, \vartheta_3) = \frac{g(\vartheta_1)}{\cancel{g(\vartheta_2)}} \cdot \frac{\cancel{g(\vartheta_2)}}{g(\vartheta_3)} = \frac{Q_1}{Q_3}$$

Wobei g nicht eindeutig (multiplikative Konstante) ist und $g(\vartheta)$ kann als neue Temperaturskala interpretiert werden.

Definition 5.6 Wir definieren die absolute TD Temperatur T

- $$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{Q_1}{Q_2} \right)_{Carnot} \quad \text{gleichbedeutend mit} \quad \eta = \frac{\Delta T (= T_2 - T_1)}{T (= T_2)} \quad (5.7)$$

- willkürliche Konvention: am Tripelpunkt von H_2O haben wir $T = 273.16K$ und dass bei 1atm Siedepunkt von H_2O - Gefrierpunkt = 100K gilt.

5.5 Entropie

5.5.1 Entropie als Zustandsfunktion

Durch die Definition von der TD Temperatur (via Carnot) gilt

$$\frac{Q_2^{rev}}{T_2} = \frac{Q_1^{rev}}{T_1} \quad (5.8)$$

was man auch folgendermassen schreiben kann

$$\frac{Q_2^{\swarrow}}{T_2} = \frac{Q_1^{\nearrow}}{T_1} = - \frac{Q_1^{\swarrow}}{T_1} \quad (5.9)$$

mit der Vorzeichenkonvention, dass $Q = Q^{\leftarrow}$
 Wir betrachten nun ein reversibles System

$$\frac{Q_2^{rev}}{T_2} + \frac{Q_1^{rev}}{T_1} = 0 \quad (5.10)$$

falls wir ein irreversibles System haben, bekommen wir

$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} < 0 \quad (5.11)$$

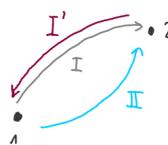
Wobei $Q_1^{irrev.} < Q_1^{rev}$ und $\eta_{irrev.} < \eta_{rev}$

Theorem 5.7

Wir können damit **das Theorem von Clausius 1854** formulieren durch die Verallgemeinerung

$$\sum_n \frac{\Delta Q_n}{T_n} \leq 0 \rightarrow \begin{cases} \oint \frac{dQ^{rev}}{T} = 0 & \text{für reversible Prozesse} \\ \oint \frac{dQ}{T} < 0 & \text{für irreversible Prozesse} \end{cases} \quad (5.12)$$

Nun wollen wir genaueres über die Wegunabhängigkeit von reversiblen Prozessen herausfinden. Definieren wir das wegunabhängig (vergleiche mit der inneren Energie U), dann haben wir ein totales Differential und beschreiben eine Zustandsgröße. Wir beschreiben die erwartete Zustandsgröße mit dem Buchstaben S .

$$\int_1^2 \frac{dQ^{rev}}{T} = S(2) - S(1) \Rightarrow \text{WEGUNABHÄNGIG}$$


$$\int_1^2 \frac{dG^{rev}}{T} \text{ ÜBER WEG (I)}$$

FÜR EIN KREISINTEGRAL NEHMEN WIR ALSO $\cdot 2 \xrightarrow{I'} \cdot 1 \xrightarrow{II} \cdot 2$

$$\oint \frac{dQ^{rev}}{T} = 0 = \int_2^1 \frac{dQ^{rev}}{T} + \int_1^2 \frac{dQ^{rev}}{T}$$

WEG I' WEG II

$$\int_1^2 \frac{dG^{rev}}{T} \Big|_I = \int_1^2 \frac{dQ^{rev}}{T} \Big|_I + \int_2^1 \frac{dQ^{rev}}{T} \Big|_{I'} + \int_1^2 \frac{dQ^{rev}}{T} \Big|_{II}$$

GLEICHER WERT MIT ENTGEGENGESETZT. VORZEICHEN

Daraus folgt, dass $\int_1^2 \frac{dQ^{rev}}{T}$ unabhängig vom Weg ist. $\Rightarrow S(2)$ ist eine Zustandsfunktion, die man

Entropie nennt.

T ist ein **integrierender Nenner** (also man würde $\frac{1}{T}$ mit dQ^{rev} multiplizieren/ T macht dQ^{rev} integrierbar)

Wir behaupten nun

Theorem 5.8 Für beliebige Prozesse (auch irreversible) gilt

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} \leq S(2) - S(1) \quad (5.13)$$

Der Beweis ist klar.

5.5.2 Theorem über Entropiezunahme

Theorem 5.9 In einem thermischen isolierten System kann die Entropie nicht abnehmen.

Wir wollen das Theorem beweisen und erinnern uns, dass für ein thermisch isoliertes System $dQ = 0$ gilt. und aus

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} \leq S(2) - S(1) \text{ können wir folgern, dass } S(2) \geq S(1).$$

Wenn reversibel $\Leftrightarrow S$ konstant (es gilt $S(2) = S(1)$)

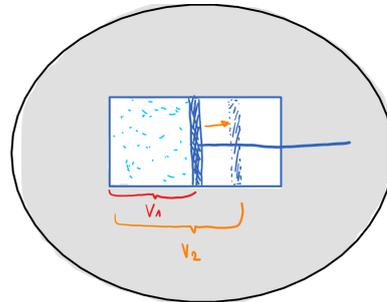
Wenn irreversibel $\Leftrightarrow S$ nimmt zu sprich $S(2) > S(1)$

5.6 Entropieänderung bei reversiblen und irreversiblen Prozessen

Nun wollen wir das an zwei Beispielen deutlicher machen.

Wir betrachten nun 2 Fälle a, b um die Entropieänderung bei reversiblen und irreversiblen Prozessen zu verstehen.

Beispiel 5.10 Wir haben ein ideales, sogar perfektes Gas. Dieser Fall wird **Fall a** genannt und beschreibt eine reversible isotherme ($T = \text{konst.}$) Expansion.



GAS
ZYLINDER MIT KOLBEN
BEHÄLTER MIT TEMPERATUR T
EXPANSION

Unser Ziel ist es ΔS zu berechnen. Wir wissen aus Abschnitt 5.5.1, dass $\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ^{rev}}{T}$.

Wir benötigen also dQ^{rev} . Das finden wir aus der inneren Energie.

In diesem System wissen wir, dass

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial V} dV \quad (5.14)$$

Wobei $dT = 0$, da isotherm und $\frac{\partial U}{\partial V} = 0$, da perfektes Gas.

Daraus können wir mit dem ersten HS der TD folgern, dass

$$\begin{aligned}
 dU = 0 &= \delta Q^{\checkmark} + \delta A^{\checkmark} \rightarrow \delta Q^{\checkmark} = -\delta A^{\checkmark} = p \cdot dV \\
 \Delta S_{Gas} &= \int_1^2 \frac{dQ^{rev}}{T} = -\frac{1}{T} \int_1^2 \delta A^{rev} \\
 &= \frac{1}{T} \int_1^2 p \cdot dV = nR \int_1^2 \frac{dV}{V} = nR \log \frac{V_2}{V_1} > 0
 \end{aligned} \tag{5.15}$$

Wobei wir $\frac{1}{T}$ aus dem Integral nehmen dürfen, da es konstant ist und wir beim $=$ angewendet haben, dass $\frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$.

Das das ganze grösser als 0 ist wissen wir, da $V_2 > V_1$ durch die Expansion gilt.

Das ist erst die Hälfte der Geschichte.

Wir müssen das Gesamtsystem betrachten. Zum einen hat das Gas durch die Expansion an Entropie zugenommen und andererseits wird die zusätzliche Wärme dem Bad entzogen. Das bedeutet in Formeln:

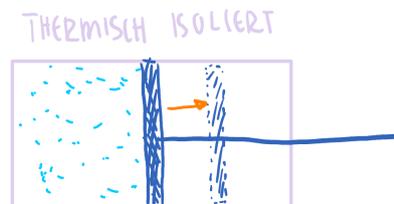
$$dQ^{\checkmark}_{Reservoir_{Bad}} = -dQ_{Gas} \tag{5.16}$$

durch das feste T können wir schliessen, dass

$$\Delta \underbrace{S_{tot}}_{(Gas+Bad)} = 0 \tag{5.17}$$

Das bedeutet, dass das Reservoir bei konstanter Temperatur die Wärme $-Q$ an das Gas abgibt. Der Gesamtzustand (Gas + Bad) ist abgeschlossen und die Gesamtentropie bleibt konstant. Das ist ein sehr wichtiges Prinzip; wenn wir eine Maschine haben nimmt durch die investierte Arbeit die Entropie ab, aber wenn man das Gesamtsystem betrachtet (z.B. Luft und Wärme) nimmt dort die Entropie zu.

Beispiel 5.11 Wir betrachten nun eine freie Expansion. Dieser Fall wird **Fall b** genannt.



Wir fragen uns nun, wie man in diesem Fall ΔS berechnet. Für einen reversiblen Prozess könnten wir sagen

$$dS = \frac{dQ^{rev}}{T} \tag{5.18}$$

Aber das ist total nutzlos, da der Prozess irreversibel ist. Nun bedienen wir uns an einem Trick: $\Delta S = S(2) - S(1)$. Da S eine Zustandsfunktion ist, hängt das nur vom Anfangs- und Endzustand ab.

\Rightarrow wir wählen zur Berechnung einen reversiblen Weg und können dann die Formel 5.18 benutzen. Nun konstruieren uns einen Weg, dass das der Fall ist. Wie wir von Anfangs- zu Endzustand kommen, ist uns nun egal - reversibel und irreversibel hin oder her.

Wir beschreiben nun den Endzustand folgendermassen
 $V_1, T \rightarrow V_2, T$. Wir haben die gleiche Temperatur, da das System thermisch isoliert ist.
 Nun wissen wir folgendes:

$$\Delta S_{Gas}^b = \Delta S_{Gas}^a = nR \cdot \log \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad (5.19)$$

wobei $\Delta S_{Reservoir}^b = 0$, da thermisch isoliertes System und $dQ = 0$.
 Im Bad des reversiblen Falles a ist das anders:

$$\Delta S_{tot}^b = \Delta S_{Gas}^a = nR \cdot \log \frac{V_2}{V_1} = 0 \quad (5.20)$$

Auch bei Fall b ist der Gesamtzustand abgeschlossen!

Zusammenfassend haben wir

Für den Fall a: $\Delta S_{tot} = 0$ für ein reversibles System

Für den Fall b: $\Delta S_{tot} > 0$ für ein irreversibles System

5.6.1 Zusammenfassend

Durch den 1. Hauptsatz haben wir gesehen, dass allgemein (sowohl für reversible als auch irreversible Prozesse) gilt

$$dU = \delta Q_{\checkmark} + \delta A_{\checkmark} \quad (5.21)$$

Wir haben gefolgert, dass einfach die Energiebilanz stimmen muss.

- Im **reversiblen Fall** gilt zusätzlich

$$\delta Q_{rev}^{\checkmark} = T dS \quad \text{und} \quad \delta A_{rev}^{\checkmark} = -pdV (+\vec{H}d\vec{M} + \dots) \quad \text{und} \quad dU = T \cdot dS - p \cdot dV \quad (5.22)$$

Die Formel für dU werden wir oft benützen. Es soll aber betont werden, dass das nicht die ganze Wahrheit ist. Da können bei Magnetfeldern etc. noch weitere Terme vorkommen (in Klammern angedeutet)!

- Im **irreversiblen Fall** gilt

Das ganze ist nur von Anfangs-/ Endgleichgewichtszustand abhängig. Also kann man endliche Differenzen (diese kann infinitesimal oder auch endlich sein) zwischen Anfangs-Gleichgewichtszustand $(GZ)_{\text{initial}}$ und End- Gleichgewichtszustand $(GZ)_{\text{final}}$ betrachten. Für infinitesimale irreversible Prozesse gilt $\Delta U = T\Delta S - p\Delta V$ für endliche irreversible Prozesse wollen wir $(GZ)_i$ und $(GZ)_f$ mit einem beliebigen reversiblen Weg verbinden und berechnen dann auf diese Weise $S_f - S_i$.

5.7 Direkte Anwendungen vom 2. Hauptsatz und der Entropie

5.7.1 Verknüpfung zwischen thermischen und kalorischen Zustandsgleichungen

Es gibt mehrere Wege diese Verknüpfungen zu finden. Der erste Weg ist über Zustandsgrössen und der zweite über Kreisprozesse.

- Beispielsweise haben wir thermische Zustandsgleichung $f(T, p, V) = 0$ was beispielsweise für ein ideales Gas gleichbedeutend mit $pV = NkT \rightarrow pV - NkT = 0$ ist und wobei N fest ist.
 Oder ein weiteres Beispiel einer thermischen Zustandsgleichung könnte $f(T, \vec{M}, \vec{H}) = 0$ sein.

- Die kalorische Zustandsgleichung betrachtet die innere Energie des Systems. Wir werden die folgende kalorische Zustandsgleichung folgend mit 2 Methoden herleiten

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (5.23)$$

5.7.1.1 Methode der Zustandfunktionen

Wahl der Variablen: (T, V) wobei T die absolute Temperatur ist.

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{dU - \delta A_{rev}}{T} \quad (5.24)$$

Wobei wir im letzten Schritt den 1. Hauptsatz angewendet haben. Wir kombinieren zusammen mit

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (5.25)$$

und bekommen zusammen mit $\delta A_{rev} = -p \cdot dV$ auf

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] dV \quad (5.26)$$

Um dS zu bestimmen brauchen wir $\frac{\partial U}{\partial T}$ und $\frac{\partial U}{\partial V}$. Dazu werden wir 2x die Integrationsbedingung für Zustandsvariablen ausnützen. Faulheitshalber nennen wir $\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ folgend A und $\frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ B .

dS ist ein exaktes Differential = vollständiges Differential, da S eine Zustandsfunktion ist. Bei den exakten Differentialen wissen wir, dass die Integrationsbedingung gilt mit

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_V \quad (5.27)$$

Wenn wir A und B einsetzen entspricht das

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}\right) = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}\right) \quad (5.28)$$

Hier haben wir Verknüpfungen, die wir rein mathematisch gratis bekommen (und dann noch experimentell bestätigen müssen).

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left[\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial U}{\partial V} + \frac{\partial p}{\partial T} \right] - \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] = \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_V \quad (5.29)$$

Wobei wir im letzten Schritt die Kettenregel verwendet haben. Nach Herausstreichen der Gemeinsamkeiten erhalten wir

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{p}{T}\right)}{\partial T} \right]_V \quad (5.30)$$

Wir haben die thermische Zustandsgleichung gefunden (Term in der Mitte).

Nun wollen wir noch einen passenden Ausdruck für die Entropie finden. Dazu verwenden wir im letzten Schritt der obigen Gleichung die Kettenregel $\frac{d(f/g)}{dt} = \frac{fg - gf}{g^2}$.

Links haben wir eine kalorische Messung, da wir die innere Energie messen und in der Mitte eine thermische Messung. Nun wissen wir, dass auch U eine Zustandsgröße ist und, dass auch dort die Integrabilitätsbedingung $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ gilt. Wir sehen, dass das genau der Definition der spezifischen Wärme entspricht.

Definition 5.12

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = c_v \quad (5.31)$$

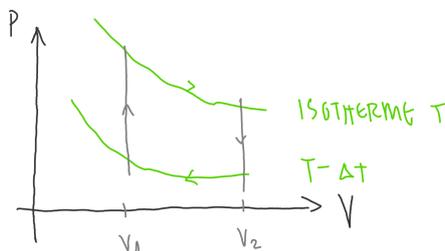
c_v werden wir **spezifische Wärme** nennen, die bei konstantem Volumen pro Mol gemessen wird und es gilt $c_v = \frac{C_v}{n}$ wobei n die Molzahl ist.

Wir setzen c_v mit der Gleichung 5.30 gleich.

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial c_v}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \quad (5.32)$$

Daraus ergibt sich, dass $dS = \frac{dT}{T} \cdot c_v + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot dV$

5.7.1.2 Methode der Kreisprozesse Wir wählen zuerst wir einen geeigneten Carnot Prozess



Nun kennen wir für diesen Prozess den Wirkungsgrad. Wir erinnern uns an die Definition 5.3

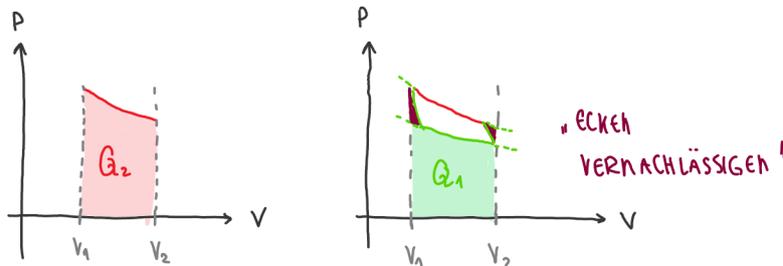
$$\eta = \frac{A^{\nearrow}}{Q_2^{\searrow}} = \frac{\Delta T}{T} \quad (5.33)$$

Wir wollen über diesen Zusammenhang die thermische Zustandsgleichung herleiten. Deshalb bestimmen wir als nächstes A und Q_2 .

Für A verwenden wir $\delta A^{\searrow} = -pdV$ und $\delta A^{\nearrow} = pdV$

$$A^{\nearrow} = \int_1^2 p(V, T) dV - \int_1^2 p(V, T - \Delta T) dV = \Delta T \int_1^2 \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \quad (5.34)$$

Wobei mit ΔT sehr kleine unterschiede gemeint sind und somit das eigentliche \approx zu $=$ wird. Wie das folgende Bild zeigt, können wir uns einfach vorstellen "die Ecken zu vernachlässigen".



Für Q überlegen wir uns zusammen mit $dU = TdS - pdV$

$$\Delta Q_2^{\surd} = \Delta U - \delta A^{\surd} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT - (-pdV) \quad (5.35)$$

Da wir uns auf einer isothermen bewegen ist $dT = 0$ und wir erhalten

$$Q_2^{\surd} = \int_1^2 \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] dV \quad (5.36)$$

wobei T die absolute Temperatur ist und wir erhalten nach Einsetzen von Gleichung 5.34 und Gleichung 5.36 in die Gleichung 5.33

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta T \int_1^2 \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV}{\int_1^2 \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] dV} \quad (5.37)$$

Da wir irgendeinen Weg betrachten können, kann das nur erfüllt sein, falls die Integranden gleich sind. Wir vergleichen die Integranden in der obigen Gleichung und erhalten $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$. Das ist das gleiche Resultat wie wir in Gleichung 5.30 gefunden haben.

Beide Methoden führten zum gleichen Resultat und wir können einfach die Methode auswählen, die wir als passender empfinden.

5.8 Innere Energie des Van der Waals Gases

- Thermische Zustandsgleichung $f(T, p, V) = 0$ (wobei wir einfachheitshalber $n = 1$ mol wählen)

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (5.38)$$

wobei a und b tabellierte Werte sind, die experimentell bestimmt wurden.

- Die kalorische Zustandsgleichung. (allgemein gültiger Zusammenhang und im vorherigen Abschnitt mit 2 verschiedenen Methoden hergeleitet)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (5.39)$$

Leiten wir Gleichung 5.38 nach T ab und setzen das in die kalorische Zustandsgleichung ein, dann erhalten wir

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{RT}{V - b} - p = \frac{a}{V^2} \quad (5.40)$$

Wir nützen den folgenden Zusammenhang, den wir schon in Gleichung 5.32 genutzt haben

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0 \quad (5.41)$$

Somit wissen wir, dass $c_v(T)$ unabhängig vom Volumen ist.

Dann wissen wir $U = U(T, V)$ und wir erhalten

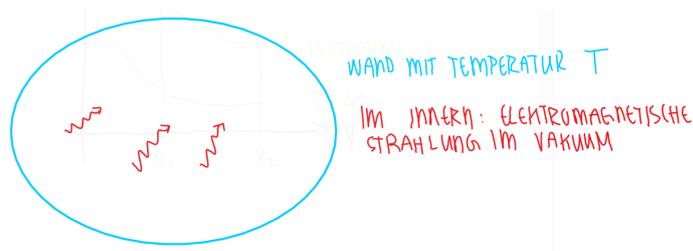
$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = c_v(T)dT + \frac{a}{V^2}dV \quad (5.42)$$

Das ist nicht allgemein gültig, sondern nur für ein V.d.W. Gas.
 Nach Integrieren erhalten wir

$$U(T, V) = \int_{T_0}^T c_v(T) dT - \frac{a}{V} + \text{konst.} \quad (5.43)$$

Wobei wir hier die Innere Energie eines V.d.W. Gases berechnet haben.

5.9 Die Hohlraumstrahlung und das Gesetz von Stefan-Boltzmann



Wir machen alles klassisch hier und nicht relativistisch. Deshalb wissen wir, dass $p = \frac{u}{3}$ wobei p der Druck und u die **Energiedichte** ist.

Somit ist die innere Energie

$$U(T, V) = V \cdot u(T) \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = u(T)$$

Aus dem 2. HS der TD kennen wir den allgemein gültigen Zusammenhang

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (5.44)$$

und folgern

$$u(T) = \frac{T}{3} \cdot \frac{du}{dT} - \frac{u}{3} \quad (5.45)$$

Wir lösen diese ODE 2ten Grades und erhalten

$$3u(T) = T \frac{du}{dT} - u \rightarrow 4u(T) = T \frac{du}{dT} \rightarrow 4 \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = \int_{u_0}^u \frac{du}{u} \rightarrow 4 \ln(T) = \ln(u) + \text{konst.} \quad (5.46)$$

und wir haben schlussendlich $u = \text{konst.} \cdot T^4$ was gerade das Stefan-Boltzmann Gesetz ist. Die Konstante ist zwar noch unbestimmt, aber es ist spannend zu sehen, dass die Energiedichte u proportional zu T^4 ist. Denn das kommt letztlich aus dem Zweiten Hauptsatz/ dass wir kein Perpetuum Mobile 2ter Art bauen können. Wir sehen wieder einmal, dass die TD spannend ist. Dieses Beispiel resultiert in spannenden Einschränkungen, die durch einfache Prinzipien entstanden sind.

6 Thermodynamische Potentiale

Potentiale sind skalare Funktionen. Man kann mit Ableitungen Grössen wie Kräfte bestimmen. Beispielsweise in der Mechanik kann man aus Potentialen konservative Kräfte (Potential $\phi \Rightarrow \vec{F}_G(\vec{r}) = -m\vec{\nabla}\phi(\vec{r})$) herleiten oder in ED die Coulombkraft aus elektrischen Potentialen ($\vec{F}_C(\vec{r}) = -q\vec{\nabla}\phi_{el}(\vec{r})$).

In der Thermodynamik gehen wir immer von Zustandsgrössen aus und transformieren die zu Potentialen.

6.1 Extremalprinzipien

Beispiel 6.1 *In diesem Beispiel betrachten wir ein hydrostatisches System*

- *Wir nehmen einen Stoff (also eine Art von Teilchen) der eventuell unter mehreren Phasen vorkommt.*
- *Der Gleichgewichtszustand ist eindeutig festgelegt durch extensive Koordinaten $x = (U, V, N)$.*
- *Die Menge der Gleichgewichtszustände (kommen durch verschiedene Kombinationen der extensiven Koordinaten zustande) bildet einen **konvexen Kegel** (nicht zu verwechseln mit konvexer Kurve). Konvex bedeutet, dass wenn x_1 und x_2 Gleichgewichtszustände sind und wir ein $\lambda > 0$ haben, dann folgt, dass auch $\lambda x_1 + (1 - \lambda)x_2$ ein Gleichgewichtszustand ist. Ein Kegel bedeutet, dass wenn x ein Gleichgewichtszustand ist und $\lambda > 0$, dann folgt, dass auch λx ein Gleichgewichtszustand ist. Also so wie eine Skalierung. Wären das intensive Grössen, dann ginge das nicht.*
- *Wir haben $S(U, V, N)$ wobei wichtig ist, dass das eine Funktion von extensiven Variablen sein muss. Dann ist das ein homogenes System vom Grad 1. Das bedeutet für die Entropie, dass $S(\lambda x) = \lambda S(x) \rightarrow$ Wenn ich die Mengen skaliere, dann skaliert auch meine Entropie. Das ganze gilt nur, falls wir Oberflächeneffekte und langreichweitige Kräfte (z.B. Gravitation) vernachlässigen können, sonst können wir nicht mehr skalieren.*
- *Wir nehmen zusätzlich an, dass N fest ist. Das ist aber ohne Beschränkung der Allgemeinheit. Dann ist die Entropie S monoton wachsend in U und V . Dann sehen wir, dass durch Umformen von Gleichung 5.22 folgende Formel entsteht*

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} \quad (6.1)$$

Da dS eine Zustandsgrösse ist gilt

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right) dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) dV \quad (6.2)$$

und wir erhalten

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} > 0 \text{ und } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{p}{T} > 0 \quad (6.3)$$

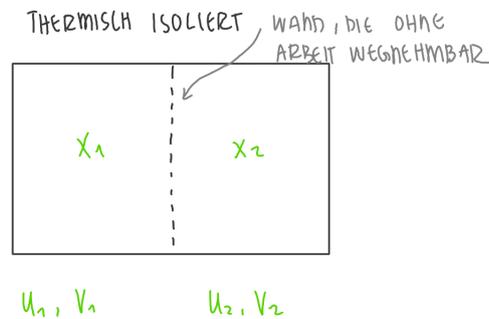
Wobei für hydrostatische Systeme generell $T > 0$ gültig ist. $T < 0$ ist unmöglich.

Als nächstes müssen wir die Extremaleigenschaft diskutieren.

6.1.1 Extremaleigenschaft der Entropie

Dazu müssen wir Gleichgewichtszustände und “nicht Gleichgewichtszustände” miteinander vergleichen.

Wir können einen nicht Gleichgewichtszustand durch gehemmte Gleichgewichtszustände darstellen.



Es gilt $S(x_1, x_2) = S(x_1) + S(x_2)$. Sobald wir unsere Wand (Hemmung) wegnehmen (ohne Energieaufwand) ist das System nicht mehr im GGW und es bildet sich dann ein neues. Man kann sich auch vorstellen, dass man viele Wände hat.

Unser System wird dann folgend beschrieben:

$$U = U_1 + U_2, V = V_1 + V_2, n = n_1 + n_2 \text{ (d.h. } x = x_1 + x_2)$$

Wir dürfen nicht vergessen, dass vor dem Wegnehmen der Wand das System ebenfalls mit $U_1 + U_2$ beschrieben werden kann. Wir behaupten

Theorem 6.2 Nach Entfernung der Hemmung sei $S(x_1 + x_2) \geq S(x_1) + S(x_2)$

Wir beweisen: Äquivalent dazu können wir dank unserem Kegel von vorher behaupten

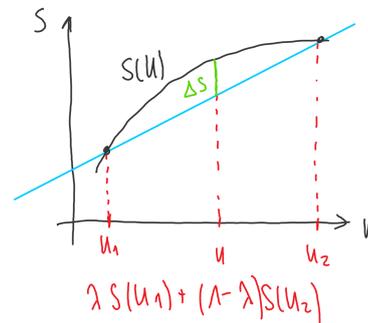
$$S(\lambda x_1 + (1 - \lambda)x_2) \geq S(\lambda x_1) + S((1 - \lambda)x_2) \geq \lambda S(x_1) + (1 - \lambda)S(x_2) \quad (6.4)$$

(Im folgenden Beispiel ist $1 - \lambda$ bildlich beschrieben). Der Beweis von diesem Theorem beruht auf Theorem 5.9 (in einem thermisch isolierten System kann die Entropie nicht abnehmen) und wir wissen, dass “thermisch isoliert” $dQ_{tot} = 0$ bedeutet und dass $dS \geq 0 \rightarrow S(x_1 + x_2) \geq S(x_1) + S(x_2)$ gelten muss. Die Entropie ist im Gleichgewichtszustand maximal im Vergleich zu den Entropien der gehemmten Gleichgewichtszustände für gegebene Werte von (U, V, N) des Gesamtsystems.

Beispiel 6.3 Wir können o.B.d.A. N fest wählen und dann speziell: $V = \text{fest}$ mit $V_1 = V_2 = V \rightarrow$ Jetzt ist S nur eine Funktion einer Variabel und wir können einfacher ein Bild zeichnen.

λx_1	$(1-\lambda) x_2$
---------------	-------------------

mit $\lambda > 0, \lambda < 1$



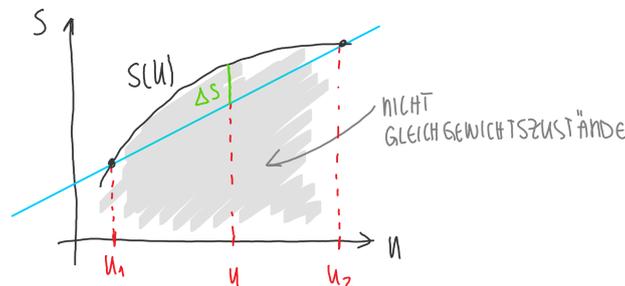
Wobei alles auf der Kurve $S(U)$ Gleichgewichtszustände sind.

$$\lambda V_1 + (1 - \lambda)V_2 = V \quad \text{und} \quad U = \lambda U_1 + (1 - \lambda)U_2 \quad (6.5)$$

$\lambda S(U_1) + (1 - \lambda)S(U_2)$ entspricht der blauen Gerade. ΔS (grün) kommt bei irreversiblen Prozessen (wie beispielsweise die Enthemmung) hinzu.

$$S(\lambda U_1 + (1 - \lambda)U_2) \geq \lambda S(U_1) + (1 - \lambda)S(U_2) \quad (6.6)$$

Aus unserem Bild können wir sagen, dass $S(\underbrace{U, V, N}_x)$ der Rand eines konvexen Körpers (im folgenden Bild grau markiert) im Gleichgewichtszustand ist.



Konvex bedeutet, dass der Körper die Verbindungsstrecke von jedem Punktepaar enthält.



Wir dürfen den konvexen Körper nicht mit der konvexen Kurve verwechseln.

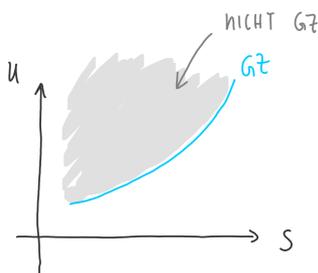
Nun können wir das Extremalprinzip aus Theorem 6.2 neu formulieren.

6.1.2 Extremalprinzip der inneren Energie

Wir haben gesehen, dass die Entropie im Gleichgewichtszustand maximal ist im Vergleich zu den Entropien der gehemmten Gleichgewichtszustände für gegebene Werte von (U, V, N) des Gesamtsystems. Schlussendlich können wir diese Eigenschaften wieder zurück auf den 2. HS der TD führen. Es sind alles Konsequenzen davon.

Sei $S(U, V, N)$ echt monoton in U, V für festes N , d.h. deren Ableitungen existieren. Wenn die Ableitung positiv ist, dann ist die Kurve monoton wachsend. Das sollte uns vom Beispiel 6.1 bekannt vorkommen. Dank dieser Eigenschaft können wir eine Umkehrfunktion $U(S, V, N)$ bestimmen.

Die Umkehrfunktion ist homogen von Grad 1, da S homogen von Grad 1 ist. Sie ist echt monoton wachsend in S und echt monoton wachsend in V wobei N fest sein muss. Auch hier ist U der Rand eines konvexen Körpers.



Hier ist der Körper wieder konvex, da wir eine Verbindungslinie durch ein Punktepaar auf dem Rand ziehen können und die Verbindungslinie in den "nicht Gleichgewichtszuständen" liegt.

Wir erinnern uns an die Gleichung 5.22

$$dU = TdS - pdV \quad (6.7)$$

und an das Beispiel 6.1. Analog zu S im Beispiel behandeln wir nun die uns andere bekannte Zustandsgröße U .

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T > 0; \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = -p < 0 \quad (6.8)$$

Definition 6.4 Natürliche Variablen

Sind jene Variablen, welche zu einem TD Potential gehören und fest sind. Sie erfüllen damit das Extremalprinzip.

Für S sind es U, V, N

Für U haben wir S, V, N

AUFPASSEN: für die Temperatur gelten diese Extremalprinzipien nicht. (Dafür gibt es Tabellen und je nach vorhandenen Gegebenheiten kann man das entsprechende Potential wählen. Später sehen wir dann auch, wie diese Potentiale zusammenhängen.)

Im Gleichgewichtszustand für festes (U, V, N) ist S **maximal**. Das ist verglichen mit nicht Gleichgewichtszuständen. Wir können uns das so vorstellen, dass wenn wir ein System in viele kleine Gebiete - mit Wänden, die ohne Arbeit wegnehmbar sind - unterteilen, dann hat das System die grösste Ordnung, wenn alle Teilchen in einer Unterteilung sind. Sind alle Wände weg, hat es die grösste Unordnung. Also ist die Entropie maximal. Die innere Energie U werden wir durch die Legendre Transformation mathematisch für festes (S, V, N) als minimal schlussfolgern.

6.2 $S(U, V)$ und $U(S, V)$ als TD Potential Funktionen (N fest)

6.2.1 $S(U, V)$

Sei S eine gegebene Funktion. Mit der Wahl der richtigen Variablen können wir dann die gesamte TD des Systems ableiten (funktioniert dann auch, wenn N nicht fest ist, das sparen wir uns aber noch auf). Aus Beispiel 6.1 wissen wir

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} \rightarrow T(U, V), \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T} \rightarrow p(T, V) \quad (6.9)$$

Kombinieren wir Gleichung 6.9 und setzen $T(U, V)$ in $p(T, V)$ ein, dann bekommen wir $p(U, V) \Rightarrow$ alle Zustandsgrößen sind als Funktion von U, V, N bekannt und die TD des Systems ist bestimmt.

Es heisst nicht, dass berechnen besser ist als messen, aber wir können es als Kontrolle für unsere Messungen verwenden.

Definition 6.5

*Partielle Ableitungen nach den natürlichen Variablen sind wiederum Zustandsvariablen. Man nennt sie auch **konjugierte Variablen**. Die konjugierte Variablen von $S(U, V)$ sind wie oben gesehen p und T .*

6.2.2 $U(S, V)$

Entsprechend haben wir im Abschnitt 6.1.2 gesehen, dass

$$dU = TdS - pdV \quad (6.10)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \rightarrow T(S, V), \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \rightarrow p(S, V) \quad (6.11)$$

Analog zu $S(U, V)$ ist auch hier die TD des Systems bestimmt.

6.2.3 $U(T, V)$

In diesem Fall gilt nicht mehr, dass das thermodynamische System vollständig bestimmt ist, da wir nicht die natürlichen Variablen kennen.

Beispiel 6.6

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = c_v \quad (6.12)$$

Wir haben die kalorische Zustandsgleichung

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (6.13)$$

Für ein ideales perfektes Gas ist die obige Formel 0 zu setzen. Ebenfalls im Falle des v.d.W. Gases (vergleiche mit Gleichung 5.41).

6.3 Maxwell Relationen/ Beziehungen

Das sind Beziehungen zwischen Zustandsgrößen die aus der Integrabilitätsbedingung für vollständige Differentiale folgen. Nehmen wir wieder N fest und wir kennen die thermodynamischen Potentiale $S(U, V)$ und $U(S, V)$. Dann gilt für die Zustandsgröße U

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \quad (6.14)$$

Daraus können wir neue Relationen zwischen p und T folgern (siehe Gleichung 6.11).

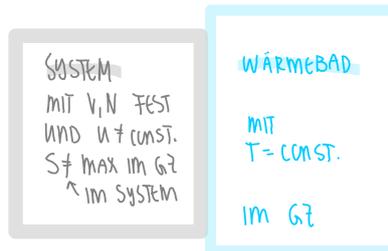
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N} \quad (6.15)$$

Für die Zustandsgröße S gilt

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} &= \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} \\ \rightarrow \left(\frac{\partial(\frac{1}{T})}{\partial V}\right)_{U,N} &= \left(\frac{\partial(\frac{p}{T})}{\partial U}\right)_{V,N} \end{aligned} \quad (6.16)$$

6.4 Freie Energie $F(T, V, N)$ bei N fest

Wir wollen das Extremalprinzip bei festem T, V anwenden und betrachten ein Wärmebad mit T fest. Das System soll mechanisch isoliert sein und z.B. V fest.



S_{tot} = maximal im Gleichgewichtszustand, da das Gesamtsystem (System und Wärmebad) abgeschlossen ist. Betrachten wir nun δQ^{\leftarrow} (reversibel), das in das System geht.

$$\delta S_{\text{tot}} = \delta S_{\text{Bad}} + \delta S_{\text{Syst}} = \frac{\delta Q_{\text{Bad}}^{\leftarrow}}{T} + \delta S_{\text{Syst}} = \frac{-\delta U_{\text{Syst}}}{T} + \delta S_{\text{Syst}} \quad (6.17)$$

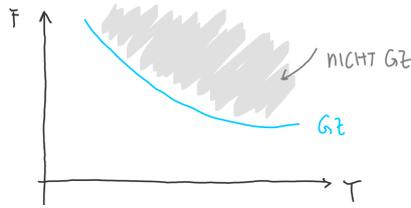
Wobei wir den 1. HS der TD $\delta U = \delta A^{\leftarrow} + \delta Q^{\leftarrow}$ verwendet haben. δA ist 0. Mit dem Vorzeichen müssen wir nun aufpassen $\delta Q_{\text{Bad}}^{\leftarrow} = \delta Q_{\text{Syst}}^{\rightarrow} = -\delta Q_{\text{Syst}}^{\leftarrow}$. Das wird wieder mit dem 1. HS der TD und $\delta A^{\leftarrow} = 0$ zu $-\delta U_{\text{Syst}} = -\delta Q_{\text{Syst}}^{\leftarrow}$. Mit T konstant bekommen wir aus Gleichung 6.17

$$\delta S_{\text{tot}} = +\frac{\delta(-U_{\text{Syst}} + S_{\text{Syst}}T)}{T} \equiv -\frac{\delta F}{T} \quad (6.18)$$

Wobei $F \equiv U - TS$ die **freie Energie** ist. Da S_{tot} immer zunehmen will und maximal ist, ist F minimal.

Sprich, wenn S_{tot} maximal $\rightarrow \delta S_{\text{tot}} = 0 \rightarrow$ dann $\delta F = 0$

Aber wegen dem Vorzeichen ist F ein Minimum. Das heisst, bei festem Gesamtvolumen und Temperatur ist die freie Energie im Gleichgewichtszustand minimal.



Wir bekommen für (V, N) fest einen konvexen Körper.

6.4.1 Partielle Ableitungen von $F(T, V)$ mit N fest

Mit $dU = TdS - pdV$ und $F = U - TS$ bekommen wir

$$dF = \underbrace{(TdS - pdV)}_{dU} - \underbrace{(SdT + TdS)}_{\text{Kettenregel}} = -SdT - pdV \quad (6.19)$$

Wir erhalten

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = -S \Rightarrow -S(T, V, N) \quad (6.20)$$

und entsprechend

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = -p \Rightarrow -p(T, V, N) \quad (6.21)$$

Durch Ableitung nach natürlichen Variablen (hier T, V) kommen wir zu den konjugierten Variablen (S, p) .

Falls $F(T, V)$ gegeben sind, dann sind alle Zustandsgrößen bekannt und die volle Information vorhanden. Also ist die Thermodynamik des Systems festgelegt.

Durch die Integrabilitätsbedingung wissen wir

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \right) = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \right) \quad (6.22)$$

und folgern daraus mithilfe der Gleichungen 6.20 und 6.21 die Maxwellbeziehung

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (6.23)$$

6.5 Mathematischer Exkurs der Legendre Transformation

Hier geht es nicht um die Legendre Polynomen :)

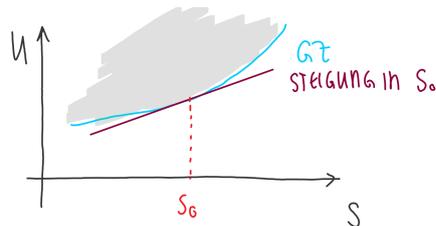
Diese Transformation ermöglicht eine Variablentransformation ohne Informationsverlust.

6.5.1 Problem an einem Beispiel gezeigt

Beispiel 6.7 Betrachten wir die Übertragung $U(S, V, N) \rightarrow U(T, V, N)$ wobei wir $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N}$ aus $dU = TdS - pdV$ erhalten. Das ist mit einem Informationsverlust verbunden.

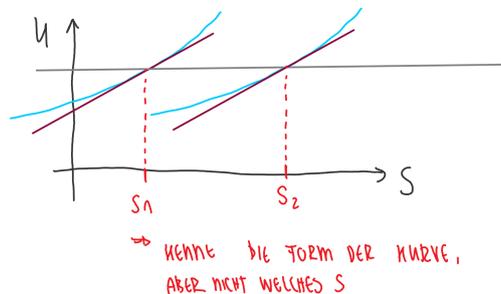
Betrachten wir nun N, V fest. Sei $U(S)$ gegeben.

Die Steigung in S_0 aus folgendem Plot bezeichnet $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{S=S_0}$. Wir wissen aber aus dem Abschnitt 6.2.1, dass T die konjugierte Variable zu S ist.



Sei nun $U(T, V)$ mit $(V, N$ fest) $\rightarrow U(T)$. Aus Abschnitt 6.2.2 wissen wir, dass das nicht natürliche Variablen sind. Wir betrachten das folgende U, S Diagramm.

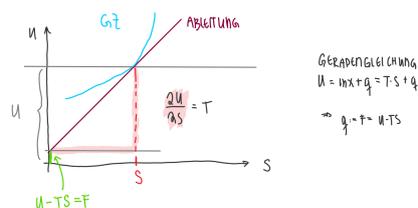
Messen wir die Temperatur, ist T gegeben ($T = T_0$). Dadurch kennt man die Steigung, aber man weiß nicht zu welchem $S(S_0)$ es gehört. Das bedeutet, es ist nicht eindeutig. Das entspricht einem Informationsverlust.



Ideen die wir dank dem Beispiel haben

- Wenn ich $U(T)$ kenne, habe ich nicht die gesamte Information!
- Kenne ich hingegen $F(T)$, dann habe ich die gesamte Information!

Betrachten wir das eindeutige System $F(T, V) = U(T, V) - TS(T, V)$



Da wir nun den grünen Achsenabschnitt kennen, können wir das nicht mehr wie am Ende vom Beispiel 6.7 einfach irgendwo hinschieben und S bekommt einen spezifischen Wert / kann eindeutig bestimmt werden und wir haben somit keinen Informationsverlust mehr.

Das bedeutet, haben wir nun $U(S, V)$, dann müssen wir $F(T, V) = U(T, V) - TS(T, V)$ betrachten.

6.5.2 Legendretransformation als Lösung des Problems

Definition 6.8 Aufgrund dieser Erkenntnis können wir nun die **Legendre Transformation** definieren. Das ist die Variablentransformation ohne Informationsverlust, die durch

$$f(x) \xrightarrow{\mathcal{L}} g(y) \equiv (f - yx)(y) \quad (6.24)$$

für eine Variabel gegeben ist, wobei $y = \frac{\partial f}{\partial x}$. Die Legendre Transformation lässt sich auf den Fall von mehreren Variablen verallgemeinern.

Beispiel 6.9 Am Beispiel 6.7 angewendet bedeutet das

Die Variablen entsprechen $x = S$ und $y = T$ für $f = U(S, V)$. Also haben wir $\frac{\partial U}{\partial S} = T$ und $\frac{\partial f}{\partial x} = y$ (wobei wir folgern, dass T die konjugierte Variable zu S ist).

$$U(S, V) \xrightarrow{\mathcal{L}} F(T, V) = U(T, V) - TS(T, V) = (U - TS)(T, V) \quad (6.25)$$

Wir erhalten durch die Legendre Transformation die Freie Energie aus der inneren Energie

Mit dieser Transformation können wir auf unsere Potentiale losgehen und dann so die Variablen bestimmen, die am geeignetsten für unser System sind.

6.6 Die Enthalpie $H(S, p)$

Analog zum Abschnitt 6.4 leiten wir die Enthalpie her. Wir werden $U(S, V) \xrightarrow{\mathcal{L}} H(S, p)$ herleiten. Aus der Gleichung 6.11 wissen wir, dass S und V die natürlichen Variablen der inneren Energie sind und dass $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$ die entsprechende konjugierte Variable ist. Mit der Legendre Transformation kommen wir auf

$$U(S, V) \xrightarrow{\mathcal{L}} H(S, p) = [U - (-p)V](S, p) = (U + pV)(S, p) \quad (6.26)$$

Dann ist

$$dH \equiv dU + d(pV) = \underbrace{TdS - pdV}_{dU} + \underbrace{pdV + Vdp}_{\text{Kettenregel}} = TdS + Vdp \quad (6.27)$$

Jetzt sieht man mit den partiellen Ableitungen die konjugierten Variablen zu S und p

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V \quad (6.28)$$

Brauchen wir den Zweiten HS der TD und somit die Maxwell (messbare Größen vergleichen) Beziehungen, erhalten wir

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (6.29)$$

Durch das Extremalprinzip erhalten wir für ein festes (S, p) , dass H minimal im Gleichgewichtszustand sein muss.

Wir können jetzt noch ein weiteres Potential konstruieren; das Gibbspotential.

6.7 Das Gibbspotential $G(T, p)$

Das Gibbs Potential wird auch **freie Enthalpie** genannt. Durch Legendretransformation von $F(T, V)$ und der konjugierten Variabel $-p$, erhalten wir aus $F = U - TS$

$$F(T, V) \xrightarrow{\mathcal{L}} G(T, p) \equiv [F - pV] = F + pV \quad (6.30)$$

und

$$\begin{aligned} dG &= dF + d(pV) = dU - d(TS) + d(pV) \\ &= TdS - pdV - dTS - TdS + dpV + pdV = -SdT + Vdp \end{aligned} \quad (6.31)$$

Für die Maxwell Beziehungen gilt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (6.32)$$

Das Extremalprinzip sagt, dass wenn (T, p) fest ist, dann ist G minimal im Gleichgewichtszustand.

6.8 Das Potentialschema

Jetzt haben wir verschiedene Potentiale kennengelernt (mit festem N) und können ein Schema erstellen.

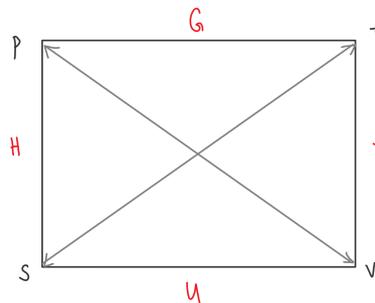


Abbildung 6: Wobei wir die intensiven (T, p) oben / die extensiven Variablen (S, V) unten haben.

6.9 Das chemische Potential μ_j

Die chemischen Potentiale werden genauer im Abschnitt 8 behandelt. Sie werden aber für die Gibbs Duhem Relation im Kapitel 7.2 benötigt. Bis jetzt haben wir N immer als fest betrachtet. Nimmt man N (oder N_j mit $j = 1, \dots, l$ für l verschiedene Stoffe) als eine Variabel, so braucht man das chemische Potential μ_j . Man hat ein chemisches Potential pro Molekülsorte.

Nehmen wir beispielsweise $S = S(U, V, N_j)$. Aus Gleichung 5.22 erhalten wir durch Umformen $dS = \frac{dU + pdV}{T}$. Durch ableiten bekommen wir

$$\frac{\partial S}{\partial N_j} = -\frac{\mu_j}{T} \quad (6.33)$$

und können für dS schreiben

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \sum_{j=1}^{\mu} \frac{\mu_j}{T}dN_j \quad (6.34)$$

Analog dazu haben wir $U = U(S, V, N_j)$ und folgern

$$\frac{\partial U}{\partial N_j} = \mu_j \quad (6.35)$$

und können für dU schreiben

$$dU = TdS - pdV + \sum_{j=1}^l \mu_j dN_j \quad (6.36)$$

Über Legendre Transformationen bekommen wir mit der Hilfsfunktion J mit den Variablen T, V, μ_j (anstelle von T, V, N_j)

$$\frac{\partial F}{\partial N_j} = \mu_j \quad (6.37)$$

Nach abermaliger Legendre Transformation bekommen wir das Gibbs Potential

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{j=1}^l \mu_j dN_j \quad (6.38)$$

Letzteres wird auch **Gibbs Enthalpie pro Teilchen** bezeichnet.

6.9.1 Die Homogenitätsrelationen

Für die *extensiven* Variablen haben wir

$$\begin{aligned} S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) &= \lambda S(U, V, N), & U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) &= \lambda U(S, V, N) \\ F(T, \lambda V, \lambda N) &= \lambda F(T, V, N), & H(\lambda S, p, \lambda N) &= \lambda H(S, p, N) \\ G(T, p, \lambda N) &= \lambda G(T, p, N) \end{aligned} \quad (6.39)$$

Unsere Idee ist für ein G linear in der Teilchenzahl:

$$G(T, p, N) = \frac{d}{d\lambda} G(T, p, \lambda N) \Big|_{\lambda=1} = \sum_{j=1}^l \mu_j(T, p) N_j \quad (6.40)$$

Nach dem Ableiten kommt nur der Koeffizient der Teilchenzahl vor und G selbst ist linear. In andern Worten nehmen wir dG aus Gleichung 6.38

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{j=1}^l \mu_j \cdot dN_j \quad (6.41)$$

wandeln wir dG zu $d(\lambda G)$ um. Wir erhalten

$$d(\lambda G) = -SdT + Vdp + \sum_{j=1}^l \mu_j \cdot \lambda dN_j \quad (6.42)$$

Wir sagen nun, dass $\frac{\partial}{\partial \lambda} |_{\lambda=1}$ und kommen auf die **Gibbs-Duhem Gleichung/ Relation** (falls mehrere Teilchensorten)

$$G(T, p, N) = \sum_{j=1}^l \mu_j(T, p) N_j \quad (6.43)$$

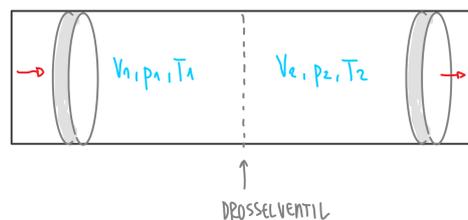
$$\sum N_i d\mu_i = -SdT + Vdp$$

6.10 Joule Thomson Prozess/ Effekt

Wir wollen die Potentiale nun ausnützen um einen Effekt zu beschreiben, den wir beispielsweise von Velopneus kennen; die Luft die aus dem Pneu kommt ist kälter. Es geht um gedrosselte adiabatische Expansion und die Temperaturänderung eines Gases. Beispiele dafür sind Spraydosen oder Velopneus.

- Adiabatisch heisst kein Wärmeaustausch ($\delta Q = 0$)
- Gedrosselt heisst, dass man zwar Expansion hat, die aber nicht frei stattfindet, sondern durch ein Drosselventil kontrolliert wird.

Der Teilchenstrom ist geregelt.



Wir versuchen nun das System aus der obigen Abbildung zu beschreiben:

- Gas in 2 Volumina V_1, V_2 mit zwei Kolben. Zwischen den beiden Volumina kann das Gas nicht frei strömen. Der Teilchenstrom wird über Drosselventil geregelt.
- $\delta Q = 0$
- $p_2 < p_1$ und die Drücke bleiben durch das Drosselventil konstant.
- Für die innere Energie haben wir $\Delta U = U_E - U_A$ (nicht mit 1 und 2 Verwechseln). Das können wir auch folgend schreiben ($\Delta U = T\Delta S - p\Delta V$ mit $\delta Q = TdS = 0$)

$$\Delta U = U_E - U_A = - \int_{V_A}^0 p_1 dV - \int_0^{V_E} p_2 dV = p_1 V_1 - p_2 V_2 \quad (6.44)$$

- Wir haben einen **isenthalpischen** Prozess mit der Enthalpie $H(S, p) = (U + pV)(S, p)$

$$\Delta H = (U_E + p_2 V_2) - (U_A + p_1 V_1) = 0 \quad (6.45)$$

Der Effekt kommt z.B. vor, wenn man das Ventil einer Spraydose öffnet oder eine Fahrradpumpe / Fahrradventil benutzt. Man bemerkt empirisch, dass die Luft, die aus dem Fahrradventil kommt, kälter ist als sie innerhalb des Reifens war. Wir werden sehen (im Beispiel 6.10) dass eine derartige Abkühlung für ein ideales Gas nicht stattfindet. Dieser Prozess zeigt also die ersten Abweichungen vom idealen Gas und ermöglicht es, Parameter für das reale Gas zu finden.

6.10.1 Joule Thomson Koeffizient

Wir können unser neues Wissen anwenden. Wir wollen jetzt **den Joule Thomson Koeffizienten** δ mit Hilfe des Temperaturverhaltens als Funktion der Druckdifferenz beschreiben

$$\delta = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (6.46)$$

Wir bemerken, dass T und p nicht die natürlichen Variablen sind. Denn wir haben $H(S, p)$. Wir betrachten $S(T, p)$ mit dem totalen Differenzial

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT \quad (6.47)$$

$$dH = TdS + Vdp = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(V + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \right) dp = 0 \quad (6.48)$$

Da wir vorher gesehen haben, dass sich H nicht ändert ($\Delta H = 0$). Aus den Maxwellrelationen (in Tabellen ablesbar) des Gibbs Potentials

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (6.49)$$

zusammen mit der Wärmekapazität bei konstantem Druck (ohne das herzuleiten, das liegt an uns das in der entsprechenden Literatur zu finden)

$$c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (6.50)$$

erhalten wir kombiniert

$$dH = c_p dT + \left(V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right) dp = 0 \quad (6.51)$$

Und nach Umformen kommen wir auf

$$\delta = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{c_p} \left(T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right) \quad (6.52)$$

Beispiel 6.10 *Nun betrachten wir alles für ideale Gase.*

Wir haben $pV = nRT$

Also haben wir $V = \frac{nRT}{p}$ und $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p}$ und folgern $\delta = \frac{1}{c_p} \left(T \frac{nR}{p} - \frac{nRT}{p} \right) = 0$.

Wenn wir uns das nun an einem Beispiel wie dem Velopneu (also nicht ideales Gas) überlegen erhalten wir

$p_2 < p_1$ und somit $\Delta p < 0$

$\delta > 0$ demnach ist $\Delta T < 0$ (das heisst $T_2 < T_1$) eine Temperaturabnahme.

Wobei $\delta = 0$ die Inversionskurve ist und

$\delta < 0$ die Temperaturzunahme

Also wird Luft aus dem Pneu gelassen, wird die Luft kälter.

7 Phasenübergänge

7.1 Fest-flüssig-gasförmig

$(p, T)(p, V)$ Diagramme

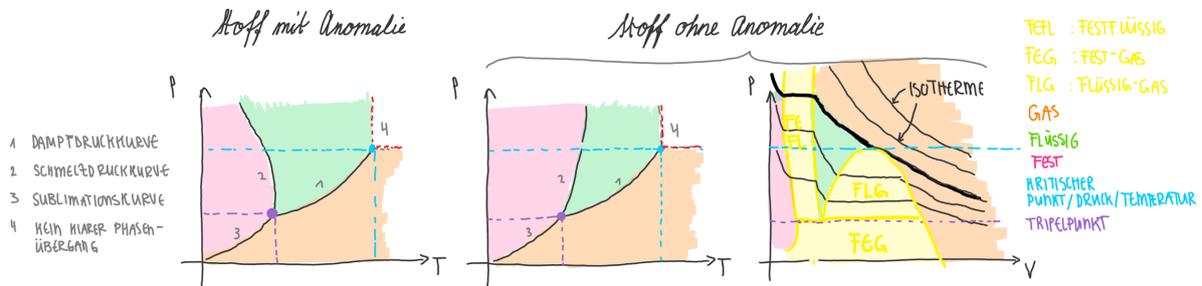


Abbildung 7: In diesem 1-Stoff Diagramm sind pV und pT einander gegenübergestellt.

Wir bewundern das Diagramm und uns fällt der Tripelpunkt auf. Der Vergleich mit dem pV -Diagramm ist informativ. Wir betrachten nun einzelne Phasenübergänge:

- Flüssig-Gasförmig
Quantitativer Unterschied ist $v_{\text{flüssig}} < v_{\text{Gas}}$ wobei $v_i = \frac{\text{Volumen}}{\text{Mol}}$
Dieser Übergang verschwindet oberhalb des kritischen Punktes.
- Fest-Flüssig und Fest-Gasförmig
Wir haben den qualitativen Unterschied, dass wir im festen Zustand einen regulären Kristall haben und im flüssigen eine Unordnung.

Zusammen mit dem ersten und dem zweiten HS wollen wir die Phasenübergänge (verdampfen, schmelzen, sublimieren) auf reversiblen Wege beschreiben.

7.2 Gleichung von Clausius und Clapeyron

Wir betrachten die **Phasenverwandlung = Phasenübergänge** P, T konstant, durch die Bedingungen des Experiments gegeben (aber auch n konstant, da sich die Stoffmenge beim Übergang nicht plötzlich ändert).

Gibbs freie Enthalpie $G(T, p)$ hat im Gleichgewicht ein Minimum und p, T sind intensive Größen. Das bedeutet, dass $\delta G = 0$ bei $\delta T = \delta p = \delta n = 0$. Zusätzlich wissen wir definitionsgemäss, dass sich Phasen nicht mischen und können sagen: $n_1 = \text{Molzahl der Phase 1}$ und $n_2 = \text{Molzahl der Phase 2}$ und folgern $n = n_1 + n_2 = \text{konstant}$. Wir schreiben die Gibbs Duhem Relation

$$G(T, p, n_1, n_2) = \sum_{k=1}^2 n_k g_k(T, p) \quad (7.1)$$

Wobei wir $g_k = \frac{G}{\text{Mol}}$ in Phase k haben. Da sich die Phasen nicht mischen gilt

$$\delta G = g_1 \delta n_1 + g_2 \delta n_2 = 0 \quad (7.2)$$

Da sich die Teilchenanzahl nicht ändert, haben wir $\delta n = \delta n_1 + \delta n_2 = 0 \rightarrow \delta n_1 = -\delta n_2$ und können dank dieser Erkenntnis schreiben

$$\delta G = g_1 \delta n_1 + g_2 \delta n_2 = \delta n_1 (g_1 - g_2) = 0 \Rightarrow g_1 = g_2 \quad (7.3)$$

Somit wissen wir, dass wir für Phasen die im Gleichgewicht stehen, die gleiche freie Enthalpie pro Mol haben.

Wir merken, dass unsere zuvor definierten Potentiale sehr nützlich sind. Wir müssen aber anpassen, denn hätten wir die falschen Variablen genommen, hätte das nicht sehr vorteilhaft geendet.

Unser Ziel ist es, Kurven im Phasendiagramm (Bild 7) zu beschreiben

Wenn wir sagen, dass $g_1(T, p)$ bekannt ist. Dann folgern wir, dass entweder $T = T(p)$ oder $p = p(T)$ für Temperatur oder Druck bei Phasenumwandlung gilt.

Zu jedem Punkt entlang der Phasenübergangskurve können wir schreiben $g_1(T, p) - g_2(T, p) = 0$ und $dG = -SdT + Vdp = 0$. Durch Separation der 2 Gleichungen kommen wir auf $d(g_2 - g_1) = 0 = -(s_2 - s_1)dT + (v_2 - v_1)dp$ und nach Umformung erhalten wir

$$\frac{dp(T)}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} \quad (7.4)$$

Das $v_2 - v_1$ interessiert uns nicht sehr fest, da es ziemlich offensichtlich ist, aber $s_2 - s_1$ ist spannend. Per Definition gilt nämlich

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{dq^{rev}}{T} = \frac{l_{12}}{T} \quad (7.5)$$

Das können wir machen, da T konstant ist

Definition 7.1

Wir definieren l_{12} als die Übergangswärme pro Mol. Sie wird auch **latente Wärme** genannt. Wollen wir einen Block Eis schmelzen und sind exakt bei 0°C Eis. Geben wir mehr Wärme dazu, dann schmilzt der Block bei 0° , bevor sich das resultierende Wasser dann erwärmt.

Wir finden für die obige Gleichung deshalb

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_{12}}{T\Delta v} \quad \text{mit } \Delta v = v_2 - v_1 \quad (7.6)$$

Das wird die Clausius Clapeyron Gleichung genannt. Ist $\Delta v, l_{12}$ bekannt (im Allgemeinen experimentell bestimmt) kann der Umwandlungsdruck $p(T)$ für Phasenübergänge erster Ordnung berechnet werden.

Definition 7.2 Es gibt verschiedene **Ordnungen**, die qualitative Zustandsänderungen eines Materials bei Variation der Aussenbedingungen beschreiben.

- Phasenübergänge erster Ordnung sind dadurch gezeichnet, dass sowohl $g_1 = g_2$ gilt, aber

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_p \neq \left(\frac{\partial g_2}{\partial T}\right)_p \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial g_1}{\partial p}\right)_T \neq \left(\frac{\partial g_2}{\partial p}\right)_T \quad (7.7)$$

Das heisst, dass die partiellen Ableitungen unstetig sind.

- Phasenübergang zweiter Ordnung
Falls die obigen Übergänge stetig sind. Wir werden mehr dazu in der Definition 7.6 lernen.

7.2.1 Verdampfen

Wir treffen weitere Annahmen im Falle des Verdampfens um die Beziehung zu vereinfachen

1. $v_{\text{gas}} \gg v_{\text{fluessig}}$ mit $T \ll T_{\text{krit.}}$
2. Gas \approx ideal. Das ist eine grobe Approximation am Kondensationspunkt.
3. l_{12} sei unabhängig von T , wir nennen die latente Wärme für die Beschreibung der Verdampfung l .

Mit diesen Annahmen kommen wir auf einen analytisch lösbaren Weg $\Delta v \approx v_{\text{Gas}} \approx \frac{RT}{p}$ und mit $l \approx$ konstant erhalten wir für die Clausius Clapeyron Gleichung 7.6 die Differentialgleichung $\frac{dp}{dT} = \frac{lp}{T^2 R}$

Diese Diffgleichung können wir nun separieren und integrieren

$$\int \frac{dp}{p} = \frac{l}{R} \int \frac{dT}{T^2} \rightarrow \log(p) = -\frac{l}{R} \frac{1}{T} + \text{konst.} \quad (7.8)$$

Wir erhalten

$$p \approx p_0 \cdot e^{-\frac{l}{RT}} \quad (7.9)$$

7.2.2 Schmelzen

Wir betrachten ein Beispiel

Beispiel 7.3 Schmelzpunkt von Eis

Ein äusserer Druck bewirkt eine Erniedrigung des Schmelzpunktes des Eises (betrachte das Phasendiagramm 7 mit "Stoff mit Anomalie")

$$\Delta v = v_{\text{fluessig}} - v_{\text{fest}} < 0$$

Wir haben $v_{\text{Wasser}} = 1 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$: Volumen für 1g Wasser bei 0°C

Wir haben $v_{\text{Eis}} = 1.091 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$: Volumen für 1g Eis bei 0°C

(Also ist bei einem Eisblock 90% unten und 10% oben) und $l = 80 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$ (Schmelzwärme von Eis). Wir verwenden jetzt die Clausius Clapeyron Gleichung 7.6

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{l}{T \Delta V} < 0 \quad (7.10)$$

da $\Delta V < 0$ ist.

Setzen wir $T = 273.16\text{K}$ ein und haben $\Delta T = 0.0075 \frac{\text{K}}{\text{atm}} \Delta p$ (wobei T in Kelvin und p in atm ist und 0.0075 die Steigung mit Einheit 1 atm)

Die Schmelztemperatur wird um 0.0075°C erniedrigt (bei 130 atm um 1°C).

Für die meisten Substanzen ist $v_{\text{fest}} < v_{\text{fluessig}}$ und somit wächst die Schmelztemperatur mit wachsendem Druck.

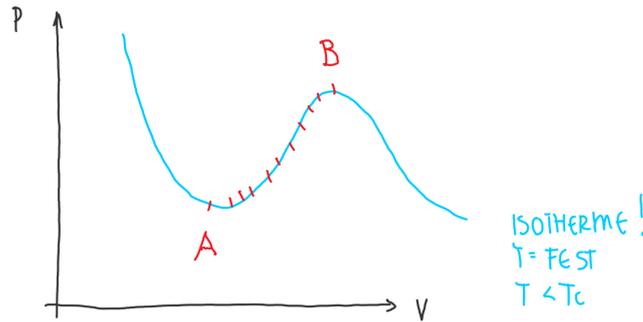
7.3 Die Van der Waals Gleichung

Die thermische Zustandsgleichung kennen wir aus dem Abschnitt 5.8

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (7.11)$$

mit $n = 1$ fest

Wir beobachten das folgende pV Diagramm



Wir können die V.d.W Gleichung in eine Gleichung dritten Grades in V bringen (siehe Übungen)

$$V^3 - V^2\left(b + \frac{RT}{p}\right) + V\frac{a}{p} - \frac{ab}{p} = 0 \quad (7.12)$$

Es gibt gerade ein **kritisches Volumen** V_c , bei dem alle Nullstellen zusammenfallen, so dass am kritischen Punkt (p_c, T_c, V_c) gilt:

$$(V - V_c)^3 = V^3 - 3V^2V_c + 3VV_c^2 - V_c^3 = 0 \quad (7.13)$$

Durch Koeffizientenvergleich erhalten wir $V_c = 3b$ (mit $n \neq 1$, sonst $3bn$) und $p_c = \frac{a}{27b^2}$, $T_c = \frac{8a}{27Rb}$. Einige Beispiele für kritische Temperaturen sind

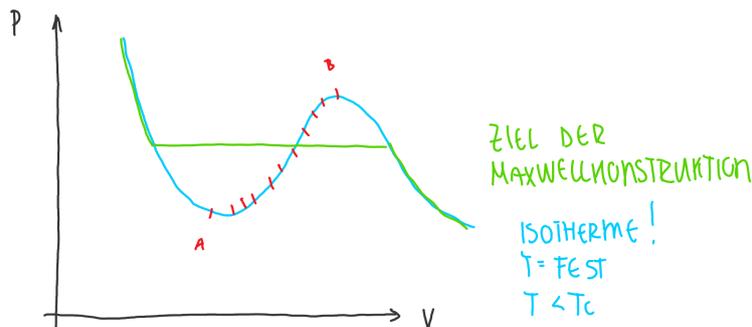
	T_c [K]
N_2	126
H_2O	647
O_2	154

Dank diesen Werten kann man dann a und b bestimmen und dann die vdW Gleichung beschreiben.

Irgendwas stimmt aber noch nicht mit unserer Gleichung, denn der Druck sollte konstant bleiben (Siehe Annahme zu Beginn vom Kapitel Clausius Clapeyron Gleichung). Und wie wir im obigen Diagramm sehen, macht es das nicht.

7.3.1 Maxwellkonstruktion

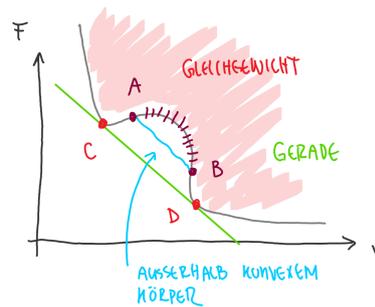
Das Ziel und die Idee ist, den Druck zur Konstanten zu konstruieren. Denn mit der grünen Kurve im folgenden Diagramm würden wir echt messbare Systeme gut beschreiben.



Um die Situation besser zu analysieren wechseln wir in das FV Diagramm. Dazu nehmen wir die freie Energie $F(T, V)$: $dF = -pdV - SdT$. Da T auch fest ist und somit auf der Isothermen liegt ist $dT = 0$. Wir können deshalb den letzten Teil weglassen und bekommen $dF = -pdV \rightarrow F = -\int p(V, T)dV$.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = -\frac{\partial p}{\partial V} < 0 \quad (7.14)$$

Wenn wir den Weg von A bis B betrachten, dann sollte $\frac{\partial p}{\partial V}$ positiv sein und deshalb muss die erste Ableitung der Funktion $\frac{\partial F}{\partial V} = -p$ negativ sein (also fallend). Im folgenden Diagramm veranschaulichen wir diese Erkenntnis.



Wir sehen eine konkave und eine konvexe Kurve. Für den schraffierten Weg (A \rightarrow B) haben wir

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0 \leftrightarrow \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right) < 0 \quad (7.15)$$

Für ein festes (V, T) ist F (A \rightarrow B) kein lokales Minimum. Wir erinnern uns, dass alle Potentiale in extensiven Variablen konvexe Körper sein müssen. Das ist eine notwendige Bedingung für die Stabilität. Konkave Körper zeigen diesen Sachverhalt mit den intensiven Variablen.

Beispiel 7.4 Wir nehmen $S(U, V)$

Das ist eine konkave Fläche (Achtung Unterschied konkave Fläche/ Körper) aber ein konvexer Körper. Damit Stabilität vorliegt, muss d^2S negativ definit sein (die Zweite Ableitung sagt mir ja, ob die Kurve nach unten oder nach oben zeigt).

Wir haben die Jakobimatix

$$d^2S \rightarrow M = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} & \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \end{pmatrix} \quad (7.16)$$

Durch die negative Definitheit wissen wir, dass $\det(M) > 0$ und $\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} < 0$ (Spur $M < 0$)

Dies ergibt 2 Bedingungen (die wir nicht beweisen), die äquivalent sind mit

- die spezifische Wärme (siehe Definition 5.12) $c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V : 0 < c_v < \infty$
- **isotherme Kompressibilität**: $0 < k_T < \infty$ mit $k_T = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T$

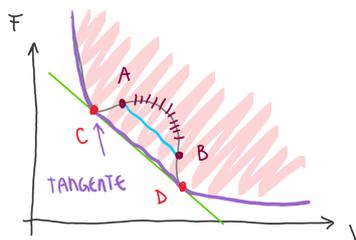
Nun betrachten wir einen Phasenübergang:

$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$ entspricht mechanisch gesehen einem neutralen Gleichgewicht (z.B. ein Zylinder auf flacher Ebene - überall im Gleichgewicht).

Wir nehmen nun unsere V.d.W Gleichung und erhalten so eine minimale Korrektur, sodass $F(T, V)$ ein konvexer Körper wird und somit alle Zustände stabil oder neutral (bei Phasenübergängen) sind.

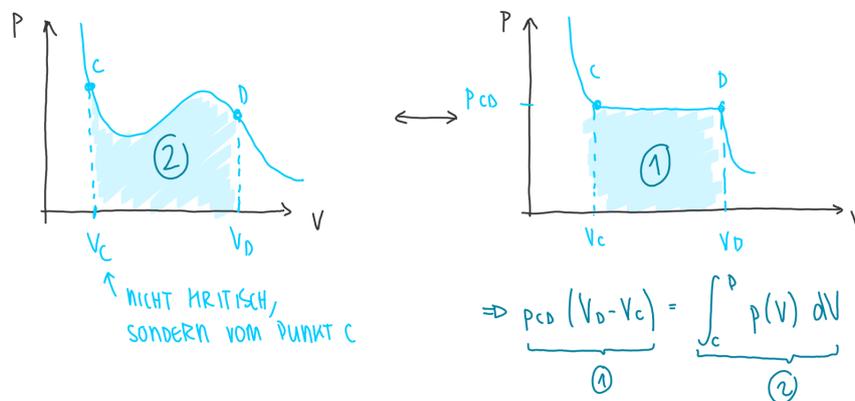
Theorem 7.5

Wir behaupten nun die Tangente im $F(V, T_{fest})$ -Diagramm entspricht jenen Horizontalen in pV Diagramm, welche die schraffierte Fläche "gleich" macht. T ist fest, da wir uns auf einer Isothermen befinden.



Dieses Konzept nennt man **Maxwellkonstruktion**.

Anders dargestellt haben wir für die Maxwellkonstruktion:



Wir beweisen, dass die schraffierten Flächen im obigen Bild gleich sind, sprich $\textcircled{1} = \textcircled{2}$

Wir wollen das über die freie Energie beweisen. Wir verwenden wieder, dass $dT = 0$, da wir auf einer Isothermen sind und deshalb $dF = -pdV$ ist.

$$F(D) - F(C) = \int_C^D dF_{\text{Korrektur}} = - \int_C^D p dV \tag{7.17}$$

Für die korrigierte V.d.W. (rechts im obigen Bild) ist $p = \text{konstant} = p_{CD}$ (bei Phasenübergang). Daraus folgt dann, dass $F(D) - F(C) - p_{CD}(V_D - V_C) = \textcircled{1}$.

$F(D) - F(C)$ ist nicht wegabhängig (also nur vom Anfangs und Endzustand.) Deshalb können wir das via der nicht korrigierten V.d.W Gleichung berechnen.

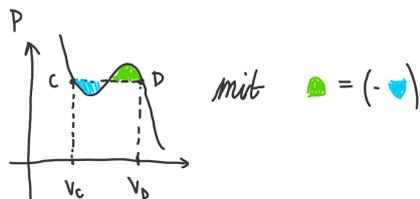
Also mit Nummer 2, da es ja das Gleiche ist.

$$F(D) - F(C) = \int_C^D dF_{\text{nicht korrigiert}} = - \int_C^D p(V) dV \quad (7.18)$$

Also muss ① = ② sein.

Die Maxwellkonstruktion erkennen wir auch im Diagramm 7 (Phasendiagramm).

Also das heisst, wir wählen die Punkte C und D so, dass die "Kamelhöcker" bis auf entgegengesetztes Vorzeichen gleich sind



7.4 Thermodynamische Potentiale am Phasenübergang

Wir haben schon gesehen, dass die Gibbs freie Enthalpie konstant bleibt während des Phasenübergangs. Deshalb wollen wir das Verhalten von G und F UND deren Ableitungen am Phasenübergang untersuchen.

7.4.1 Mathematische Definitionen

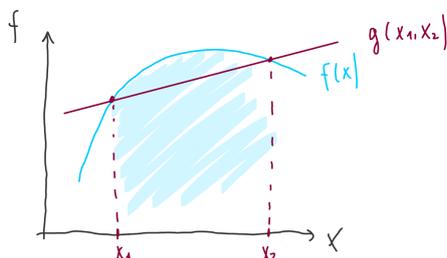
Folgend stehen f (stetig) und g nicht für Enthalpie etc., sondern für Funktion f und Gerade g . f' und f'' müssen nicht unbedingt existieren oder stetig sein...

7.4.1.1 Konkav

Eine Funktion f ist konkav, falls für beliebige 2 Punkte im Definitionsbereich x_1, x_2 die Verbindungsgerade $g(x_1, x_2)$ dieser beiden Punkte in diesem Intervall stets unterhalb von f liegt. Wir können auch mathematisch sagen

$$g(x_1, x_2) \leq f(x \in [x_1, x_2]) \quad (7.19)$$

Wir können geometrisch sagen



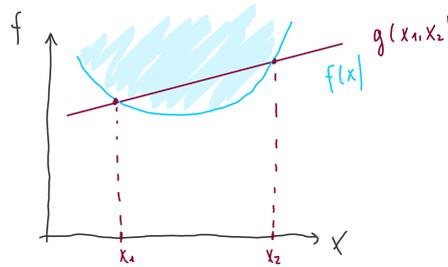
falls $\exists f''$, dann gilt $f''(x) \leq 0$

7.4.1.2 Konvex

Eine Funktion f ist konvex, falls für beliebige 2 Punkte im Definitionsbereich x_1, x_2 die Verbindungsgerade $g(x_1, x_2)$ dieser beiden Punkte in diesem Intervall stets überhalb von f liegt. Wir können auch mathematisch sagen

$$g(x_1, x_2) \geq f(x \in [x_1, x_2]) \quad (7.20)$$

Wir können geometrisch sagen



falls $\exists f''$, dann gilt $f''(x) \geq 0$.

7.4.2 Betrachtung von F und G

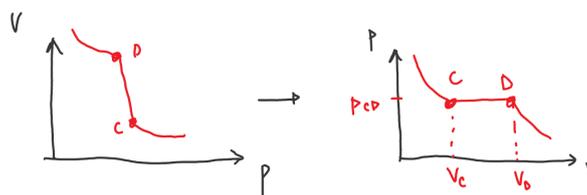
Es gilt für ein festes N , dass $G(T, p)$ konkav in (T, p) ist, da es intensive Grössen sind und in V konvex, da es eine extensive Grösse ist. Wir kennen den Zusammenhang $F(T, V) = G - pV$. Betrachten wir wieder das Diagramm 7 (Phasendiagramm) und folgern

- Wir haben für ein konstantes $T > T_{\text{kritisch}}$ keinen Phasenübergang. Wir haben

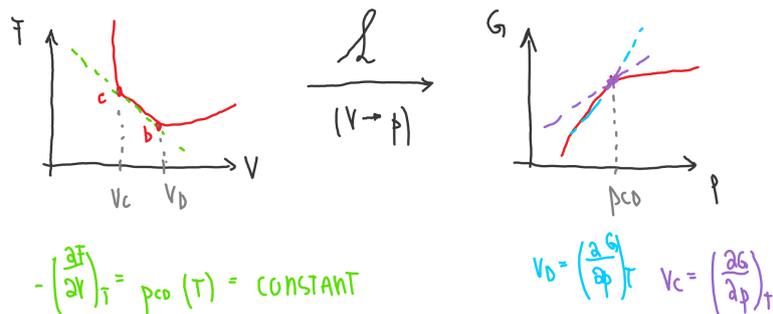


Wobei wir sehen, dass wir links einen konkaven und rechts einen konvexen Zusammenhang haben.

- Wir haben für ein konstantes $T < T_{\text{kritisch}}$ einen Phasenübergang. Wir haben



Dies entspricht den Vp und pV Diagramm unterhalb der kritischen Temperatur, die wir schon beim v.d.W Gas gezeichnet haben. Was passiert nun, wenn wir eine Legendre Transformation $F(T, V) \rightarrow G(T, p)$ machen?



Der springende Punkt ist, dass alle Punkte des Phasengleichgewichtes (d.h. $V_C \leq V \leq V_D$) [Im Phasengleichgewicht hat man Flüssig und Gasförmig zusammen] auf EINEN Punkt in $G(T, p)$ mit $p = \text{konstant} = p_{CD}$ für $V \in [V_C, V_D]$ fallen. Also alle gehen auf diesen einzelnen Punkt $G(T, p_{CD})$. Wir haben jetzt trotzdem einen Informationsverlust, obwohl wir mal gesagt haben, dass wir bei Legendre Transformation keinen Informationsverlust haben! Aber dieser Verlust kommt von der Maxwellkonstruktion. Und zwar haben wir die Information über das Mengenverhältnis verloren - "Wie viel ist im flüssigen respektive im gasförmigen Zustand?"

Wir fassen zusammen: Wir haben einen Informationsverlust über den **Zustand** des Systems, jedoch keinen Verlust über die **Thermodynamik** des Systems.

Im Gp Diagramm sehen wir, dass beim Phasenübergang ein einziger Punkt ist, wohingegen im FV Diagramm der Phasenübergang durch eine Linie beschrieben wird. An den Punkten, die Einphasen- von Zweiphasengebieten trennen, entsteht eine Diskontinuität in den ersten Ableitungen der Potentiale. Das führt uns auf die Ehrenfest-Klassifikation.

7.4.3 Ehrenfest-Klassifikation von Phasenübergängen

Es gilt, dass $G(T, p, N)$ stetig ist.

Definition 7.6

Dann betrachten wir die Ableitungen

$$\left(\frac{\partial^i G}{\partial T^i}\right)_p \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^i G}{\partial p^i}\right)_T \quad (7.21)$$

sind stetig für $i = 1, \dots, n-1$, aber bei der n -ten Ableitung haben wir in

$$\left(\frac{\partial^n G}{\partial T^n}\right)_p \quad \text{oder} \quad \left(\frac{\partial^n G}{\partial p^n}\right)_T \quad (7.22)$$

eine Unstetigkeit. Dann haben wir einen Phasenübergang n -ter Ordnung.

Beim Beispiel oben war die Ableitung bereits für $n = 1$ unstetig und wir hatten somit einen Phasenübergang erster Ordnung.

7.4.3.1 Phasenübergang 2ter Ordnung Bei einem *Phasenübergang zweiter Ordnung* sind G und erste Ableitungen stetig. Bei mindestens einer zweiten Ableitung kommt dann aber eine Unstetigkeit vor. Haben wir eine Stetigkeit in den ersten Ableitungen, dann wird weder Wärme frei, noch haben wir eine Volumenänderung. Ein berühmtes Beispiel eines Phasenübergangs 2ter Ordnung ist der Übergang von der supraleitenden in die normalleitende Phase. Also

ist auch die Wärmekapazität $c = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$ unstetig und somit ist kein äusseres Magnetfeld vorhanden.

8 Mehrstoffsysteme

Aus Kapitel 6.9 kommt uns das chemische Potential schon bekannt vor. Thermodynamische Potentiale mit nicht festem N haben wir chemische Potentiale genannt.

8.1 Das chemische Potential

Wir können das chemische Potential durch U oder S definieren $U(S, V, n_i)$, wobei n_i die Anzahl Mol der Komponenten i ist.

Definition 8.1

Dann definieren wir das **chemische Potential** μ_i . Bei reversiblen Prozessen ist $dU = \delta Q_{rev}^\vee + \delta A_{rev}^\vee + \sum_i \mu_i dn_i$

wobei wir $\delta Q_{rev}^\vee = TdS$, $\delta A_{rev}^\vee = -pdV$ und $\sum_i \mu_i dn_i =$ chemische Energie.

Aus $dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$ sehen wir, dass

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j, j \neq i} \equiv \mu_i \quad (8.1)$$

folgt.

Definition 8.2 Wir formen dU um und erhalten

$$dS = \frac{dU + pdV - \sum_i \mu_i dn_i}{T} \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{U, V, n_j, j \neq i} = -\frac{\mu_i}{T} \quad (8.2)$$

Wir repetieren die Legendre Transformationen

- F

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right) = \mu_i(T, V, n_i) \quad (8.3)$$

- H

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right) = \mu_i(S, p, n_i) \quad (8.4)$$

- G

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) = \mu_i(T, p, n_i) \quad (8.5)$$

Wir kommen somit wie schon bei N fest darauf, dass U , F , H , G Minima bei festen natürlichen Variablen im Grundzustand sind und S ein Maximum bei festen natürlichen Variablen (U, V, n_1, \dots, n_i) im Grundzustand ist.

8.1.1 Chemische Reaktionsschema

Beispielsweise haben wir $2H_2 + 1O_2 \rightarrow 2H_2O$

- $dx = \mathbf{Reaktionsablaufparameter}$. Der ist positiv für exotherme Reaktionen (entspricht Energie gewinnen).
- $dn_i = \nu_i dx$ wobei man ν_i **Stöchiometrische Koeffizienten** nennt. Die sind positiv für Reaktionsprodukte und negativ für Inputs.
In unserem Beispiel oben wäre das 2 bei H_2 ein Input und deshalb $\nu_1 = (-2)$, $\nu_2 = (-1)$ für O_2 und $\nu_3 = 2$ für H_2O
- Wir haben $M_i = \text{mol der Sorte } i$
Beispielsweise $M_1 = H_2$, $M_2 = O_2$, $M_3 = H_2O$ (Reaktionsprodukt)
1 mol hat 6×10^{23} Teilchen und wird **Avogadrozahl** genannt

Für das Reaktionsschema gilt $\sum_i \nu_i M_i = 0$

Im Gleichgewicht haben wir feste T , p - siehe Phasendiagramm 7. Das sind natürliche Variablen von G . Also wissen wir, dass G das "gute" Potential ist und verwenden

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (8.6)$$

Wir wissen, dass dT und dp 0 sind, da T und p fest sind. Was übrig bleibt ist

$$\delta G = \sum_i \frac{\partial G}{\partial n_i} dn_i = \sum_i \mu_i dn_i \quad (8.7)$$

Verwenden wir nun $dn_i = \nu_i dx$ und dass dG im Gleichgewicht 0 ist, erhalten wir $dG = \sum_i \mu_i \nu_i dx = 0$ und wir folgern, dass die erhaltene Bedingung $\sum_i \mu_i \nu_i$ die Gleichgewichtsbedingung definiert.

8.1.2 Gibbs'sche Phasenregel

Wir verwenden K als Komponenten (Stoffe), die nicht reagieren. Wir verwenden P als Phasen (z.B. Gasgemisch, Lösung Salz-Wasser, Eis, ...).

Wir haben die Gleichgewichtsbedingungen für jede Komponente $k = 1, \dots, K$

$\mu_{\text{Phase}_1}^{(k)} = \mu_{\text{Phase}_2}^{(k)} = \dots = \mu_{\text{Phase}_P}^{(k)}$ und bekommen so $(P - 1)$ Gleichungen.

Halten wir beispielsweise Druck und Temperatur fest, dann kommen wir darauf, dass $\delta N^{(1)} = -\delta N^{(2)}$ (ähnlich der Bedingungen zur Herleitung der Clausius Clapeyron Gleichung) und $\delta G = 0$ ($\Rightarrow \mu_1^{(1)} = \mu_2^{(1)}$ usw.). Für jedes K haben wir $P - 1$ Gleichungen.

Dann haben wir eine Anzahl **Qualitätsvariablen**. Wir benutzen das Gibbs'sche Potential. Wir haben Funktionen von T und p (das sind 2 Variablen) und von den Verhältnissen der verschiedenen Stoffmengen einer gewissen Phase (also Phase und nicht Druck) $n_p^{(1)} : n_p^{(2)} : \dots : n_p^{(k)}$. Wir können folgern, dass das Verhältnis nicht auf die Absolutwerte ankommt. Innerhalb jeder Phase haben wir $p = 1, 2, \dots, P$. Da wir innerhalb jeder Phase Verhältnisse der Komponenten $1, \dots, K$ haben, bekommen wir $(K - 1)P$ Gleichungen. Die gesamte Anzahl intensive Größen die man braucht um das System vollständig zu charakterisieren ist dann $2 + (K - 1)P$. Wobei das 2 von T und p kommt und dann die Verhältnisse dazugerechnet werden.

Wir definieren daraus nun die Anzahl **Freiheitsgrade** $F = [2 + (K - 1)P] - [(P - 1)K]$ Das braucht man und das steht zur Verfügung. Und wir erhalten $F = 2 + K - P$ für die Gibbs'sche Phasenregel

Beispiel 8.3 Wir können alle Beispiele im Phasendiagramm 7 zuordnen.

- $K = 1, P = 1 \Rightarrow F = 2$, wobei beispielsweise (T, p) frei sind.
- $K = 1, P = 2 \Rightarrow F = 1$, wobei beispielsweise $p(T) = \text{Dampfdruckkurve}$ (also T frei und p fest)
- $K = 1, P = 3 \Rightarrow F = 0$, wobei das genau dem Tripelpunkt entspricht
- $K = 2, P = 2 \Rightarrow F = 2$, Beispielsweise Salzwasser mit $p(T, c)$ haben, wobei c die Konzentration ist. Hier sehen wir, dass das c eine dieser freien Variablen ist und es nur auf die Verhältnisse ankommt.

8.2 Verdünnte Lösungen

Wir können verdünnte Lösungen unter gewissen Voraussetzungen als Analogon zu den idealen Gasen betrachten.

Definition 8.4 Lösung ist verdünnt, wenn sich bei weiterem Zusatz von Lösungsmittel die Volumina addieren.

Dies ist der Fall, wenn die Molzahl des Lösungsmittels $n_1 \gg n_2, n_3, \dots, n_k$ Molzahlen der gelösten Stoffe (die können gasförmig, fest oder flüssig sein). Unser Ziel ist es, die verdünnte Lösung mit U, V, S und G zu beschreiben um danach Systeme wie in den Anwendungsbeispielen osmotischer Druck und Dampfdruckerniedrigung zu beschreiben. Wir betrachten nun die innere Energie der verdünnten Lösung

•

$$U(T, p, n_1, \dots, n_k) \approx U_1(T, p, n_1) + \sum_{i=2}^k n_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j, j \neq i} \quad (8.8)$$

Wobei wir eine Taylorapproximation genommen haben, da $n_1 \gg n_2, n_3, \dots, n_k$.

Definition 8.5 Wir definieren nun $u_i \equiv \frac{\partial U}{\partial n_i}$ mit $T, P, n_2 = n_3 = \dots = 0$ fest und nennen es die **spezifische Energie des Lösungsmittels**.

Damit kommen wir auf ein $U_1(T, p, n_1) = n_1 \cdot u_1(T, p)$. Hier müssen wir beachten, dass $U_2 = U_3 = \dots = 0$

Durch die Extensivität von U kommen wir auf

$$U(T, p, n_1, \dots, n_k) \approx \sum_{i=1}^k n_i \cdot u_i(T, p) \quad (8.9)$$

- Analog können wir das auch für das Volumen $V(T, p, n_1, \dots, n_k)$ machen und erhalten

$$V(T, p, n_1, \dots, n_k) \approx \sum_{i=1}^k n_i \cdot v_i(T, p) \quad (8.10)$$

Definition 8.6 Wir nennen v_i das **spezifische Volumen des Lösungsmittels** und sehen, dass es unabhängig von n_1, \dots, n_k ist.

- Mit $i = 1$ kommen wir auf
 u_1 : spezifische Energie des reinen Lösungsmittels und
 v_1 : spezifisches Volumen des reinen Lösungsmittels
- Mit $i \geq 2$ kommen wir auf
 u_i : spezifische Energie der reinen Substanz und der spezifischen U_{Misch} bei festem (T, p)
 v_i : spezifisches Volumen der reinen Substanz und des spezifischen V_{Misch} bei festem (T, p)
 Beispielsweise hat gelöstes Salz eine gewisse innere Energie (Molekülschwingungen, Druck). Ein Teil dieser Energie kommt auch zusammen, da wir in einem Gemisch haben. Salz in Wasser ist anders als Salz in Alkohol.
- Unser Ziel ist es nun auch für S und G eine Formel zu finden, die nur von den i 's abhängt (p_i, n_i , etc.). Durch Kombination von V und U für das verdünnte Lösungsmittel erhalten wir

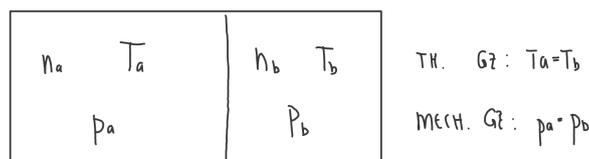
$$dS = \frac{dU + pdV}{T} = \sum_{i=1}^k n_i \underbrace{\frac{du_i + pdv_i}{T}}_{ds_i} \quad (8.11)$$

Wenn wir das integrieren, dann kommen wir auf

$$S = \sum_{i=1}^k n_i s_i(T, p) + C(n_1, \dots, n_k) \quad (8.12)$$

Wobei C die Integrationskonstante ist, die nicht von T, p abhängt. Da C nicht von T und p abhängig ist, genügt zur Bestimmung von C die Kenntnis der Entropie als Funktion von T, p und n_i für irgendein T, p . Wir wählen deshalb ein T sehr gross und ein p sehr niedrig und haben ein Gesamtsystem, das ein Misch aus idealen Gasen ist! So kommen wir auf S und folglich auch auf die Konstante C .

Wir betrachten die Mischentropie bei irreversibler Mischung (nicht reagierende Gase).



Die Wand ist wärmeleitend und beweglich, so dass Gase im thermischen Kontakt sind.

Was passiert mit ΔS , wenn wir die Wand wegnehmen? Mit $p = p_a = p_b$ und $T = T_a = T_b$

Für feste (T, p) haben wir ein Gibbs Potential G_i mit $i = a, b$

Für ein ideales Gas gilt am Phasenübergang für $dG = -SdT + Vdp$

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial p_i} \right)_{T, n_i} = V = \frac{n_i RT}{p_i} \quad (8.13)$$

Wir integrieren

$$G_i(T, p, n_i) = G_i(T, p_i, n_i) + \int_{p_i}^p V d\tilde{p} \quad (8.14)$$

Das gilt, da wir $\partial G_i = V dp_i$ haben. Für das Integral gilt

$$\int_{p_i}^p V d\tilde{p} = \int_{p_i}^p n_i RT \frac{d\tilde{p}}{\tilde{p}} = n_i RT \log\left(\frac{p}{p_i}\right) \quad (8.15)$$

Wir betrachten noch folgenden Zusammenhang für p

$$\frac{p}{p_i} = \frac{nRT}{V} \cdot \frac{V}{n_i RT} = \frac{n}{n_i} \quad (8.16)$$

Nun können wir die Gleichung 8.15 folgenderweise schreiben

$$n_i RT \log\left(\frac{n}{n_i}\right) = n_i RT \log\left(\frac{p}{p_i}\right) \quad (8.17)$$

Für G haben wir

$$G = \sum_{i=1}^k G_i(T, p_i, n_i) = G(T, p, n_1, \dots, n_k) \quad (8.18)$$

Wobei wir uns an Gleichung 8.14 und 8.17 erinnern mit

$$G_i(T, p_i, n_i) = G_i(T, p, n_i) - n_i RT \log\left(\frac{n}{n_i}\right) \quad (8.19)$$

Setzen wir alles zusammen erhalten wir

$$G(T, p, n_1, \dots, n_k) = \sum_{i=1}^k G_i(T, p, n_i) + RT \sum_{i=1}^k n_i (\log n_i - \log n) \quad (8.20)$$

Kennt man ein Potential (hier G) in seinen natürlichen Variablen, ist die Thermodynamik des Systems festgelegt. Nun haben wir das Gibbs'sche Potential in natürlichen Variablen und mit $dG = -SdT + Vdp$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i} = -S \quad (8.21)$$

leiten wir die Entropie ab

$$S(T, p, n_1, \dots, n_k) = \sum_{i=1}^k S_i(T, p, n_i) + \underbrace{R \log n \sum_{i=1}^k n_i - R \sum_{i=1}^k n_i \cdot \log n_i}_{\text{Mischentropie } \Delta S} \quad (8.22)$$

Was wir hier erhalten haben ist die **Mischentropie** ΔS .

Wenn wir unsere Formel umstellen kommen wir auf

$$\Delta S = -R \sum_{i=1}^k n_i \log \frac{n_i}{n} \quad (8.23)$$

Das nennen wir c_i . Wir merken, dass das eine Konstante ist, die nur von den n 's abhängt und schreiben die obige Gleichung als $C(n_1, \dots, n_k) = -R \sum_{i=1}^k n_i \log c_i$. Wir erhalten für

$$S(T, p, n_1, \dots, n_k) = \sum_{i=1}^k n_i s_i \quad (8.24)$$

$$S_i(T, p, n_i) - R \sum_{i=1}^k n_i \log c_i = \sum_{i=1}^k n_i (s_i - R \log c_i) \quad (8.25)$$

Und wir nennen **das** \tilde{s}_i . Damit lässt sich nun auch $G(T, p, n_1, \dots, n_k)$ bestimmen

$$\begin{aligned} G(T, p, n_1, \dots, n_k) &= \underbrace{U - TS}_F + pV = \sum_{i=1}^k n_i (u_i - T\tilde{s}_i + pv_i) \\ &= \sum_{i=1}^k n_i [(u_i - Ts_i + p_i v_i) + RT \log c_i] \end{aligned} \quad (8.26)$$

Wobei wir im letzten Schritt $\tilde{s}_i = s_i - R \log c_i$ verwendet haben. Wir definierend **das** als g_i . Wir machen eine Bemerkung

Bemerkung 8.7

- Ist $i = 1$ (also Wasser) und $c_1 \approx 1$ dann ist das Lösungsmittel ($\sum_{i=1}^k c_i = 1$)

$$c_1 = 1 - \sum_{i=2}^k c_i.$$

$$\log c_1 = \log \left(1 - \sum_{i=2}^k c_i \right) \approx - \sum_{i=2}^k c_i \quad (8.27)$$

Wobei wir im letzten Schritt $\log(1+x) \approx x$ verwendet haben. Nun wollen wir das chemische Potential $\frac{\partial G}{\partial n_i} = \mu_i$ (da $dG = -Sdt + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$) wieder aus dem Hinterkopf ausgraben.

Da wir $i = 1$ gewählt haben, kommen wir auf

$$\mu_1(T, p, c_1, \dots, c_k) = \mu_1^{(0)}(T, p) - RT \sum_{i=2}^k c_i \quad (8.28)$$

Was bedeutet das (0)? Das soll symbolisieren, dass wir nur einen Stoff haben und es deshalb das chemische Potential des reinen Lösungsmittel ist. Und aus der Formel 8.26 folgern wir, dass $g_1 = \mu_1$

- für alle andern, also $i \neq 1$ gilt dann

$$\mu_i(T, p, c_1, \dots, c_k) = \mu_i^{(*)}(T, p) + RT \log c_i \quad (8.29)$$

Der * soll symbolisieren, dass wir "alle andern" haben. **Hier** haben wir noch die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel! Wesentlich ist jedoch die explizite Konzentrationsabhängigkeit (das im log) mit dem chemischen Potential.

8.2.1 Anwendungen

8.2.1.1 osmotischer Druck



Wir betrachten die Gleichgewichtsbedingungen

- Austausch von Wärme findet statt und es gilt $T_{\text{Lösung}} = T_{\text{Lösungsmittel } H_2O}$
- Austausch von Wasser

$$p_{\text{osm}} = p_{\text{Lösung}} - p_{H_2O} \equiv p - p_1 = \rho gh \quad (8.30)$$

Wobei wir die Variablen im zweiten Schritt faulheitshalber umbenannt haben.

Wir kommen auf die Gleichgewichtsbedingung

$$\mu_1(T, p, c_1, \dots, c_k) = \mu_1(T, p, \underbrace{c_1 = 1, c_2 = 0, \dots, c_k = 0}_{\mu_1^0(T, p_1)}) \quad (8.31)$$

Wir verwenden zur Beschreibung dieser verdünnten Lösung die Gleichung 8.28 ($i = 1$ gewählt)

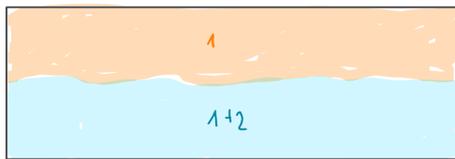
$$\mu_1(T, p, c_1, \dots, c_k) = \mu_1^{(0)}(T, p) - RT \sum_{i=2}^k c_i \quad (8.32)$$

$$\begin{aligned} \mu_1(T, p_1) &= \mu_1^{(0)}(T, p) - RT \sum_{i=2}^k c_i \\ \mu_1^{(0)}(T, p) - \mu_1^{(0)}(T, p_1) &\approx \underbrace{(p - p_1)}_{p_{\text{osm}}} \left(\frac{\partial \mu^{(0)}}{\partial p} \right)_T = RT \sum_{i=2}^k c_i \end{aligned} \quad (8.33)$$

Für reine Stoffe haben wir $g = \mu$ ($dg = V dp - S dT + \dots$) und $\frac{\partial \mu}{\partial p} = v$. Mit $nv = V$ und ($nc_i = n_i$) ergibt sich

$$p_{\text{osm}} = \frac{RT}{V} \sum_{i=2}^k n_i \quad (8.34)$$

8.2.1.2 Dampfdruckerniedrigung



1: DAMPF DES LÖSUNGSMITTELS H_2O

1: LÖSUNGSMITTEL H_2O

2: SCHWERFLÜCHTIGE (NICHT VERDAMPFEN) SUBSTANZ (SALZ: NaCl)

Die allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen sind

$$\mu_1^{Gas}(T, p) = \mu_1(T, p, c_1, c_2) \approx \mu_1^{(0)}(T, p) - RTc_2 \quad (8.35)$$

Wobei wir im zweiten Schritt die Approximation für verdünnte Lösungen gemacht haben. T ist fest und wir leiten nach p ab

$$\underbrace{\left(\frac{\partial \mu_1^{Gas}}{\partial p}\right)_T}_{V_{Gas}} = \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_1^{(0)}}{\partial p}\right)_T}_{V_{flüssig}} - RT \frac{dc_2}{dp} \quad (8.36)$$

Jetzt machen wir die Annäherung, dass wir $V_{Wasser} \ll V_{Dampf}$ haben und vernachlässigen das Wasservolumen deshalb. Wir enden mit der Differenzialgleichung

$$\frac{dp}{dc_2} \approx - \frac{RT}{v_{1Gas}} \quad (8.37)$$

Wir haben die Anfangsbedingung, dass $c_2 = 0$ und $\Delta c_2 = c_2$ Wir integrieren das und bekommen

$$\Delta p = - \frac{RT}{v_{1Gas}} \Delta c_2 = - \frac{RT}{v_{1Gas}} c_2 \quad (8.38)$$

Das nennen wir das **Gesetz von Raoult** und im Minuszeichen erkennen wir die Dampfdruckerniedrigung.

9 Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

9.1 Formulierung des 3. HS

Streng genommen ist dieser HS eine Folgerung der Quantenstatistik. Aber vor etwa 100 Jahren hat man aus den Experimenten extrapoliert.

1906: Exponentielle Extrapolation über Entropie bei $T = 0$. Nernst hat das so formuliert: Jede chemische Reaktion in kondensierter Phase verläuft am absoluten Nullpunkt ohne Änderung der Entropie.

Mathematisch gesehen heisst das, dass

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right) = 0 \quad (9.1)$$

Wobei $x = q, V, p$ bei $T = 0$ alle $\Delta S = 0$.

1911: Dann kam Planck (der sich vor der QM mit der TD beschäftigt hat) und hat das ganze verschärft und gesagt: "Für jeden Stoff strebt die Entropie im Limes $T \rightarrow 0$ gegen eine von Druck, Aggregatzustand und chemischer Zusammensetzung unabhängiger Konstante."

Diese Konstante können wir 0 setzen. Damit ist die Entropie absolut normiert.

Mathematisch heisst das, dass

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, x, \dots, n_1, \dots, n_2) = 0 \quad (9.2)$$

Wobei diese Gleichung im thermodynamischen Gleichgewichtszustand gilt und $x = p, V, \epsilon$, etc..

In der klassischen Thermodynamik haben wir den ersten und den zweiten Hauptsatz. Die führen zur Normierung von Stoffen. Der Dritte Hauptsatz führt zur Normierung der Entropie.

Der Dritte Hauptsatz *gilt für reale Systeme*. Damit meinen wir, dass wir viele Modellsysteme (ideales Gas, etc.) betrachtet haben. Die funktionieren jeweils in einem Bereich sehr gut, aber nicht für alles.

Also wir können nicht ein Van der Waals Gas nehmen. Da kommt Humbug im Grenzwert raus. Wir müssten alles wieder anpassen an ein reelles System. Wir werden auch sehen, dass der dritte HS inkonsistent mit klassischer statistischer Mechanik ist.

9.2 Folgerungen aus dem 3. HS der TD

Für ein V fest haben wir

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, V) = 0 \quad (9.3)$$

Aus

$$S(T, V) = \int_0^T d\tilde{T} \left(\frac{\partial S}{\partial \tilde{T}} \right)_V = \int_0^T d\tilde{T} \underbrace{\frac{1}{\tilde{T}} \left(\frac{\delta Q_{rev}}{\delta \tilde{T}} \right)_V}_{c_v} = \int_0^T \frac{d\tilde{T}}{\tilde{T}} c_v(\tilde{T}, V) \quad (9.4)$$

Damit der Limes von $S(T, V) \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$ existiert, muss gelten

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_v = 0 \quad (9.5)$$

Wäre $c_v(T = 0) \neq 0$, so würde $\int \frac{d\tilde{T}}{\tilde{T}} \approx \log(T)$ sein und für $T \rightarrow 0$ divergiert $\log(T)$.

Analog muss gelten

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_p(T, V) = 0 \quad (9.6)$$

Ferner streben auf Grund der Maxwell-Relationen

$$\left(- \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \alpha V \right) \quad (9.7)$$

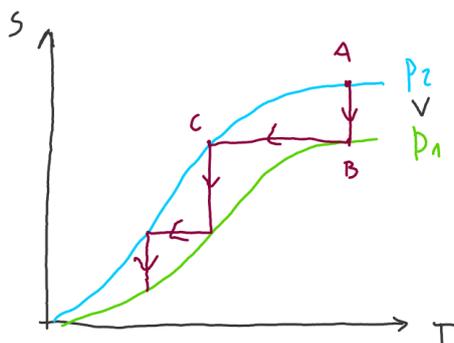
(Wobei α der *thermische Ausdehnungskoeffizient* ist) auch die Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten nach Null.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \alpha = 0 \quad (9.8)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \beta = 0 = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 0 \quad (9.9)$$

9.3 Die Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes

Für die **Annäherung an den absoluten Nullpunkt** kann man ausnutzen, dass die Entropie abgesehen von der Temperatur, noch mindestens von einem weiteren Parameter abhängt (z.B. Druck p). Nach dem 3. HS ergibt sich qualitativ das folgende ST - Diagramm



Wobei wir bemerken, dass $p_1 < p_2$. Also wenn wir von $A \rightarrow B$ gehen haben wir eine isotherme Entropiereduktion (in Kontakt mit Wärmebad, sodass $T = \text{konst.}$) Gehen wir von $B \rightarrow C$ haben wir eine adiabatische Abkühlung (thermisch isoliert, d.h. $\delta Q = 0$). Alle Kurven (d.h. $S(T, p)$) für $T \rightarrow 0$ gehen auf $S = 0$, d.h. kommen dort alle zusammen. Also $T = 0$ nur asymptotisch erreichbar.

Fazit: Wir kommen zu $T = 0$ nur mit unendlich vielen Schritten. Aus dieser Figur macht man sich leicht klar, dass $T = 0$ **nicht in endlich vielen Schritten erreichbar** ist (dabei ist wesentlich, dass alle Kurven $p = \text{konstant}$ bei $T = 0$ zusammenlaufen.)

Es gibt somit keinen Carnot Prozess mit $T = 0$ als kühler Temperatur und zugehörigem Wirkungsgrad $\eta = 1$.

Teil II

Kinetische Gastheorie

Die kinetische Gastheorie betrachtet folgende Komponenten

- *verdünntes Gas* bei *nicht zu hohen Temperaturen*, damit innere Anregungen der Moleküle (Atome) nicht zu berücksichtigen sind. Wenn die Temperatur zu hoch ist, dann wird zu viel Energie weitergegeben und wir wollen nur elastische Stöße.
- Diese Theorie gilt auch für den **nicht** Gleichgewichtszustand. Also kann man damit auch die Entwicklung zum Gleichgewichtszustand berechnen, d.h. also die Transporttheorie (Wärmeleitung, Diffusion, ...)

1 Boltzmann Gleichung

Wir werden die Herleitung der Boltzmann Gleichung diskutieren. Zuerst widmen wir uns einigen Definitionen.

1.1 Grundlagen

- Zustand eines Moleküls zur Zeit t : (\vec{p}, \vec{q})
 $\vec{q} = \vec{r}$ (Ort)
 $\vec{p} = m\vec{v}$ (Impuls)
 $\rightarrow (\vec{r}, \vec{v}) = 1$ Punkt im 6 dimensionalem Phasenraumes eines Moleküles (μ)-**Raum**
Wir betrachten einfachheitshalber einatomige Moleküle.
- Zustand des Gases; N Punkte im μ -Raum
- Statistische Beschreibung: **Verteilungsfunktion** f

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3r d^3v \quad (1.1)$$

Das ist die Zahl der Teilchen im kleinen Volumen $d^3r d^3v$ das um den Punkt (\vec{r}, \vec{v}) liegt.

- Wir können das System normieren mit

$$N = \int d^3r d^3v f(\vec{r}, \vec{v}, t) \quad (1.2)$$

$\int d^3r$ über Volumen (Kugel, Box, etc.), $\int_{-\infty}^{\infty} d^3v$ über alle Geschwindigkeiten.

- Die mittlere Teilchenzahldichte ist

$$n(\vec{r}, t) = \int_{\mathbb{R}} d^3v f(\vec{r}, \vec{v}, t) \quad (1.3)$$

Für irgendeine Funktion $A(\vec{r}, \vec{v}, t)$ kann man ihren Mittelwert (da hoffen wir drauf, dass wir es messen können! Geht mit f nicht) bestimmen durch

$$\langle A \rangle(\vec{r}, t) = \frac{\int A(\vec{r}, \vec{v}, t) f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3v}{\int f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3v} \quad (1.4)$$

1.2 Die stossfreie Boltzmann-Gleichung

Das ist ein Spezialfall der allgemeinen Boltzmann-Gleichung. Es gibt Situationen, bei denen die elastischen **Zusammenstösse sehr selten** sind

Beispiel 1.1 *Wir können das auch “über die TD hinaus” verwenden!*

- *Kugelsternhaufen mit kugelförmiger Symmetrie. Jeder Stern ist, als wäre er ein Teilchen für sich.*
- *verdünnte Plasmen*

Es soll noch zusätzlich ein äusseres Kraftfeld $\vec{F}(\vec{r}, t)$ zugelassen werden. Das Kraftfeld ist aber unabhängig von der Geschwindigkeit. Während eines kleinen Zeitintervalls Δt ändern sich die Phasenpunkte (f ist ja die Verteilungsfunktion) gemäss

$$\vec{r} \rightarrow \vec{r}' = \vec{r} + \vec{v}\Delta t \quad (1.5)$$

$$\vec{v} \rightarrow \vec{v}' = \vec{v} + \frac{\vec{F}}{m}\Delta t \quad (1.6)$$

Wobei $\frac{\vec{F}}{m}$ eine Beschleunigung ist.

Ohne Stösse gilt damit bis zur ersten Ordnung im Zeitintervall Δt

$$\begin{aligned} f(\vec{r}, \vec{v}, t)d^3r d^3v &= f(\vec{r} + \vec{v}\Delta t, \vec{v} + \frac{\vec{F}}{m}\Delta t, t + \Delta t)d^3r' d^3v' \\ &= \left[f(\vec{r}, \vec{v}, t) + \Delta t \left(\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \right) \right] d^3r' d^3v' \end{aligned} \quad (1.7)$$

1.2.1 Satz von Liouville

Nach dem Satz von Liouville in der Mechanik gilt $d^3r d^3v = d^3r' d^3v'$. Somit findet man

$$f(\vec{r}', \vec{v}', t) = f(\vec{r}, \vec{v}, t) + D_t f \Delta t \quad (1.8)$$

Wobei wir mit D_t die **hydrodynamische Ableitung** beschreiben

$$D_t = \partial_t + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}} \quad (1.9)$$

Wir erhalten also die stossfreie Boltzmann-Gleichung

$$D_t f = 0 \quad (1.10)$$

1.3 Die Boltzmann-Gleichung mit Stössen

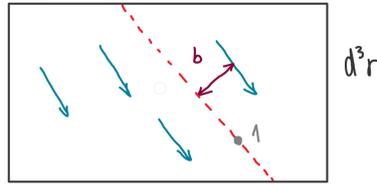
$$D_t f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Stösse}} \quad (1.11)$$

Um die Verteilungsfunktion f zu analysieren, werden wir das ganze approximieren und nur *zwei Stösse* betrachten. Das kann man so verstehen, als würden wir ein verdünntes Gas betrachten.

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Stösse}} d^2r d^3v dt = (R^+ - R^-) d^3r d^3v dt \quad (1.12)$$

Das R^+ symbolisiert die Anzahl der in das Volumen $d^3r d^3v$ hineingestreuerten Teilchen und das R^- die der hinausgestreuten Teilchen.

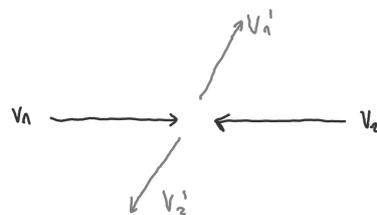
Zusätzlich nehmen wir an, dass die Ortsverteilung (innerhalb von d^3r) *statisch uniform* ist (zum Beispiel der Stossparameter b ist uniform verteilt)



Wobei das Teilchen 1 das Streuzentrum ist und der Kasten unser Volumen. Es kommt ein Teilchen hinein und streut am Teilchen 1 und bleibt drin oder geht hinaus.

Für 2er Stöße können wir folgern:

- gleiche Teilchen (spinlos)
- Energie-Impuls Erhaltung gilt im Schwerpunktsystem (E_{SP}). Das heisst, dass alle $|\vec{v}|$ gleich und kollinear sind.



- Wir haben 2 Parameter
 - Durch E_{SP} können wir eine **relative Geschwindigkeit** $v_{rel.} = |\vec{v}_1 - \vec{v}_2|$ definieren.
 - Der **Streuwinkel** θ_{SP}
Der Streuquerschnitt ist unabhängig von $\phi \leftrightarrow$ das rotierende System um Einfallssachse. Wir definieren den Raumwinkel

$$d\Omega = d(\cos \theta)d\phi \quad (1.13)$$

Wir verwenden im weiteren Verlauf des Kapitels für die Indizes $i = 1$: Target und $i = 2$: Strahl.

Definition 1.2 $F = \text{Fluss}$

Der Fluss beschreibt die Strahlteilchen pro Sekunde pro Flächeneinheit (Flächen senkrecht zu $\vec{v}_1 - \vec{v}_2$).

Definition 1.3 $\frac{d\sigma}{d\Omega} = \text{Differentieller Streuquerschnitt}$

Der differentielle Streuquerschnitt ist zu messen oder klassisch/ quantenmechanisch zu berechnen. $\mathbf{F} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \text{Anzahl der Strahlteilchen, welche pro Sekunde im Raumwinkel } d\Omega \text{ gestreut werden (für ein Target).}$

Wir betrachten zuerst R^- ein bisschen genauer:

$$\underbrace{R^- d^3 r d^3 v_1}_{\substack{\text{Zahl der durch Stösse} \\ \text{aus } d^3 r d^3 v_1 \text{ entfernten} \\ \text{Teilchen pro Sekunde}}} = \underbrace{f(\vec{r}, \vec{v}_1, t) d^3 r d^3 v_1}_{\substack{\text{Anzahl} \\ \text{Targetteilchen (1)}}} \cdot \underbrace{\int d^3 v_2 f(\vec{v}_2, \vec{v}_1, t) \cdot |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega}_{\substack{\text{Fluss der Strahl-Teilchen (2)} \\ \text{relativ zu (1) für ein Target}}} \quad (1.14)$$

Nun wollen wir R^+ ein wenig genauer betrachten: $R^+ : \underbrace{v'_1 v'_2}_{\text{inverse Kollision}} \rightarrow v_1 v_2$ in $d^3 v_1$ hineingestreut.

Durch die inverse Kollision haben wir ein gleiches $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ wie für R^- und folgern die ähnliche Formel

$$R^+ d^3 r d^3 v'_1 = f(\vec{r}, \vec{v}'_1, t) d^3 r d^3 v'_1 \cdot \int d^3 v'_2 f(\vec{r}, \vec{v}'_2, t) \cdot |\vec{v}'_2 - \vec{v}'_1| \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega \quad (1.15)$$

Nun haben wir dank dem Satz von Liouville (Siehe Abschnitt 1.2.1) $d^3 v'_1 d^3 v'_2 = d^3 v_1 d^3 v_2$ und $|\vec{v}'_2 - \vec{v}'_1| = |\vec{v}_2 - \vec{v}_1|$.

Um uns Schreibarbeit zu ersparen bezeichnen wir

$$\begin{aligned} f'_1 &\equiv f(\vec{r}, \vec{v}'_1, t) \\ f'_2 &\equiv f(\vec{r}, \vec{v}'_2, t) \\ f_1 &\equiv f(\vec{r}, \vec{v}_1, t) \\ f_2 &\equiv f(\vec{r}, \vec{v}_2, t) \end{aligned} \quad (1.16)$$

Wir erinnern uns, dass \vec{v}'_1 und \vec{v}'_2 von \vec{v}_1 und \vec{v}_2 abhängen

$$\begin{aligned} \vec{v}'_1 &\text{ ist eine Funktion von } f(\vec{v}_1, \vec{v}_2) \\ \vec{v}'_2 &\text{ ist eine Funktion von } f(\vec{v}_1, \vec{v}_2) \end{aligned} \quad (1.17)$$

Wir erhalten für R^+

$$R^+ d^3 r d^3 v_1 = d^3 r d^3 v_1 \cdot \int d^3 v_2 \cdot |\vec{v}'_2 - \vec{v}'_1| \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega (f'_1 f'_2) \quad (1.18)$$

Dann haben wir

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t} \right)_{\text{Stösse}} = (R^+ - R^-) = \int d^3 v_2 \int d\Omega \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \cdot |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) \quad (1.19)$$

Wir können nun für die Boltzmann Gleichung zusammen mit der hydrodynamischen Ableitung (Gleichung 1.9) folgern

$$D_t f_1 = \left(\frac{\partial f_1}{\partial t} \right)_{\text{Stösse}} \quad (1.20)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}_1} \right) f_1 = \int d^3 v_2 \int d\Omega \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) \quad (1.21)$$

2 Das H-Theorem von Boltzmann

Wir betrachten die Grösse

$$H(f) = \int d^3r d^3v f(\vec{r}, \vec{v}, t) \log(f(\vec{r}, \vec{v}, t)) \quad (2.1)$$

Das können wir als eine Art “Entropie” ansehen.

Theorem 2.1 *Das H-Theorem von Boltzmann besagt
Ist f eine Lösung der Boltzmann-Gleichung, so gilt*

$$\frac{d}{dt} H(f) \leq 0 \quad (2.2)$$

Das Gleichheitszeichen gilt genau dann, wenn f einer Gleichgewichtsverteilung entspricht. Denn im Gleichgewichtsfall gilt $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$. Das entspricht einer zeitunabhängigen Lösung der Boltzmann-Gleichung.

Gleichgewichtsverteilung bedeutet, dass wir für f eine lokale Maxwell-Verteilung haben (das werden wir im Kapitel 3 genauer anschauen)

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = g(\vec{v}) e^{\beta(\vec{v} - \vec{v}_0)^2} \quad (2.3)$$

wobei β und \vec{v}_0 von \vec{r} abhängen können (aber nicht von \vec{v}).

Für den Beweis des H-Theorems betrachten wir den **Spezialfall, bei dem f unabhängig von \vec{r} ist und keine äusseren Kräfte** (d.h. $\vec{F} = 0$) wirken. Dies zur Vereinfachung, aber man kann dies analog zum allgemeinen Fall behandeln. Wir betrachten als erstes die Boltzmann-Gleichung 1.20

$$\begin{aligned} D_t f_1 &= \frac{\partial f_1}{\partial t} \\ &= \int d^3v_2 \int d\Omega |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) \end{aligned} \quad (2.4)$$

Wir betrachten wie erwähnt den Gleichgewichtsfall für den $\frac{\partial f_1}{\partial t} = 0$ gilt. Wir können dank der hinreichenden Bedingung $f'_1 f'_2 - f_1 f_2 = 0$ eine Aussage 1 definieren

$$f'_1 f'_2 - f_1 f_2 = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{\partial f_1}{\partial t} = 0 \quad (2.5)$$

Wir behaupten nun, dass das nicht nur eine hinreichende, sondern eine notwendige Bedingung für das Gleichgewicht ist. Wir beweisen das folgendermassen:

$$H(f_1) = \int d^3v_1 f_1(\vec{v}_1, t) \log(f_1(\vec{v}_1, t)) \quad (2.6)$$

$$\frac{dH(f_1)}{dt} = \int d^3v_1 \frac{\partial f_1}{\partial t} (1 + \log(f_1)) \quad (2.7)$$

Wir können die Aussage 2 definieren, wenn wir abermals den Gleichgewichtsfall betrachten. Wie schon in Gleichung 2.5 gesehen, ist eine hinreichende Bedingung im Gleichgewicht

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} \quad \rightarrow \quad \frac{dH}{dt} = 0 \quad (2.8)$$

Wir setzen die Boltzmann-Gleichung in die Gleichung 2.7 (an Stelle von $\frac{\partial f_1}{\partial t}$) ein und erhalten dann

$$\frac{dH(f)}{dt} = \int d^3v_1 \int d^3v_2 \int d\Omega |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) [1 + \log(f_1)] \quad (2.9)$$

Wenn wir diese Gleichung diskutieren bemerken wir folgendes:

- Wir können \vec{v}_1 mit \vec{v}_2 vertauschen (das ist invariant, da σ invariant unter Vertauschung von \vec{v}_1 mit \vec{v}_2 ist). Danach haben wir ein neues Integral und summieren das alte und rechnen es mal $\frac{1}{2}$. Das ergibt wieder $\frac{dH}{dt}$. Die Klammer [] wird aber zu

$$\frac{1}{2} [2 + \log(f_1) + \log(f_2)] = 1 + \frac{\log(f_1 f_2)}{2} \quad (2.10)$$

- Vertauschen wir \vec{v}_1, \vec{v}_2 mit \vec{v}'_1, \vec{v}'_2 (und somit auch alle andern von diesen Variablen abhängigen Formeln wie das Volumenelement oder der Absolutbetrag [siehe 1.2.1]), dann erhalten wir $-\left(1 + \frac{\log(f'_1 f'_2)}{2}\right)$. Summieren wir wieder und nehmen die Hälfte, erhalten wir wieder $\frac{dH}{dt}$ und der letzte Term wird zu

$$\frac{1}{4} [\log(f_1 f_2) - \log(f'_1 f'_2)] \quad (2.11)$$

Das bedeutet, dass der Integrand proportional zu (wir ersetzen faulheitshalber $f_1 f_2$ mit a und $f'_1 f'_2$ mit a')

$$\int d\Omega |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) (a' - a) \underbrace{(\log a - \log a')}_{\log\left(\frac{a}{a'}\right)} \quad (2.12)$$

ist.

Wir diskutieren diese Formel und merken, dass wir durch das Logarithmieren 2 Fälle unterscheiden müssen

- Fall 1 ist $a' \geq a$
 $\frac{a}{a'} \leq 1 \Rightarrow \log \frac{a}{a'} \leq 0 \Rightarrow (a' - a) \log \frac{a}{a'} \leq 0$
- Fall 2 ist $a' \leq a$
 $\frac{a}{a'} \geq 1 \Rightarrow \log \frac{a}{a'} \geq 0 \Rightarrow (a' - a) \log \frac{a}{a'} \leq 0$

Wir bemerken, dass der Integrand immer ≤ 0 ist für beliebige a , das heisst für eine beliebige Funktion f .

Mathematisch fassen wir zusammen

$$\frac{dH(f)}{dt} \leq 0 \quad \text{für beliebiges } f \quad (2.13)$$

Wir können eine letzte Aussage 3 definieren

$$\frac{dH}{dt} = 0 \quad \text{falls} \quad a = a' \quad \rightarrow \quad f'_1 f'_2 - f_1 f_2 = 0 \quad (2.14)$$

Wir kombinieren die Aussage 1 (siehe Gleichung 2.5), Aussage 2 (siehe Gleichung 2.8) und Aussage 3 (siehe 2.14) und folgern

$$\frac{dH}{dt} = 0 \quad \stackrel{3}{\rightarrow} \quad f'_1 f'_2 - f_1 f_2 = 0 \quad \stackrel{1}{\rightarrow} \quad \frac{\partial f_1}{\partial t} = 0 \quad \stackrel{2}{\rightarrow} \quad \frac{dH}{dt} = 0 \quad (2.15)$$

Das heisst nichts anderes als, dass alle 3 Aussagen äquivalent sind.

3 Das Gleichgewicht und die Maxwell Verteilung

Wir werden die Maxwell Verteilung zuerst ohne Kraftfeld herleiten und dann im nächsten Abschnitt das Kraftfeld dazurechnen.

3.1 Herleitung ohne Kraftfeld

Wir werden die Maxwell Verteilung mit der Boltzmann Gleichung im Gleichgewicht herleiten. Im Gleichgewicht gilt $f'_1 f'_2 = f_1 f_2$. Wir machen nun einen Ansatz und logarithmieren diese Bedingung. Wir erhalten

$$\log[(f_0(\vec{v}'_1))] + \log[(f_0(\vec{v}'_2))] = \log[(f_0(\vec{v}_1))] + \log[(f_0(\vec{v}_2))] \quad (3.1)$$

Das f_0 symbolisiert eine Lösung im Gleichgewicht. Das ist möglich, da $\log(f_0)$ rein formal eine additive Grösse ist. Also haben wir im Allgemeinen

$$\log(f_0(\vec{v})) = \sum_k a_k \lambda_k(\vec{v}) \quad (3.2)$$

Dabei sind λ_k alle von einander unabhängigen Erhaltungsgrössen (siehe Gleichung 3.3) des Stosses und a_k sind beliebige Konstanten.

Die zuvor erwähnten Erhaltungsgrössen in unserem System sind:

$$\begin{aligned} \vec{v} : \quad & \vec{v}_1 + \vec{v}_2 = \vec{v}'_1 + \vec{v}'_2 \\ v^2 : \quad & v_1^2 + v_2^2 = v_1'^2 + v_2'^2 \\ c : \quad & c + c = c + c \end{aligned} \quad (3.3)$$

Wobei c beliebige Konstanten sind, u.a. die Konstanten a_k . Das heisst wir können dank Energieerhaltungssatz, Impulserhaltungssatz, Massenerhaltungssatz mit den beliebigen Konstanten a_k aus Gleichung 3.2 "skalieren".

Wir wissen, dass jede beliebige Linearkombination wieder eine Erhaltungsgrösse ist.

Wir folgern für die allgemeine Linearkombination (die nur unsere Erhaltungsgrössen enthält)

$$\log(f_0(\vec{v})) = -A(\vec{v} - \vec{v}_0)^2 + \log C \quad (3.4)$$

Wir können so auf die **Maxwell Verteilung** schliessen

$$f_0(\vec{v}) = C e^{-A(\vec{v}-\vec{v}_0)^2} \quad (3.5)$$

3.1.1 Mittelwerte

Durch Mittelwertbildung wollen wir nun die Konstanten A und C der Formel 3.5 finden

3.1.1.1 Teilchendichte

$$n = C \int d^3v e^{-A(\vec{v}-\vec{v}_0)^2} \quad (3.6)$$

Dank der Koordinaten Translation können wir $\vec{v}_0 = 0$ setzen.

$$n = \frac{C}{A^{3/2}} \int d^3\omega e^{-\omega^2} = C \left(\frac{\pi}{A}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.7)$$

Das π kommt aus der Integration. Für die Konstante erhalten wir $C = \left(\frac{A}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} n$

3.1.1.2 Mittlere Geschwindigkeit

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{n} \int d^3v \vec{v} f_0 \quad (3.8)$$

Wir finden, dass $\vec{v}_0 = \langle \vec{v} \rangle$

3.1.1.3 Mittlere Energie

Wir betrachten wieder den Fall ohne Translation, also $\vec{v}_0 = 0$. Wir verwenden die Mittelwertgleichung 1.4.

$$\langle E \rangle = \bar{\epsilon} = \frac{\int d^3v \frac{1}{2} m v^2 f_0(\vec{v})}{\int d^3v f_0(\vec{v})} = \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{3m}{4A} \quad (3.9)$$

Das bedeutet wir haben eine mittlere Energie eines Moleküls. Es gilt:

$$A = \frac{3}{4} \cdot \frac{m}{\bar{\epsilon}} \quad (3.10)$$

Wir kombinieren das mit der Gleichung 3.7 und erhalten

$$C = n \left(\frac{3m}{4\pi\bar{\epsilon}} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.11)$$

3.1.1.4 Druck

Die allgemeine Impulsstromdichte ist

$$\pi_{ik} = m \int d^3v v_i v_k f \quad (3.12)$$

mit $i, k = 1, 2, 3$

Die Maxwellverteilung ist isotrop. Das heisst für $i \neq k$ gilt $\pi_{ik} = 0$. Zudem wissen wir, dass

$$\pi_{ik} = p \delta_{ik} \quad \text{wobei wir wieder den Fall ohne Translation } \vec{v}_0 = 0 \text{ betrachten} \quad (3.13)$$

Dank der allgemeinen Impulsstromdichte können wir für den Druck folgern

$$p = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon} \quad (3.14)$$

Vergleicht man dies mit der Temperaturdefinition, die durch das ideale Gas $p = nkT = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon}$ definiert wurde, so ergibt sich

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT = \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle \quad (3.15)$$

Wir folgern

$$A = \frac{m}{2kT} \quad (3.16)$$

A in Gleichung 3.7 eingesetzt ergibt

$$C = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.17)$$

Sodass die Maxwellverteilung (ohne äussere Kräfte) folgenderweise lautet

$$f_0(\vec{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(\vec{v}-\vec{v}_0)^2}{2kT}} \quad (3.18)$$

Um Gleichung 3.18 zu erhalten, haben wir verwendet, dass $\vec{v}_0 \neq 0$ ist. Dann gilt zusätzlich

$$\bar{\epsilon} = \frac{m}{2} \langle (\vec{v} - \vec{v}_0)^2 \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (3.19)$$

3.2 Im äusseren Kraftfeld

Wir untersuchen nun die Gleichgewichtsverteilung eines verdünnten Gases bei Anwesenheit eines äusseren Kraftfeldes.

$$\vec{F} = -\vec{\nabla} \underbrace{\Phi(\vec{r})}_{\text{Potential des Feldes}} \quad (3.20)$$

Wir machen den Ansatz (wir setzen die Maxwellverteilung f_M aus Gleichung 3.18 ein) für $\vec{v}_0 = 0$ mit der Konstanten B

$$\begin{aligned} f(\vec{r}, \vec{v}) &= B f_M(\vec{v}) e^{-\frac{\Phi(\vec{r})}{kT}} = B n \underbrace{\left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\left(\frac{mv^2}{2kT}\right)\right)}_{\text{Maxwellverteilung}} \cdot \exp\left(-\frac{\Phi(\vec{r})}{kT}\right) \\ &= B n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\frac{mv^2}{2} + \Phi(\vec{r})}{kT}\right) \end{aligned} \quad (3.21)$$

Wir überprüfen folgende Punkte

- Im Gleichgewichtsfall muss auch für die Gleichung 3.21 gelten

$$\frac{\partial f(\vec{r}, \vec{v})}{\partial t} = 0 \quad (3.22)$$

Das ist erfüllt, da keine zeitabhängigkeit vorhanden ist.

- Wir betrachten die Boltzmanngleichung 1.21. Sind wir im Gleichgewicht (also wir verwenden für f die Maxwellverteilung), gilt $f'_1 f'_2 - f_1 f_2 = 0$. Da der Term $e^{-\frac{\Phi(\vec{r})}{kT}}$ nicht von \vec{v} abhängt und vor das Integral gezogen werden kann, gilt

$$\left(\frac{\partial f(\vec{r}, \vec{v})}{\partial t} \right)_{\text{Stoss}} = 0 \quad (3.23)$$

Also muss f nun noch folgende Differenzialgleichung (siehe wieder die Boltzmanngleichung 1.21) erfüllen

$$\left(\vec{v} \cdot \vec{\nabla} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}} \right) f(\vec{r}, \vec{v}) = 0 \quad (3.24)$$

Wir setzen den Ansatz der Maxwellverteilung 3.21 in 3.24 ein und erhalten

$$\vec{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} f(\vec{r}, \vec{v}) + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}} f(\vec{r}, \vec{v}) = \vec{v} \cdot a \cdot b \left(-\frac{1}{kT} \nabla \Phi(\vec{r}) \right) + \frac{\vec{F}}{m} \cdot a \cdot b \left(-\frac{1}{kT} m \vec{v} \right) = -\frac{1}{kT} (\vec{F} \cdot \vec{v}) - \frac{1}{kT} \vec{F} \cdot \vec{v} = 0$$

$$\begin{aligned} \bullet \frac{\partial}{\partial \vec{r}} f(\vec{r}, \vec{v}) &= \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \left[\underbrace{B \cdot n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}}}_a \cdot \underbrace{e^{-\frac{mv^2}{2} + \Phi(\vec{r})}}_b \right] = a \cdot b \left(-\frac{1}{kT} \nabla \Phi(\vec{r}) \right) \\ &\quad \left(e^{u(x)} \right)' = e^{u(x)} \cdot u'(x) \\ \bullet \frac{\partial}{\partial \vec{v}} f(\vec{r}, \vec{v}) &= a \cdot b \left(-\frac{1}{kT} \frac{m}{2} \cdot 2\vec{v} \right) = a \cdot b \left(-\frac{1}{kT} m \vec{v} \right) \end{aligned}$$

Die Bedingung ist erfüllt.

Nun wenden wir noch die Normierungsbedingung, die wir in Gleichung 1.2 festgehalten haben, an

$$N = \int f(\vec{r}, \vec{v}) d^3r d^3v \quad (3.25)$$

Für die Konstante B im Ansatz (siehe Gleichung 3.21) erhalten wir

$$B = \frac{V}{\int e^{-\frac{\Phi(\vec{r})}{kT}} d^3r} \quad (3.26)$$

Wobei wir den Nenner als **ortsabhängige Teilchendichte** definieren können

$$n(\vec{r}) = \int f(\vec{r}, \vec{v}) d^3v \quad (3.27)$$

Wir schauen zusammen ein Beispiel an

Beispiel 3.1

Das Gravitationsfeld der Erde hat ein Potential: $\Phi = mgh$

(genauer auch $\Phi(\vec{r}) = \Phi(x, y, z) = mgz$)

Wir machen folgende zwei Annäherungen

- Isotherme Atmosphäre d.h., dass die Temperatur konstant ist.
- Ideales Gas d.h., dass $p = nkT$

Man erhält dann nach einigen Zwischenschritten die **barometrische Höhenformel**. Die ist nur gültig, wenn T Zeit- und Ortsunabhängig ist

$$p = p_0 e^{-\frac{mgh}{kT}} \quad (3.28)$$

4 Das Nicht-Gleichgewicht

4.1 Transportphänomene

Wir werden uns jetzt **Nichtgleichgewichtsphänomenen** widmen. Zwei Beispiele dafür sind Wärmeleitung und Viskosität (innere Reibung).

Zuerst brauchen wir neue Näherungen und neue Begriffe:

4.2 Grundbegriffe

Wir wollen die mittlere freie Weglänge und die Stosszeit definieren. Dazu betrachten wir zuerst

$$\begin{aligned} Z &= \text{Zahl der Strösse pro cm}^3 \text{ pro Sekunde} \\ &= \int d^3v_1 \int d^3v_2 \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| f(\vec{r}, \vec{v}_1, t) f(\vec{r}, \vec{v}_2, t) \end{aligned} \quad (4.1)$$

Um Schreibarbeit zu ersparen werden wir wieder die gleichen Bezeichnungen wie in Gleichung 1.16 verwenden. Einfachheitshalber sagen wir, dass f sehr nahe an der Gleichgewichtsverteilung ist ($f \approx \text{Maxwell}$) und dass der totale Wirkungsquerschnitt σ_{tot} unabhängig von der Geschwindigkeit $\vec{v}_{rel} = |\vec{v}_1 - \vec{v}_2|$ ist. Das Integral wird dann viel einfacher, denn $\int d\Omega \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \sigma_{tot}$ und $f = C \cdot \exp\left\{-\frac{mv^2}{kT}\right\}$ wobei $C \propto n$ ist (Wie in Gleichung 3.7 ersichtlich).

Für Z aus Gleichung 4.1 erhalten wir

$$Z = \sigma_{tot} C^2 \int d^3V \int d^3v |\vec{v}_{rel}| \exp\left(-\frac{m}{2kT}(2V^2 + \frac{1}{2}v^2)\right) \quad (4.2)$$

Wobei wir

$$\begin{cases} \vec{V} = \frac{1}{2}(\vec{v}_1 + \vec{v}_2) & \text{und} \\ |\vec{v}_{rel}| = |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \end{cases}$$

verwendet haben. Für den Ausdruck in der Klammer erhalten wir

$$2V^2 + \frac{1}{2}v^2 = v_1^2 + v_2^2 \quad (4.3)$$

Dank Gauss'schen Integralen (Siehe MMP von Herr Jetzer), kommt man auf $\frac{4}{\sqrt{2\pi}}$ und eingesetzt ergibt das für Z

$$Z = \sigma_{tot} n^2 \bar{v} \frac{4}{\sqrt{2\pi}} \quad (4.4)$$

Definition 4.1 Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit

Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit \bar{v} lässt sich mithilfe des Integrals für die Teilchendichte

$$\int d^3v \exp\left(-\frac{m}{4kT}v^2\right) = n \quad \text{wobei} \quad d^3v = 4\pi v^2 dv \quad (4.5)$$

und der Bedingung $\frac{dn}{dv} = 0$ finden:

$$\bar{v} = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.6)$$

Bemerkung 4.2 Was sind $\langle v \rangle$ und \bar{v} ?

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{ist der Erwartungswert der Verteilung der Geschwindigkeiten} \quad (4.7)$$

$$\bar{v} = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{ist die Geschwindigkeit am Maximum der Geschwindigkeitsverteilung} \quad (4.8)$$

Das heisst also, dass $\langle v \rangle \propto \bar{v}$ ist, denn $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{4}{\pi}} \bar{v}$

Wir folgern nun

- 1 Stoss bedeutet 2 Wege
- Anzahl Wege pro Sekunde pro $\text{cm}^3 = 2Z$
- **Totale Weglänge** (cm) pro Sekunde pro $\text{cm}^3 = n\langle v \rangle$
(Man hat alle Teilchen und nimmt dann die mittlere Geschwindigkeit)
Anstelle pro Sekunde kann man auch $t_c =$ Mittlere Zeit zwischen den Kollisionen nehmen.

Definition 4.3 Aus der totalen Weglänge ergibt sich die **mittlere Freie Weglänge** λ :

$$\lambda = \frac{n\langle v \rangle}{2Z} \propto \frac{1}{n\sigma_{tot}} \quad (4.9)$$

λ ist unabhängig von der Temperatur, falls σ_{tot} unabhängig von $v_{rel} = |\vec{v}_1 - \vec{v}_2|$ ist.

Definition 4.4 Mit λ können wir τ als die Zeit zwischen 2 Stößen = **Stosszeit** definieren

$$\tau = \frac{\lambda}{\langle v \rangle} = \frac{1}{n\sigma_{tot}} \cdot \left(\frac{\pi m}{8kT} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{n\sigma_{tot}\langle v \rangle} \quad (4.10)$$

4.3 Näherung des Stossterms

Wir approximieren und nehmen an, dass kleine Abweichungen (in folgender Gleichung = g) von der Maxwell Boltzmann Verteilung (siehe Gleichung 3.18) $f_0(f^0)$ sind.

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) = f_0 + g \quad (4.11)$$

4.3.1 Fall $g = 0$

Haben wir den **Fall** $g = 0$ können wir schreiben

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Koeff}} = 0 \quad (4.12)$$

4.3.2 Fall einer ersten Ordnung in g

Haben wir den Fall einer **ersten Ordnung in** g , formuliert sich die Boltzmann Gleichung 1.21 als

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t} \right)_{\text{Koeff}} = \int d^3v_2 \int d\Omega \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \underbrace{(f'_1 f'_2 - f_1 f_2)}_{*} \quad (4.13)$$

Wir sind nicht mehr im Gleichgewicht und deshalb ist $f'_1 f'_2 - f_1 f_2 \neq 0$. Wir haben für den Stern aus Gleichung 4.13

$$(*) = (g'_1 f_2^0 + f_1^0 g'_2 - \underbrace{g_1 f_2^0}_{\text{3. Term}} - f_1^0 g_2) \quad (4.14)$$

Alle andern Terme wie $g'_1 g'_2$ sind quadratisch und gehören nicht in die erste Ordnung. $f_1^0 f_2^0$ gibt 0 mit $f_1^0 f_2^0$. Wir betrachten nun NUR den Dritten Term. Wie schon für die Gleichung 4.2 sagen wir, dass $\int d\Omega \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = \sigma_{tot}$

$$\left(\frac{df_1}{dt} \right)_{\text{Koeff}}^{\text{3.Term}} = -g_1(\vec{r}, \vec{v}_1, t) \underbrace{\int d^3v_2 \int d\Omega \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| f_2^0}_{\approx \sigma_{tot} n(v)} \quad (4.15)$$

Wobei wir für die Approximation in der obigen Gleichung folgenden Zusammenhang verwendet haben

$$\int d^3v_2 |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| f_2^0(\vec{r}, \vec{v}, t) \approx \int d^3v_2 |\vec{v}_2| f_2^0 \approx n\langle v \rangle \quad (4.16)$$

Wir erinnern uns, dass n aus der Normierung $\langle v \rangle = \frac{\int d^3v v f}{\int d^3v f}$ kommt. Zusammen mit der Definition der Stosszeit aus der Gleichung 4.10 erhalten wir

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{\text{Koeff}}^{3.\text{Term}} \approx -g_1 \frac{1}{\tau} \quad (4.17)$$

Wir verwenden nun diese Näherung um einen Ansatz zur Lösung der Boltzmann-Gleichung mit Stößen im nicht-Gleichgewicht aufzustellen.

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stösse}} = -\frac{g}{\tau} = -\frac{(f - f^0)}{\tau} \quad (4.18)$$

Wir betonen noch einmal, dass das nur gültig ist, solange g eine kleine Abweichung von der Maxwell-Verteilung ist.

4.4 Approximieren der Boltzmann-Gleichung

Wir setzen nun unseren Ansatz in die Boltzmann-Gleichung 1.21 ein, was wir vorher angenähert haben

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}_1}\right) (f^0 + g) \approx -\frac{g}{\tau} \quad (4.19)$$

Um diese Gleichung besser zu verstehen, betrachten wir mehrere Fälle

4.4.1 Fall 1

Wir nehmen an, dass

- $\vec{F} = 0$
- $f (= f^0 + g)$ sei von \vec{r} unabhängig.

Dann bekommen wir

$$\partial_t f \approx -\frac{(f - f^0)}{\tau} \quad (4.20)$$

Wir wissen, dass $\partial_t f^0 = 0$ ist und können folgern

$$(f - f_0) = (f - f_0)|_{t=0} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (4.21)$$

4.4.2 Fall 2

- $\vec{F} = 0$
- $f (= f^0 + g)$ sei nun von \vec{r} abhängig.
Dann treten **Transporterscheinungen** auf. (z.B. Wärmeleitung.)

Wir nehmen weiter an, dass die Abweichung von f^0 (also g) klein ist. Wir können das g somit aus der Gleichung streichen

$$\left(\partial_t + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}}\right) (f^0 + g) \approx -\frac{g}{\tau} \quad (4.22)$$

Wir verwenden, dass $\vec{F} = 0$ ist, und es bleibt nur der Gradient nach r übrig

$$\vec{v} \cdot \vec{\nabla} f^0 \approx \bar{v} \frac{f^0}{L} \approx -\frac{g}{\tau} \quad (4.23)$$

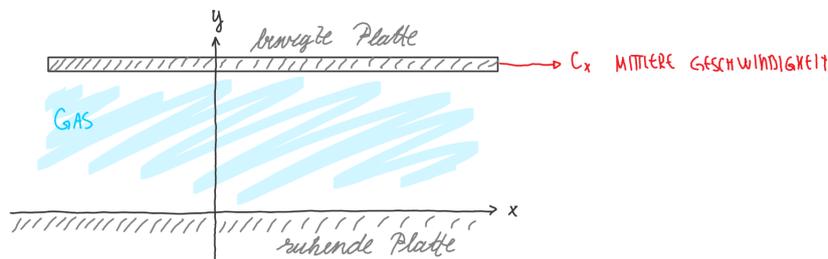
Wobei wir wieder \bar{v} als die wahrscheinlichste Geschwindigkeit nehmen und L als eine makroskopische Distanz, die selbst eine Approximation ist. Wir formen die obige Gleichung um zu

$$-\frac{g}{f^0} \approx \frac{\tau \bar{v}}{L} \approx \frac{\lambda}{L} \quad (4.24)$$

Falls $\lambda/L \ll 1$ ist, dann ist (*) aus Gleichung 4.13 gerechtfertigt.

4.5 Transport von Impuls: Innere Reibung/ Viskosität

Wir nehmen an, wir haben eine bewegte Platte, die sich nicht allzusehr bewegt (nicht, dass Turbulenzen auftreten).



Die Geschwindigkeit $c_x = A + By$ hängt nur von y ab und ist die mittlere Geschwindigkeit des Gases in x -Richtung. Wir haben $c_y = c_z = 0$

Das Gas setzt der Bewegung der oberen Platte einen Widerstand entgegen. Die dabei in x -Richtung auftretende Kraft pro Flächeneinheit (Flächennormale in y -Richtung, Schubspannung τ_{yx}), wird infolge der Zähigkeit (innere Reibung) des Gases auf die untere Fläche übertragen. Für sie gilt das aus der **Strömungslehre** bekannte Gesetz (Newton'scher Ansatz der Zähigkeit)

$$\tau_{yx} = +\eta \frac{\partial c_x}{\partial y} \quad (4.25)$$

Wobei $\eta =$ Reibungskoeffizient = Viskositätskoeffizient. Das Gesetz ist gültig, solange $\frac{\partial c_x}{\partial y}$ klein ist.

Aufgaben die wir nun haben:

- Herleitung dieser Gleichung
- Bestimmung von η

τ_{yx} ist gleich dem pro Sekunde durch die Flächeneinheit (senkrecht zur y -Richtung) fließenden p_x Impuls. Für Teilchen im Volumenelement d^3r mit der Geschwindigkeit in d^3r um \vec{v} ergibt sich eine y -Komponente der $p_x = mv_x$ Impulsstromdichte (Vergleich mit Gleichung 3.12)

$$y p_x f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3v \quad (4.26)$$

Mit dieser Impulsstromdichte beschreiben wir den Transport vom Impuls $p_x = mv_x$, der mit der Geschwindigkeit v_y fließt. Und für alle Teilchen zusammen integrieren über alle Geschwindigkeiten

$$\pi_{yx} = m \int v_y v_x f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3v \quad (4.27)$$

Wir erinnern uns, wie f aufgebaut ist

$$f = f_0 + g \quad (4.28)$$

f_0 trägt nichts zur Impulsstromdichte bei, da $\int v_y v_x f_0 d^3v = 0$

Das kommt davon, dass der Integrand ungerade ist und sich selbst aufhebt ($v \rightarrow -v$). Das geht nur, wenn die Platte eine gleichmässige Geschwindigkeit hat.

Wie im Fall 1 und 2 aus dem Abschnitt 4.4 angenommen, haben wir keine äusseren Kräfte die wirken. Wir betrachten eine stationäre Lösung ($\frac{\partial f}{\partial t} = 0$)

Also ist unsere zu lösende Boltzmann-Gleichung 1.21 zusammen mit 4.23

$$D_t f = -\frac{g}{\tau} \approx \vec{v} \cdot \vec{\nabla} f_0 \quad (4.29)$$

Wir setzen in diese Gleichung die Maxwellverteilung ohne äusseres Kraftfeld $f_0(\vec{v}) = f^0$ (siehe Gleichung 3.18)

$$f_0 = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}(\vec{c}(\vec{r}) + \vec{v})^2} \quad (4.30)$$

ein. Im Exponenten verwenden wir $\vec{c} = (c_x(y), 0, 0)$ d.h. f_0 hängt nur von y ab.

$$v_y \frac{\partial f_0}{\partial y} = v_y \cdot f_0 \left(-\frac{m}{kT} \right) (c_x + v_x) \frac{\partial c_x}{\partial y} = -\frac{g}{\tau} \quad (4.31)$$

Umgeformt nach g erhalten wir

$$g = \left[\tau \frac{m}{kT} v_y (c_x + v_x) f_0 \right] \frac{\partial c_x}{\partial y} \quad (4.32)$$

Für die Impulsstromdichte aus Gleichung 4.27 erhalten wir mit $f = f_0 + g$ eingesetzt (wobei wir ja nur den vorher bestimmten g Term beachten, da f_0 nichts zur Impulsstromdichte beiträgt)

$$\pi_{yx} = \underbrace{\left[\frac{m^2 \tau}{kT} \int d^3v v_y v_x (v_y (c_x + v_x)) f_0 \right]}_{=: \eta} \cdot \underbrace{\frac{\partial c_x}{\partial y}}_{\text{nicht von } \vec{v} \text{ abh.}} \quad (4.33)$$

Jetzt haben wir für η einen Ausdruck, den wir genauer ausführen wollen. Wir betrachten zuerst das folgende Integral

$$\eta = \frac{m^2 \tau}{kT} \int d^3v v_y^2 v_x^2 f_0 = \frac{m^2 \tau}{kT} \left(\frac{kT}{m} \right)^2 n \quad (4.34)$$

$$= \frac{n}{4 \left(\frac{m}{2kT} \right)^2}$$

Und wir können folgern, dass $\eta = kT n \tau$. Für τ wollen wir jetzt noch einen hübscheren Ausdruck finden und schreiben (mit $t_c =$ mittlere Zeit zwischen den Kollisionen) und der Definition der Stosszeit

$$\tau \approx t_c \approx \frac{\lambda}{\bar{v}} \approx \frac{1}{n \sigma_{tot} \bar{v}} \quad (4.35)$$

wobei $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ verwenden.

Dann ist der Reibungskoeffizient

$$\gamma = \frac{1}{n \varrho_{\text{rot}} T} = \frac{1}{n \varrho_{\text{rot}} \sqrt{\frac{2kT}{\eta m}}} = \sqrt{\frac{\eta m}{n^2 \varrho_{\text{rot}}^2 2kT}}$$

$$\eta = kT n \gamma = \sqrt{\frac{\eta m k^2 T^2 n^2}{n^2 \varrho_{\text{rot}}^2 2kT}} \propto \frac{\sqrt{kTm}}{\varrho_{\text{rot}}}$$

Jetzt haben wir einen hübschen Ausdruck für unser η gefunden und folgern, dass der Reibungskoeffizient bei gegebener Temperatur T von den Dichten und auch vom P (Druck) unabhängig ist.

Teil III

Klassische statistische Mechanik

Vorab ein Hinweis: in diesem Kapitel wird oft E verwendet für die innere Energie U . Generell gilt in diesem Teil, dass $U = E$. Es ist das Ziel der statistischen Mechanik, die Thermodynamischen Gesetze makroskopischer Körper aus den Eigenschaften der atomaren (können auch Moleküle sein) Bestandteile abzuleiten. Wir bleiben aber auf dem Boden und nehmen an, alles ist klassisch beschreibbar.

1 Grundbegriffe

Die sind wichtig um unser System zu beschreiben

1.1 Γ Raum, Mikrozustand

Mikrozustand des Systems $= (q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$ ist ein Punkt im Γ Raum. Wobei p die verallgemeinerten Impulskoordinaten und q die verallgemeinerten Ortskoordinaten sind. Aus dem Impuls können wir dann auf die Geschwindigkeit schließen.

Der Γ Raum ist ein $2f$ **dimensionaler Phasenraum** (also $6N$ dimensional für ein N atomiges Gas), wobei f die Anzahl der Freiheitsgrade sind. Kennen wir von einem Gas mikroskopisch alle Positionen und Geschwindigkeiten aller Teilchen, dann habe ich einen Punkt - MIKRO-ZUSTAND - im Γ Raum. Nur gewisse Gebiete des Raumes sind zulässig - die Gebiete, die der Gesamtenergie E entsprechen. Beispielsweise: "Wie verteile ich eine bestimmte kinetische Energie auf die Teilchen", ist egal - ich kann auch alle Energie einem Teilchen geben - Das wäre zwar sehr unmöglich "makroskopisch gedacht", aber ist rein theoretisch möglich. Wichtig ist nur, dass ich gesamte Energie verteilt habe.

Beispiel 1.1 *1 atomiges Gas mit $f = 3N$, wobei wir N Teilchen haben*
Der Γ Raum (auch als Mikrozustand beschrieben) ist der Zustand des Gases. Wir vergleichen mit dem uns bekannten μ Raum. Er ist der Zustandsraum eines Moleküls (6 Dimensionen) und beschreibt so den Zustand des Gases - N Punkte im μ Raum.

1.2 Zeitevolution

Wir beschreiben hier die Zeitevolution des Mikrozustandes / eines Punktes im Γ Raum. Wir frischen die Hamilton'sche Gleichung der Mechanik auf

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \text{and} \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (1.1)$$

Wobei H die Hamilton Funktion ist. Die Gleichung beschreibt die Trajektorie im Γ Raum.

1.3 Statistisches Ensemble

Beispielsweise für ein Gas ist der Makrozustand festgelegt durch (innere Energie U , N , V) oder (T, V, N) . Der Mikrozustand hat $6N$ Zahlen also etwa $N \approx 10^{23}$. Das ist unmöglich herzustellen, zu messen, etc. Wir versuchen Parallelen zwischen den beiden Systemen herzustellen und bemerken als erstes: Wir haben einen Makrozustand, der einer ∞ (also sehr grossen) Zahl von Mikrozuständen entspricht.

Wir nehmen nun **Gibbs** zu Hilfe und beschreiben ein statistisches Ensemble (von Systemen [jeder Punkt im Γ Raum ist ein System - habe ich verschiedene Behälter mit Gas, dann entspricht jeder Behälter einem System und alle Behälter dem Ensemble]), das der statistischen Gesamtheit von Systemen entspricht = Menge von Mikrozustände = Punktmenge im Γ Raum. Das heisst wir haben beispielsweise (U, V, N) fest oder (T, V, N) fest im Makrozustand und versuchen nun die unendlich vielen dazugehörigen Mikrozustände mit dem statistischen Ensemble zu beschreiben. Das **statistische Ensemble** ist vollständig charakterisiert durch die *Dichtefunktion* ρ

$$\rho(p_1, \dots, q_f, t)$$

$$\rho(p_1, \dots, q_f, t) d_p^f d_q^f = \text{Anzahl Systeme (Punkte) im Volumen } d_p^f d_q^f \text{ (im } \Gamma \text{ Raum) zur Zeit } t \quad (1.2)$$

1.4 Das Theorem von Liouville

Das kommt aus der Mechanik

Theorem 1.2

Das mitbewegte Volumenelement $d\Omega = dp_1 \cdot \dots \cdot dq_f$ ist im Phasenraum Γ zeitunabhängig.

Theorem 1.3 *In einem beliebigen Ensemble ist die Punktedichte (im Phasenraum) in einer Umgebung eines mitbewegten Punktes zeitunabhängig.*

Wir bemerken, dass es keine Wechselwirkung zwischen den Punkten gibt, da jeder Punkt einem anderen System entspricht.

Wir beweisen das Theorem

- Wir definieren $\vec{r}_i = (q_1, \dots, p_f)$ ist ein Ort und $\vec{v}_i = (\dot{q}_1, \dots, \dot{p}_f)$ ist in Analogie mit der Geschwindigkeit

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) \quad (1.3)$$

Wir setzen die Ausdrücke aus Gleichung 1.1 ein und erhalten

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = \sum_{i=1}^f \left[\frac{\partial}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} + \frac{\partial}{\partial p_i} \left(-\frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \right] \quad (1.4)$$

Wir sehen, dass $\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0$. Wir folgern nun

-

$$\frac{D\rho}{Dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left(\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \rho \quad (1.5)$$

Wobei wir den Gradienten im Γ Raum nehmen! Wir wollen uns nun mit dem ρ befassen und stellen fest:

Die Kontinuitätsgleichung für ρ muss gelten, da die Anzahl Systeme (Punkte) erhalten bleibt. Somit gilt

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{v}\rho) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \rho + \underbrace{\rho \vec{\nabla} \cdot \vec{v}}_{=0} = 0 \quad (1.6)$$

Folglich gilt durch Punkt 1, dass

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \rho = 0 \quad (1.7)$$

Oder das heisst auch, laut Gleichung 1.5

$$\frac{D\rho}{Dt} = 0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \underbrace{\sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right)}_{\text{Das wird auch } \{\rho, H\} \text{ geschrieben}} \quad (1.8)$$

Und wir erhalten die Gleichung, die dem Liouville Theorem entspricht

$$\frac{D\rho}{Dt} = 0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} \quad (1.9)$$

2 Grundpostulat der klassischen statistischen Mechanik

In der TD bedeutet Gleichgewicht, dass alle Messgrössen unabhängig von t und somit $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$. Also können wir durch das Liouville Theorem 1.9 folgern, dass $\{\rho, H\} = 0$. Das bedeutet, dass ρ nur von *Erhaltungsgrössen abhängen* kann (wir betrachten abgeschlossene Systeme).

Theorem 2.1 Grundpostulat vom mikrokanonischen Ensemble

“Gleiche a priori Wahrscheinlichkeit für alle Mikrozustände eines abgeschlossenen Systems”.
Das heisst: Für ein abgeschlossenes System im TD Gleichgewicht sind alle zugänglichen Mikrozustände gleich wahrscheinlich.

Daraus folgern wir den mathematisch äquivalenten Ausdruck; dass für ein mikrokanonisches Ensemble die folgende Dichteverteilung gilt

$$\rho(p_1, \dots, q_f) = \begin{cases} 1 & \text{für } E - \Delta E \leq H \leq E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.1)$$

Es gibt ein **Kontinuum** von Mikrozuständen. Diese sind gleich wahrscheinlich pro Liouville Volumeneinheit $d\Omega = dq_1 \cdot \dots \cdot dp_f$.

3 Zustandssummen

Zustandssummen werden auf Englisch *partition functions* genannt. Für ein Gas gilt

Definition 3.1

- *kanonisches Ensemble* $(T, V, N) = \text{fest}$
 T, V, N sind die natürlichen Variablen der freien Energie F
- *mikrokanonisches Ensemble* $(U, V, N) = \text{fest}$
 U, V, N sind die natürlichen Variablen der Entropie

Den genauen Zusammenhang zwischen den Ensembles und der Entropie / freien Energie werden im Verlauf des Skriptes herleiten.

3.1 Mikrokanonische Zustandssumme

Wir werden uns zuerst die mikrokanonische Zustandssumme genauer betrachten.

3.1.1 Definitionen

Scharmittel (das ist die Mittelung über ein Ensemble für festes t) für Messgrößen $F(p_1, \dots, q_f)$

$$\langle F \rangle = \frac{\int dp_1 \cdot \dots \cdot dq_f F(p_1, \dots, q_f) \rho(p_1, \dots, q_f)}{\int dp_1 \cdot \dots \cdot dq_f \rho(p_1, \dots, q_f)} \quad (3.1)$$

Definition 3.2 Im Nenner sehen wir die sogenannte **mikrokanonische Zustandssumme** = Mikrokanonisches Phasenvolumen $\Gamma(E)$

$$\Gamma(E) = \int dp_1 \cdot \dots \cdot dq_f \rho(p_1 \cdot \dots \cdot q_f) = \int_{E-\Delta E \leq H \leq E} dp_1 \cdot \dots \cdot dq_f \quad (3.2)$$

$\Gamma(E)$ beschreibt das Volumen der Energieschale mit Dicke ΔE . Mit Schale meint man, dass wir uns ein symmetrisches Gebilde vorstellen können, das das Volumen zwischen 2 Sphären darstellt. Wobei das ρ die Dichteverteilung des mikrokanonischen Ensembles wie in Gleichung 2.1 definiert ist. Die Gesamte Energie (Hamiltonian) liegt in diesem Intervall. Die **normalisierte Wahrscheinlichkeitsverteilung** für ein System ist

$$\rho_n = \rho_{\text{normalisiert}}^{\text{mikrokanonisch}} = \begin{cases} \frac{1}{\Gamma(E)} & \text{für } E - \Delta E \leq H \leq E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.3)$$

das heisst wir haben $\int dp_1 \cdot \dots \cdot dq_f \rho_n = 1$ und somit gilt für das Scharmittel

$$\langle F \rangle = \int dp_1 \dots dq_f F \rho_n \quad (3.4)$$

3.1.2 $\Gamma(E)$ berechnen

Nun wollen wir das $\Gamma(E)$ berechnen. Dazu müssen wir zuerst eine Hilfsgrösse einführen

$$\Sigma(E) = \int_{H \leq E} dp_1 \cdot \dots \cdot dq_f = \text{Volumen innerhalb der Energie Fläche} \quad (3.5)$$

Daraus erhalten wir $\omega(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E}$ = Zustandsdichte auf der E -Achse. Wir stellen nun folgende **Behauptung** auf

Theorem 3.3

$$\Sigma(E) \approx \Gamma(E, \Delta E) \quad \text{für} \quad \frac{\Delta E}{E} \gg \frac{1}{N} \approx 10^{-23} \quad (3.6)$$

Das heisst, dass $\Delta E \gg \frac{E}{N}$. Dass das gilt, muss ΔE aber bedeutend kleiner sein als E

Wir wollen diese Behauptung für ein **ideales Gas** mit $f = 3N$ beweisen. Um die mikrokanonische Zustandssumme zu berechnen, brauchen wir laut Gleichung 3.2 die folgenden beiden

Integrale:

$$\int dq_1 \cdot \dots \cdot dq_f = V^N \quad \text{und} \quad (3.7)$$

$$\int dp_1 \cdot \dots \cdot dp_f = \text{Volumen einer } 3N \text{ dimensionalen Kugel im Impulsraum mit}$$

$$\text{Radius } R = (p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_{3N}^2)^{1/2} = \sqrt{2mE}$$

Wobei wir verwendet haben, dass der Radius dieser Kugel p_{\max} ist

$$\sum_{i=1}^{f=3N} p_i^2 = 2mE = p_{\max}^2 \quad (3.8)$$

Das Volumen einer n -dimensionalen Kugel mit dem Radius R ist gegeben durch

$$V_n = \frac{\pi^{n/2}}{(\frac{n}{2})!} R^n \quad (3.9)$$

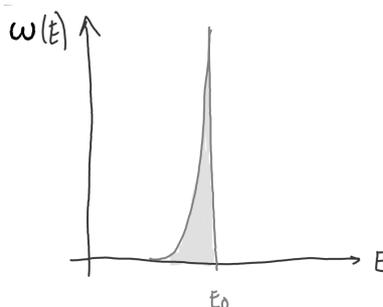
Also erhalten wir das Zweite Intervall in der Gleichung 3.7

$$\int_{H \leq E} dp_1 \cdot \dots \cdot dp_f = c_N \cdot E^{3N/2} = c_N \cdot \left(\frac{p_{\max}^2}{2m} \right)^{3N/2} \quad (3.10)$$

wobei wir c_N neu definiert haben als

$$c_N = \frac{\pi^{3N/2}}{(\frac{3N}{2})!} (2m)^{3N/2} \quad (3.11)$$

$\Sigma(E)$ ist deshalb $\propto E^{3N/2}$. Die Zustandsdichte $\omega(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} \propto E^{\frac{3N-2}{2}}$. Wir haben einen enorm grossen Exponenten. Das heisst die Funktion geht stark nachoben bei E_0



Wir sehen, dass der grösste Anteil der Fläche ($= \Sigma$) von dieser Fläche $E_0 - \Delta E \leq E \leq E_0$ kommt, also gilt $\Sigma \approx \Gamma$. Wir nehmen an, dass ΔE sehr klein ist (siehe Bild) und bekommen so eine extrem gute Näherung!

$$\Gamma(E) = \Sigma(E) - \Sigma(E - \Delta E) \quad \text{mit} \quad \Sigma(E) = \int_0^E \omega(E) dE \quad (3.12)$$

und deshalb

$$\Gamma(E) \approx \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} \Delta E = \omega(E) \Delta E \quad (3.13)$$

Diese Form ist allgemein gültig. Der präzise Ausdruck von Gleichung 3.10 ist nur für ein ideales Gas gültig.

3.2 Kanonische Zustandssumme

Theorem 3.4 *Ein System mit schwacher energetischer Kopplung an ein Makrosystem (Wärmebad) im thermodynamischen Gleichgewicht hat (für die zugänglichen Mikrozustände) eine Wahrscheinlichkeitsverteilung $\propto e^{-\frac{H}{k_B T}}$, wobei H der Hamiltonian ist.*

Das heisst, dass das Kanonische Ensemble (ein spezielles statistisches Ensemble) durch die folgende Dichteverteilung (siehe Gleichung 1.2) vollständig charakterisiert ist (Punktedichte im Γ Raum). Das Gesamtsystem ist abgeschlossen und deshalb gilt dort das mikrokanonische Grundpostulat.

$$\rho = e^{-\frac{H}{k_B T}} \quad (3.14)$$



Abbildung 8: R : Wärme Reservoir, S : System mit $N_R \gg N_S$

Wir möchten nun die Gleichung 3.14 beweisen. Das Gesamtsystem ($S+R$) ist abgeschlossen und im obigen Bild beschrieben. Das heisst, $E_{tot} = E_R + E_S$ fest. Ebenfalls gilt $(V_s, N_s) = \text{fest}$ und $(V_R, N_R) = \text{fest}$. Aber Achtung! E_R und E_S selbst sind nicht fest.

Die Hamilton Funktion vom Gesamtsystem

$$H(p, \dots, q) = H_S(p_s, \dots, q_s) + H_R(p_R, \dots, q_R) + H_{\text{Wechselwirkung}} \quad (3.15)$$

Wir diskutieren nun den Wechselwirkungs Term genauer

- Die Wechselwirkungsenergie ist so klein, dass der Mittelwert $\langle H_{WW} \rangle \ll \langle H_S \rangle$ ist.
- Wir können ihn aber nicht Null setzen. Das würde heissen, dass die Systeme komplett getrennt sind. Das ist unmöglich, da beispielsweise die Temperatur sich ausgleichen wird. Wir sagen folglich, dass ein langsamer Energie-Austausch möglich ist und die Einstellung des Gleichgewichts stattfinden kann.

Uns interessiert die Wahrscheinlichkeit für einen Mikrozustand vom System S (den beschreiben wir mit der Dichteverteilung $\rho_S(p_s, \dots, q_s)$) beliebiger Mikrozustände vom Reservoir R . Aus dem Grundpostulat für das mikrokanonische Ensemble können wir deshalb folgern, dass für das Gesamtsystem folgendes gilt ¹

$$dq_{s_1} \cdot \dots \cdot dp_{s_f} \cdot dq_{R_1} \cdot \dots \cdot dp_{R_f} \cdot 1 \quad (3.16)$$

Wobei f beispielsweise $3N$ für ein einatomiges Gas ist und das 1 symbolisiert $\rho(q_{s_1} \cdot \dots \cdot p_{R_f})$ im Energiebereich wie in Gleichung 2.1 definiert. Somit wird Gleichung 3.16 für $E_{tot} - \Delta E \leq$

¹ f im System und im Reservoir sind natürlich nicht gleich im allg.

$H \leq E_{tot}$ betrachtet.

Da wir an der Wahrscheinlichkeit für einen Mikrozustand vom System S interessiert sind, müssen wir über das Reservoir R integrieren.

$$dq_{S_1} \cdot \dots \cdot dp_{S_f} \int \int dq_{R_1} \cdot \dots \cdot dp_{R_f} \quad (3.17)$$

Wobei wir das Integral für $E_{tot} - \Delta E - E_S \leq H' \leq E_{tot} - E_S$ betrachten, mit $H' = H_R$. Somit lässt sich die Wahrscheinlichkeit das System S im Intervall $dq_{S_1} \cdot \dots \cdot dp_{S_f}$ anzutreffen, zusammen mit der mikrokkanonischen Zustandssumme 3.2 folgend berechnen

$$\rho_S(q_{S_1} \cdot \dots \cdot p_{S_f}) dq_{S_1} \cdot \dots \cdot dp_{S_f} = \text{const.} \cdot dq_{S_1} \cdot \dots \cdot dp_{S_f} \underbrace{\int \int \int dq_{R_1} \cdot \dots \cdot dp_{R_f}}_{\Gamma_R(E_{tot}-E_S)} \quad (3.18)$$

Wir folgern, dass $\rho_S(q_S \cdot \dots \cdot p_S) \propto \Gamma_R(E_{tot} - E_S)$. Um Γ_R zu bestimmen, würde sich das Herz eines jeden Physikers an einer Taylorentwicklung erfreuen. Aber die Taylorentwicklung von Γ_R konvergiert sehr schlecht! Deshalb ist das nicht so eine gute Idee. Wir können aber auch den natürlichen Logarithmus von Γ_R betrachten. Denn der konvergiert sehr gut.

$$\log f(x + \Delta x) = \log f(x) + \Delta x \frac{\partial \log(f(x))}{\partial x} \quad (3.19)$$

$$\log \Gamma_R(\underbrace{E_{tot} - E_S}_{E_R}) = \underbrace{\log \Gamma_R(E_{tot})}_{\text{konstant, d.h. unabhängig von } E_S} - E_S \cdot \underbrace{\left[\frac{\partial \log \Gamma_R(E_{tot})}{\partial E_R} \right]}_{\equiv \beta(\text{konstant})} + \dots \quad (3.20)$$

Folglich haben wir

$$\Gamma_R(E_{tot} - E_S) \approx \text{const.} \cdot e^{-\beta H_S(q_S, \dots, p_S)} \quad (3.21)$$

Eingesetzt in Gleichung 3.18 erhalten wir

$$\rho_S(p_S, \dots, q_S) = \text{const.} \cdot e^{-\beta H_S(p_S, \dots, q_S)} \quad (3.22)$$

Bevor wir uns nun mehr mit dem $\beta = \frac{1}{k_B T}$ (Vergleiche mit Gleichung 3.14) beschäftigen, klären wir noch den Begriff der kanonischen Zustandssumme - analoges Vorgehen wie im Kapitel vorher.

3.2.1 Definitionen

Wir wollen die kanonische Zustandssumme = kanonisches Zustandsintegral herleiten.

Wir betrachten (vergleiche mit der mikrokkanonischen Zustandssumme aus Gleichung 3.2)

$$Z_N(T, V) \equiv \int dp_1 \cdot \dots \cdot dq_f \cdot e^{-\beta H(p_1 \dots q_f)} \quad (3.23)$$

Wobei wir für $f = 3N$, also für ein einatomiges Gas nehmen. Wir haben das Reservoir ignoriert, denn im Gleichgewicht haben wir netto keinen Wärmeaustausch.

$$Z_N = \text{Nenner bei Scharmittelbildung} \quad (3.24)$$

Hier ist ρ nicht mehr 1 wie in Gleichung 2.1, sondern durch das Exponential aus Gleichung 3.14 gegeben. Wir erhalten die folgende Scharmittelung

$$\langle F(p_1, \dots, p_f) \rangle = \frac{\int dp_1 \cdot \dots \cdot dq_f \cdot e^{-\beta H} F(p_1 \cdot \dots \cdot q_f)}{\int dp_1 \cdot \dots \cdot dq_f \cdot e^{-\beta H}} \quad (3.25)$$

Nun normieren wir und erhalten

$$\rho(p_1, \dots, q_f) = \frac{e^{-\beta H(p_1, \dots, q_f)}}{Z_N(T, V)} \quad (3.26)$$

Das nennt man dann die **kanonische Wahrscheinlichkeitsverteilung** und wird auch Boltzmann Verteilung genannt. Wir vergleichen es mit der Gleichung 3.3.

3.2.2 Temperatur

Wir wollen noch den Exponenten aus Gleichung 3.14 fertig beschreiben. Momentan sind wir auf dem Stand von Gleichung 3.22. Wir wollen deshalb noch $\beta = \frac{1}{k_B T}$ herleiten.

Theorem 3.5 *Wir behaupten, dass $\beta^{-1} = k \cdot T_{\text{absolute Gastemperatur}}$*

Wir beweisen: Wir betrachten das Bild 8 und sagen, dass das Reservoir R ein ideales Gas und das System beliebig sei. Wir haben dann laut Gleichung 3.20

$$\beta = \left. \frac{\partial \log \Gamma_R}{\partial E} \right|_{E=E_{\text{tot}}} \quad (3.27)$$

Wir haben dank der Gleichung 3.2 den Zusammenhang

$$\Gamma_R \sim \Sigma_R = \int_{H \leq E_{\text{tot}}} dp_1 \cdot \dots \cdot dq_f \quad (3.28)$$

Wir haben aber schon gesehen, dass für ein ideales Gas $\Sigma_R \sim E^{3N/2}$ (siehe Gleichung 3.10) gilt. Wir folgern daraus

$$\log \Sigma_R \sim \frac{3N}{2} \log E + \text{const.} \quad (3.29)$$

Wobei die Konstante unabhängig von E ist.

Beim Idealen Gas sehen wir, dass der Druck $\frac{2}{3}\epsilon$ mit $\epsilon = \frac{E}{V}$ die Energiedichte ist. Dann können wir folgern

$$\beta = \frac{\partial \log \Gamma_R}{\partial E} = \frac{3N}{2} \frac{1}{E} = \frac{N}{pV} \quad (3.30)$$

Zusammen mit $p = \frac{N}{V} kT$ kommen wir auf $\beta = \frac{1}{k_B T_{\text{ideales Gas}}}$. Aber wir wissen, dass $T_{\text{ideales Gas}} = T_{\text{absolute Gastemperatur}}$.

3.2.3 Faktorisierungseigenschaft

Falls $H = \sum_i H_i(p_i, \dots, q_i)$ (d.h. wir betrachten *nicht Wechselwirkende Teilchen/ Freiheitsgrade*. [Z.B. nicht gekoppelte Eigenschwingungen]), dann gilt

$$Z = \int dp_1 \cdot \dots \cdot dq_f \underbrace{e^{-\beta H}}_{\prod_i e^{-\beta H_i}} = \prod_i Z_i \quad (3.31)$$

Wobei wir die Klammer durch die Eigenschaft der Exponentialfunktion schreiben können. Für ρ haben wir laut Gleichung 3.26 kombiniert mit obiger Gleichung

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{Z} = \prod_i \frac{e^{-\beta H_i}}{Z_i} = \prod_i \rho_i \quad (3.32)$$

Wobei wir im ersten Schritt die Summe weggelassen haben.
 Falls $N = 1$, dann können wir im μ Raum statt im Γ Raum arbeiten.

Falls wir zusätzlich identische Teilchen betrachten, dann ist

$$Z = \prod_{i=1}^N Z_i = (Z_i)^N \quad (3.33)$$

(Aber Achtung! Das gilt in der QM nicht!! nur in der klassischen Mechanik!)

4 Beispiele für die Herleitung molekularer Eigenschaften

4.1 Ideales Gas: Geschwindigkeitsverteilung von Maxwell Boltzmann

Wir betrachten folgendes System: Wir haben ein Gasmolekül im Kontakt mit einem Wärmebad (im äusseren Potentialfeld) mit einer Dichteverteilung nach Gleichung 3.22

$$\rho(\vec{p}, \vec{q}) = \text{const.} \cdot e^{-\frac{H}{kT}} = C \cdot \exp\left(-\frac{\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{q})}{kT}\right) \quad (4.1)$$

Wobei wir den Hamiltonian $H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{q})$ eingesetzt haben. Das Potential könnte Beispielsweise das Gravitationspotential der Erde sein.

4.2 Äquipartitionsgesetz (Gleichverteilungsgesetz)

Wir behaupten, dass

Theorem 4.1 *ein Erwartungswert (Beispielsweise F aus Gleichung 3.25) - gültig im kanonischen Ensemble - folgenderweise aussieht*

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{ij} kT \quad (4.2)$$

mit $x_i = p_i$ oder q_i

Wir beweisen das Theorem und betrachten zuerst den Mittelwert

$$\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \rangle = \frac{\int dp_1 \dots dp_f \left(x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right) e^{-\frac{H}{kT}}}{\int dp_1 \dots dp_f e^{-\frac{H}{kT}}}$$

→ PARTIELLE INTEGRATION NACH x_j (OBERFLÄCHENTERME ERGEBEN 0)

$$\begin{aligned} \langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \rangle &= \frac{UV}{Z} - \frac{(-kT)}{Z} \int dp_1 \dots dq_f \cdot \delta_{ij} e^{-\frac{H}{kT}} \\ &= \frac{1}{Z} \int x_i (-kT) e^{-\beta H} dp_1 \dots dq_f \Big|_{-\infty}^{\infty} + \delta_{ij} kT \\ &= \delta_{ij} kT \end{aligned}$$

$u = x_i, v' = \frac{\partial H}{\partial x_j} e^{-\beta H}$
 $u' = \frac{\partial x_i}{\partial x_j} = \delta_{ij}, v = -kT e^{-\frac{H}{kT}}$

$\frac{1}{Z} kT \int e^{-\beta H} \delta_{ij} = kT \delta_{ij}$

FÜR x_j
 $\left. \begin{aligned} e^{-\beta H(\dots x_j \dots)} \Big|_{-\infty}^{\infty} &= 0 \\ \int x_j e^{-\beta H(\dots x_i)} dx_i &= 0 \end{aligned} \right\} \text{DA UNGERADE}$

4.2.1 Anwendungen

Für "viele" physikalische Systeme gilt

$$H = \sum_{i=1} (A_i p_i^2 + B_i q_i^2) \tag{4.3}$$

Wobei $(A_i p_i^2)$ die allgemeine kinetische Energie ist

und $(B_i q_i^2) = \begin{cases} \text{spezielle Potentiale, z.B ein harmonisches} \\ \text{für } B = 0 \text{ haben wir freie Teilchen} \end{cases}$

Wir dürfen die verschiedenen Bausteine des Hamiltonian (z.B. für ein Gas Translationsenergie, Rotationsenergie, Vibrationsenergie) separat (=entkoppelt) betrachten, da wir annehmen, dass es keine Wechselwirkungen zwischen den Freiheitsgraden von Molekülen gibt.

Wir betrachten deshalb alles für ein Molekül und können Faktorisierungseigenschaften beutzen.

$$\begin{aligned} p_i \frac{\partial H_i}{\partial p_i} &= 2H_i^{\text{kin}} & \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} = 2A_i p_i \rightarrow p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} = 2A_i p_i^2 \right) \\ q_i \frac{\partial H_i}{\partial q_i} &= 2H_i^{\text{pot}} & \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} = 2B_i q_i \rightarrow q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} = 2B_i q_i^2 \right) \end{aligned} \tag{4.4}$$

Wobei letzeres NUR für ein harmonisches Potential gilt.

Aus dem Äquipartitionsgesetz 4.1 folgern wir für die Erwartungswerte

$$\begin{aligned} \langle p_i \frac{\partial H_i}{\partial p_i} \rangle &= kT = \langle 2H_i^{\text{kin}} \rangle \rightarrow \langle H_i^{\text{kin}} \rangle = \frac{kT}{2} \\ \langle q_i \frac{\partial H_i}{\partial q_i} \rangle &= kT = \langle 2H_i^{\text{pot}} \rangle \rightarrow \langle H_i^{\text{pot}} \rangle = \frac{kT}{2} \end{aligned} \tag{4.5}$$

Für H können wir nun folgern

$$\langle H \rangle = \left\langle \sum_i (H_i^{\text{kin}} + H_i^{\text{pot}}) \right\rangle = \sum_i \left(\underbrace{\langle H_i^{\text{kin}} \rangle}_{\frac{kT}{2}} + \underbrace{\langle H_i^{\text{pot}} \rangle}_{\frac{kT}{2}} \right) \quad (4.6)$$

Also kommen wir auf

$$\langle H \rangle = (f + f_{\text{harmonisches Potential}}) \frac{kT}{2} \quad (4.7)$$

Wobei f die Anzahl Freiheitsgrade und $f_{\text{harmonisches Potential}}$ die Anzahl harmonische Freiheitsgrade sind. Wir können nun folgern, dass $U = \langle H \rangle$ und

$$\frac{\partial U}{\partial T} = c_v = (f + f_{\text{harmonisches Potential}}) \frac{k}{2} \quad (4.8)$$

Beispiel 4.2 2 atomiges Gas

Wir denken an das berühmte Beispiel der Feder

	f/N	$f_{h.P.}/N$	Summe
Translation	3	0	3
Rotation	2	0	2
Vibration	1	1	2

Wir wissen, dass $\frac{c_v}{N} = \frac{7}{2}k$ oder $c_v = \frac{7}{2}Nk = \text{spezifische Wärme pro festem Volumen}$.

Für einen Kristall haben wir das Gesetz von Dulong Petit aus dem Jahr 1818

$$c_v = 3kN \quad (4.9)$$

An jedem Gitterpunkt gibt es ein oszillierendes Atom (3 Freiheitsgrade aus der kinetischen Energie und 3 aus dem harmonischen Potential)

4.3 Energieschwankungen im kanonischen Ensemble im thermodynamischen Limes

Der thermodynamische Limes nimmt an, dass V und N fest sind. Die Energie U hängt dann von T ab. In der Statistischen Mechanik bedeutet das, dass für ein System im Wärmebad die Temperatur T fest ist und wir haben eine Energieverteilung. Das heisst, die Energie ist nicht fest!, aber T wird festgehalten.

4.3.1 Mittlere Energie

Die Mittlere Energie ist dann (wir ersetzen das F in der Gleichung 3.25 mit H)

$$U = \langle E \rangle = \langle H \rangle = \frac{\int dp_1 \cdot \dots \cdot dq_f \cdot e^{-\beta H} H(p_1, \dots, p_f)}{\underbrace{\int dp_1 \cdot \dots \cdot dq_f e^{-\beta H}}_Z} = \int -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad (4.10)$$

wobei wir den Nenner (siehe Gleichung 3.23) Z nennen. Wir erhalten für die mittlere Energie

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (4.11)$$

4.3.2 Energieschwankung

Wir betrachten die mittlere quadratische Abweichung der Energie

$$\langle(\Delta E)^2\rangle = \langle(H - \langle H \rangle)^2\rangle = \langle H^2 \rangle - 2\langle H \rangle\langle H \rangle + \langle H \rangle^2 = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 \quad (4.12)$$

Wir betrachten zuerst die zweite Ableitung von $\ln Z$ nach β

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta^2}(\ln Z) = \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right] = \underbrace{\frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2}}_{\langle H^2 \rangle} - \underbrace{\frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2}_{\langle H \rangle^2} = \langle(\Delta E)^2\rangle \quad (4.13)$$

Wir können das gleiche noch mit Gleichung 4.11 anders ausdrücken

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta^2}(\ln Z) = -\frac{\partial}{\partial \beta} U = \left(-\frac{\partial U}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} \right) = kT^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = kT^2 c_V \quad (4.14)$$

Wobei wir hier genutzt haben, dass $T = \frac{1}{k\beta}$ und somit $\frac{\partial T}{\partial \beta} = -\frac{1}{k\beta^2} = -kT^2$. In dem wir die Resultate vergleichen kommen wir auf

$$\langle(\Delta E)^2\rangle = kT^2 c_V \quad (4.15)$$

Wir diskutieren nun unsere Ergebnisse

$$\begin{aligned} \Delta E &= \sqrt{\langle(\Delta E)^2\rangle} \approx \sqrt{c_V} \quad (c_V \propto \mathcal{O}(N)) \\ \frac{\Delta E}{E} &\approx \frac{\mathcal{O}(\sqrt{N})}{\mathcal{O}(N)} \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \end{aligned} \quad (4.16)$$

Wir betrachten unser Resultat im thermodynamischen Limes und machen $N \rightarrow \infty$ und halten dabei $\frac{V}{N}$ und $\frac{E}{N}$ fest.

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{\Delta E}{E} \right) \approx 0 \quad (4.17)$$

Wir können daraus folgern, dass E scharf um den Mittelwert konzentriert ist.

5 Entropie und Wahrscheinlichkeit

5.1 Die Entropie $S = k \ln \Gamma$

Wir behaupten

Theorem 5.1 $S(E, V, N) = k \ln \Gamma(E, V, N)$

Wobei die linke Seite der Gleichung aus der Thermodynamik kommt und das $\Gamma(E, V, N)$ die mikrokanonische Zustandssumme = Anzahl Mikrozustände.

Die Entropie sei eindeutig charakterisiert durch folgende 2 Prinzipien

- *Extremalprinzip*
Für ein abgeschlossenes System gilt $S(GZ) \geq S(\text{nichtGZ})$
Das heisst, dass z.B. $(E, N, V) = \text{fest sind}$
- *Additivität*
Für 2 unabhängige Systeme gilt $S_{\text{tot}} = S_1 + S_2$

- Die multiplikative Konstante k_B ist für die momentanen Betrachtungen irrelevant. Das heisst, wir können am Schluss k_B dazumultiplizieren.

Wir wollen nun $\ln \Gamma_{\text{ideales Gas}}$ berechnen und es mit der Entropie des idealen Gases vergleichen. Die additive Konstante c ist in der klassischen Thermodynamik oder der klassischen statistischen Mechanik irrelevant (wir können ohne weiteres $S \propto \ln \Gamma + c$ rechnen. Das gilt nicht in der Quantenmechanik.)

5.1.1 Untersuchung der Additivität von $\ln \Gamma$

Wir wissen, dass Γ die Anzahl der Mikrozustände ist. Wir haben nun 2 unabhängige Systeme, die je abgeschlossen sind. Wir können somit schreiben

$$\Gamma_{\text{tot}}(E_1 V_1 N_1, E_2 V_2 N_2) = \Gamma_1(E_1, V_1, N_1) \cdot \Gamma_2(E_2, V_2, N_2) \quad (5.1)$$

Wir bemerken, dass wir Multipliziert haben! Die Anzahl Zustände ist die Multiplikation der Zustände von System 1 \cdot Zustände von System 2.

Folglich können wir schreiben

$$\ln \Gamma_{\text{tot}} = \ln \Gamma_1 + \ln \Gamma_2 \quad (5.2)$$

Wir sehen, dass das nun additiv ist.

Sei S eine extensive Grösse, dann können wir $S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(E, V, N)$ nur im thermodynamischen Limes schreiben. Das heisst für $N \rightarrow \infty$. Sonst würde es z.B. Oberflächeneffekte geben, die wir nicht vernachlässigen dürfen.

5.1.2 Untersuchung des Extremalprinzipes

Als nächster Punkt ist zu zeigen, dass $\ln \Gamma$ dem Extremalprinzip genügt. Wir können uns nun denken, dass wir vom Nicht GZ \rightarrow GZ via Hemmungen kommen. Wir halten E, V, N fest

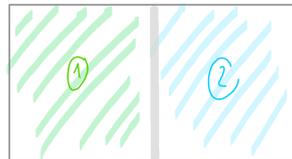


Abbildung 9: System mit Wand, die einer Hemmung entspricht

Wir haben folgende Eigenschaften für unser System

$$V_1 = V_2 = \frac{V}{2}, \quad N_1 = N_2 = \frac{N}{2} \quad \text{wobei} \quad E_1 \neq E_2 \quad \text{mit} \quad E_1 + E_2 = E \quad (5.3)$$

Wir bemerken, dass die Gesamtenergie immer die gleiche ist. Wir können die Hemmung entfernen, ohne dem System Energie wegzunehmen / hinzuzufügen.

Wir unterscheiden nun 2 Fälle

- GZ (mit Wand = mit Hemmung): Anzahl Mikrozustände, die dem Gesamtsystem entsprechen, sind

$$\Gamma(E, V, N; E_1) \quad (5.4)$$

Wobei wir die Bedingung betrachten, dass die Energie im System 1 E_1 ist.

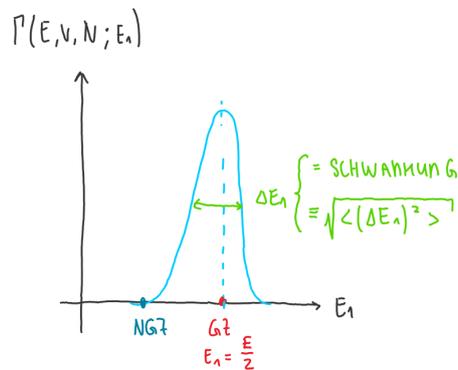
- Entfernen wir die Hemmung erhalten wir mehr mögliche Mikrozustände und zwar $\Gamma(E, V, N)$. Obiger Zustand $\Gamma(E, V, N; E_1)$ ist jetzt nicht im Gleichgewichtszustand. Dieses Gamma ist grösser als das vorherige, weil wir neben den Vorherigen auch weitere Zustände haben (für die das E_1 einen Wert im Bereich $0 \leq E_1 \leq E$ hat). Wir summieren deshalb über alle möglichen Energien / alle möglichen E_1

$$\Gamma(E, V, N) = \int_0^E dE_1 \Gamma(E, V, N; E_1) \quad (5.5)$$

und bekommen mit Hilfe von $\int_0^E dE_1 \Gamma(E, V, N; E_1) > \underbrace{\Delta E_1}_{\text{statt } E} \Gamma(E, V, N; E_1)$, wobei wir wissen, dass $\Delta E_1 < E$ (siehe folgende Grafik)

$$\ln \Gamma(E, V, N) > \ln \Gamma(E, V, N; E_1) + \ln \Delta E_1 \quad (5.6)$$

Alles zusammen betrachtet erhalten wir



Wir sehen, dass das Γ symmetrisch bezüglich $E_1 = \frac{E}{2}$, da es dem $\Gamma(E, V, N; E_1)$ gleichgültig ist, ob es sich im System 1 oder im System 2 befindet.

Das heisst, wir haben

$$\int_0^E dE_1 \Gamma(E, V, N; E_1) \approx \Delta E_1 \Gamma(E, V, N; E_1) \quad (5.7)$$

falls $E_1 = \frac{E}{2}$ ist. Das heisst es entspricht dort dem Gleichgewichtszustand. Sonst ist es " $>$ "
Wir unterscheiden nun 2 Fälle

1. $\frac{\Delta E}{E_1} \gg \frac{1}{N}$ für $N \rightarrow \infty$ (siehe Behauptung Gleichung 3.6). Wir können sagen, dass $\Gamma(E, V, N, \Delta E_1)$ unabhängig von ΔE_1 ist. Das bedeutet

$$\Gamma(E, V, N; \Delta E_1) \approx \Sigma(E) \quad (5.8)$$

Das heisst das Maximum hängt nicht von ΔE_1 ab. Das Gleiche haben wir schon in Gleichung 3.6 angenommen.

Somit ist im thermodynamischen Limes $\ln \Delta E_1$ in Gleichung 5.6 vernachlässigbar.

2. $\Delta E_1 \ll E_1 - E_1^{\text{GZ}}$

Das können wir sagen, da die Approximation aus Gleichung 3.6 gilt. Jedoch ist die Fläche sehr schmal, wie wir im obigen Bild sehen. Also können wir die Fläche als die Maximale Höhe $\Gamma(E, V, N; \frac{E}{2})$ approximieren und somit ist die Fläche unabhängig von ΔE_1

Aus der Kombination der Fälle 1) und 2) ergibt sich dann aus Gleichung 5.6 im thermodynamischen Limes ($N \rightarrow \infty$) (da kann man $\ln \Delta E_1$ vernachlässigen.)

$$\ln \underbrace{\Gamma(E, V, N)}_{\text{GZ}} \geq \ln \underbrace{\Gamma(E, V, N; E_1)}_{\text{nicht GZ}} \quad (5.9)$$

Eine Gleichheit können wir nur annehmen, wenn $E_1 = E_1^{\text{GZ}} = \frac{E}{2}$. Dann können wir sagen, dass auch das Extremalprinzip für $\ln \Gamma$ erfüllt ist und somit auch für $S = k \ln \Gamma$. S ist grösser im Gleichgewichtszustand als im nicht Gleichgewichtszustand. Im Nichtgleichgewichtszustand gilt also

$$S(E, V, N; E_1) = k \ln \Gamma(E, V, N; E_1) \quad (5.10)$$

Im thermodynamischen Limes ($N \rightarrow \infty$) können wir sagen, dass (Vergleiche mit 3.13)

$$\Gamma \approx \Sigma \approx \omega = \frac{\partial \Sigma}{\partial E} \quad (5.11)$$

Wir können folgern

$$S = k \ln \Gamma = k \ln \Sigma = k \ln \omega \quad (5.12)$$

5.2 Wahrscheinlichkeit

Wir können nun eine neue Definition machen

Definition 5.2 *Wahrscheinlichkeit W_{rel}*

W_{rel} ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Situation aus Bild 9 ohne Hemmung spontan auftritt.

$$W_{rel}(E, V, N; E_1) = \frac{\Gamma(E, V, N; E_1)}{\Gamma(E, V, N)} = \frac{\Gamma(E, V, N; E_1)}{\underbrace{\int_0^E dE_1 \Gamma(E, V, N; E_1)}_{\text{unabhängig von } E_1}} \quad (5.13)$$

Für $(E, V, N) = \text{fest}$ gilt

$$S(E_1) = k \ln \Gamma(E, V, N; E_1) = k \ln W_{rel}(E, N, V; E_1) + \text{const.} \quad (5.14)$$

Γ kann hier als statistisches Gewicht gesehen werden und W_{rel} als relative Geschwindigkeit.

Da S bis auf eine Konstante definiert ist und wir diese Konstante 0 setzen können gilt

$$S = k \ln W_{rel} \quad (5.15)$$

5.3 Herleitung der Entropie

Wir beginnen die Verknüpfung mit den Zustandssummen und Grössen, die wir im Abschnitt der klassischen Thermodynamik kennen gelernt haben herzuleiten. Wir betrachten die Definition 3.1 noch einmal und widmen uns nun der Herleitung Entropie aus dem mikrokanonischen Ensemble.

$$S(E, V, N) = k \ln \Gamma(E, V, N) \quad (5.16)$$

Wobei (E, V, N) die natürlichen Variablen zur Entropie S sind.

Wir fassen kurz unser Wissen aus der Thermodynamik zusammen

$$dU = TdS - pdV \quad \text{und} \quad dS = \frac{dU + pdV}{T} \quad (5.17)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{p}{T} \quad (5.18)$$

und wir verbinden das mit unserem eben Gelernten / (Vergleiche mit der Gleichung 3.27)

$$\left(\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial U}\right)_{V,N} = \beta = \frac{1}{kT} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial V}\right)_{U,N} = \beta p = \frac{p}{kT} \quad (5.19)$$

Wir möchten all diese Zusammenhänge an einem Beispiel durchrechnen.

Beispiel 5.3 Ideales Gas

Wir vergleichen mit dem Wissen aus den Gleichungen 3.2, 3.7, 3.10 und 3.8.

$$\Gamma \approx \Sigma = \int_{H \leq E} dp_1 \cdots dq_f = V^N \cdot c_N(p_{max})^{3N} \quad (5.20)$$

Wir erhalten für Gleichung 5.16 (im Logarithmus alles Multiplikative zu Additivem)

$$S = \ln \Gamma = N \ln V + \ln c + 3N \ln p_{max} = N \ln V + \ln c + 3N \ln(2mE) \quad (5.21)$$

- Leiten wir das nun nach E ab kommen wir zusammen mit Gleichung 3.27 auf

$$\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E} = \frac{1}{kT} = \frac{3N}{2E} \quad (5.22)$$

Für die Energie können wir nun obige Gleichung umformen zu

$$E = \frac{3}{2} NkT \quad (5.23)$$

Das ist die **kalorische Zustandsgleichung für das ideale Gas** für $E = E(T, V, N)$

- Leiten wir das nun nach V ab kommen wir zusammen mit Gleichung 5.19 auf

$$\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial V} = \frac{p}{kT} = \frac{N}{V} \quad (5.24)$$

Wir können die **thermische Zustandsgleichung** für $p = p(T, V, N)$ folgern

$$pV = NkT \quad (5.25)$$

Das heisst, wir haben etwas Konsistentes für das ideale Gas gefunden und glauben dem Professor aus Zeitgründen, dass es für alles gilt ☺.

6 Herleitung der TD aus dem kanonischen Ensemble

Wir fahren fort mit der Verknüpfung der Zustandssummen und Grössen, die wir im Abschnitt der klassischen Thermodynamik kennen gelernt haben. Wir betrachten die Definition 3.1 noch einmal und widmen uns nun der Herleitung der freien Energie aus dem kanonischen Ensemble. Wir behaupten

Theorem 6.1 Die freie Energie kann folgenderweise geschrieben werden

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N) \quad (6.1)$$

Wobei Z die kanonische Zustandssumme ist. Wir betrachten alles für ein festes N (keine chemische Potentiale). Folglich gilt $F = U - TS$ für $F(T, V)$ und wir haben

$$dF = -SdT - pdV \quad (6.2)$$

Wir beginnen mit zwei Vereinfachungen

- Der Änderung der unabhängigen Variablen (bequemlichkeithalber, dass man das Resultat besser sieht)
 $T \rightarrow \beta = \frac{1}{kT}$ (ob ich β oder T schreibe spielt keine Rolle)
- Und eine Änderung des Potentials
 $F \rightarrow \beta F$

Wir versuchen nun das Theorem zu beweisen und beginnen mit ein paar Umformungen. $dF = -SdT - pdV$ wird zu

$$\begin{aligned} d(\beta F) &= Fd\beta - \beta SdT - \beta pdV = Fd\beta - \frac{\beta SdT}{d\beta}d\beta - \beta pdV = Fd\beta + \frac{S}{k\beta}d\beta - \beta pdV \\ &= Fd\beta + TSd\beta - \beta pdV = \left(\underbrace{F + TS}_U \right) d\beta - \beta pdV \end{aligned} \quad (6.3)$$

Wir verwenden, dass $\frac{dT}{d\beta} = -\frac{1}{k\beta^2}$ und können das einsetzen oben. Folglich haben wir

$$d(\beta F) = Ud\beta - \beta pdV \quad (6.4)$$

Wir versuchen nun unser Wissen mit physikalischen Grössen zu verbinden. Aus Gleichung 4.10 wissen wir, dass $U = \langle H \rangle$. Aus Gleichung 5.17 wissen wir, dass $\frac{\partial U}{\partial V} = -p$. Wenn wir das kombinieren, kommen wir auf

$$p = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle = -\frac{\int dp_1 \dots dq_f e^{-\beta H} \frac{\partial H}{\partial V}}{Z} \quad (6.5)$$

Mit den gleichen Rechnungen wie wir auf Gleichung 4.10 gekommen sind, kommen wir auf

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial Z}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z \quad (6.6)$$

Zusammen mit Gleichung 4.11 $U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$ können wir die obige Gleichung umformen und darauf die Gleichung 6.4 anwenden

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z &= \beta p = -\frac{\partial}{\partial V} (\beta F) \\ \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z &= -U = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F) \end{aligned} \quad (6.7)$$

Wir sehen, dass $(-\beta F)$ und $\ln Z$ (mit N fest) die gleichen partiellen Ableitungen haben. Somit folgt

$$-\beta F = \ln Z + \text{const.} \quad (6.8)$$

wobei die Konstante irrelevant in der klassischen Statistik ist.

6.1 Thermodynamik des idealen Gases aus dem kanonischen Ensemble

Im idealen Gas haben wir nicht wechselwirkende Teilchen und somit gilt Gleichung 3.31

$$Z_N = \prod_{i=1}^N Z_i \quad (6.9)$$

Im idealen Gas haben wir identische Teilchen. Deshalb schreiben wir

$$Z_N = (Z_1)^N \quad (6.10)$$

Wir wollen Z_1 finden. Deshalb verwenden wir das kanonische Zustandsintegral aus Gleichung 3.23 mit $H = \frac{p^2}{2m}$

$$Z_1(T, V) = \int d^3p \cdot \dots \cdot d^3q e^{-\beta H} = V \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} d^3p e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}}_{\text{Gauss Integral}} = V \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3N/2} \quad (6.11)$$

Unser Ziel ist es, die Zustandsgleichungen (innere Energie und Temperatur) des Systems zu finden und danach Gleichung 6.7 darauf anzuwenden. Deshalb brauchen wir $\ln Z$

$$\ln(Z_1)^N = \ln Z = N \ln V - \frac{3N}{2} \ln \frac{2m\pi}{\beta} \quad (6.12)$$

- Wir wenden ∂_β auf $\ln Z$ an und bekommen die **kalorische Zustandsgleichung**

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = U = \frac{3N}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{3N}{2} kT \quad (6.13)$$

- Wir wenden ∂_V auf $\ln Z$ an und bekommen die **thermische Zustandsgleichung**

$$\frac{\partial}{\partial V} \ln Z = \frac{N}{V} = \frac{\ln \Gamma}{\partial V} = \frac{p}{kT} \quad \rightarrow \quad pV = NkT \quad (6.14)$$

6.2 Gibbs Paradox

Wir betrachten ein *ideales Gas*. Wir betrachten F (kanonisches Ensemble) und S (mikrokanonisches Ensemble). Beides sind extensive Größen. Wir nehmen βF aus Gleichung 6.8 und kombinieren es mit Gleichung 6.12

$$-\beta F_{\text{ideales Gas}} = \underbrace{\frac{3N}{2} \ln(2m\pi kT)}_{\text{extensiv}} + \underbrace{N \ln V}_{\text{nicht extensiv}} \quad (6.15)$$

Das heisst wir haben $N \rightarrow \lambda N$, $V \rightarrow \lambda V$, $T \rightarrow T$ und demnach sollte $\beta F \rightarrow \lambda \beta F$ sein. Aber das scheint nicht der Fall zu sein (in N und in T ist es extensiv, aber in V nicht, das heisst wir haben eine nicht extensive Grösse in V).

Wir bemerken, dass auch (siehe Gleichung 5.21) $S_{\text{ideales Gas}} \propto \ln \Gamma = N \ln V + N \ln(2mE)^{3/2} + \text{const.}$ nicht extensiv ist in V und E .

6.2.1 Lösung: Postulat von Gibbs

Wir können Gasmoleküle als UNunterscheidbar betrachten. Das beudet, also, dass bei der Zählung der Mikrozustände man durch $N!$ dividieren muss. Man erhält eine **korrigierte Boltzmann Zählung**.

Wir bemerken, dass wir in der klassischen Mechanik identische Teilchen betrachten, welche durch ihren Herkunftsort bei $t = 0$ unterscheidbar sind. Jedoch ist das nicht der Fall in der Quantenmechanik.

Wir schreiben unser Z_{korr} auf

$$Z_{\text{korr}} = \frac{1}{N!} Z \quad (6.16)$$

für N ununterscheidbare Teilchen.

Für ein Gasgemisch mit den Teilchen A, B, ... würde das folgendermassen aussehen

$$Z_{\text{korr}} = \frac{Z}{N_A! N_B! \dots} \quad (6.17)$$

Nun erinnern wir uns an die Stirling Formel

$$\log N! \approx N \log N \quad (6.18)$$

und wenden die auf Gleichung 6.16 an.

$$\log Z_{\text{korr}} = \log Z - N \log N \quad (6.19)$$

Bemerkung 6.2 Wir machen einen Einschub und betrachten zuerst die Entropie. Wir erinnern uns an die Gleichung 5.21

$$\log \Gamma = N \log V + N \log (2mE)^{3/2} + \log c_N \quad (6.20)$$

Wir sind im Impulsraum und c_N ist das Volumen in einer $3N$ dimensionalen Kugel. Das haben wir schon zu Beginn des Kapitels in Gleichung 3.11 verwendet.

$$c_N \propto \frac{1}{\left(\frac{3}{2}N\right)!} \approx \left(\frac{2}{3N}\right)^{\frac{3N}{2}} \quad (6.21)$$

Wobei wir im letzten Schritt die Stirling Formel verwendet haben. Somit können wir für $\log c_N$ aus der Gleichung 6.20 schreiben

$$\frac{3N}{2} \log \frac{2}{3N} = N \log \left(\frac{2}{3N}\right)^{3/2} \quad (6.22)$$

Und wenn wir das in die Gleichung 6.20 einsetzen, erhalten wir

$$\log \Gamma = \underbrace{N \log V}_{\text{Problem}} + \underbrace{N \log \left(\frac{4mE}{3N}\right)^{3/2}}_{\text{extensiv}} + \text{const.} \quad (6.23)$$

Das normieren wir jetzt mit $N!$ (springender Punkt - korrigierte Boltzmann Zählung) und kommen auf

$$\frac{1}{N!} \Gamma \Rightarrow \log \frac{\Gamma}{N!} = N \log \frac{V}{N} + N \log \left(\frac{E}{N}\right)^{3/2} \quad (6.24)$$

Dies ist extensiv, da $-\log N! \approx -N \log N$

Wir können mit den Gleichungen 6.19 und 6.8 sagen, dass

$$\log(Z_{\text{korr}}) = \log Z - N \log N = -\beta(F_{\text{korr}}) = -\beta F - N \log N \quad (6.25)$$

Für das ideale Gas haben wir dann explizit

$$-\beta F_{\text{korr}} = \frac{3N}{2} \log(2m\pi kT) + N \log\left(\frac{V}{N}\right) \quad (6.26)$$

Nun gilt

$$N \rightarrow \lambda N, \quad V \rightarrow \lambda V, \quad T \rightarrow T \quad (6.27)$$

beide Terme sind nun extensiv, denn es gilt $\frac{V}{N} \rightarrow \frac{\lambda V}{\lambda N} = \frac{V}{N}$. Und zusammengefasst gilt

$$-\beta F_{\text{korr}} = \beta \lambda F_{\text{korr}} \quad (6.28)$$

Fazit: Wir wussten, dass die Entropie extensiv sein müsste, aber sie war es nicht. Durch Einführung einer “statistischen / wahrscheinlichkeitstheoretischen” Korrektur haben wir eine extensive Grösse erhalten.

Denkanstoss: In der klassischen Mechanik haben wir identische Teilchen, die unterscheidbar sind durch ihre Ankunft zu einer gewissen Zeit. Wir vergleichen mit Planeten. Jeder Planet hat bei $T = 0$ eine bestimmte Position und Impuls. Dann hat es Kräfte, etc. die die weiteren Positionen und Impulse vorgeben. Rein konzeptuell unterscheidbar aber defacto ist das nicht der Fall. Deshalb ist es auch ein wenig ein Paradox... Die Teilchen sollten ja unterscheidbar sein in der klassischen Mechanik. Wir haben so einen Widerspruch mit der Thermodynamik erhalten. Aber mit der Korrektur, dass wir das ununterscheidbar betrachtet haben, hat es geklappt. Zu dieser Zeit war es ein Trick! Wenn wir aber Quantenmechanisch denken war es ein Geniestreich und das Konzept der Quantenmechanik.

6.3 Zellengrösse h^f

Nicht so relevant für diese Vorlesung, aber spannend, wenn man den Sprung zur QM machen will. Das momentane Problem ist, dass die Impulskoordinaten p und die Ortskoordinaten q eine Dimension haben. Mit dem h^f werden wir diese Dimension wieder los. Aber da es eine Konstante ist, können wir h^f in der klassischen Statistik weg denken.

6.3.1 Klassische mechanische Statistik

Eine Änderung der Zellengrösse entspricht einer multiplikativen Konstante im Γ Raum. Das heisst verglichen mit der Gleichung 3.2

$$\Gamma \rightarrow \frac{\Gamma}{h^f} = \frac{1}{h^f} \int dp_1 \cdot \dots \cdot dq_f \quad (6.29)$$

Wobei h die Plank Konstante (Das wissen wir jetzt schon. Früher war das einfach irgend eine Konstante c) ist und f die Anzahl Freiheitsgrade. Da beides Konstanten sind, sehen wir, dass also eine additive Konstante in S entsteht ($S \propto \ln \Gamma$). Dies ist irrelevant in der klassischen Thermodynamik, denn dort haben wir jeweils den Unterschied der Entropie (ΔS) betrachtet. Genauer würde für die Zellengrösse $\neq 0$ über die Anzahl Zellen summiert um Γ zu finden. Aber wenn die Zellengrösse gegen 0 geht, gilt dass die Summe zum Integral wird.

6.3.2 Klassischer Grenzfall der Quantenstatistik

Wir behaupten

Theorem 6.3 *Zellengrösse = $(h_{\text{Planck}})^f$ ist die richtige additive Konstante, sodass der Dritte Hauptsatz erfüllt ist (also $S \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$).*

Wir korrigieren die Gleichung 6.16 (behandelt UNunterscheidbare Teilchen) mit der Zellengrösse.

$$Z_{\text{korr}} = \frac{Z}{h^f N!} \quad \text{für } N \text{ ununterscheidbare Teilchen} \quad (6.30)$$

Entsprechend für Γ

$$\Gamma_{\text{korrr}} = \frac{\Gamma}{h^f N!} \quad \text{für } N \text{ ununterscheidbare Teilchen} \quad (6.31)$$

Den vollständigen Beweis werden wir in der Quantenstatistik sehen.

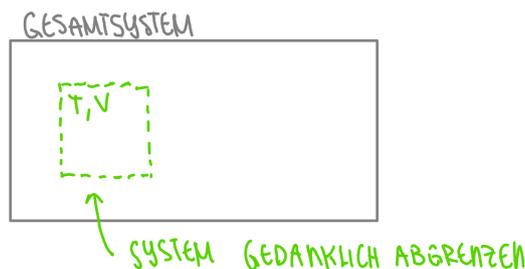
7 Grosskanonisches Ensemble

Nun interessieren wir uns noch für den Fall, dass N nicht fest ist. Durch die verschiedenen Teilchensorten erhalten wir ein chemisches Potential. Wir definieren das grosskanonische Potential. Wir nutzen dazu die Gibbs Duhem Relation und die Gleichung 6.30 und erhalten

Definition 7.1 *Grosskanonisches Potential*

$$\Omega \equiv F - \sum_i \mu_i N_i = -p(T, \mu_i)V = \Omega(T, \mu, V) \quad (7.1)$$

Wir vergleichen das mit den Schritten, wie wir gemacht haben, um vom Mikrokanonischen zum kanonischen Ensemble zu kommen. Im Gesamtsystem $(T, V_{\text{tot}}, N_{\text{tot}}) = \text{fest}$ betrachten wir das kanonische Ensemble (siehe 3.1).



Das grüne System ist nur gedanklich abgetrennt und nicht mit Wänden. Wir betrachten das System mit (T, V) fest aber $N \neq \text{fest}$.

Sei $V_{\text{tot}} \gg V \rightarrow V_{\text{tot}} - V = V_2$

und $N_{\text{tot}} \gg N \rightarrow N_{\text{tot}} - N = N_2$

Wobei wir mit V_{tot} das im Bild grau eingezeichnete Gesamtsystem meinen. Wir erhalten

$$H_{\text{tot}} = H_N(p, q) + H_{N_2}(p_2, q_2) + H_{\text{Wechselwirkung}} \quad (7.2)$$

Wir bemerken, dass wir die $H_{\text{Wechselwirkung}}$ in der Energiebilanz vernachlässigen können (es ist jedoch wichtig und vorhanden um das Gleichgewicht herzustellen). Im kanonischen Ensemble gilt die kanonische Wahrscheinlichkeitsdichte 3.26

$$\rho = \frac{e^{-\beta H_{\text{tot}}}}{Z_{\text{tot}}} \quad (7.3)$$

Wiederum sind wir nicht an Mikrozuständen im Gesamtvolumen V_2 interessiert. Also summieren wir über die Mikrozustände im V_2

$$\underbrace{\rho(p, q, N)}_{\text{System}} = \frac{e^{-\beta H_N(p, q)}}{Z_{\text{tot}}} \underbrace{\int e^{-\beta H_{N_2}} \underbrace{dp \cdot \dots \cdot dq}_{\text{Variablen in } V_2, N_2}}_{\equiv Z_2(\beta, V_2, N_2)} \quad (7.4)$$

Wir betrachten die Taylorentwicklung

$$\begin{aligned} & \log Z_2(\beta, V_2, N_2) - \log Z_{tot}(\beta, N_{tot}, V_{tot}) \\ & \approx - \left(\frac{\partial \log Z}{\partial N} \right) \Big|_{N=N_{tot}, \beta, V_{tot}} N - \left(\frac{\partial \log Z}{\partial V} \right) \Big|_{V=V_{tot}, \beta, N_{tot}} V \end{aligned} \quad (7.5)$$

mit der Gleichung 6.8 erhalten wir mit den Zusammenhängen aus 5.19

$$\frac{\partial \log Z}{\partial N} = -\beta \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{TV} = -\beta \mu \quad (7.6)$$

Eingesetzt in die Taylorentwicklung kommen wir auf

$$\log Z_2(\beta, V_2, N_2) - \log Z_{tot}(\beta, N_{tot}, V_{tot}) \approx \beta \mu N - p \beta V = \beta [\mu N - pV] \approx \log \frac{Z_2}{Z_{tot}} \quad (7.7)$$

Daraus erhalten wir

$$\frac{Z_2}{Z} \approx e^{\beta(\mu N - pV)} \quad (7.8)$$

Und schlussendlich

$$\rho(p_i q_i N) = \frac{e^{-\beta[H_N(p_i, q_i) - \mu N]}}{e^{\beta pV}} = \frac{e^{-\beta(H_N(p_i, q_i) - \mu N)}}{Q} \quad (7.9)$$

Den Nenner erhalten wir aus der Normierung. Alle Grössen von Q hängen nicht von p_i, q_i ab, das heisst der Druck p (makroskopische Grösse) hängt somit auch nicht von p_i, q_i ab

Wir können nun das ρ folgend normieren

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int dq \cdot \dots \cdot dp \rho = 1 \quad (7.10)$$

Wir müssen aufpassen! Die Summe kommt daher, da das ρ auch vom N abhängt. Es können 0 bis ∞ viele Teilchen vorhanden sein! Deshalb summieren wir noch vorher. Das ρ aus Gleichung 7.9

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{1}{Q} \sum_{N=0}^{\infty} \int dq \cdot \dots \cdot dp e^{-\beta[H_N - \mu N]} = \frac{1}{Q} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \underbrace{\int dq \cdot \dots \cdot dp e^{-\beta H_N}}_{Z_N(\beta, V)} \\ &= \frac{1}{Q} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N \end{aligned} \quad (7.11)$$

Den letzten Schritt haben wir auch schon beim kanonischen Zustandsensemble gemacht. Nach Umformen der Gleichung 7.11 erhalten wir zusammen mit der folgenden Definition

Definition 7.2 Fugazität $\mathfrak{z} = e^{\beta \mu}$

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N(\beta, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \mathfrak{z}^N Z_N \quad (7.12)$$

Und wir sehen die grosskanonische Zustandssumme (= eine Art Laplace Transformierte der kanonischen Zustandssumme (Variable N))

$$Q = Q(\mathfrak{z}(\mu), \beta, V) \quad (7.13)$$

und das ρ , das wir suchen ist somit

$$\rho = \frac{\mathfrak{z}^N e^{-\beta H_N}}{\sum_{N=0}^{\infty} \mathfrak{z}^N Z_N(T, V)} \quad (7.14)$$

Wobei wir oben die Fugazität \mathfrak{z} haben und unten Q .

Jetzt verbinden wir $Q = e^{\beta \rho V}$ mit Ω aus der Gleichung 7.1

$$\log Q = (-\beta pV) = -\frac{pV}{kT} = \beta \Omega \quad (7.15)$$

Wir sehen, dass der Logarithmus der grosskanonischen Zustandssumme Ω ist.

Wir vergleichen das mit der kanonischen Zustandssumme

$$\log Z = -\beta F \quad (7.16)$$

Hier hatten wir die freie Energie!

Wenn wir sagen wir nehmen $\bar{N} = \langle N \rangle$, dann behaupten wir:

Theorem 7.3

$$\bar{N} = \mathfrak{z} \frac{\partial}{\partial \mathfrak{z}} \log Q(\mathfrak{z}, V, T) \quad (7.17)$$

Wir beweisen die Behauptung mit

$$\mathfrak{z} \frac{\partial}{\partial \mathfrak{z}} \log Q = \mathfrak{z} \frac{1}{Q} \sum N \mathfrak{z}^{N-1} Z_N = \frac{1}{Q} \sum_{N=0}^{\infty} N \mathfrak{z}^N Z_N = \langle N \rangle \quad (7.18)$$

Für makroskopische Systeme liegen die Unterschiede zwischen den Gesamtheiten unterhalb den Messgenauigkeiten, sodass es gleichgültig ist, welche Gesamtheit für die Beschreibung des Systems benutzt wird. Dies ist nicht der Fall für mikroskopische Systeme.

Wie zuvor bei den andern Zustandssummen wollen wir das Gibbs'sche Paradoxon umgehen. Die korrigierte Grosskanonische Zustandssumme für ununterscheidbare Teilchen lauten dann

$$Q_{\text{korr}} = \sum_{N=0}^{\infty} \mathfrak{z}^N \frac{Z_N}{N!} \quad (7.19)$$

8 Anwendung: Paramagnetismus

Mit der statistischen Mechanik kann man auch Systeme beschreiben, die schwerer zugänglich sind als das ideale Gas. Beispielsweise betrachten wir das Modell einer paramagnetischen Substanz. Die Mikrodynamik ist mittels ortsfesten Dipolen modelliert.

- N ortsfeste (d.h. unterscheidbare) frei drehbare magnetische Dipolmomente (sind an Teilchen assoziiert) $\vec{\mu}$ im äusseren Magnetfeld \vec{H} (wir wählen $\vec{H} \parallel \vec{e}_z$)
- Wir haben keine Wechselwirkung zwischen den Dipolen. Deshalb können sich die Dipole beliebig am Magnetfeld ausrichten.
- Der Beitrag eines Dipols zur potentiellen Energie

$$E_i = -\vec{\mu}_i \cdot \vec{H} \quad (8.1)$$

Achtung: Hier ist $\vec{\mu}$ ein Dipolmoment und nicht ein chemisches Potential

- Das totale magnetische Moment ist

$$\langle \vec{M} \rangle = \left\langle \sum_i \vec{\mu}_i \right\rangle \quad (8.2)$$

Wir berechnen die kanonische Zustandssumme für die folgende Energie (Achtung: \vec{H} ist das Magnetfeld und nicht der Hamiltonian. Also wird $e^{-\beta H}$ zu $e^{-\beta E}$)

$$E = - \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \cdot \vec{H} = \mu H \sum_{i=1}^N \cos \theta_i \quad (8.3)$$

Da nicht alle gleich ausgerichtet sind, müssen wir das über die verschiedenen ϕ_i machen mit $d\Omega^i = d \cos \theta_i d\phi_i$ ergibt sich für den Exponenten

$$\begin{aligned} Z_N(H, T) &= \int d\Omega^{(1)} d\Omega^{(2)} \dots d\Omega^{(N)} e^{\frac{\mu H}{kT} \sum_{i=1}^N \cos \theta_i} \\ &= \left[\int d\Omega e^{\frac{\mu H}{kT} \cos \theta} \right]^N = [Z_1(H, T)]^N \end{aligned} \quad (8.4)$$

Im Zweiten Schritt sagen wir, dass alle N 's gleich sind. Wir bemerken, dass wir keinen Faktor $1/N!$ angefügt haben, da Dipole unterscheidbar sind. Wir schreiben für den Z_1 Term mittels oben erwähnter Variablentransformation

$$Z_1(H, T) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 (d \cos \theta) e^{\frac{\mu H}{kT} \cos \theta} = \frac{2\pi kT}{\mu H} \left(e^{\frac{\mu H}{kT}} - e^{-\frac{\mu H}{kT}} \right) = \frac{4\pi kT}{\mu H} \sinh\left(\frac{\mu H}{kT}\right) \quad (8.5)$$

Das mittlere magnetische Moment eines Dipols kann dank unserem Z_1 in Kugelkoordinaten wie folgt ausgedrückt werden

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \frac{1}{Z_1(H, T)} \int \mu \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \theta \\ \cos \theta \sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix} e^{\frac{\mu H}{kT} \cos \theta} \underbrace{\sin \theta d\theta}_{-(d \cos \theta)} d\phi \quad (8.6)$$

Da $\phi \in [0, 2\pi]$ erhält man sofort $\langle \mu_x \rangle = \langle \mu_y \rangle = 0$ und

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\mu}{Z_1(H, T)} \int \cos \theta e^{\frac{\mu H}{kT} \cos \theta} (d \cos \theta) d\phi \quad (8.7)$$

Durch ableiten nach H erhält man einen $\cos \theta$. Somit können wir schreiben

$$\langle \mu_z \rangle = kT \frac{\partial}{\partial H} \ln Z_1(H, T) \quad (8.8)$$

Entsprechend kann man die mittlere totale makroskopische Magnetisierung berechnen

$$\langle M_z \rangle = kT \frac{\partial}{\partial H} \ln Z_N(H, T) = -\frac{\partial}{\partial H} F(H, T) \quad (8.9)$$

Somit bekommt man für die **freie Energie** F (extensiv in N) zusammen mit $F = -kT \ln Z(T, V, N)$

$$F(H, T) = -NkT \ln \left(\frac{4\pi kT}{\mu H} \sinh \frac{\mu H}{kT} \right) \quad \text{und} \quad \langle M_z \rangle = N\mu \underbrace{\left(\coth \frac{\mu H}{kT} - \frac{kT}{\mu H} \right)}_{\equiv L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}} \quad (8.10)$$

$L(x)$ wird auch die Langevin Funktion genannt.

$\coth(x)$ für $x \rightarrow 0$ hat eine Singularität in $\frac{1}{x}$

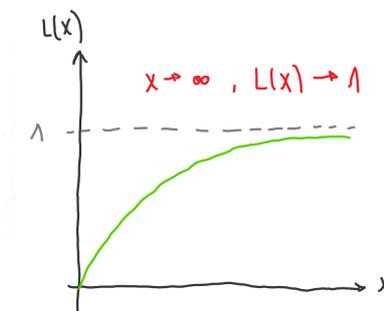
Jedoch mit $-\frac{1}{x}$ ist $L(x)$ regulär im Limes $x \rightarrow 0$ wie man an der Taylorentwicklung erkennen kann

$$\frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots \quad (8.11)$$

Wir diskutieren die Gleichung für M und sagen

- x klein, haben wir hohe Temperaturen oder ein kleines Magnetfeld
- x gross, haben wir kleine Temperaturen oder ein grosses Magnetfeld

Bei tiefen Temperaturen sind alle magnetischen Dipole ausgerichtet. Das sieht im Plot folgendermassen aus



Falls $x \ll 1$, dann ist das Magnetfeld im wesentlichen

$$\langle M_z \rangle = \frac{N\mu^2}{3kT} H \quad (8.12)$$

Da eine Richtung beliebig ist, können wir sagen

$$\langle \vec{M} \rangle = \frac{N\mu^2}{3kT} \vec{H} \quad (8.13)$$

In diesem Fall ist die magnetische Suszeptibilität gegeben durch

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial H} = \frac{N\mu^2}{3kT} = \frac{C}{T} \quad (8.14)$$

Wobei C eine Konstante ist.

Aus der freien Energie lässt sich die **Entropie** berechnen

$$S(H, T, N) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{H, N} = Nk \ln \left(\frac{4\pi kT}{\mu H} \sinh \frac{\mu H}{kT} \right) - \frac{N\mu H}{T} L \left(\frac{\mu H}{kT} \right) \quad (8.15)$$

Wobei L die Langevin Funktion aus Gleichung 8.10 ist.

Die **innere Energie** ergibt sich durch die Legendre Transformation

$$U = F + TS = -\langle M_2 \rangle H = -N\mu H L \left(\frac{\mu H}{kT} \right) \quad (8.16)$$

Die **Wärmekapazität** bei konstantem Magnetfeld ergibt sich aus

$$c_H = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{H, N} = \frac{\partial}{\partial x} (-N\mu L(x)) \frac{\partial x}{\partial T} H = Nk \left(1 - \frac{x^2}{\sinh^2 x} \right) \quad (8.17)$$

Wobei wir $x = \frac{\mu H}{kT}$ geschrieben haben. Für hohe Temperaturen (also kleine x) verschwindet die Wärmekapazität und $c_H(T \rightarrow \infty) \rightarrow 0$. Das gleiche auch für kleine Magnetfelder.

Literatur

Dieses Skript basiert auf der Vorlesung von Professor P. Jetzer aus dem Herbstsemester 2020 an der Universität Zürich. Einige Quellen der Inspiration sowie weiterführende Literatur sind:

- R. Becker, “Theorie der Wärme”, Springer Verlag, 1978
- G. Adam und O. Hittmair, “Wärmetheorie”, Vieweg, 1978
- K. Huang, Statistische Mechanik I und II, Bibliographisches Institut Mannheim, 1964
- L. Landau, und E. Lifshitz, Lehrbuch der Theoretischen Physik Band V: Statistische Physik, Akademie Verlag Berlin, 1983

sowie Vorlesungsnotizen aus den Vorjahren:

- [Thermodynamik HS 17, Prof. T. Neupert](#)
- [Thermodynamik HS 18, Prof. T. Gehrman](#)