

Abbildung 3.12: 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.

3.9.2 Energie-Erhaltungssatz. Beiträge zur Energie

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

$$dE = TdS - pdV + \mu dN - Ada. \quad (\text{Energiesatz nach Helmholtz}) \quad (3.29)$$

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 3.12.

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 Proportionalitätsfaktor²⁵ 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.

²⁵die bereits vorher eingeführte Wärmekapazität

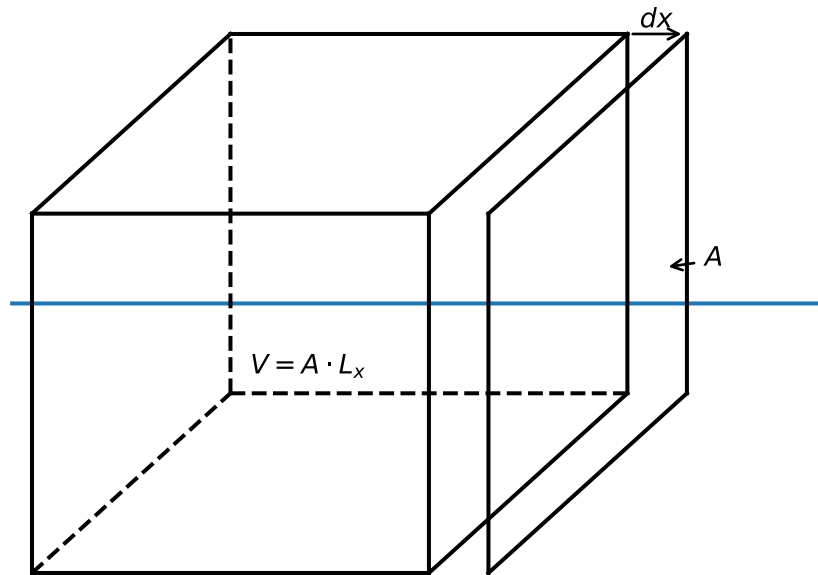


Abbildung 3.13: Im Volumen V herrscht ein Druck p vor. Auf einer Fläche A ergibt dies eine Kraft $F = pA$. Beim Verschieben der Wand um dx nach außen leistet das System Arbeit in Höhe $Fdx = pAdx = pdV$. Die innere Energie des Systems nimmt bei diesem Prozess also um pdV ab.

(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 .

(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. 3.13]

$$\begin{aligned} \delta \text{Arbeit} &= Fdh = p \underbrace{Adh}_{dV}, \\ \delta W_{\text{Mech}} &= -Fdh = -p \underbrace{Adh}_{dV}, \end{aligned}$$

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

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.

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 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:

$$p = p(U, V) = \frac{2U}{3V}. \quad (4.3)$$

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. (3.14). 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, s. Abschnitt 6.2.3.

- 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

$$dF = dE - d(TS) = TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dN, \quad (4.4)$$

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

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N} &= -S, \\ \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} &= -p, \\ \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V} &= \mu. \end{aligned} \quad (4.5)$$

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. (4.4), 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. $F(S, V, a, N) = U(S, V, a, N) - \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, a, N} S$. 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 (3.14):

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

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

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

Gleichungen (4.5) 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.:

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

Analog kann man andere zweite partielle Ableitungen der thermodynamischen Potentiale untersuchen, insbesondere auch die N -Abhängigkeit, und damit Aussagen über μ treffen.⁴

E. Gibbs-Duhem-Relationen. Wir betrachten nun die Entropie als thermodynamisches Potential, $S = S(E, V, N)$, in Abhängigkeit von ihren drei natürlichen Variablen, E, V, N , welches alle extensive Größen sind. Wir reskalieren nun das System mit einem Faktor $\alpha \in \mathbb{R}, \alpha > 0$, wobei alle extensiven Variable sich gleichermaßen ändern:

$$S = S(E, V, N) \rightarrow S(\alpha E, \alpha V, \alpha N) = \alpha S(E, V, N). \quad (4.6)$$

Den Faktor α konnten wir nun herausziehen, weil S extensiv ist und die Vergrößerung homogen angenommen wurde (z.B. das Gas im Kasten ist homogen.⁵ Wir betrachten nun die Ableitung⁶ $\left. \frac{d}{d\alpha} \right|_{\alpha=1}$ von Glg. (4.6) und erhalten

$$\left. \frac{d}{d\alpha} \alpha S \right|_{\alpha=1} \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial \alpha E} E + \frac{\partial S}{\partial \alpha V} V + \frac{\partial S}{\partial \alpha N} N \right) \Big|_{\alpha=1} = S(E, V, N)$$

und damit, nach Multiplikation mit T und Auflösen nach E

$$E = TS - pV + \mu N \quad \text{Gibbs-Duhem-Relation}$$

Daraus folgt das Differential dE , von dem wir die drei Differentiale aus dem Energiesatz, Glg. (3.29) abziehen

$$dE - TdS + pdV - \mu dN = SdT - Vdp + Nd\mu \stackrel{!}{=} 0.$$

Die rechte Seite dieser Gleichung zeigt, dass Variation der drei intensiven Variablen, T, p, μ , unabhängig voneinander nicht möglich ist⁷. Anders gesagt, es folgt z.B.

$$Nd\mu = Vdp - SdT,$$

das heißt, durch die Änderung von p und T ist die Änderung von μ festgelegt (d.h. μ ist abhängig von p und T).

Fazit: Die Beschreibung eines Systems durch ein thermodynamisches Potential benötigt stets mindestens eine extensive Größe.

4.3 Materialgrößen und Relationen zwischen ihnen

4.3.1 Wichtige Materialgrößen

Viele wichtige Materialgrößen lassen sich als „Suszeptibilität“ klassifizieren. Suszeptibilitäten sind Änderungen von extensiven Eigenschaften bei Variation einer intensiven. In diese Klasse von Größen fallen z.B. die

⁴Aufgabe: man finde alle Maxwell-Relationen für die thermodynamischen Potentiale S, F, H, G, Ω .

⁵Liegt im Kasten noch zusätzlich ein Kraftfeld vor, ist dies i.A. nicht möglich.

⁶bei $E, V, N = \text{const}$,

⁷Man sieht dies auch, indem man versucht, ausgehend von $E = TS - pV + \mu N$, alle drei extensiven Größen wegzutransformieren. Man erhält dann, dass dieses thermodynamische Potential $\equiv 0$ ist. Solch ein Potential enthält offensichtlich keine thermodynamische Information, bzw. das System kann keine Teilchen enthalten ($N = \partial_{\mu} \dots = 0$).