

womit wir finden:

$$\begin{aligned}\langle \hat{H} \rangle_G &= \left. \frac{\partial}{\partial \gamma} \right|_{\alpha} \ln Z^G, \\ \langle \hat{N} \rangle_G &= \left. \frac{\partial}{\partial \alpha} \right|_{\gamma} \ln Z^G.\end{aligned}$$

Die erste Formel ist völlig analog zum kanonischen Ensemble, und genauso wie dort lassen sich auch Energie-Fluktuationen (Spezifische Wärme) untersuchen. Neu ist das Resultat für den Erwartungswert der Teilchenzahl. Wie bei der Energie lassen sich auch für die Teilchenzahl die Fluktuationen berechnen²⁰.

3.6.4 Aufgaben

1. Man zeige, dass gilt $\langle \hat{H} \rangle_G = U$, sowie $\langle \hat{N} \rangle_G = \bar{N}$. Dabei verwende man die Definition von Ω , Glg. (3.23).
2. Man berechne die Varianz der Energie und der Teilchenzahl und zeige, dass $\langle (\Delta \hat{H})^2 \rangle_G = k_B T^2 C_{V\alpha}$, sowie $\langle (\Delta \hat{N})^2 \rangle_G = k_B T \left. \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right|_T$.
3. Man untersuche die relativen Fluktuationen der Energie und der Teilchenzahl.
4. Man berechne die Korrelation von Energie- und Teilchenzahl-Fluktuationen im großkanonischen Ensemble, $\langle \Delta \hat{N} \Delta \hat{H} \rangle_G$. Hinweis: man drücke die Fluktuationen durch die Operatoren und ihre Erwartungswerte aus.

3.7 Großkanonisches Ensemble mit Volumenausgleich

Wir betrachten nun zwei Teilsysteme mit einer beweglichen Wand zwischen ihnen (z.B. Kolben in einem Motor oder elastische Trennwand etc.), s. Abb. 3.9.

3.7.1 Systeme mit Energie-, Teilchen- und/oder Volumenaustausch. Druck

Wir maximieren wieder die Entropie, die sich nach dem Kontakt beider Teilsysteme einstellt. Dabei bleibt das Gesamtvolumen konstant, nur die Aufteilung kann sich ändern gemäß $V'_2 = V - V'_1$:

$$0 \stackrel{!}{=} dS_{12} = \dots dE'_1 + \dots dN'_1 + \left(\left. \frac{\partial S'_1}{\partial V'_1} \right|_{E'_1, N'_1; V} - \left. \frac{\partial S'_2}{\partial V'_2} \right|_{E'_2, N'_2; V} \right) dV'_1,$$

wobei der Klammerausdruck (gleichzeitig mit den beiden anderen) verschwinden muss. Die dort auftretende Ableitung definieren wir zu

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E, N} =: \frac{p}{T},$$

wobei p der Druck ist (wir sehen später, dass er mit dem Druck aus der Thermodynamik übereinstimmt). Die Stabilitätsbedingung bezüglich Volumenänderung wird damit zu $p_1 = p_2$. Dies können wir wieder verallgemeinern auf Systeme mit beliebiger Aufteilung, so dass die allgemeine Stabilitätsbedingung bezüglich Kompression oder Expansion ein homogener Druck ist.

²⁰Aufgabe: Man berechne die Fluktuation der Teilchenzahl.

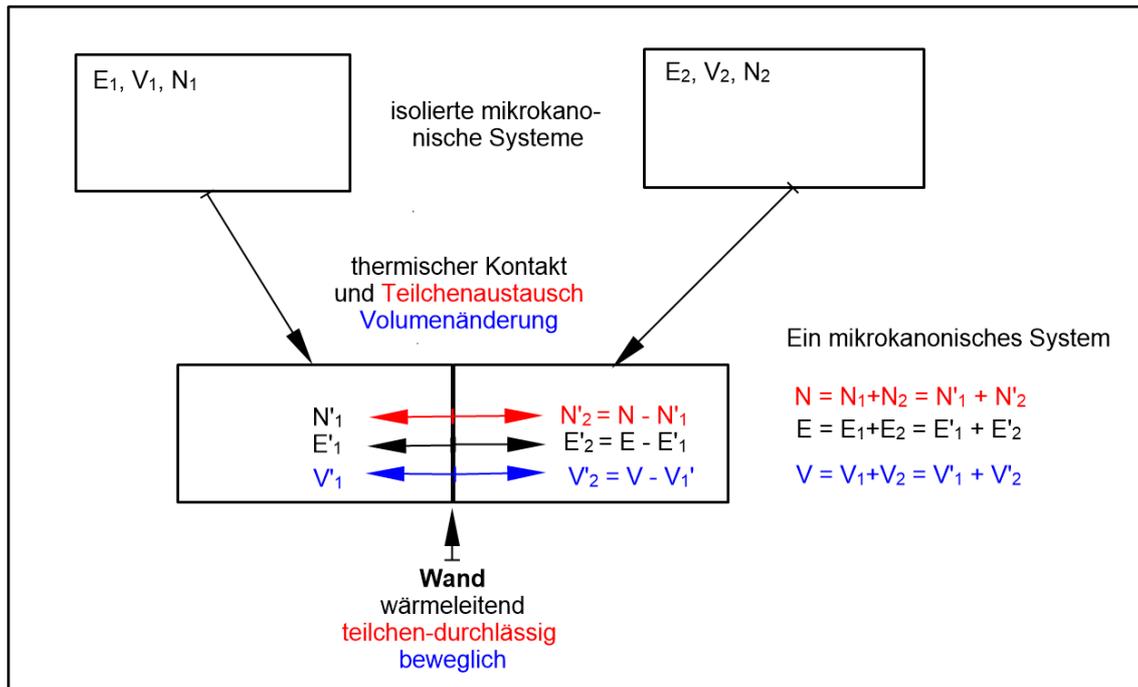


Abbildung 3.9: Zwei mikrokannnische Systeme (oben) werden in thermischen Kontakt gebracht, wobei - zusätzlich zum Fall von Abb. 3.7 - neben Teilchenaustausch auch eine Volumenänderung gestattet ist. Sie gehen in ein einheitliches mikrokannnisches System über, wobei sich die Energie, die Teilchenzahl und das Volumen in den beiden Teilen ändern, bei fixierter Gesamtenergie, Gesamtteilchenzahl und Gesamtvolumen. Ein stabiles Gleichgewicht (Maximum der Entropie) ist erreicht, wenn sich gleiche Temperaturen, chemische Potentiale und Drücke eingestellt haben, s. Rechnung.

3.7.2 Herleitung des Dichteoperators

Wir betrachten nun wieder ein "kleines" System, das in einen Thermostaten eingebettet ist. Zusätzlich zum großkanonischen Ensemble wird jetzt aber zugelassen, dass sich auch das Systemvolumen ändern kann.

Aufgabe: Man wiederhole die Herleitung des großkanonischen Dichteoperators mit der Erweiterung auf Volumenänderung (bewegliche Wand), vgl. Abschnitt (3.7.1). Zeigen Sie, dass der Dichteoperator anstelle des großkanonischen Potentials die Funktion $K(T, p, \mu) = U - TS + pV - \mu N$ enthält.

Bemerkung: In einem homogenen System im thermodynamischen Gleichgewicht können p, T, μ nicht unabhängig variiert werden (die Zustandsfunktion kann nicht nur von intensiven Größen abhängen). Dies folgt aus der Gibbs-Duhem-Relation, s. Abschnitt 4.2. Praktisch relevant sind also Situationen, wo Kombinationen aus maximal zwei Austauschprozessen (Energie-, Teilchen- bzw. Volumenaustausch) auftreten.

3.8 Zusammenfassung der wichtigsten thermodynamischen Ensembles

Die statistische Mechanik liefert den strengen Übergang von der Quantenmechanik (bzw. klassischer Mechanik) des N -Teilchen-Problems zu einer Wahrscheinlichkeitsbeschreibung:

(1) $\hat{H}_N|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle$

(2) Mit einem vollständigen Orthonormalsystem $\{|i\rangle\}$ können wir eine Dichtematrix

$$\begin{cases} \varrho_i = \langle i|\hat{\varrho}|i\rangle, & \text{Quantenmechanisch} \\ P(\Omega), & \text{klassisch} \end{cases}$$

definieren, welche die Wahrscheinlichkeit (statistischer Mittelwert im thermodynamischen Gleichgewicht) des Mikrozustandes $|i\rangle$ bzw. Ω angibt.

(3) Die Normierungskonstante aller diskutierten Ensembles ist die entsprechende Zustandssumme Z . Aus $\ln(Z)$ [bzw. $-\ln(Z)$] folgt dann das dem Ensemble entsprechende thermodynamische Potential, aus welchem wiederum alle thermodynamischen Größen bestimmbar sind. Insofern sind die Zustandssummen bereits fundamentale Beschreibungen der thermodynamischen Systeme.

Wir haben die folgenden drei wichtigsten Ensembles kennengelernt:

isoliert	Wärmeaustausch	Wärme- u. Teilchenaustausch	System
mikrokanonisch (μ)	Kanonisch (K)	großkanonisch (G)	Ensemble
U, V, \bar{N}	T, V, \bar{N}	T, V, μ	Fix. TD Größen
$U \leq E_j \leq U + \Delta E$ $N \equiv \bar{N}$	$E_j \neq U, \langle \hat{H} \rangle_K = U$ $N \equiv \bar{N}$	$E_N^j \neq U, \langle \hat{H} \rangle_G = U$ $N \neq \bar{N}, \langle \hat{N} \rangle_G = \bar{N}$	Mikroskopische Größen
$\delta N = \delta U \equiv 0$	$\delta \hat{N} = 0, (\delta \hat{H})_K \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$	$(\delta \hat{N})_G \sim \frac{1}{\sqrt{N}}, (\delta \hat{H})_G \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$	Relative Flukt.
$\varrho_i^\mu(U) = \frac{1}{Z^\mu} \Delta[E_i - U]$	$\varrho_i^K = \frac{1}{Z^K} e^{-\beta E_i}$	$\varrho_{i,N}^G = \frac{1}{Z^G} e^{\beta(\mu N - E_N^i)}$	Dichteoperator
$Z^\mu = \sum_{E_j \in [U, U+\Delta E]} 1$	$Z^K = \sum_i e^{-\beta E_i}$	$Z^G = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i e^{\beta(\mu N - E_N^i)}$	Zust.summe
$S(U, V, \bar{N})$ $= k_B \ln Z^\mu(U, V, \bar{N})$ Entropie	$F(T, V, \bar{N})$ $= -k_B T \ln Z^K(T, V, \bar{N})$ Freie Energie	$\Omega(T, V, \mu)$ $= -k_B T \ln Z^G(T, V, \mu)$ Großkanonisches Potential	Thermodyn. Potential
$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}d\bar{N}$	$F = U - TS$ $dF = -SdT - pdV + \mu d\bar{N}$	$\Omega = U - TS - \mu\bar{N}$ $d\Omega = -SdT - pdV - \bar{N}d\mu$	Thermodyn. Relation

Im Rahmen der Thermodynamik werden wir noch weitere thermodynamische Potentiale kennenlernen, welche von anderen Kombinationen der Variablen U, T, V, p, \bar{N}, μ abhängen. Diese lassen sich im Prinzip ebenfalls auf ein Ensemble zurückführen. Die Rechnungen verlaufen analog zu denen für das kanonische und das großkanonische Potential. Solche Überlegungen können helfen, sich klar zu machen, welche Situation ein gegebenes thermodynamisches Potential überhaupt beschreibt.

3.9 Die Gibbsche Fundamentalgleichung

Eine wichtige Grundlage der Thermodynamik sind die Hauptsätze. Hier untersuchen wir den Energie-Erhaltungssatz (1. Hauptsatz) und die verschiedenen Beiträge zur Energie. Unsere Betrachtungen im Rahmen der Statistischen Physik basierten auf einem Wahrscheinlichkeits-Zugang, dessen zentrale Größe die Entropie ist, die wir mikroskopisch, aus der Zustandssumme, berechnet haben. Daher ist die Entropie auch der Ausgangspunkt für die folgenden Untersuchungen.

3.9.1 Allgemeine Entropiebilanz

Die Gesamtänderung der Entropie ist bestimmt durch folgende Änderung physikalischer Größen:

$$dS(E, V, N, a) = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V, N, a} dE + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E, N, a} dV + \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E, V, a} dN + \left. \frac{\partial S}{\partial a} \right|_{E, V, N} da,$$

wobei die jeweils anderen Variable fixiert sind. Die verschiedenen Ableitungen der Entropie haben wir bereits mit anderen physikalischen Größen identifiziert, sodass wir erhalten

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN + \frac{A}{T} da, \quad \text{Gibbs'sche Fundamentalgleichung}$$

3.9.2 Energie-Erhaltungssatz. Beiträge zur Energie

Nun stellen wir die Gibbs'sche Fundamentalgleichung nach dem Energiedifferenzial um:

$$dE = TdS - pdV + \mu dN - Ada. \quad (\text{Energiesatz nach Helmholtz})$$

Wir identifizieren nun $TdS = \delta Q$ als zu-/abgeführte Wärmeenergie, $-pdV = \delta W_{\text{Mech}}$ als mechanische Arbeit, $\mu dN = \delta W_{\text{Chem}}$ als "chemische" Energie (verknüpft mit der Hinzufügung/Entfernung von Teilchen), sowie $Ada = -\delta W_{\text{ext}}$ als die Energie externer Felder. Damit nimmt der Energiesatz folgende Form an:

$$dE = \delta Q + \delta W_{\text{Mech}} + \delta W_{\text{Chem}} + \delta W_{\text{ext}}.$$

Bemerkung: Die (Gesamt-)Energie ist ein vollständiges Differential, d.h. E ist wegunabhängig. (Man betrachte E im Raum, der von S, V, N, a aufgespannt wird. Man kann den Übergang von $E(S, V, N, a)$ zu einer anderen Energie $E(S', V', N', a')$ kontinuierlich über verschiedene Pfade konstruieren. $E(S', V', N', a') = E(S, V, N, a) + \int_{\gamma} dE$ ist unabhängig vom gewählten Weg γ zwischen (S, V, N, a) und (S', V', N', a') , siehe Abbildung 3.10.

Die „ δ “-Beiträge hingegen sind wegababhängig.

(a) Wärmeenergie

$$\delta Q \begin{cases} > 0, & \text{System nimmt Wärmeenergie auf, die Temperatur steigt} \\ < 0, & \text{System gibt Wärmeenergie ab, die Temperatur sinkt} \end{cases}$$

Wir definieren $\delta Q =: CdT$ mit $C \geq 0$. Der gebräuchliche Proportionalitätsfaktor²¹ C ist dabei im Allgemeinen selbst eine Funktion der Temperatur, $C(T)$ (d.h. i.a. liegt kein linearer Zusammenhang zwischen δQ und dT vor) und eine Materialgröße.

(b) Teilchenaustausch

$$\delta W_{\text{chem}} = \mu dN, \quad \delta W_{\text{chem}} \begin{cases} > 0, & \text{endotherm} \\ < 0, & \text{exotherm} \end{cases}$$

Wir können auch schreiben, dass $\mu = \frac{\delta W_{\text{chem}}}{dN}$. Für jedes Material kann man eine chemische Zustandsgleichung finden der Form $\mu = \mu(N, V, T, a)$.

Beispiel: Phasenübergang zwischen flüssigem und Gas-Zustand mit einer Teilchensorte. Im Gleichgewicht gilt $\mu_f = \mu_G$ und ist damit eine Gleichung für die Parameter N, V, T, a .

²¹die bereits vorher eingeführte Wärmekapazität

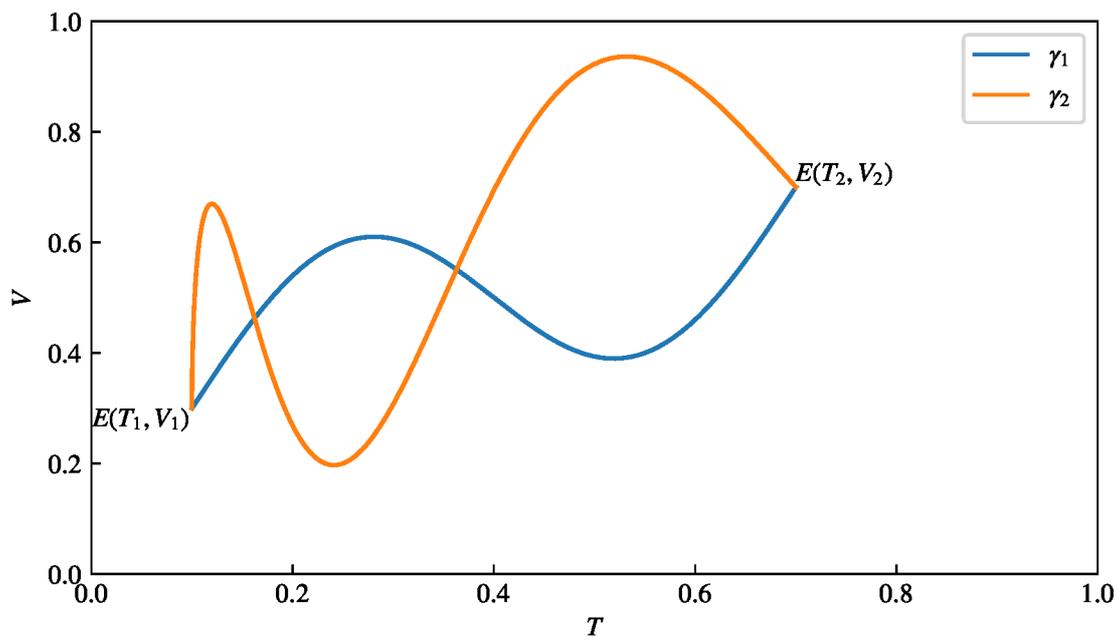


Abbildung 3.10: Wegunabhängigkeit der Energiedifferenz. Wir können ein System von (T_1, V_1) auf verschiedene Wege in (T_2, V_2) überführen. Im Laufe dieses Prozesses wird die Energie des Systems geändert. Die Differenz der Energie, $E(T_1, V_1) - E(T_2, V_2)$, ist jedoch vom genauen Prozess unabhängig. Für kleine Wegstücke ist die Änderung der Gesamtenergie (Innere Energie) also ein vollständiges Differential.

(c) Mechanische Arbeit

Erinnerung: Mechanische Energie ist das negative Integral der Kraft über eine Strecke. Die Kraft F in unserer Formulierung wird über den Druck p und die Fläche A ausgedrückt, $F = pA$. Damit wird die verrichtete mechanische Arbeit zu [vgl. Abb. 3.11]

$$\delta \text{Arbeit} = F dh = p \underbrace{A dh}_{dV},$$

$$\delta W_{\text{Mech}} = -F dh = -p \underbrace{A dh}_{dV},$$

wobei die mechanische Energie, die im System verbleibt, um den entsprechenden Betrag abnimmt.

3.9.3 Weitere Energie-Beiträge

Einem thermodynamischen System kann durch Einwirkung äußerer Kräfte Energie zugeführt oder entzogen werden, d.h. es nimmt Energie auf ($\Delta W > 0$) oder es verliert Energie (verrichtet Arbeit, $\Delta W < 0$).

Beispiel: Das Beispiel der Druck-Kraft $F = p \cdot A$ (p Druck, A Fläche, $\mathbf{F} \perp \mathbf{A}$) hatten wir bereits oben diskutiert. Bei Kompression nimmt das System Energie von außen auf. Bei konstantem Druck und konstanter Fläche ergibt sich die Energie $\Delta W = -p \cdot A \cdot \Delta x = -p \Delta V$ (Konvention: $\Delta x < 0 \Leftrightarrow \Delta W > 0$). Dieses Beispiel verallgemeinern wir jetzt.

In der Natur können solche Kräfte und ähnliche Energiebeiträge durch viele verschiedene Effekte entstehen. Im Folgenden sei A eine verallgemeinerte Kraft (intensiv) und a eine verallgemeinerte Länge (extensiv).

Durch Legendre-Transformationen (siehe Thermodynamik) findet man dann Potentiale, welche auch von den verallgemeinerten Kräften A abhängen anstatt von den verallgemeinerten Längen

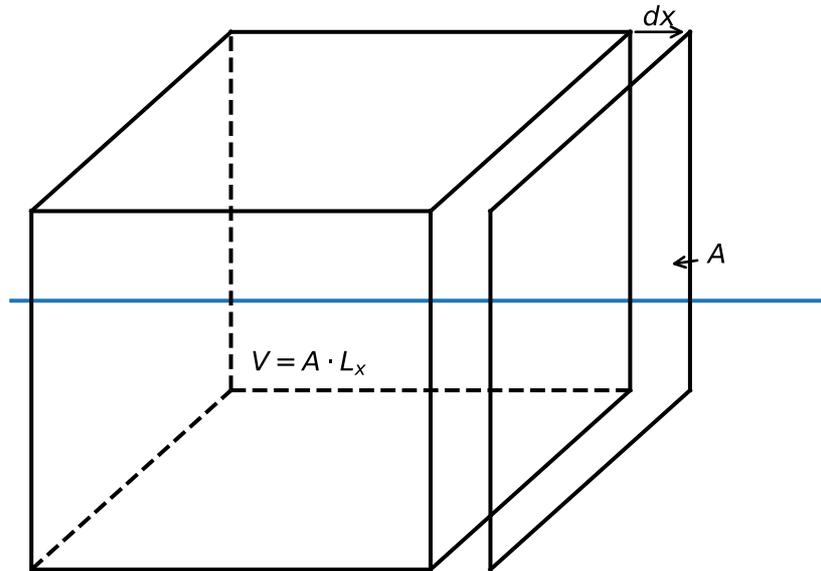


Abbildung 3.11: Im Volumen V herrscht ein Druck p vor. Auf einer Fläche A ergibt dies eine Kraft $F = pA$. Beim Verschieben der Wand um dx nach außen leistet das System Arbeit in Höhe $Fdx = pAdx = pdV$. Die innere Energie des Systems nimmt bei diesem Prozess also um pdV ab.

Prozess/Effekt	Zustandsvariable	Energie $\delta W = A \cdot da$
Kompression/Expansion von Gasen/Flüssigkeiten	V : Volumen p : Druck	$-pdV$
Elastische Deformation (Festkörper/Flüssigkeiten)	$\epsilon_{\alpha\beta}$ Deformationstensor $\sigma_{\alpha\beta}$: Spannungstensor	$\sum_{\alpha,\beta=1}^3 \sigma_{\alpha\beta} d\epsilon_{\alpha\beta}$
Oberflächenänderung	S : Oberfläche σ : Oberflächenspannung	σdS
Längenänderung (Festkörper)	l : Länge F : Zugkraft	$F \cdot dl$
Batterie	Q : elektrische Ladung U : Spannung	$U \cdot dQ$
Elektrische Polarisierung (Atome, Moleküle, Festkörper etc.)	P : Polarisierung E : Elektrische Feldstärke	$E \cdot dP$
Magnetisierung (Atome, Moleküle, Festkörper etc.)	M : Magnetisierung H : Magnetische Feldstärke	$H \cdot dM$

Tabelle 3.1: Wichtige Zustandsvariable und die mit ihnen verbundenen Prozesse und Energiebeiträge.

a. Dies kann sehr nützlich sein zum Beispiel bei elektrischen und magnetischen Feldern, die extern gesteuert werden, und in Reaktion auf die erst Polarisierung oder Magnetisierung auftritt.

3.10 Aufgaben

Für den Fall eines nichtwechselwirkenden Systems (ideales Gas) lassen sich viele Ausdrücke vereinfachen und explizit berechnen. Insbesondere

1. Drücken Sie die kanonische Zustandssumme $Z^K(N, V, T)$ eines N -Teilchen-Systems durch den Ausdruck für 1 Teilchen, $Z^K(1, V, T)$, aus.
2. Drücken Sie die großkanonische Zustandssumme durch $Z^K(1, V, T)$ aus.
3. Berechnen Sie $Z^K(1, V, T)$ für ein nichtentartetes System.

Weitere Aufgabenstellungen zu diesem Kapitel waren im Text bzw. in Fußnoten formuliert, s. z.B. Abschnitt 3.6.4.

Kapitel 4

Thermodynamik im Gleichgewicht

In diesem Kapitel beschäftigen wir uns mit “Thermodynamik” – einer auf Axiomen basierenden Beschreibung. Sie ist komplementär zu Statistischer Physik, die wir in den vorigen Kapiteln untersucht hatten. Dort stand im Mittelpunkt die Ableitung von wahrscheinlichkeitstheoretischen Größen aus der Mechanik. Die zentralen Größen waren dabei die Gibbsverteilung bzw. der Dichteoperator und die Zustandssumme. Daraus konnten wir Relationen für die thermodynamischen Funktionen wie Entropie, Energie, Freie Energie oder großkanonisches Potential, sowie deren Mittelwert und Fluktuationen begründen. Im Gegensatz dazu betrachtet die Thermodynamik die Konsequenzen dieser Relationen, ohne mikroskopische Begründung und ohne deren Gültigkeitsbedingungen zu überprüfen.

Wir betrachten ein Vielteilchensystem im Grenzfall $N \gg 1$ (thermodynamischer Limes). Das führt zu weitreichenden Konsequenzen:

- Alle Fluktuationen thermodynamischer Größen sind im Vergleich zu ihren Erwartungswerten vernachlässigbar.
- Die Unterschiede in den Resultaten der einzelnen Ensembles verschwinden. Z.B. gilt für die Entropie $S^\mu = S^K = S^G$. Die Rechnungen können daher i.d.R. in dem Ensemble durchgeführt werden, wo sie am einfachsten sind.
- Die thermodynamischen Funktionen, z.B. S, U, F, Ω sind universelle Funktionen ihrer Variablen (Ensemble-unabhängig).
- Zwischen den thermodynamischen Funktionen bestehen *universelle Zusammenhänge*, die *Gegenstand der Thermodynamik* sind. Ihre Allgemeingültigkeit wird durch Axiome formuliert.
- Die expliziten Ausdrücke für die thermodynamischen Funktionen hängen vom konkreten System (z.B. Gas oder Festkörper, Material etc.) ab und müssen aus Ergebnissen außerhalb der Thermodynamik bereit gestellt werden. Eine mikroskopische Herleitung wird durch die Statistische Physik (analytisch oder durch numerische Resultate) gegeben. Dies hatten wir für das ideale Gas demonstriert.

4.1 Gleichgewicht. Zustandsgrößen und -gleichungen

Beispiel: Mikrokanonisches Ensemble.

An Stelle der Funktion $S = S(E, V, N)$ betrachten wir nun die Inverse bezüglich der Energieabhängigkeit, $E = E(S, V, N)$. Dies charakterisiert den Gleichgewichtszustand vollständig

durch unabhängige Zustandsvariable.

Beispiel 1: Ideales Gas

Der Zustandsraum des idealen Gases hat die Dimension $n = 2$, z.B. $\{T, V\}$. Das System lässt sich charakterisieren durch die **Zustandsgleichungen**¹

$$p = p(T, V) = Nk_B T/V = nk_B T \quad (4.1)$$

sowie

$$U = U(T, V) = \frac{3}{2} Nk_B T. \quad (4.2)$$

Alternativ können wir nun aber zu Zustandsvariablen $\{U, V\}$ übergehen. Der Druck als Funktion dieser Größen ergibt sich, indem wir in Glg. (4.2) T eliminieren durch $T(U, V) = \frac{2}{3} \frac{U}{Nk_B}$ und in Glg. (4.1) einsetzen²:

$$p = p(U, V) = \frac{2}{3} \frac{U}{V}.$$

Bemerkung: Wir haben nun zwei verschiedene Darstellungen derselben Zustandsfunktion p gefunden, nämlich $p(T, V)$ und $p(U, V)$. Diese Funktionen sind mathematisch sehr verschieden. Dennoch hat sich in der Thermodynamik eingebürgert, solche Größen stets mit demselben Symbol zu notieren. Daher ist es immer notwendig, den Prozess zu spezifizieren, d.h. wir benötigen Notationen der Form

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \quad \text{bzw.} \quad \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_U.$$

Beispiel 2: Paramagnet

Der thermodynamische Zustand sei spezifiziert durch T und H . Wir betrachten als Zustandsvariable die Magnetisierung $M(T, H) = \frac{CH}{T-T_C}$. Hier ist C die Curie-Konstante und T_C die Curie-Temperatur (beide materialabhängig). Die thermodynamischen Funktionen M und H wurden in Tabelle 3.1 angegeben.

4.2 Thermodynamische Potentiale

Erinnerung: Im mikrokanonischen Ensemble ist $S^\mu(E, V, N)$ eine Zustandsfunktion. In Analogie zur Mechanik ist S ein „Potential“, d.h. dS ist ein vollständiges Differential, ist also wegunabhängig. Weitere thermodynamische Potentiale und ihre Abhängigkeiten kennen wir bereits aus dem

- kanonischen Ensemble: die freie Energie $F(T, V, N)$
- großkanonischen Ensemble: das großkanonische Potential $\Omega(T, V, \mu)$

Fazit:

- Aus S, F, Ω lassen sich alle anderen thermodynamischen Potentiale berechnen.

¹**Aufgaben:** Man berechne p aus der Formel für die Entropie, Glg. (3.12). Man berechne analog die innere Energie U . Hinweis: U lässt sich aus S über die Temperatur finden.

²Dieser Zusammenhang zwischen Druck und Energiedichte erweist sich als allgemeingültig für ein ideales Gas, sowohl für klassische als auch Quantensysteme.

- häufig liefern theoretische Modelle Ergebnisse für \hat{H} und damit für die innere Energie. Dann ist es vorteilhaft, U als thermodynamisches Potential zu betrachten und daraus dann andere Potentiale zu bestimmen.

Wir fassen jetzt die wichtigsten **Eigenschaften der TD Potentiale** zusammen:

A. Partielle Ableitungen. Wir haben bereits die Ableitungen der Entropie

$$dS(E, V, N) = \frac{\partial S}{\partial E} dE + \frac{\partial S}{\partial V} dV + \frac{\partial S}{\partial N} dN$$

mit physikalischen Größen identifiziert:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial E} &= \frac{1}{T} \\ \frac{\partial S}{\partial V} &= \frac{p}{T} \\ \frac{\partial S}{\partial N} &= -\frac{\mu}{T} \end{aligned}$$

Dies funktioniert analog bei anderen thermodynamischen Potentialen.

B. Andere TD Potentiale in den selben Variablen. Aus S haben wir das Potential $E(S, V, N)$ abgeleitet und dessen Differential,

$$dE(S, V, N) = TdS - pdV + \mu dN$$

Daraus folgen dann

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

C. Übergang zu konjugierten Variablen. In obigem Beispiel ist S eine oft unhandliche Größe, die auch nicht direkt messbar ist. Durch Legendre-Transformation können wir die Abhängigkeit von S in eine Abhängigkeit von der kanonisch konjugierten Variable³ $T = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V,N}$ austauschen. Wir setzen $F = E - TS$ und berechnen dessen Differential

$$dF = dE - d(TS) = TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dN, \quad (4.3)$$

wodurch wir ein neues Potential (die Freie Energie) in den Variablen T, V, N erhalten haben, mit den partiellen Ableitungen

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N} &= -S, \\ \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} &= -p, \\ \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V} &= \mu. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Analog können wir einen Übergang formulieren, bei dem wir die Transformation $dV \rightarrow dp$ oder $dN \rightarrow d\mu$ durchführen. Wichtige thermodynamische Potentiale, die sich auf diesem Wege aus der inneren Energie ergeben, sind

³vgl. Mechanik, Übergang vom Lagrange- zum Hamilton-Formalismus

Freie Energie	$U - TS = F(T, V, a, N)$
Enthalpie	$U + pV = H(S, p, a, N)$
Freie Enthalpie	$U - TS + pV = G(T, p, a, N)$
Großkanonisches Potential	$U - TS - \mu N = \Omega(T, V, a, \mu)$

Die totalen Differenziale dieser Potentiale lassen sich analog zum Beispiel der freien Energie berechnen.

Bemerkungen:

- Zur „Freien Energie“ F : Die Arbeitsleistung eines thermodynamischen Systems bei einem isothermen Prozess ist gegeben durch $\delta W = -pdV \equiv dF$, s. Glg. (4.3), also bestimmt durch F , und nicht durch U .
- Die freie Enthalpie (auch Gibbs-Enthalpie) G ist praktisch günstig bei homogenen oder stückweise homogenen Systemen. Dies werden wir bei der Diskussion von Mehrphasensystemen, Abschnitt 4.6, im Detail sehen. Der Grund liegt darin, dass in diesen Systemen die Drücke $p_i = p$ und die Temperaturen $T_i = T$ der einzelnen Phasen übereinstimmen.

Anmerkung: Die thermodynamischen Potentiale lassen sich auch als Funktion anderer Zustandsvariablen hinschreiben, z.B. $F(S, V, a, N) = U(S, V, a, N) - \frac{\partial U}{\partial S} \Big|_{V, a, N} S$. Im Allgemeinen sind dessen partielle Ableitungen nach V, a, N dann aber nicht identisch mit denen von $F(T, V, a, N)$, da der Austausch $S(T, V, a, N) \leftrightarrow T(S, V, a, N)$ die Abhängigkeiten von diesen Variablen verändern kann. Ein Beispiel ist die Entropie des idealen Gases, die wir im mikrokanonischen Ensemble berechnet hatten, vgl. Formel (3.12):

$$\frac{1}{k_B} S_\mu(E, V, N) = N \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left[\frac{V}{N} \frac{1}{h^3} \left(\frac{4\pi m E}{3 N} \right)^{3/2} \right] \right\}.$$

Wir können mittels $E = \frac{3}{2} N k_B T$ die Energie eliminieren und schreiben

$$\frac{1}{k_B} S_\mu(T, V, N) = N \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left[\frac{V}{N} \frac{1}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \right] \right\} = N \left\{ \frac{5}{2} - \ln \chi \right\},$$

wobei wir am Ende den Entartungsparameter eingeführt haben. Bei der Ersetzung haben wir nicht nur E ersetzt, sondern haben auch die N -Abhängigkeit verändert. Damit gilt

$$\frac{\partial S}{\partial N} \Big|_{E, V} \neq \frac{\partial S}{\partial N} \Big|_{T, V}.$$

Gleichungen (4.4) gelten uneingeschränkt also nur, falls das Potential in den genannten **natürlichen Variablen** formuliert ist.

D. Konsistenz-Relationen (Maxwell-Beziehungen)

Wir berechnen die gemischten zweiten Ableitungen der thermodynamischen Potentiale. Unter zweifacher stetiger Differenzierbarkeit ist das Ergebnis invariant unter Vertauschung der Differentiationen, und so erhält man z.B.:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} &= \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} \\ \frac{\partial}{\partial U} \frac{1}{T} &= \frac{\partial}{\partial V} \frac{p}{T} \end{aligned}$$