

Theoretische Physik V: Thermodynamik

Vorlesungsskript

VON

PROF. DR. RONALD REDMER

UNIVERSITÄT ROSTOCK

INSTITUT FÜR PHYSIK

D-18051 ROSTOCK

Inhaltsverzeichnis

1	Grundbegriffe der Thermodynamik	1
1.1	Thermodynamisches Gleichgewicht	1
1.2	Zustandsvariablen	3
1.3	Zustandsgleichungen	4
1.4	Materialeigenschaften und thermodynamischer Prozess	6
1.5	Kontrollfragen und Übungsaufgaben zu Kapitel 1	7
2	Hauptsätze der Thermodynamik	9
2.1	Nullter Hauptsatz: Die Temperatur T	9
2.2	Erster Hauptsatz: Die innere Energie U	10
2.3	Erster Hauptsatz für homogene Einkomponentensysteme	12
2.3.1	Definition der Wärmekapazität	12
2.3.2	Erwärmung bei konstantem Volumen	13
2.3.3	Erwärmung bei konstantem Druck	14
2.3.4	Adiabatische Prozesse	15
2.4	Der Carnotsche Kreisprozess	15
2.4.1	Verlauf im p-V-Diagramm	15
2.4.2	Der Carnot-Prozess mit idealem Gas als Arbeitsmedium	16
2.5	Zweiter Hauptsatz: Die Entropie S	18
2.5.1	Irreversible Prozesse	18
2.5.2	Entropie und Wärme	19
2.5.3	Die Entropie des idealen Gases	21
2.5.4	Entropie für den Carnot-Prozess	21
2.6	Zweiter Hauptsatz und grundlegende Beziehungen	23
2.6.1	Gibbssche Fundamentalgleichung	23
2.6.2	Beziehung zwischen thermischer und kalorischer Zustandsgleichung	24
2.6.3	Thermodynamische Temperaturskala: Die absolute Temperatur T	25
2.7	Verhalten bei tiefen Temperaturen	26
2.7.1	Entropie für offene Systeme und chemisches Potenzial	26
2.7.2	Gibbs-Duhemsche Gleichung	27
2.7.3	Entropie und chemisches Potenzial des idealen Gases für $T \rightarrow 0$	29
2.8	Der 3. Hauptsatz der Thermodynamik	30
2.8.1	Nernstscher Wärmesatz	30
2.8.2	Folgerungen aus dem 3. Hauptsatz für $T \rightarrow 0$ K	31
2.8.3	Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts und Systeme mit negativen Temperaturen	32
2.9	Kontrollfragen und Übungsaufgaben zu Kapitel 2	33
3	Thermodynamische Potenziale	35
3.1	Entropie und innere Energie	35

3.2	Konstruktion thermodynamischer Potenziale	36
3.2.1	Innere Energie $U(S, V, N)$	36
3.2.2	Konstruktion thermodynamischer Potenziale aus $S(U, V, N)$	39
3.2.3	Die thermodynamischen Potenziale des idealen Gases	39
3.2.4	Die thermodynamischen Potenziale I, J, K, L	40
3.3	Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen	42
3.3.1	Allgemeine Prinzipien	42
3.3.2	Temperaturausgleich	43
3.3.3	Druckausgleich	44
3.3.4	Chemisches Potenzial und Phasengleichgewicht	45
3.4	Der Joule-Thomson-Effekt	47
3.5	Kontrollfragen und Übungsaufgaben zu Kapitel 3	49
4	Phasenübergänge und kritische Phänomene	51
4.1	Phasendiagramm für Einkomponentensysteme	51
4.2	Clausius-Clapeyronsche Gleichung	54
4.3	Maxwell-Konstruktion für Phasenübergänge 1. Ordnung	55
4.4	Virialentwicklung	57
4.5	Kontrollfragen und Übungsaufgaben zu Kapitel 4	59
5	Mehrkomponentensysteme	61
5.1	Gibbssche Phasenregel	61
5.2	Ideale homogene Mischungen	63
5.3	Die Mischungsentropie	64
5.4	Reale homogene Mischungen	65
5.5	Der osmotische Druck	67
5.6	Raoult'sche Gesetze	68
5.7	Mehrkomponentensysteme mit chemischer Reaktion	70
5.7.1	Bedingung für chemisches Gleichgewicht	70
5.7.2	Das Massenwirkungsgesetz	71
5.7.3	van't Hoff'sche Gleichungen	72
5.7.4	Anwendungen zum Massenwirkungsgesetz	73
5.8	Kontrollfragen und Übungsaufgaben zu Kapitel 5	74
6	Elemente der Statistischen Physik	77
6.1	Einführung	77
6.2	Entropie als Maß für die Unbestimmtheit	78
6.3	Mikrokanonische Gesamtheit	79
6.4	Kanonische Gesamtheit	80
6.5	Großkanonische Gesamtheit	81
6.6	Zustandssumme und Zustandsintegral	83
6.7	Auswertung für das ideale Gas	84
6.8	Paarverteilungsfunktion und Strukturfaktor	85
6.9	Kontrollfragen und Übungsaufgaben zu Kapitel 6	89
A	Weiterführende Literatur	91

Vorwort

Das Manuskript zu der Vorlesung *Theoretische Physik V: Thermodynamik* entstand in den Jahren 2010 und 2011, nachdem der bisherige Diplomstudiengang *Physik* durch einen aufeinander abgestimmten Bachelor- und Masterstudiengang auch an der Universität Rostock ersetzt wurde. In diesem Zusammenhang wurden einige Veränderungen und Anpassungen des Inhalts der bisherigen Vorlesung zur Thermodynamik notwendig, für die sich im Laufe der Jahre ein bewährter Fahrplan im Diplomstudium im 5. Semester ergeben hatte. Die sich im 6. Semester unmittelbar anschließende Vorlesung zur *Theoretischen Physik VI: Statistische Physik* musste im Zeitumfang leider etwas beschnitten werden, so dass einige Inhalte in die Thermodynamik-Vorlesung verschoben wurden.

Die ersten Kapitel sind nahezu unverändert geblieben. Im 1. Kapitel werden Grundbegriffe der Thermodynamik eingeführt und im 2. Kapitel die Hauptsätze besprochen. Dieser axiomatische Ansatz ist für die Studenten immer wieder sehr lehrreich. Die Größe *Entropie* wird dabei ausführlich diskutiert und der zweite und dritte Hauptsatz formuliert. Im 3. Kapitel werden die thermodynamischen Potenziale eingeführt und einige Anwendungen behandelt, insbesondere die Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen. Das 4. Kapitel zu Phasenübergängen und kritischen Phänomenen wurde überarbeitet. Es wird nun bereits hier in die moderne Klassifikation von Phasenübergängen eingeführt, auch um die Behandlung magnetischer Systeme in der Vorlesung *Statistische Physik* besser vorzubereiten. Die Maxwell-Konstruktion für das van-der-Waals-Modell wird abgeleitet. Das 5. Kapitel beschäftigt sich mit Mehrkomponentensystemen und einigen wichtigen Anwendungen, insbesondere mit der Mischungsentropie, der Osmose, den Raoultischen Gesetzen und chemischen Reaktionen. Das 6. Kapitel zu den Grundlagen der klassischen statistischen Physik wurde neu in die Thermodynamik-Vorlesung integriert. Die Informationsentropie wird eingeführt und die verschiedenen Gibbsschen Gesamtheiten werden behandelt. Die Ableitung der entsprechenden Wahrscheinlichkeitsverteilungen und die Auswertung der Zustandssummen für das Modell des idealen Gases schließt dann sehr schön den Bogen zum Beginn der Vorlesung mit der empirischen Einführung der idealen Zustandsgleichungen. Ansonsten wurde die gesamte Vorlesung inhaltlich und textlich überarbeitet und auch Fehler im früheren Skript korrigiert. Ich hoffe, die Studentinnen und Studenten des Bachelorkurses *Physik* an der Universität Rostock und vielleicht auch anderswo finden dieses Skript zum Erlernen und zur Nachbearbeitung der Thermodynamik-Vorlesung geeignet und hilfreich. Für Anregungen und Hinweise bin ich dankbar.

Ich möchte mich bei dieser Gelegenheit bei meinen Assistenten bedanken, die die Hauptarbeit mit den Studentinnen und Studenten des jeweiligen Jahrgangs im Kurs hatten. Während man in der Vorlesung die Studentinnen und Studenten mit den neuen Inhalten und übergreifenden Anwendungsbeispielen beeindrucken kann, steht in der Übung die oft mühevollte Festigung des begrifflichen Apparats und eine sichere Beherrschung und Umsetzung der Grundgleichungen im Mittelpunkt. Gerade die Thermodynamik bereitet den Studentinnen und Studenten mit ihrer Vielfalt an physikalischen Größen immer wieder einige Schwierigkeiten ... Ich danke also Dr. Niels Fitzer, Dr. Sandra Kuhlbrodt, Dr. Nadine Nettelmann, Dr. Bastian Holst,

Winfried Lorenzen, Andreas Becker und Robert Püstow für ihre Geduld, ihr Engagement und ihre Kreativität, sich zum Beispiel immer wieder neue Übungs- und Klausuraufgaben auszudenken. Mein besonderer Dank gilt Dr. Martin French, der diese Vorlesung über viele Jahre nicht nur vorbildlich begleitet, sondern auch viele wertvolle Anregungen und Hinweise gegeben hat. Vielen Dank!

Rostock, im Oktober 2011

Ronald Redmer

Kapitel 1

Grundbegriffe der Thermodynamik

1.1 Thermodynamisches Gleichgewicht

Gegenstand: Thermodynamisches System

Das zu untersuchende physikalische System wird im allgemeinen von seiner Umgebung als abgegrenzt betrachtet. Diese Vereinfachung setzt voraus, dass die Wechselwirkung (WW) im Innern stärker ist, als die mit der Umgebung. Je nach Kontakt mit der Umgebung kann man das System weiter charakterisieren, siehe Abb. 1.1. In thermodynamischen Systemen ist die *Temperatur* eine Zustandsgröße und wir nennen diese Disziplin der Physik *Thermodynamik*. Beispiele für thermodynamische Systeme sind Festkörper, Flüssigkeiten, Gase und Plasmen, technische Anwendungen wie Thermobehälter (Kaffeekanne), Kühlkannen (Stickstoff, Helium), Wärmepumpen, Verbrennungsmotoren, chemische Synthesereaktoren (z.B. Ammoniak-synthese), Verflüssigung von Gasen (Linde-Verfahren) bis hin zu äußerst komplexen Systemen wie die Erdatmosphäre (Klimamodelle), Planeten wie Jupiter und Saturn, die Sonne (Astrophysik) oder das gesamte Universum (Urknall, 3 K-Hintergrundstrahlung).

Das Ziel der Thermodynamik ist die makroskopische Beschreibung von Vielteilchensystemen mit $N \sim \mathcal{O}(10^{23})$. Als *Teilchen* des Systems werden Atome und Moleküle (Festkörper, Flüssigkeiten, Gase), Elektronen und Ionen (Plasmen) bzw. Elektronen und Löcher (Halbleiter), Nukleonen bzw. Quarks und Gluonen (Kernreaktionen, Neutronensterne, Urknall), Photonen (Strahlungsfeld), Phononen (Festkörpergitter), Spins (Magnetismus) usw. betrachtet, d.h. sie sind nicht unbedingt "elementar". Die Berücksichtigung einer möglichen inneren Struktur der Teilchen ist von der Energie und damit von der betrachteten Temperatur abhängig. So basieren z.B. chemische Reaktionen auf Prozessen in der Atomhülle ($\sim$ eV). Bei höheren Temperaturen werden Atome ionisiert (Plasma) und wir müssen eine Beschreibung auf der Basis von Elektronen und Ionen vornehmen. Bei Energien oder Temperaturen im Bereich von $\sim$ MeV wird die innere Struktur des Atomkerns relevant (Protonen, Neutronen). Bei noch höheren Energien $\sim$ GeV muss die Behandlung auf der Basis der elementaren Bausteine Quarks und Gluonen erfolgen.

Das thermodynamische System wird durch messbare Größen charakterisiert. Wir nennen sie *Zustandsgrößen*, wie z.B. Volumen V , Druck p und Temperatur T . Auch die Magnetisierung $\vec{M}$ und die Polarisation $\vec{P}$ eines Systems sind in diesem Sinne Zustandsgrößen. Wichtige Aspekte der Thermodynamik sind die Umwandlung verschiedener Energieformen ineinander (innere Energie) und die Bewertung der Energie durch die Entropie. Ein anderes Problem ist eine einheitliche Beschreibung der Vielfalt von Phasenübergängen, z.B. zwischen fester, flüssiger und gasförmiger Phase, zwischen verschiedenen Festkörperstrukturen (z.B. fcc-bcc, fcc-hcp), zwischen möglichen magnetischen Phasen (z.B. Paramagnet-Ferromagnet) usw. Eine *mikroskopische* Beschreibung von Vielteilchensystemen wird im Rahmen der Statistischen

Physik (klassische und Quantenstatistik, siehe Kapitel 6 und Modul Theoretische Physik VI) vorgenommen. Eine Charakterisierung des thermodynamischen Systems bzgl. möglicher Austausche mit der Umgebung erfolgt laut Abb. 1.1:

abgeschlossen:	$\delta A = 0, \delta Q = 0, \delta N = 0$
adiabatisch isoliert:	$\delta A \neq 0, \delta Q = 0, \delta N = 0$
diatherm (arbeitsdicht):	$\delta A = 0, \delta Q \neq 0, \delta N = 0$
geschlossen:	$\delta A \neq 0, \delta Q \neq 0, \delta N = 0$
offen:	$\delta A \neq 0, \delta Q \neq 0, \delta N \neq 0$

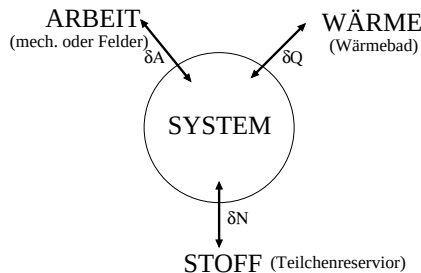


Abbildung 1.1: Thermodynamisches System und seine Charakterisierung nach dem Kontakt zur Umgebung.

Thermodynamischer Gleichgewichtszustand

Gegenstand der Thermodynamik sind sogenannte *Gleichgewichtszustände*. Dieser Begriff basiert auf unseren Erfahrungen:

Jedes von der Umgebung isolierte thermodynamische System geht nach hinreichend langer Zeit in einen Zustand über, den es spontan nicht wieder verlässt. Dieser Zustand heißt thermodynamisches Gleichgewicht. Durch ihn sind alle Eigenschaften des Systems bestimmt.

- Beispiele:
 - alle Ausgleichsphänomene: Temperatenausgleich, Druckausgleich, Konzentrationsausgleich
 - spontane Magnetisierung in Ferromagnetika (z.B. Fe, Co, Ni, Gd, Dy, EuO)
 - spontane Polarisierung in Ferroelektrika (z.B. KDP-Kristalle wie KD_2PO_4 , Triglyzinsulfat, Perovskite wie BaTiO_3 oder KNbO_3)
- Transitivität des thermodynamischen Gleichgewichts: Ist A mit B im Gleichgewicht und B mit C, so ist auch A mit C im Gleichgewicht.
- Nichtgleichgewichtszustände: Zustandsgrößen hängen von Ort und Zeit ab, z.B. Anregungs- und Relaxationsprozesse (ultra-kurze fs-Laserpulse erzeugen hochangeregte Halbleiter), Injektion schneller Teilchen in ein Target (isochores Heizen), Wärmeleitung (Temperaturgradient), Diffusion (Konzentrationsgradient), elektrischer Strom (elektrisches Feld), Hall-Widerstand (magnetisches Feld zusätzlich), p-n-Übergang unter Last (Spannung) ...
- Modell des *lokalen* thermodynamischen Gleichgewichts ist häufig nützlich; Problem der Wahl geeigneter Zeit- und Längenskalen → Nichtgleichgewichtsthermodynamik und Nichtgleichgewichtstatistik, siehe z.B. [1, 2, 3].

Weitere wichtige Begriffe der Thermodynamik sind:

Komponente:

Ein System kann aus verschiedenen Komponenten (Stoffen) bestehen. Beispiele: Luft kann

für einfache thermodynamische Rechnungen als Gemisch aus Stickstoff (78%), Sauerstoff (21%) und Argon (1%) betrachtet werden; Jupiter besteht nach Massenanteilen aus 71,5% Wasserstoff, 27,5% Helium und etwa 2% schwereren Elementen (Astrophysik: *Metalle*).

Phase:

Eine Phase ist ein in physikalischer und chemischer Hinsicht homogener Bereich eines thermodynamischen Systems. Beispiele: Wasser im Gleichgewicht mit seinem Dampf – 2 Phasen (flüssig-gasförmig); übersättigte Lösung im Gleichgewicht mit dem Dampf des Lösungsmittels – 3 Phasen (fest-flüssig-gasförmig).

Grenzflächen:

Sie trennen Phasen räumlich voneinander. Die Zustandsgrößen (z.B. Dichte) ändern sich sehr schnell mit dem Ort in diesen sehr schmalen Übergangszonen (zum Teil nur einige Atomlagen). Meist wird dafür das Modell einer mathematischen Fläche (zweidimensional) verwendet.

1.2 Zustandsvariablen

Zustandsvariablen sind Parameter oder Messgrößen, die einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand charakterisieren; man unterscheidet innere (z.B. Druck p , Temperatur T , chemische Zusammensetzung) und äußere (Felder, Volumen V) sowie extensive und intensive. Gleichgewichtszustände sind durch eine kleine Anzahl von Zustandsvariablen vollständig charakterisiert. Den kleinsten möglichen Satz von Zustandsvariablen nennt man deshalb auch *vollständigen Satz*. Die zu ihm gehörenden Zustandsvariablen bezeichnen wir als unabhängig. Die Auswahl eines vollständigen Satzes von Zustandsvariablen ist willkürlich und erfolgt nach Zweckmäßigkeitskriterien. Alle anderen Zustandsvariablen sind Funktionen des vollständigen Satzes von Zustandsvariablen – man nennt sie Zustandsgrößen oder abhängige Zustandsvariablen. Die Zahl der unabhängigen Zustandsvariablen gibt die Zahl der thermodynamischen Freiheitsgrade des Systems an.

Extensive Zustandsgrößen:

- Verhalten sich proportional zur Größe des Systems, z.B. Teilchenzahl N , Stoffmenge (Molzahl) n , Volumen V , Masse m , innere Energie U , Entropie S , Magnetisierung $\vec{M}$, Polarisation $\vec{P}$...
- Sind in einem Mehrphasensystem aus i Phasen additiv, d.h.

$$U = \sum_{j=1}^i U^{(j)}, \quad S = \sum_{j=1}^i S^{(j)} \quad \dots \quad (1.1)$$

- Für ihre Änderung in einem Volumenelement ΔV existieren Bilanzgleichungen:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{d_a A}{dt} + \frac{d_i A}{dt}, \quad (1.2)$$

wobei $d_a A$ die Bilanz aus Zufluss/Abfluss von A in/aus das/dem Volumenelement und $d_i A$ die Bilanz aus Vernichtung und Produktion von A im Volumenelement beschreibt.

- Abgeschlossenes System: $d_a A = 0$. Falls weiterhin $d_i A = 0$ gilt, ist A eine Erhaltungsgröße: $\frac{dA}{dt} = 0$. Beispiele: Masse m , Ladung q , Energie E , Impuls $\vec{p}$, Drehimpuls $\vec{L}$.

- Extensive Größen können von einem System auf ein anderes übertragen werden und sind zum Teil ineinander umwandelbar (z.B. verschiedene Energieformen, chemische Reaktionen ändern Teilchenzahl).
- Beachte: Die Entropie S kann in abgeschlossenen Systemen nur infolge irreversibler Prozesse anwachsen, siehe Kapitel 2.8 zum 3. Hauptsatz.

Intensive Zustandsgrößen:

- Sind unabhängig von der Größe des Systems, z.B. Temperatur T , Druck p , chemisches Potenzial μ
- Quotienten zweier extensiver Größen sind intensiv. Bezieht man sich auf
 - das Volumen V : $\sim \text{dicke}$, z.B. Massendichte $\varrho = m/V$;
 - die Masse m : $\text{spezifische} \sim$, z.B. spez. Wärmekapazität $c = C/m$;
 - die Stoffmenge n : $\text{molare} \sim$, z.B. molare Entropie $s = S/n$;
 - die Teilchenzahl N : $\sim \text{pro Teilchen}$, z.B. innere Energie pro Teilchen $u = U/N$.

1.3 Zustandsgleichungen

Zustandsgleichungen verknüpfen Zustandsgrößen miteinander. Aus ihnen sind alle thermodynamischen Eigenschaften des Systems ableitbar. Zustandsgleichungen kann man als Flächen im Zustandsraum darstellen. Der Zustandsraum wird durch eine geeignete Zahl von Zustandsvariablen aufgespannt. Für ein Gas folgt z.B. aus den unabhängigen Variablen Temperatur T , Volumen V sowie der Molzahl n bzw. der Teilchenzahl N die Zustandsfläche für den Druck $p = p(T, V, N)$. Jeder Gleichgewichtszustand des thermodynamischen Systems entspricht einem Punkt auf der Zustandsfläche.

Beispiel: Modell des idealen Gases

- Punktförmige Teilchen: kein Eigenvolumen
- Keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen: $H = H_{kin} + H_{WW}$, $H_{WW} = 0$
- Gute Näherung für $T \rightarrow \infty$ oder $\varrho = \frac{m}{V} \rightarrow 0$
- Die Zustandsgleichungen für das ideale Gas lauten $p(T, V, n) = nRT/V$ und $U(T, V, n) = \frac{3}{2}nRT$ bzw. mit der Molzahl $n = N/L$ und der universellen Gaskonstanten $R = Lk_B$ in den Variablen (T, V, N) :

$p(T, V, N) = Nk_B T/V$	thermische Zustandsgleichung	(1.3)
$U(T, V, N) = \frac{3}{2}Nk_B T$	kalorische Zustandsgleichung	
$\mu(T, V, N) = k_B T \ln(N\lambda^3/V)$	chemisches Potenzial	
$\langle \vec{P} \rangle = N\vec{p}^2 \vec{E}/3k_B T$	Polarisation im elektr. Feld $\vec{E}$	
$\langle \vec{M} \rangle = N\vec{\mu}^2 \vec{B}/3k_B T$	Magnetisierung im magnet. Feld $\vec{M}$	

$\lambda = \sqrt{2\pi\hbar^2/(mk_B T)}$: thermische Wellenlänge von Teilchen der Masse m

$\hbar = h/2\pi = 1,0546 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$: Plancksches Wirkungsquantum

$R = 8,3145 \text{ J/(mol K)}$: universelle Gas-Konstante

$L = N_A = 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$: Lochschmidtsche Zahl (Avogadro Number)

$k_B = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ Js/K}$: Boltzmann-Konstante

$\vec{p}$: elektrisches Dipolmoment, $\vec{\mu}$: magnetisches Dipolmoment

Einige Einheiten:

Stoffmenge $[n]=\text{mol}$, absolute Temperatur $[T]=\text{K}$, $0\text{K}=-273,15\text{ }^\circ\text{C}$,
 innere Energie $[U]=\text{J}$, $1\text{ J}=1\text{ Ws}=10^7\text{ erg}=0,23885\text{ cal}$,
 Druck $[p]=\text{Pa}=\text{N/m}^2$, $10^5\text{ Pa}=1\text{ bar}=1,0197\text{ at}=0,9869\text{ atm}$

Zustandsgleichung realer Gase:

Teilchen haben eine Ausdehnung und wechselwirken miteinander. Damit ist auch die Möglichkeit von Phasenübergängen gegeben, die in idealen Gasen nicht vorkommen. Man kann den folgenden Ansatz wählen:

$$p_{\text{eff}} V_{\text{eff}} = nRT . \quad (1.4)$$

Der effektive Druck ist durch den Druck auf die Gefäßwand gegeben, der allerdings noch durch den *Binnendruck* infolge der Wechselwirkung der Teilchen untereinander korrigiert werden muss: $p_{\text{eff}} = p + a \frac{n^2}{V^2}$. Das effektive Volumen ist das Gefäßvolumen vermindert um das Eigenvolumen der Teilchen (undurchdringlich): $V_{\text{eff}} = V - nb$. Mit diesen Überlegungen erhält man die Zustandsgleichung nach J.D. van der Waals (1837-1923):

$$\boxed{\left(p + a \frac{n^2}{V^2}\right) (V - nb) = nRT .} \quad (1.5)$$

Mit dem molaren Volumen $v = V/n$ ergibt sich die Gleichung $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$. Die Konstanten b (Eigenvolumen der Teilchen) und a (Maß für die Wechselwirkung) sind materialabhängig. Für das Modell des van-der-Waals-Gases tritt unter ganz bestimmten thermodynamischen Bedingungen der Gas-Flüssigkeit-Phasenübergang auf, dessen kritischer Punkt berechnet werden kann, siehe Kapitel 4.3.

Eine sehr ähnliche, gebräuchliche Zustandsgleichung realer Gase ist die von C. Dieterici (1858-1929, lehrte 1906 in Rostock):

$$p(v - b) = RT \exp(-a/RTv) . \quad (1.6)$$

Andere Parametrisierungen wurden u.a. von M. Berthelot (1827-1907), O. Redlich (1896-1978) oder A. Wohl (1863-1939) vorgeschlagen. Die Zustandsgleichung realer Gase kann auch in der Virialform angegeben werden (*viris*: lat. Kräfte):

$$pv = RT \left(1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \dots\right) . \quad (1.7)$$

Die 2., 3., ... Virialkoeffizienten $B(T), C(T), \dots$ müssen gemessen oder berechnet werden und bestimmen die Abweichungen vom Idealen-Gas-Verhalten, siehe Theoretische Physik VI: Statistische Physik und Kapitel 4.4 für die 2. Virialkoeffizienten einfacher Modellpotenziale. Die empirischen idealen Zustandsgleichungen (1.3) folgen im Grenzfall kleiner Dichten

$$\lim_{v \rightarrow \infty} pv = RT .$$

Sie können im Rahmen der klassischen statistischen Physik auch hergeleitet werden, siehe Kapitel 6.7.

1.4 Materialeigenschaften und thermodynamischer Prozess

Thermodynamische Größen, die den differentiellen Zuwachs einer Zustandsgröße bei infinitesimaler Änderung einer unabhängigen Variable beschreiben, sind die Materialeigenschaften:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \quad \text{isobarer Ausdehnungskoeffizient,} \quad (1.8)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} \quad \text{isotherme Kompressibilität,} \quad (1.9)$$

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} \quad \text{isochorer Druckkoeffizient,} \quad (1.10)$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,N} \quad \text{Wärmekapazitäten, } H: \text{Enthalpie,} \quad (1.11)$$

$$\chi_m = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{B}} \right)_{T,V,N} \quad \text{magnetische Suszeptibilität.} \quad (1.12)$$

Beispiel ideales Gas: $pV = nRT$ ergibt sofort

$$\alpha = \frac{1}{T}, \quad \kappa_T = \frac{1}{p}, \quad \beta = \frac{1}{T}$$

und damit den (auch allgemein gültigen) Zusammenhang

$$\boxed{p\beta\kappa_T = \alpha} \quad (1.13)$$

Thermodynamischer Prozess:

- Jede Änderung einer Zustandsgröße mit der Zeit ist ein thermodynamischen Prozess.
- Vorgänge, die zum Erreichen eines Gleichgewichtszustands führen, sind auch thermodynamische Prozesse, z.B. Temperatenausgleich (Wärmeleitung), Druckausgleich (Volumenänderung), Konzentrationsausgleich (Diffusion).
- Sie laufen von selbst ab oder unter dem Einfluss äußerer Einwirkungen (Felder). Sie sind im allgemeinen *irreversibel*, d.h. unumkehrbar.
- Als Idealisierung ist der reversible (umkehrbare) Prozess anzusehen: Er läuft nur über Gleichgewichtszustände, ändert damit die Umgebung nicht und kann wieder zum Ausgangszustand zurückgeführt werden.
- Näherung durch langsame, quasistatische Prozesse (relativ zu den charakteristischen Zeiten im System)
- Prozessarten:

$$\begin{array}{ll|ll} \text{isotherm} & dT = 0 & \text{adiabatisch} & \delta Q = 0 \\ \text{isobar} & dp = 0 & \text{isentrop} & dS = 0 \\ \text{isochor} & dV = 0 & \text{isenthalp} & dH = 0 \end{array} \quad \left| \quad \text{polytrop} \quad c = \text{const.} \right.$$

Thermodynamischer Grenzfall: Man betrachte zunächst ein System aus N Teilchen im Volumen V und bestimme die physikalischen Größen (z.B. über Simulationsverfahren wie Monte-Carlo oder Molekulardynamik in der finiten Simulationsbox). Thermodynamische Ergebnisse erhält man im Limes

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \lim_{V \rightarrow \infty} \quad \text{so dass} \quad \frac{N}{V} = \text{konst.} \quad (1.14)$$

1.5 Kontrollfragen und Übungsaufgaben zu Kapitel 1

1. Definieren Sie den Begriff thermodynamisches Gleichgewicht!
2. Charakterisieren Sie thermodynamische Systeme hinsichtlich ihres Kontaktes zur Umgebung!
3. Was sind intensive und extensive Zustandsgrößen?
4. Definieren Sie die Begriffe Phase und Komponente!
5. Vergleichen Sie das Modell des idealen Gases mit dem eines realen Gases!
6. Nennen Sie die Zustandsgleichungen des idealen Gases (thermisch und kalorisch)!
7. Berechnen Sie die Materialeigenschaften für das ideale und das van-der-Waals-Gas!
8. Leiten Sie den Zusammenhang (1.13) ab!
9. Was ist ein thermodynamischer Prozess? Nennen Sie Beispiele!
10. Was ist der thermodynamische Grenzfall?

Kapitel 2

Hauptsätze der Thermodynamik

Die Hauptsätze der Thermodynamik geben das empirische Verständnis für das Verhalten eines thermodynamischen Systems sowie der Zustandsgrößen Temperatur T , innere Energie U und Entropie S an – sie sind Erfahrungssätze. Sie können gleichzeitig als Messvorschrift für die jeweilige Zustandsgröße verstanden werden.

2.1 Nullter Hauptsatz: Die Temperatur T

Die Temperatur ist eine nichtmechanische, skalare Zustandsgröße und für alle thermodynamischen Systeme relevant [4]: *Thermodynamik*. Sie kann mit der Wärmebewegung der Systembausteine in Verbindung gebracht werden (mittlere kinetische Energie der Gasteilchen, mittlere Energie der Atome auf den Gitterplätzen im Festkörper etc). Ihr Wert ist unabhängig von der Vorgeschichte (Evolution) des Systems. Es gilt Transitivität, d.h. falls $T_A = T_B$ und $T_B = T_C$, so ist auch $T_A = T_C$ – man spricht auch vom *thermischen Gleichgewicht* zwischen den jeweiligen Systemen.

Nullter Hauptsatz: R.H. Fowler (1931)

Für jedes thermodynamische System existiert eine skalare Zustandsgröße – die Temperatur T . Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht besitzen die gleiche Temperatur.

Ihre Quantifizierung erfolgt über eine Temperaturskala, Messgeräte sind *Thermometer*. Beim Messprozess wird das thermodynamische System in thermisches Gleichgewicht mit dem Thermometer gebracht. Es gibt auch berührungsfreie Temperaturbestimmung, z.B. über das Spektrum der Wärmestrahlung oder spektroskopische Verfahren. Im Prinzip eignen sich alle physikalischen Eigenschaften, die von der Temperatur abhängen, zur Temperaturbestimmung. Heute gilt die Internationale Temperaturskala von 1990 (ITS-90) mit dem *Kelvin* als SI-Einheit [5]. Besondere Verfahren sind für die Messung sehr tiefer und sehr hoher Temperaturen nötig.

Temperaturskalen können willkürlich über eine thermometrische Eigenschaft $\theta = \theta(X)$ festgelegt werden. Mögliche thermometrische Eigenschaften sind die Flüssigkeitssäule in Glaskapillaren $X = h$, der elektrische Widerstand $X = R_{el}$ (Widerstandsthermometer), das Volumen bei konstantem Druck $X = V$ (Gasthermometer), oder das Thermoelement $X = U_{el}$ etc. Die Ideale-Gas-Temperatur T nutzt aus, dass sich im Grenzfall starker Verdünnung alle Gase gleich (ideal) verhalten (Boyle-Mariottesches Gesetz), d.h.

$$\lim_{N/V \rightarrow 0} \frac{pV}{N} = \chi(T). \quad (2.1)$$

Das Verhalten der temperaturabhängigen Konstanten $\chi(T)$ kann empirisch als

$$\chi(T) = \chi_0(1 + \beta T) \big|_{V=\text{const.}} \quad \text{mit } \beta = 1/273,15^\circ\text{C}$$

angegeben werden. Entsprechend der ITS-90 verwendet man den Tripelpunkt von Wasser (Eis, Wasser, Dampf im Gleichgewicht bei 612 Pa) und ordnet ihm willkürlich die Temperatur von 273,16 Kelvin (nach Lord Kelvin, 1848) zu. Damit erhält man genau 100 K zwischen Gefrier- und Siedepunkt bei Normaldruck 10^5 Pa, was der 1742 definierten Skala von A. Celsius (1701-1744) entspricht:

$$T[^\circ\text{C}] = T[\text{K}] - 273,15.$$

Im englischsprachigen Raum ist noch die Skala von D.G. Fahrenheit (1686-1736) üblich. 1714 schlug er drei Fixpunkte zur Festlegung einer Temperaturskala vor: eine Kältemischung aus Eis, Wasser und Salmiak (0°F), den Gefrierpunkt von Wasser (32°F) und die Körpertemperatur eines *gesunden* Menschen (96°F). Die Umrechnungsvorschrift lautet:

$$T[^\circ\text{C}] = \frac{5}{9} (T[^\circ\text{F}] - 32).$$

Später (siehe Kapitel 2.6.3) wird die absolute Temperatur eingeführt, die der Idealen-Gas-Temperatur entspricht, und ein allgemeiner Zusammenhang zwischen den empirischen und der thermodynamischen Temperaturskala abgeleitet.

2.2 Erster Hauptsatz: Die innere Energie U

Thermisches Gleichgewicht wird zwischen zwei Systemen mit anfänglich unterschiedlichen Temperaturen $T_A > T_B$ durch Austausch von *Wärme* hergestellt. Das System A wird kälter und B wird wärmer bis beide die gleiche Temperatur T mit $T_A > T > T_B$ haben. Die Wärme Q ist eine Energieform, die zwischen Systemen übertragen werden kann. Sie ist keine Zustandsgröße und besitzt kein vollständiges Differenzial: δQ . Die übertragene Wärmemenge hängt davon ab, auf welchem Weg die Wärme zu- oder abgeführt wird, z.B. bei konstantem Druck oder bei konstantem Volumen. Dem System zugeführte (abgeführte) Wärmemengen zählen immer positiv (negativ).

Der Energiebegriff spielt in der Physik eine zentrale Rolle. Aus der Mechanik ist der Energieerhaltungssatz bekannt: $E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = \text{const.}$ Durch Arbeiten von B. Thompson (1753-1814), N.L.S. Carnot (1796-1832), W. Thomson (Lord Kelvin, 1824-1907), R.J. Mayer (1814-1878), J.P. Joule (1818-1889), R.E. Clausius (1822-1888), H.L.F. von Helmholtz (1821-1894) und anderen wurde dieser Mitte des 19. Jahrhunderts verallgemeinert und auf thermodynamische Systeme ausgeweitet. Es hat sich durch alle Untersuchungen bestätigt, dass die Energie eines abgeschlossenen Systems bei Berücksichtigung aller Energieformen eine Erhaltungsgröße ist.

Erster Hauptsatz: H.L.F. von Helmholtz (1857)

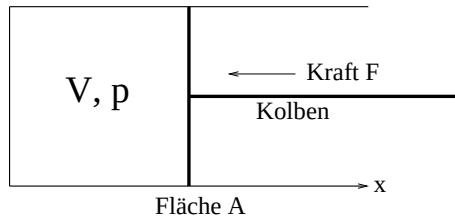
Für jedes thermodynamische System existiert eine extensive Zustandsgröße U – die innere Energie. Sie kann im System durch Zufuhr von Wärme δQ und Arbeit δA anwachsen:

$$dU = \delta Q + \delta A. \quad (2.2)$$

Für abgeschlossene Systeme gilt der Energieerhaltungssatz:

$$dU = 0 \text{ bzw. } U = \text{const.}$$

- Messvorschrift für U : Absolutwert kann durch Wahl eines Nullpunkts ähnlich wie bei der potenziellen Energie festgelegt werden, z.B. $U = 0$ für $T = 0$ und $\varrho \rightarrow 0$.
- Zugeführte Wärme: Wärmeäquivalent (R.J. Mayer, J.P. Joule), d.h. $1 \text{ cal} = 4,187 \text{ J}$.
- Am System geleistete Arbeit δA : z.B. mechanische Arbeit bei Kompression eines Gases, siehe Abb. 2.1.



- Druck: $p = F/A$
- Infinitesimale Kompression: $dV = Adx < 0$
- Am System geleistete Arbeit:

$$\delta A = -Fdx = -pdV > 0$$

- Arbeitsdifferential: $\delta A = -pdV$

Abbildung 2.1: Kompression eines Gases.

Tabelle 2.1: Übersicht über einige Arbeitsdifferenziale.

Phys. Erscheinung (verallg. Koordinate)	Zustandsvariable (verallg. Kraft)	Arbeitsdifferential δA
Kompression/Expansion von Gasen, Flüssigkeiten	Volumen V Druck p	$-pdV$
Veränderung der Oberfläche	Oberfläche F Oberflächenspannung σ	σdF
Längenänderung eines Drahtes	Länge l Zugkraft Z	Zdl
Magnetisierung eines Mediums	Magnetisierung $\vec{M}$ Magnetfeldstärke $\vec{H}$	$\vec{H} \cdot d\vec{M}$
elektrische Polarisierung eines Mediums	Polarisation $\vec{P}$ elektrische Feldstärke $\vec{E}$	$\vec{E} \cdot d\vec{P}$
Änderung der Teilchen- zahl einer Sorte k	Teilchenzahl N_k chemisches Potenzial μ_k	$\mu_k dN_k$

Vollständiges Differenzial einer Zustandsvariablen $W(x, y, z)$:

$$dW = Xdx + Ydy + Zdz, \quad X = \frac{\partial W}{\partial x}, \quad Y = \frac{\partial W}{\partial y}, \quad Z = \frac{\partial W}{\partial z}$$

Der Satz von Schwarz

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}, \quad \frac{\partial X}{\partial z} = \frac{\partial Z}{\partial x}, \quad \frac{\partial Y}{\partial z} = \frac{\partial Z}{\partial y}$$

liefert die notwendige und hinreichende Bedingung dafür, dass $dW = Xdx + Ydy + Zdz$ ein vollständiges Differenzial ist und W damit eine *Zustandsgröße*. Diese Bedingung lautet in integraler Form

$$\oint dW = 0. \quad (2.3)$$

Die innere Energie $U(T, V, N)$ hat ein vollständiges Differenzial

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} dN, \quad (2.4)$$

so dass

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial N} = \frac{\partial^2 U}{\partial N \partial V}, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial N} = \frac{\partial^2 U}{\partial N \partial T}.$$

$$\oint dU = 0 \iff U(T, V, N) \text{ ist eine Zustandsgröße}$$

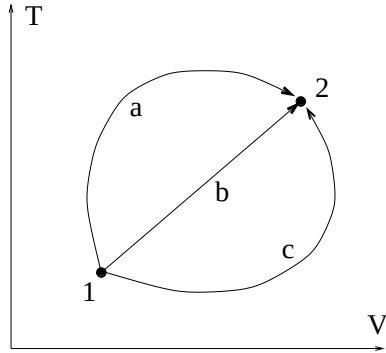


Abbildung 2.2: Die Änderung von U ist unabhängig vom Weg (a, b, c) und allein durch Anfangs- und Endzustand gegeben. Für ein geschlossenes System mit $N=\text{const.}$ gilt:

$$\Delta U = \int_1^2 dU = U(T_2, V_2) - U(T_1, V_1)$$

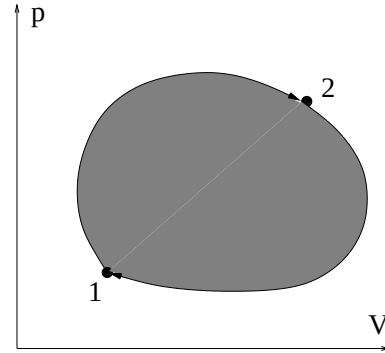


Abbildung 2.3: Die zur Änderung eines Zustands notwendige Arbeit A (oder Wärme Q) ist wegababhängig. Das Umlaufintegral pdV verschwindet nicht und liefert die beim Prozess geleistete Arbeit (graue Fläche). Es gilt:

$$\oint \delta A \neq 0, \quad \oint \delta Q \neq 0$$

Umlaufintegrale im Zustandsraum beschreiben *Kreisprozesse*, die immer wieder in einen wohldefinierten Anfangszustand zurückführen. Solche Prozesse sind für Anwendungen der Thermodynamik in der Technik grundlegend (Wärmekraftmaschinen). Aus $\oint dU = 0$ und $\oint \delta A \neq 0$, $\oint \delta Q \neq 0$ folgt, dass bei Kreisprozessen Arbeit und Wärme abgegeben bzw. aufgenommen werden können und die folgende Beziehung laut 1. HS erfüllt sein muss:

$$\oint dU = \oint \delta A + \oint \delta Q = \Delta A + \Delta Q = 0. \quad (2.5)$$

2.3 Erster Hauptsatz für homogene Einkomponentensysteme

2.3.1 Definition der Wärmekapazität

Im folgenden betrachten wir homogene Einkomponentensysteme mit $N = \text{const.}$ Will man die Temperatur einer Substanz erhöhen, muss man ihr Wärme zuführen. Diese Wärmemenge ist eine Materialgröße – die Wärmekapazität $C = \delta Q/dT$. Die Wärmemenge Q , die 1 g Substanz um 1 K erwärmt, nennt man *spezifische Wärme*. Bezieht man sich auf 1 mol, dann ist das die Molwärme c

$$c = \frac{C}{n} = \frac{\delta Q}{ndT}$$

mit der Einheit J/(mol K). Die Molwärme ist keine Zustandsgröße, da δQ kein vollständiges Differenzial ist. Sie hängt von der Art der Prozessführung ab. Aus dem vollständigen

Differenzial der inneren Energie $U = U(T, V)$ und dem 1. HS

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV, \quad dU = \delta Q - p dV \quad (2.6)$$

folgt:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p(T, V) \right] dV. \quad (2.7)$$

Die Wärmekapazität ist also allgemein über die innere Energie gegeben:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p(T, V) \right] \frac{dV}{dT}. \quad (2.8)$$

2.3.2 Erwärmung bei konstantem Volumen

Für konstantes Volumen folgt $dV = 0$ und aus (2.8) ergibt sich:

$$C_v \equiv \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (2.9)$$

d.h. C_v kann bei Kenntnis der kalorischen Zustandsgleichung $U(T, V)$ sofort berechnet werden. Für das Beispiel des idealen Gases $U = \frac{3}{2}nRT$ erhält man $C_v = \frac{3}{2}nR$ bzw. $c_v = \frac{3}{2}R$. Weiterhin ist

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \text{bzw.} \quad U = U(T), \quad (2.10)$$

d.h. die innere Energie des idealen Gases hängt nicht vom Volumen ab. Dieses Experiment wurde 1807 zuerst von J.L. Gay-Lussac (1778-1850) durchgeführt und später mit höherer Präzision von J.P. Joule (1845) wiederholt.

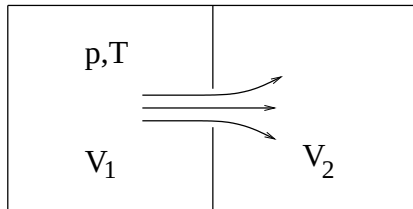


Abbildung 2.4: Gay-Lussac-Versuch.

Die irreversible Gasexpansion (in das Vakuum) beim Gay-Lussac-Versuch erfolgt adiabatisch isoliert, d.h. $\delta Q = 0$. Beim Entspannen des Gases von V_1 auf $V_1 + V_2$ wird keine Arbeit geleistet, d.h. $\delta A = 0$. Damit ist laut 1. HS auch $dU = 0$, d.h. die innere Energie des idealen Gases hängt nicht vom Volumen ab, was über Temperaturmessung bestätigt ist: $T = \text{const.}$

Welche Konsequenzen hat das für C_v ? Untersuchen wir die Abhängigkeit vom Parameter V mit Hilfe der Integrabilitätsbedingung

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right)_V,$$

erhalten wir für das ideale Gas

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} C_V \right)_T = 0,$$

da $(\partial U / \partial V)_T = 0$. Damit ist $C_v = C_v(T)$ für ideale Gase allein eine Funktion von der Temperatur und durch eine, z.B. kalorimetrische Messung die innere Energie $U(T)$ bestimmbar:

$$U(T) = \int_0^T C_v(T') dT'. \quad (2.11)$$

2.3.3 Erwärmung bei konstantem Druck

Für Prozesse bei konstantem Druck ist es günstig, von den Variablen (T, V) auf die Variablen (T, p) zu transformieren. Das wird uns später auf eine neue Zustandsgröße – die Enthalpie $H(T, p)$ führen. Ersetzen wir das Volumen durch die neuen Variablen und setzen $p = \text{const.}$ voraus, d.h.

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT, \quad (2.12)$$

folgt aus (2.8) für die Wärmekapazität bei konstantem Druck

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = C_v + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p(T, V) \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (2.13)$$

bzw. für die Differenz der Wärmekapazitäten der allgemeine Ausdruck:

$$\boxed{C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p(T, V) \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.} \quad (2.14)$$

Die nichtidealen Beiträge zur kalorischen Zustandsgleichung $(\partial U / \partial V)_T$ und die thermische Zustandsgleichung $p(T, V)$ bestimmen die Differenz der Wärmekapazitäten.

Beispiel: Die Gleichungen für das ideale Gas $pV = nRT$, $(\partial U / \partial V)_T = 0$, und $(\partial V / \partial T)_p = nR/p$ liefern in (2.14) die allgemeine Relation

$$\boxed{C_p - C_v = nR, \quad c_p - c_v = R,} \quad (2.15)$$

d.h. man erhält $c_p = \frac{5}{2}R$ für ein ideales einatomiges Gas.

Tabelle 2.2 gibt Beispiele für die Molwärmen verschiedener realer Substanzen an und prüft die Erfüllung der Relation (2.15) für ideale Gase. Die Übereinstimmung ist relativ gut. Aus dem Äquipartitionstheorem der Statistischen Physik für die innere Energie $U = \frac{f}{2} N k_B T = \frac{f}{2} n R T$, wobei f die Anzahl der Freiheitsgrade für die Atome/Moleküle ist, erhält man wegen $u = \frac{U}{n} = \frac{f}{2} R T$ für die Molwärme sofort $c_v = \frac{f}{2} R$. Damit ist $c_p = \frac{f+2}{2} R$ und für den Adiabatenexponent erhält man

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_v + R}{c_v} = 1 + \frac{R}{c_v} = 1 + \frac{2}{f}. \quad (2.16)$$

- Translationsfreiheitsgrade $f^{\text{trans}} = 3$. Sie sind für einatomige Gase wie z.B. He der alleinige Beitrag.
- Rotationsfreiheitsgrade von Molekülen werden für Temperaturen oberhalb $\hbar\omega_{\text{rot}} \geq 0.01 \text{ eV} \approx 10^2 \text{ K}$ angeregt und sind abhängig von der Molekülsymmetrie: $f^{\text{rot}} = 2$ für zweiatomige Gase wie O_2 oder lineare Moleküle wie CO_2 , ansonsten gilt $f^{\text{rot}} = 3$ (drei Rotationsachsen) für mehratomige Moleküle.
- Schwingungsfreiheitsgrade von Molekülen werden zusätzlich bei Temperaturen oberhalb $\hbar\omega_{\text{vib}} \geq 0.1 \text{ eV} \approx 10^3 \text{ K}$ angeregt, ihre Abzählung und Temperaturabhängigkeit ist komplizierter. Näherungsweise ergibt sich $f^{\text{vib}} = 2$.
- Bei hohen Temperaturen werden auch noch die elektronischen Zustände angeregt bzw. Dissoziations- und Ionisationsprozesse finden unter Energieaufnahme statt (Plasmazustand). Solche Prozesse tragen stark zur Wärmekapazität bei.

Tabelle 2.2: Molwärmen einiger Substanzen im Vergleich mit den Vorhersagen des Idealen-Gas-Modells (2.16).

Substanz	f	c_p [R]	c_v [R]	$c_p - c_v$ [R]	γ
He	3	2.52	1.52	1.00	1.66
O ₂	5	3.51	2.50	1.01	1.40
CO ₂	7	4.40	3.38	1.02	1.30
C ₂ H ₆	9	5.75	4.71	1.04	1.22

2.3.4 Adiabatische Prozesse

Unterbindet man jeglichen Wärmeaustausch des Systems mit seiner Umgebung, nennt man es adiabatisch isoliert. Alle dann noch möglichen Prozesse nennt man *adiabatische Prozesse*, die durch $\delta Q = 0$ gekennzeichnet sind. Aus (2.7)

$$\delta Q = dU + p dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV = 0 \quad (2.17)$$

und mit (2.14) erhalten wir:

$$\left(\frac{dT}{dV} \right)_{ad} = -\frac{1}{C_v} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] = -\frac{C_p - C_v}{C_v} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p. \quad (2.18)$$

Das heißt, die kalorische und thermische Zustandsgleichung des betrachteten Stoffes bestimmen auch den Anstieg der Adiabaten. Für das Beispiel des idealen Gases folgt mit $p = nRT/V$, $(\partial U / \partial V)_T = 0$ und $C_p - C_v = nR$:

$$\left(\frac{dT}{dV} \right)_{ad} = -\frac{C_p - C_v}{C_v} \frac{T}{V}. \quad (2.19)$$

Durch Trennung der Variablen kann man diese Gleichung sofort lösen und erhält die Poisson-Gleichung mit dem Adiabatenexponenten $\gamma = C_p / C_v$:

$$\boxed{pV^\gamma = \text{const.}} \quad (2.20)$$

Mit Hilfe der Idealen-Gas-Gleichung $pV = nRT$ folgen die gleichwertigen Beziehungen:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.}' \quad , \quad Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const.}''$$

Der Verlauf von Adiabaten, Isothermen, Isobaren und Isochoren im p-V-Diagramm ist in Abb. 2.5 skizziert; Adiabaten verlaufen steiler als Isothermen.

2.4 Der Carnotsche Kreisprozess

2.4.1 Verlauf im p-V-Diagramm

Bei Kreisprozessen wird der Anfangszustand über einen geschlossenen Weg, z.B. im p-V-Diagramm, wieder erreicht. Während für die Zustandsgröße innere Energie $\oint dU = 0$ gilt, findet man für die Wärme $\oint \delta Q \neq 0$ und Arbeit $\oint \delta A \neq 0$. Thermodynamische Kreisprozesse bilden die Grundlage für den Betrieb von *Wärmekraftmaschinen*,

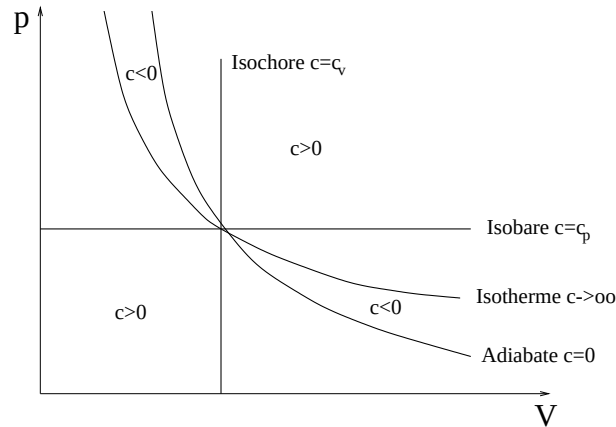


Abbildung 2.5: Spezielle thermodynamische Prozesse im p-V-Diagramm und Wärmekapazität.

- die Wärme in Arbeit umwandeln,
- die Wärme wird dem Arbeitsmedium bei einer möglichst hohen Temperatur zugeführt,
- bilden ein geschlossenes System (das Arbeitsmedium wird in den Ausgangszustand zurückgeführt),

und *Verbrennungskraftmaschinen*,

- die chemisch gebundene Brennstoffenergie wird durch Reaktion mit Sauerstoff innerhalb der Maschine freigesetzt und der Prozess mit dem Verbrennungsgas fortgesetzt,
- bilden ein offenes System (Brennstoff und Luft werden zugeführt und Abgase abgegeben).

Die realen irreversiblen Prozesse in solchen Maschinen werden durch reversible Ersatzprozesse beschrieben, die das thermodynamische Arbeitsprinzip möglichst gut wiedergeben. Dabei ist das Prinzip des Kreisprozesses wichtig, da in der Regel eine sehr große Zahl von Zyklen durchlaufen werden soll. Das Ziel jedes einzelnen thermodynamischen Kreisprozesses besteht in der Abgabe von Arbeit durch Zufuhr von Wärme, wobei ein hoher Wirkungsgrad erreicht werden soll, d.h. das Verhältnis aus abgegebener Arbeit und zugeführter Wärme soll möglichst groß sein. Für das prinzipielle Verständnis von Kreisprozessen hat der *Carnotsche Prozess* (CP) eine große Bedeutung. Er wurde 1824 von N.L.S. Carnot (1796-1832) beschrieben und ist in Abb. 2.6 dargestellt. Er besteht aus vier Teilprozessen:

- 1 → 2 adiabatische Kompression: $Q_{12} = 0$,
- 2 → 3 isotherme Expansion: $Q_{23} = Q_o = -A_{23}$, Q_o wird zugeführt,
- 3 → 4 adiabatische Expansion: $Q_{34} = 0$,
- 4 → 1 isotherme Kompression: $Q_{41} = Q_u = -A_{41}$, Q_u wird abgeführt.

2.4.2 Der Carnot-Prozess mit idealem Gas als Arbeitsmedium

Wir verwenden nun ein ideales Gas als Arbeitsmedium. Auf den Isothermen ist $dU = 0$ und damit $\delta Q = -\delta A$. Auf den Adiabaten ist $\delta Q = 0$ und damit $dU = \delta A$. Die beim CP geleistete Arbeit ist in Abb. 2.6 schraffiert und soll nun berechnet werden. Dazu betrachten wir die vier Teilschritte:

$$A = - \int_{V_1, T_u}^{V_2, T_o} p(T, V) dV - \int_{V_2, T_o}^{V_3, T_o} p(T, V) dV - \int_{V_3, T_o}^{V_4, T_u} p(T, V) dV - \int_{V_4, T_u}^{V_1, T_u} p(T, V) dV . \quad (2.21)$$

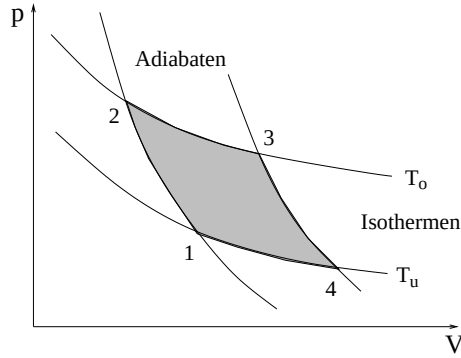


Abbildung 2.6: Der Carnot-Prozess im p-V-Diagramm.

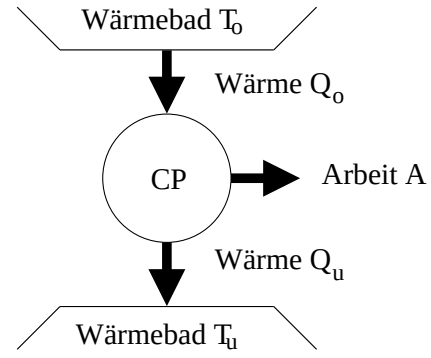


Abbildung 2.7: Der Carnot-Prozess als Energieflussdiagramm.

Für das ideale Gase gilt (2.11). Entlang der Adiabaten ($\delta Q = 0$) ist $\delta A = dU$, d.h. $-pdV = C_v(T)dT$ mit $C_v = nc_v$. Entlang der Isothermen gilt $p(T, V) = nRT/V$. Man erhält:

$$A = \int_{T_u}^{T_o} C_v(T)dT - nRT_o \int_{V_2}^{V_3} \frac{dV}{V} + \int_{T_o}^{T_u} C_v(T)dT - nRT_u \int_{V_4}^{V_1} \frac{dV}{V}. \quad (2.22)$$

Der erste und dritte Beitrag heben sich weg, so dass die beim CP geleistete Arbeit

$$A = -nR \left[T_o \ln \frac{V_3}{V_2} + T_u \ln \frac{V_1}{V_4} \right] \quad (2.23)$$

ist. Nutzt man die Adiabatangleichung $TV^{\gamma-1} = \text{const.}$ aus, folgt

$$T_u V_1^{\gamma-1} = T_o V_2^{\gamma-1}, \quad T_o V_3^{\gamma-1} = T_u V_4^{\gamma-1},$$

$$\frac{T_o}{T_u} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_4}{V_3} \right)^{\gamma-1},$$

so dass sich die Relation

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3} \quad \rightarrow \quad \frac{V_1}{V_4} = \frac{V_2}{V_3}$$

ergibt und man das folgende Endergebnis erhält:

$$A = -nR(T_o - T_u) \ln \frac{V_3}{V_2}. \quad (2.24)$$

- $V_3 > V_2$, d.h. die Arbeit ist negativ und wird *abgegeben*.
- $Q_o = -A_{23} = nRT_o \ln \frac{V_3}{V_2} > 0$ ist die *aufgenommene* Wärme.
- $Q_u = -A_{41} = nRT_u \ln \frac{V_1}{V_4} < 0$ ist die *abgegebene* Wärme.
- **Wirkungsgrad des CP:** $\eta_C = \text{abgegebene Arbeit/aufgenommene Wärme}$,

$$\eta_C = \eta_C^{\text{rev}} = -\frac{A}{Q_o} = \frac{T_o - T_u}{T_o} = 1 - \frac{T_u}{T_o} < 1. \quad (2.25)$$

- Der Wirkungsgrad des CP ist bei reversibler Prozessführung nur von der Temperaturdifferenz $\Delta T = T_o - T_u$ der Wärmebäder abhängig und unabhängig von der Substanz (Arbeitsmedium).

- Um einen hohen Wirkungsgrad zu erreichen, ist ΔT bzw. T_o möglichst groß zu wählen. Dabei ist aus wirtschaftlichen Gründen stets ein Kompromiss zwischen Effektivität (η_C) und technischem Aufwand (T_o) nötig.
- Es ist immer $\eta_C < 1$, da für reale CP stets $T_u > 0$ ist und $T = 0$ auch prinzipiell nicht erreicht werden kann (siehe Kapitel 2.8 zum 3. HS der Thermodynamik).
- **Andere Kreisprozesse:** Joule-Prozess aus zwei Isobaren und zwei Adiabaten, Ericsson-Prozess aus zwei Isobaren und zwei Isothermen, Otto-Motor aus zwei Isochoren und zwei Adiabaten, Diesel-Motor aus zwei Adiabaten und je einer Isobaren und Isochoren.
- **Wärmepumpe:** Wenn der CP umgekehrt durchlaufen wird (1–4–3–2–1), spricht man von einer Wärmepumpe. Mit der aufgenommenen Arbeit A wird dem kälteren Wärmebad (T_u) die Wärme Q_u entnommen und dem heißen Wärmebad (T_o) die Wärme $|Q_o| = A + Q_u$ zugeführt. Es gilt immer $Q_o + Q_u + A = 0$. Der Effekt besteht in der *Erwärmung* des oberen Wärmebades (Heizung). Wirkungsgrad:

$$\eta_{WP} = \frac{|Q_o|}{A} = \frac{|Q_o|}{|Q_o| - Q_u} = \frac{T_o}{T_o - T_u} = \frac{1}{\eta_C} > 1.$$

- **Kältemaschine:** Der Effekt besteht hier in der *Abkühlung* des unteren Wärmebades (Kühlschrank). Wirkungsgrad:

$$\eta_{KM} = \frac{Q_u}{A} = \frac{Q_u}{|Q_o| - Q_u} = \frac{T_u}{T_o - T_u} = \frac{1}{\eta_C} - 1.$$

- **Technische Probleme:** Wie werden die Wärmemengen transferiert? Dafür verwendet man Arbeitsmedien, die in den entsprechenden Temperaturbereichen zwischen T_u und T_o kondensieren, d.h. Wärme abgeben, und verdampfen, d.h. Wärme aufnehmen. Man verwendet Kompressoren zur Druckerhöhung und Drosselventile zur Entspannung, um über eine Änderung des Druckes die gewünschten Prozesse mit dem Arbeitsmedium ablaufen zu lassen.

2.5 Zweiter Hauptsatz: Die Entropie S

2.5.1 Irreversible Prozesse

Der 1. HS sagt aus, dass alle thermodynamischen Prozesse dem Energieerhaltungssatz genügen müssen. Andererseits sind die in der Natur ablaufenden Vorgänge *irreversibel*, d.h. nicht umkehrbar. Damit ist die Zeitrichtung für den Ablauf von Naturvorgängen (hier von thermodynamischen Prozessen) ausgezeichnet. Man unterscheidet dabei dissipative und Ausgleichsprozesse. Aus Erfahrung weiß man, dass nicht alle mit dem 1. HS verträglichen Prozesse auch beobachtet werden. Es ist offenbar nicht möglich,

- dissipative Prozesse vollständig rückgängig zu machen, d.h. solche, bei denen Wärme durch Reibung entsteht (z.B. reibungsbehaftete Strömung, plastische Verformung, Verbrennung etc.),
- Ausgleichsprozesse wieder umzukehren (z.B. Temperatur-, Druck- oder Konzentrationsausgleich).

Es wurde z.B. niemals beobachtet, dass

- sich ein Wasserbad spontan abkühlt und einen Stein herausschleudert,

- sich eine plastische Verformung unter Abkühlung von selbst wieder ausbeult,
- sich ein Gas spontan in einem bestimmten Bereich seines Behälters konzentriert,
- im Wärmekontakt stehende Körper spontan eine Temperaturdifferenz aufbauen usw.

Als geeignetes Maß für die Irreversibilität von thermodynamischen Prozessen führen wir die Zustandsgröße *Entropie* S ein, die noch in geeigneter Weise quantifiziert werden muss. Dazu wurden fundamentale Arbeiten von R.E. Clausius (1822-1888), W. Thomson (1824-1907), M. Planck (1854-1947), A. Sommerfeld (1868-1951) und anderen Physikern im 19. und 20. Jahrhundert geleistet.

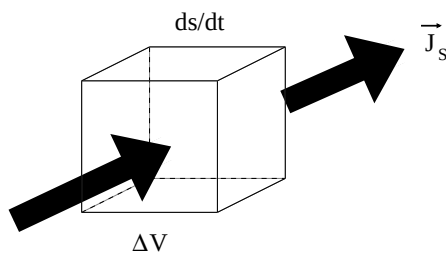
Empirischer Befund: Bei irreversiblen Prozessen geschieht im Innern des Systems etwas, das nicht wieder rückgängig gemacht werden kann.

Mathematische Formulierung: Im thermodynamischen System wird bei irreversiblen Prozessen eine Größe produziert, die nicht wieder vernichtet werden kann.

2.5.2 Entropie und Wärme

Die Entropie ist eine skalare extensive Größe, die bilanziert werden kann. Die Änderung der Entropie in einem Volumenelement ΔV ist durch Erzeugung oder Vernichtung im Innern und durch Zu- oder Abfluss aus der bzw. in die Umgebung gegeben: $dS = d_i S + d_a S$. Es gilt dann die folgende Bilanzgleichung:

$$\varrho \frac{ds}{dt} + \operatorname{div} \vec{J}_s = \sigma_s . \quad (2.26)$$



Gleichung (2.26) gibt die Änderung der Entropie in einem Volumenelement ΔV mit s als spezifischer Entropiedichte $S = \int \varrho s dV$, $\vec{J}_s$ als Entropiestromdichte und σ_s als Entropieproduktionsdichte an.

Abbildung 2.8: Entropiefluss durch ein Volumenelement.

- Bei irreversiblen Prozessen in abgeschlossenen Systemen wird im Innern des Systems Entropie erzeugt und niemals vernichtet, d.h. $d_i S \geq 0$ bzw. $\sigma_s \geq 0$; das Gleichheitszeichen gilt für den reversiblen Prozess.
- Zusammenhang zwischen Entropie und energetischen Größen: Betrachte z.B. ein durch Reibung von T_1 auf T_2 erwärmtes thermodynamisches System.
- Stellt man thermisches Gleichgewicht mit einem Wärmebad der Temperatur T_1 her, wird der ursprüngliche Zustand T_1 wieder erreicht: Das System hat Entropie durch Wärmeübertragung auf das Bad verloren und so die Spuren des irreversiblen Prozesses gelöscht.
- Ansatz für den Zusammenhang zwischen Entropie- und Wärmestromdichte mit der absoluten Temperatur T :

$$\vec{J}_s = \frac{\vec{J}_Q}{T} . \quad (2.27)$$

- Betrachte reversiblen Wärmeaustausch, d.h. sehr kleine Temperaturdifferenzen $\Delta T \rightarrow 0$, so dass der Prozess quasistatisch verläuft und damit $d_i S = 0$ bzw. $\sigma_s = 0$ gilt und $dS = d_a S$ ist. Damit ergibt sich:

$$\frac{d_a S}{dt} = \int_V \varrho \frac{d_a s}{dt} dV = - \int_V \operatorname{div} \vec{J}_s dV = - \int_F \vec{J}_s \cdot d\vec{F} \equiv - \int_F \frac{1}{T} \vec{J}_Q \cdot d\vec{F} = \frac{1}{T} \frac{\delta Q}{dt} . \quad (2.28)$$

- Fall $\vec{J}_Q \uparrow \uparrow d\vec{F}$, d.h. Wärme wird dem System entzogen: Q zählt negativ
- Fall $\vec{J}_Q \uparrow \downarrow d\vec{F}$, d.h. Wärme wird in das System gebracht: Q zählt positiv
- d.h. oben rechts folgt immer ein *positives* Vorzeichen

Definition der Entropie S: $d_a S = \frac{\delta Q}{T}$, $d_i S \geq 0$.

(2.29)

Sommerfeldsche Formulierung des 2. HS:

Jedes thermodynamische System besitzt eine extensive Zustandsgröße, die Entropie S. Ihre Zunahme bei reversiblen Prozessen errechnet sich als Quotient aus zugeführter Wärmemenge δQ und der bei dieser Gelegenheit zu definierenden absoluten Temperatur T. Bei allen irreversiblen Prozessen wird im Innern des Systems Entropie produziert.

- Definition der absoluten Temperatur T : Der integrierende Nenner $1/T$ überführt das unvollständige Differenzial der Wärme δQ in das vollständige Differenzial dS der Zustandsgröße Entropie.
- Es gilt allgemein: $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$.
- Abgeschlossene Systeme: $dS \geq 0$, d.h. die Entropie kann nur zunehmen. Solange im System noch Prozesse von allein ablaufen, wächst die Entropie an. Im Gleichgewichtszustand hört die Entropieproduktion auf und die Entropie ist *maximal*.
- Historische Hypothese (R.E. Clausius): Betrachte die Welt als abgeschlossenes System, in der eine Vielzahl komplizierter Prozesse ablaufen. Die Entropie kann nur Anwachsen und strebt einem Maximalwert zu. Dadurch werden tendenziell alle Temperaturunterschiede ausgeglichen und die Möglichkeiten zur Verrichtung von Arbeit erschöpfen sich: *Wärmetod*. Probleme: Ist die Struktur des Universums geschlossen oder offen? Ist seine Evolution statisch, expandierend oder pulsierend? Ist das Universum im thermodynamischen Gleichgewicht?
- Die Natur entwickelt im Laufe der Evolution komplizierte (biologische) Strukturen: Thermodynamik irreversibler Prozesse in offenen Systemen (I. Prigogine, P. Glansdorff) [6]. Das zentrale Problem ist die Beschreibung der Entropieproduktion σ_s .
- Entropie und statistische Beschreibung (L. Boltzmann, M. Planck, A. Einstein, C.E. Shannon) [3]:

$$S = k_B \ln W$$

mit W als der Anzahl der möglichen Mikrozustände zur Realisierung des Systemzustands, siehe auch Kapitel 6.2.

- Rolle von Energie und Entropie (A. Sommerfeld):

In der riesigen Fabrik der Naturprozesse nimmt die Entropie die Stelle des Direktors ein, denn sie schreibt die Art und den Ablauf der Prozesse vor. Die Energie hat die Rolle des Buchhalters, der Soll und Haben ins Gleichgewicht bringt.

2.5.3 Die Entropie des idealen Gases

Für das ideale Gas gilt vereinfachend

$$p = nRT/V, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0, \quad C_v(T) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V,$$

so dass aus (2.7) die folgende Beziehung ableitbar ist:

$$\delta Q = C_v(T)dT + nRT \frac{dV}{V}.$$

Für die Entropie folgt sofort

$$dS = \frac{\delta Q}{dT} = C_v(T) \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}, \quad (2.30)$$

so dass eine Integration in der (T, V) -Ebene von Zustand (T_0, V_0) nach (T, V) das Ergebnis

$$\int_{T_0, V_0}^{T, V} dS = S(T, V) - S(T_0, V_0) = \int_{T_0}^T \frac{C_v(T)}{T} dT + nR \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} \quad (2.31)$$

liefert. Mit $C_v = \text{const.}$ (für ein nicht zu großes Temperaturintervall) und der Entropiekonstanten $S_0 = S(T_0, V_0) - C_v \ln T_0 - nR \ln V_0$ folgt das Ergebnis für die Entropie des idealen Gases in den Variablen (T, V) :

$$S(T, V) = C_v \ln T + nR \ln V + S_0. \quad (2.32)$$

Diese Beziehung kann mit Hilfe des Idealen-Gas-Gesetzes auch in andere Variablen transformiert werden, z.B. nach $S(T, p)$. Unter Verwendung von (2.15) erhält man aus (2.32) auch

$$S(T, V) = C_v \ln (TV^{\gamma-1}) + S_0. \quad (2.33)$$

Für einatomige Gase mit $C_v = \frac{3}{2}nR$ ergibt sich aus (2.32)

$$S(T, V) = nR \ln (T^{3/2}V) + S_0. \quad (2.34)$$

Speziell für adiabatische Prozesse gilt (2.20), d.h. $TV^{\gamma-1} = \text{const.}$, so dass diese auch immer isentrop sind: $S(T, V) = \text{const.}$ und $dS = 0$. Der Absolutwert der Entropie kann über die Gibbs-Duhem-Relation (2.60) berechnet werden, siehe Kapitel 2.7.2. Die Bestimmung der Entropiekonstanten ist außerdem eng mit dem 3. HS der Thermodynamik verknüpft, siehe Kapitel 2.8.

2.5.4 Entropie für den Carnot-Prozess

Die Hauptsätze gelten für den CP: 1. HS

$$\oint dU = \oint \delta Q + \oint \delta A = 0 \quad \rightarrow \quad Q_o + Q_u + A = 0$$

und 2. HS

$$\oint dS = \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_2^3 \frac{\delta Q}{T_o} + \int_4^1 \frac{\delta Q}{T_u} = \frac{Q_o}{T_o} + \frac{Q_u}{T_u} = 0.$$

Daraus folgt der **Clausiussche Wärmesummensatz**:

Die Summe der reduzierten Wärmemengen Q/T verschwindet beim reversiblen Carnot-Prozess.

$$\frac{Q_o}{T_o} + \frac{Q_u}{T_u} = 0 \quad \Longleftrightarrow \quad \frac{Q_u}{Q_o} = -\frac{T_u}{T_o} . \quad (2.35)$$

Der Wirkungsgrad des CP für reversible Prozessführung (2.25) ergibt sich sofort aus (2.35):

$$\eta_C^{\text{rev}} = \frac{-A}{Q_o} = \frac{Q_o + Q_u}{Q_o} = 1 + \frac{Q_u}{Q_o} \equiv 1 - \frac{T_u}{T_o} .$$

Bei *irreversibler* Prozessführung gilt $dS > \frac{\delta Q}{T}$ wegen $d_i S > 0$, so dass

$$0 > \frac{Q_o}{T_o} + \frac{Q_u}{T_u} \quad \Longleftrightarrow \quad \frac{Q_u}{Q_o} < -\frac{T_u}{T_o} .$$

Damit gilt für den Wirkungsgrad bei irreversibler Prozessführung:

$$\eta_C^{\text{irrev}} = 1 + \frac{Q_u}{Q_o} < 1 - \frac{T_u}{T_o} = \eta_C^{\text{rev}} , \quad (2.36)$$

d.h. der Wirkungsgrad des CP ist bei irreversibler Prozessführung immer kleiner als bei reversibler, $\eta_C^{\text{irrev}} < \eta_C^{\text{rev}}$.

Carnotscher Satz (1824):

Von allen reversiblen Kreisprozessen, die zwischen zwei fest vorgegebenen Temperaturen verlaufen, hat der CP den größten Wirkungsgrad.

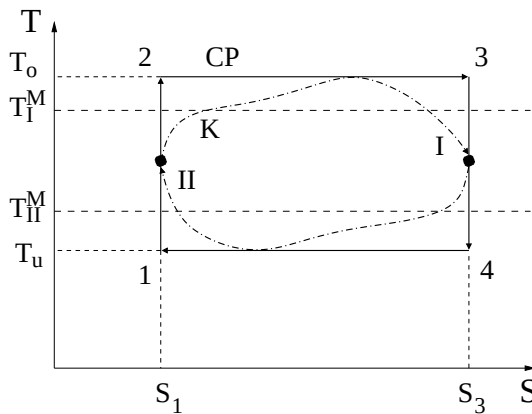


Abbildung 2.9: Zum Beweis des Carnotschen Satzes:

CP (Linie 1–2–3–4–1) und beliebiger reversibler Kreisprozess K (Strichpunktlinie I–II) zwischen T_u und T_o im T-S-Diagramm; $S_1 = S_2$ und $S_3 = S_4$ sind frei wählbar.

Zugeführte Wärme auf Teilweg I: Q_I ,
Abgegebene Wärme auf Teilweg II: Q_{II} .

Beweis: Wir finden für die Wärmemengen

$$Q_I = \int_{S_1}^{S_3} T_I(S) dS = T_I^M (S_3 - S_1) , \quad Q_{II} = \int_{S_3}^{S_1} T_{II}(S) dS = T_{II}^M (S_1 - S_3) .$$

Es gilt laut Mittelwertsatz der Integralrechnung

$$T_I^M < T_o , \quad T_{II}^M > T_u$$

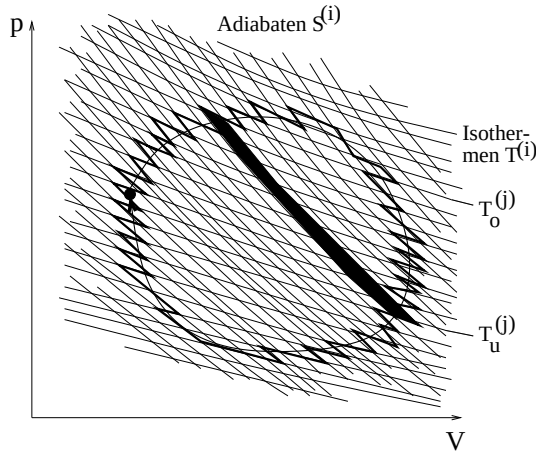


Abbildung 2.10: Zum Beweis des Clausius'schen Wärmesummensatzes: Ein beliebiger reversibler Kreisprozess K wird im p-V-Diagramm durch ein Netz von Adiabaten und Isothermen in viele schmale Carnot-Prozesse (Beispiel schraffiert) aufgeteilt: $j = 1 \dots n$. Für jeden einzelnen gilt der Clausius'sche Wärmesummensatz. Auf den Isothermenabschnitten $T_o^{(j)}$ und $T_u^{(j)}$ werden die Wärmemengen $\Delta Q_o^{(j)}$ und $\Delta Q_u^{(j)}$ übertragen.

und damit für den Wirkungsgrad jedes beliebigen reversiblen Kreisprozesses K zwischen T_u und T_o :

$$\eta_K^{\text{rev}} = \frac{-A}{Q_I} = \frac{Q_I + Q_{II}}{Q_I} = 1 + \frac{Q_{II}}{Q_I} = 1 - \frac{T_{II}^M}{T_I^M} < 1 - \frac{T_u}{T_o} = \eta_C^{\text{rev}},$$

d.h. die Beziehung $\eta_K^{\text{rev}} < \eta_C^{\text{rev}}$ gilt allgemein. Weiterhin gilt der Clausius'sche Wärmesummensatz (2.35) allgemein, siehe Abb. 2.10:

Es ist leicht einzusehen, dass im Grenzfalle $n \rightarrow \infty$ der ursprüngliche Kreisprozess durch die infinitesimal schmalen Carnot-Prozesse immer besser approximiert wird und sich die Beiträge der einzelnen Carnot-Prozesse wegheben:

$$\oint dS = \oint \frac{\delta Q}{T} = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{j=1}^n \left(\frac{\Delta Q_o^{(j)}}{T_o^{(j)}} + \frac{\Delta Q_u^{(j)}}{T_u^{(j)}} \right) = 0. \quad (2.37)$$

Damit ist gleichzeitig bewiesen, dass $\delta Q/T$ das vollständige Differenzial einer Zustandsfunktion ist, der Entropie S . Wir folgern:

Der Clausius'sche Wärmesummensatz gilt für alle reversiblen Kreisprozesse.

2.6 Zweiter Hauptsatz und grundlegende Beziehungen

2.6.1 Gibbssche Fundamentalgleichung

Man kann den 1. und 2. HS für reversible Prozesse zusammenfassen:

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{1}{T} \delta A. \quad (2.38)$$

Die Arbeitsdifferenziale (siehe Tabelle 2.1) sind allgemein darstellbar als:

$$\delta A = \sum_{i=1}^n a_i dA_i. \quad (2.39)$$

Damit folgt die nach J.W. Gibbs (1939-1903) benannte Fundamentalgleichung

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n a_i dA_i,$$

(2.40)

die die Grundlage der Gleichgewichtsthermodynamik ist und die folgenden Eigenschaften hat:

- Sie liefert eine Beziehung zwischen den vollständigen Differenzialen S und U : $S = S(U, \{A\})$ mit $\{A\} = A_1, A_2, \dots, A_n$
- Aus dem vollständigen Differenzial und Vergleich sind weitere Größen ableitbar:

$$dS = \frac{\partial S(U, \{A\})}{\partial U} dU + \sum_{i=1}^n \frac{\partial S(U, \{A\})}{\partial A_i} dA_i, \quad (2.41)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S(U, \{A\})}{\partial U}, \quad a_i = -T \frac{\partial S(U, \{A\})}{\partial A_i}. \quad (2.42)$$

- Links folgt die *kalorische Zustandsgleichung*: $T = T(U, \{A\}) \rightarrow U = U(T, \{A\})$.
- Rechts folgt die *thermische Zustandsgleichung* durch Ersetzen von U : $a_i = a_i(T, A_i)$.
- Wichtige Eigenschaften wie die Temperatur T und die Größen a_i hängen wie die Entropie nur von U und den Größen A_i ab; diese charakterisieren den Zustand des Systems offenbar vollständig.
- Die Gibbssche Fundamentalgleichung gibt also einen *vollständigen Satz* von Zustandsvariablen an.
- Thermodynamische Größen lassen sich bei Kenntnis der Entropie $S(U, \{A\})$ durch einfaches Differenzieren nach den Variablen des vollständigen Satzes berechnen. Man nennt $S(U, \{A\})$ deshalb auch *thermodynamisches Potenzial*, siehe Kapitel 3.

2.6.2 Beziehung zwischen thermischer und kalorischer Zustandsgleichung

Beide Zustandsgleichungen sind aus der Entropie S abgeleitet worden und somit nicht unabhängig. Wie lautet der explizite Zusammenhang? Betrachten wir das Beispiel von Gasen und Flüssigkeiten mit den unabhängigen Variablen T und $A_1 = V$ und betrachten die Gibbssche Fundamentalgleichung (2.40):

$$TdS = dU + pdV. \quad (2.43)$$

Das vollständige Differenzial der inneren Energie ist laut kalorischer Zustandsgleichung $U = U(T, V)$:

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

Man erhält für das vollständige Differenzial der Entropie $S(T, V)$ aus (2.43):

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

Vergleich liefert das Ergebnis:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right]. \quad (2.44)$$

Die gemischten zweiten Ableitungen der Entropie $S(T, V)$ müssen laut Integrabilitätsbedingung gleich sein,

$$\frac{\partial}{\partial V} \left\{ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right\}_T = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \right\}_V,$$

so dass nach Differenzieren folgt:

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

Die gemischten zweiten Ableitungen von $U(T, V)$ sind laut 1. HS auch gleich, so dass die gewünschte Beziehung folgt:

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p(T, V) .} \quad (2.45)$$

Die thermische Zustandsgleichung $p = p(T, V)$ legt die Volumenabhängigkeit der inneren Energie fest. Die Temperaturabhängigkeit der inneren Energie ist dagegen nicht vollständig festgelegt; hier ist noch eine additive Temperaturfunktion frei wählbar. Gleichung (2.45) kann benutzt werden, um die thermodynamische Konsistenz von Zustandsgleichungen, die für reale Systeme immer im Rahmen von Näherungen entwickelt werden, abzuschätzen. Wird (2.45) in die rechte Seite von (2.44) eingesetzt, findet man eine sogenannte Maxwell-Beziehung:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V . \quad (2.46)$$

Beispiel: Für das ideale Gas $pv = nRT$ folgt sofort:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \text{bzw.} \quad U = U(T) ,$$

d.h. die innere Energie des idealen Gases hängt nicht vom Volumen ab. Die experimentelle Bestätigung erfolgte durch den Gay-Lussac-Versuch, siehe Abb. 2.4.

2.6.3 Thermodynamische Temperaturskala: Die absolute Temperatur T

Welche Beziehung gilt zwischen der im 2. HS definierten absoluten Temperatur T und der im 0. HS eingeführten empirischen Temperatur τ ? Bisher wurde vorausgesetzt, dass T die Eigenschaften von τ hat, d.h. die Funktion $T = T(\tau)$ sei eineindeutig. Aus (2.45) folgt

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial \tau} \right)_v \frac{d\tau}{dT} = p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\tau .$$

Trennung der Variablen und Integration liefert mit der Festlegung eines Bezugspunktes $T_0 = T(\tau_0)$, z.B. dem Tripelpunkt von Wasser bei $T_0 = 273,16$ K:

$$\boxed{\int_{T_0}^T \frac{dT'}{T'} = \ln \frac{T}{T_0} = \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \tau} \right)_V d\tau'}{p(\tau', V) + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\tau'}} .} \quad (2.47)$$

Man kann also $p(\tau, V)$ und $u(\tau, V)$ in beliebigen empirischen Temperaturskalen τ messen und dann mit (2.47) die absolute Temperatur T berechnen und in den Zustandsgleichungen verwenden. Besonders einfach wird (2.47) für ideale Gase, da dann $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\tau = 0$ ist:

$$\ln \frac{T}{T_0} = \int_{\tau_0}^{\tau} \left(\frac{\partial p}{\partial \tau'} \right)_V \frac{d\tau'}{p} = \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{dp}{p} = \ln \frac{p(\tau, V)}{p(\tau_0, V)} \quad \Rightarrow \quad T = T_0 \frac{p(\tau, V)}{p(\tau_0, V)} . \quad (2.48)$$

Der Druck in Abhängigkeit von der empirischen Idealen-Gas-Temperatur (Celsius-Skala) bei konstantem Volumen ist durch $p = p_0(1 + \beta\tau)$ gegeben, wobei $1/\beta = 273,15$ °C ist. Legt man den Tripelpunkt von Wasser in dieser Skala mit 0,01 °C fest, so folgt

$$T = 273,15 \text{ K} \left(1 + \frac{\tau}{273,15 \text{ °C}} \right) = \left(273,15 + \frac{\tau}{\text{°C}} \right) \text{ K} , \quad (2.49)$$

d.h. die empirische ideale Gastemperatur stimmt bis auf den willkürlich wählbaren Nullpunkt mit der absoluten Temperatur überein.

2.7 Verhalten bei tiefen Temperaturen

2.7.1 Entropie für offene Systeme und chemisches Potenzial

Wir betrachten jetzt *offene* thermodynamische Systeme, d.h. Stoffaustausch mit der Umgebung sei möglich. Dazu verwenden wir das Modell des homogenen Mehrkomponentensystems, wobei zunächst chemische Reaktionen zwischen den einzelnen Komponenten $k = 1 \dots K$ *nicht* zugelassen werden. Das vollständige Differenzial der Entropie für ein solches System wird aus der Gibbsschen Fundamentalgleichung (2.40) gewonnen:

$$dS = \frac{1}{T}dU - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n a_i dA_i .$$

Neben dem Arbeitsdifferenzial für Volumenarbeit am System ($a_0 = -p$ und $dA_0 = dV$) treten zusätzliche Beiträge auf, die mit Stoffzufuhr und Stoffabfluss in das bzw. aus dem System zusammenhängen. Die Änderung der Teilchenzahl einer Komponente ist mit Arbeit verbunden und wir schreiben $dA_k = dN_k$. Damit ergibt sich:

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^K a_k dN_k . \quad (2.50)$$

Welche Bedeutung haben die zu den Teilchenzahlen N_k konjugierten Variablen a_k ? Dazu stellen wir das vollständige Differenzial der Entropie $S(U, V, \{N\})$ mit $\{N\} = N_1, N_2, \dots, N_K$ auf:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, \{N\}} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, \{N\}} dV + \sum_{k=1}^K \left(\frac{\partial S}{\partial N_k} \right)_{U, V, N_j \neq N_k} dN_k . \quad (2.51)$$

In den partiellen Ableitungen nach den Teilchenzahlen wird im Folgenden immer $N_j \neq N_k$ vereinbart. Vergleich mit der Gibbsschen Fundamentalgleichung (2.40) liefert sofort:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, \{N\}} , \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, \{N\}} , \quad -\frac{a_k}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N_k} \right)_{U, V, N_j} . \quad (2.52)$$

Durch Inversion ist aus der Entropie $S(U, V, \{N\})$ die innere Energie $U(S, V, \{N\})$ ableitbar. Aus der Gibbsschen Fundamentalgleichung (2.50) findet man

$$dU = TdS - pdV + \sum_{k=1}^K a_k dN_k . \quad (2.53)$$

Das vollständige Differenzial der inneren Energie lautet:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \{N\}} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \{N\}} dV + \sum_{k=1}^K \left(\frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{S, V, N_j} dN_k . \quad (2.54)$$

Durch Vergleich findet man wieder:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \{N\}} , \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \{N\}} , \quad a_k = \left(\frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{S, V, N_j} . \quad (2.55)$$

Aus der Entropie bzw. der inneren Energie findet man damit für die intensiven Größen Temperatur T , Druck p und chemisches Potenzial $\mu_k \equiv a_k$ der Sorte k die Relationen:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \{N\}} , \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \{N\}} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, \{N\}}}{\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, \{N\}}} , \quad \mu_k \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{S, V, N_j} = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial N_k} \right)_{U, V, N_j}}{\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N_j}} . \quad (2.56)$$

Das chemische Potenzial μ_k gibt die Änderung der inneren Energie mit der Teilchenzahl N_k der Sorte k an. Es hat für die Beschreibung offener Systeme sowie des Stabilitätsverhaltens thermodynamischer Systeme große Bedeutung. Die Gibbssche Fundamentalgleichung (2.40) lautet nun mit (2.53):

$$dU = TdS - pdV + \sum_{k=1}^K \mu_k dN_k . \quad (2.57)$$

2.7.2 Gibbs-Duhemsche Gleichung

Die Entropie $S(U, V, \{N\})$ ist eine extensive Größe und hängt in dieser Form nur von anderen extensiven Größen ab. Damit ist es möglich, einen Skalenfaktor λ einzuführen:

$$S(U', V', \{N\}') = S(\lambda U, \lambda V, \lambda \{N\}) = \lambda S(U, V, \{N\}) . \quad (2.58)$$

Ableitung nach dem Parameter λ ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{dS}{d\lambda} &= \left(\frac{\partial S}{\partial U'} \right)_{V', \{N\}'} \frac{\partial U'}{\partial \lambda} + \left(\frac{\partial S}{\partial V'} \right)_{U', \{N\}'} \frac{\partial V'}{\partial \lambda} + \sum_{k=1}^K \left(\frac{\partial S}{\partial N'_k} \right)_{U', V', N'_j} \frac{\partial N'_k}{\partial \lambda} \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial U'} \right)_{V', \{N\}'} U + \left(\frac{\partial S}{\partial V'} \right)_{U', \{N\}'} V + \sum_{k=1}^K \left(\frac{\partial S}{\partial N'_k} \right)_{U', V', N'_j} N_k \equiv S(U, V, \{N\}) \end{aligned} \quad (2.59)$$

Wählt man speziell $\lambda = 1$ und identifiziert die partiellen Ableitungen von S mit den intensiven thermodynamischen Größen entsprechend (2.56), so erhält man die nach J.W. Gibbs (1839-1903) und P.M.M. Duhem (1861-1916) benannte Gleichung in verschiedenen Formen:

$$\begin{aligned} S(U, V, \{N\}) &= \frac{U}{T} + \frac{pV}{T} - \sum_{k=1}^K \frac{\mu_k N_k}{T} \\ \text{bzw. } U - TS + pV - \sum_{k=1}^K \mu_k N_k &= 0 . \end{aligned}$$

(2.60)

Die freie Enthalpie $G(T, p, \{N\})$ (auch als Gibbs-Energie bekannt)

$$G \equiv U - TS + pV = \sum_{k=1}^K \mu_k N_k \quad (2.61)$$

ist durch die Teilchenzahlen und chemischen Potenziale in einem Mehrkomponentensystem bestimmt (siehe auch Kapitel 3). Für ein Einkomponentensystem ergibt sich $\mu = G/N \equiv g$, d.h. das chemische Potenzial ist durch die freie Enthalpie pro Teilchen g gegeben. Eine wichtige Größe in der Statistischen Physik (siehe Theoretische Physik VI: Statistische Physik) ist das *große thermodynamische Potenzial* $J(T, V, \mu_k)$,

$$J \equiv U - TS - \sum_{k=1}^K \mu_k N_k = -pV , \quad (2.62)$$

mit der die Zustandsgleichung von offenen und insbesondere von Quantensystemen berechnet wird. Die Gibbssche Fundamentalgleichung (2.57) wurde mit Hilfe der allgemeinen Definition der intensiven Größen T, p, μ_k über partielle Ableitungen der Entropie (bzw. der inneren Energie) (2.56) integriert. Die Gibbs-Duhemsche Gleichung (2.60) ist zusammen mit der

Gibbsschen Fundamentalgleichung (2.57) Ausgangspunkt für die Bestimmung vollständiger Differenziale thermodynamischer Größen, siehe auch Kapitel 3.

Man findet nun weiterhin aus (2.60)

$$dU - TdS - SdT + pdV + Vdp - \sum_{k=1}^K \mu_k dN_k - \sum_{k=1}^K N_k d\mu_k = 0 \quad (2.63)$$

und mit Hilfe der Gibbsschen Fundamentalgleichung (2.57) die differenzielle Form der Gibbs-Duhemschen Gleichung:

$$\boxed{-SdT + Vdp - \sum_{k=1}^K N_k d\mu_k = 0 .} \quad (2.64)$$

Die intensiven Größen T, p, μ_k sind also *nicht* unabhängig voneinander! Man kann andererseits den Druck $p(T, \mu_k, V)$ als vollständiges Differenzial auffassen, wenn gleichzeitig das Volumen bekannt ist:

$$dp = \frac{S}{V}dT + \sum_{k=1}^K \frac{N_k}{V}d\mu_k . \quad (2.65)$$

Für ein System mit $V = \text{const.}$ und $n_k = N_k/V$ als Teilchendichte kann man entlang einer Isothermen mit $dT = 0$ die Zustandsgleichung

$$p(T, \mu_k) = \sum_{k=1}^K \int_{-\infty}^{\mu_k} n_k(T, \bar{\mu}_k) d\bar{\mu}_k \quad (2.66)$$

angeben. Das heißt, man berechnet die chemischen Potentiale $\mu_k(T, n_k)$ und bestimmt dann $n_k(T, \mu_k)$ durch Inversion. Über (2.66) ist dann die thermische Zustandsgleichung bestimmt. Dieser Zugang ist für reale Systeme anwendbar, wenn die Nichtidealitätsbeiträge (WW-Korrekturen) zum chemischen Potenzial z.B. im Rahmen einer Störungstheorie berechnet werden können.

Das chemische Potenzial ist als intensive Zustandsvariable unabhängig von der Systemgröße und somit unabhängig vom Skalenfaktor λ :

$$\mu_i(T, p, \{N\}') = \mu_i(T, p, \lambda\{N\}) = \mu_i(T, p, \{N\}) .$$

Damit folgt

$$\frac{d\mu_i}{d\lambda} = \sum_{k=1}^K \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N'_k} \right)_{T, p, N'_j} \frac{\partial N'_k}{\partial \lambda} = \sum_{k=1}^K N_k \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N'_k} \right)_{T, p, N'_j} = 0 .$$

Wählt man wieder speziell $\lambda = 1$, folgt aus der Vertauschbarkeit der zweiten Ableitungen von G bzgl. der Teilchenzahlen:

$$\sum_{k=1}^K N_k \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_k} \right)_{T, p, N_j} = \sum_{k=1}^K N_k \left(\frac{\partial^2 G}{\partial N_k \partial N_i} \right)_{T, p, N_j} = \sum_{k=1}^K N_k \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_j} = 0 .$$

Diese resultierenden Gleichungen sind nach J.W. Gibbs (1839-1903) und M. Margules (1856-1920) benannt:

$$\boxed{\sum_{k=1}^K N_k \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_k} \right)_{T, p, N_j} = \sum_{k=1}^K N_k \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_j} = 0 .} \quad (2.67)$$

2.7.3 Entropie und chemisches Potenzial des idealen Gases für $T \rightarrow 0$

Die Entropie eines idealen einatomigen Gases ist laut (2.34) durch

$$S(T, V) = nR \ln(T^{3/2}V) + S_0$$

gegeben. Betrachtet man offene Einkomponentensysteme mit variabler Teilchenzahl und transformiert mit Hilfe von $nR = Nk_B$ von der Molzahl n auf die Teilchenzahl N , so erhält man mit $v = V/N$ für die Entropie pro Teilchen

$$s(T, v) = \frac{S(T, V)}{N} = k_B \ln(T^{3/2}v) + k_B \ln N + \frac{S_0(N)}{N}.$$

Dieses Ergebnis lässt sich mit der Entropiekonstanten $\sigma_v = \ln N + S_0(N)/Nk_B$ umschreiben:

$$s(T, v) = k_B \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln v + \sigma_v \right). \quad (2.68)$$

Man kann mit $pv = k_B T$ auf die Variablen (T, p) transformieren,

$$s(T, p) = k_B \left(\frac{5}{2} \ln T - \ln p + \sigma_p \right), \quad (2.69)$$

mit der neuen Entropiekonstanten $\sigma_p = \sigma_v + \ln k_B$. Die Entropiekonstanten σ_v und σ_p dürfen als intensive Größen nicht von der Teilchenzahl abhängen, so dass sich diese Abhängigkeiten in den Ausdrücken (2.68) und (2.69) wegheben müssen. Für konstantes Volumen oder konstanten Druck und gegebene Teilchenzahl divergieren diese Ausdrücke für $T \rightarrow 0$, was der Erfahrung widerspricht, dass alle thermodynamischen Größen auch in diesem Grenzfall über die Gibbs-Duhem-Relation (2.64) wohl definiert sind. Wir schlussfolgern:

Im Grenzfall tiefer Temperaturen verliert das Modell des idealen Gases seine Gültigkeit. Die bei tiefen Temperaturen auftretenden Abweichungen vom idealen Gasgesetz nennt man Gasentartung.

- Für tiefe Temperaturen kondensieren die meisten Gase zu Flüssigkeiten und erstarren anschließend zu Festkörpern. Damit wird das Modell des klassischen idealen Gases in diesem Bereich gegenstandslos.
- Ausnahme: Helium bleibt für $p = p_0$ auch bei $T = 0$ K flüssig (Quantenflüssigkeit, Suprafluidität) [7, 8].
- Für tiefe Temperaturen ist besonders für leichte Elemente der Einfluss von Quanteneffekten (Entartung, Nullpunktsschwingungen) wichtig. Man nennt sie deshalb auch Quantenfluide. Die thermodynamischen Relationen müssen für diesen Bereich im Rahmen der Quantenstatistik hergeleitet werden, siehe Theoretische Physik VI: Statistische Physik.

Wir wollen nun noch das Verhalten des chemischen Potenzials für tiefe Temperaturen untersuchen. Dazu betrachten wir wieder offene Einkomponentensysteme mit (2.56)

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U, V} \quad (2.70)$$

und erhalten aus der Gibbs-Duhem-Relation (2.64) pro Teilchen mit $u = U/N$, $v = V/N$ und $s = S/N$:

$$\mu = u + pv - Ts. \quad (2.71)$$

Damit ergibt sich für das einatomige ideale Gas mit $pv = k_B T$, $u = \frac{3}{2}k_B T$ und (2.68),

$$\mu(T, v) = -k_B T \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln v + i \right), \quad (2.72)$$

mit der chemischen Konstanten $i = \sigma_v - 5/2$. Dieses Ergebnis kann man wieder auf die Variablen (T, p) transformieren,

$$\mu(T, p) = -k_B T \left(\frac{5}{2} \ln T - \ln p + j \right), \quad (2.73)$$

wobei die neue (Dampfdruck-) Konstante $j = i + \ln k_B$ lautet. Obwohl die Relationen (2.68), (2.69), (2.72) und (2.73) nicht für $T \rightarrow 0$ K gelten, kann man sie für den gasförmigen Bereich anwenden und die Konstanten σ_v , σ_p , i und j an experimentelle Ergebnisse anpassen. So findet man zum Beispiel mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Relation und den Idealen-Gas-Gesetzen, speziell der Sackur-Tetrode-Beziehung für das chemische Potenzial (1.3.c), für die Entropiekonstante

$$\sigma_p = \ln \left\{ \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (ek_B)^{5/2} \right\}. \quad (2.74)$$

Sie ist allein durch Naturkonstanten und die Masse m der Teilchen bestimmt. Man kann die Entropie in der Gasphase auch empirisch über die bekannten Wärmekapazitäten in der festen und flüssigen Phase sowie die Schmelz- und Siedepunkte eichen und so die Entropiekonstante σ_p bestimmen (ÜA: Vergleich der theoretischen und experimentellen Werte für Hg):

$$S(T_{\text{boil}}, p_0) = \int_0^{T_{\text{melt}}} \frac{C_p(T)}{T} dT + \frac{Q_{\text{melt}}}{T_{\text{melt}}} + \int_{T_{\text{melt}}}^{T_{\text{boil}}} \frac{C_p(T)}{T} dT + \frac{Q_{\text{boil}}}{T_{\text{boil}}} \equiv Nk_B \ln \left\{ \frac{T_{\text{boil}}^{5/2}}{p_0} \exp(\sigma_{p_0}) \right\}.$$

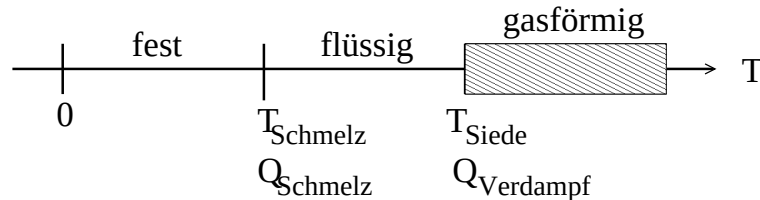


Abbildung 2.11: Verhalten der Entropie für tiefe Temperaturen und Berechnung der Entropiekonstanten σ_p .

2.8 Der 3. Hauptsatz der Thermodynamik

2.8.1 Nernstscher Wärmesatz

Mit dem 3. HS wird *keine* neue Zustandsgröße eingeführt, sondern das Verhalten der Entropie am absoluten Nullpunkt der Temperatur festgelegt. Die Zustandsgröße Entropie S ist über die Gibbs-Duhem-Relation (2.64) bestimmt, für ihre Absolutwerte benötigt man das Verhalten in diesem Bereich. Für viele Anwendungen sind nur Differenzen zwischen Anfangs- und Endzustand relevant, so dass das Verhalten bei $T \rightarrow 0$ K keine Rolle spielt. Die Normierbarkeit der Entropie, die Festlegung ihres Absolutwerts und das Verhalten bei tiefen Temperaturen sind allerdings wichtige Probleme, die über den 3. Hauptsatz geregelt werden.

Bei tiefen Temperaturen sind in der Regel Quanteneffekte zu berücksichtigen, so dass eine konsequente Beschreibung im Rahmen der Quantenstatistik erfolgen muss.

W. Nernst (1864-1941) betrachtete thermodynamische Systeme mit chemischer Reaktion. Aus dem Verhalten der Reaktionswärme bei kleinen Temperaturen schloss er auf den Verlauf der Entropie in diesem Bereich und formulierte den nach ihm benannten 3. Hauptsatz (1906). Hier geben wir den 3. Hauptsatz in der Formulierung von M. Planck (1858-1947) an:

Beim absoluten Nullpunkt der Temperatur T nähert sich die Entropie eines Systems im thermodynamischen Gleichgewicht einem von Parametern a_i (z.B. Volumen, Druck, Aggregatzustand etc.) unabhängigen Wert S_0 . Man wählt in der phänomenologischen Thermodynamik die Normierung $S_0 = 0$.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, a_i) = S_0 \equiv 0 \quad , \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial a_i} \right)_T = 0 \quad (2.75)$$

2.8.2 Folgerungen aus dem 3. Hauptsatz für $T \rightarrow 0$ K

Die Wärmekapazitäten hängen über den 2. Hauptsatz mit der Entropie zusammen:

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad , \quad C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p . \quad (2.76)$$

Integriert ergeben sich die Gleichungen:

$$S(T, V) = \int_0^T \frac{C_v(T')}{T'} dT' + S(V) \quad , \quad S(T, p) = \int_0^T \frac{C_p(T')}{T'} dT' + S(p) . \quad (2.77)$$

Im Grenzfall tiefer Temperaturen wird die Entropie unabhängig von Druck und Volumen, d.h. $S(V) = S(p) = 0$. Die Entropie ist allein aus der Messung der Wärmekapazität bestimmbar. Weiter muss gefordert werden, dass C_v und C_p mindestens mit T gegen Null gehen, da sonst die Integranden für $T \rightarrow 0$ K divergieren:

Am absoluten Nullpunkt der Temperatur verschwinden die Wärmekapazitäten C_v und C_p .

Man findet z.B. $C \sim T^3$ für den elastischen Festkörper (Debye-Modell) und $C \sim T$ für das Elektronengas in Metallen (Sommerfeld-Entwicklung), siehe Theoretische Physik VI: Statistische Physik.

Die Ableitungen in den thermischen Koeffizienten (1.8) lassen sich auf die Entropie zurückführen. Dazu verwendet man die Maxwell-Relation (2.46)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (2.78)$$

sowie die analoge Beziehung (siehe Tab. 3.2)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p , \quad (2.79)$$

so dass die thermischen Koeffizienten über die Entropie gegeben sind:

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad , \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T . \quad (2.80)$$

Damit findet man mit Hilfe des 3. Hauptsatzes für tiefe Temperaturen: $\lim_{T \rightarrow 0} \beta = \lim_{T \rightarrow 0} \alpha = 0$.

Im Grenzfall tiefer Temperaturen verschwinden der isochore Druckkoeffizient β und der isobare Ausdehnungskoeffizient α .

- Analoge Aussagen gelten auch für die anderen Arbeitsdifferenziale $\delta A = a_i dA_i$:

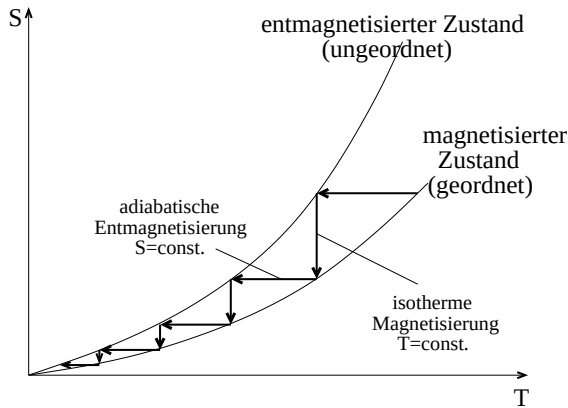
$$\left(\frac{\partial S}{\partial A_i} \right)_T = - \left(\frac{\partial a_i}{\partial T} \right)_{A_i}.$$

- Damit gilt laut 3. HS auch $\lim_{T \rightarrow 0} (\partial a_i / \partial T)_{A_i} = - \lim_{T \rightarrow 0} (\partial S / \partial A_i)_T = 0$.
- Die Oberflächenspannung σ von fluidem Helium-3 verschwindet am absoluten Nullpunkt. Das Arbeitsdifferenzial $\delta A = \sigma dF$ liefert $\lim_{T \rightarrow 0} (\partial \sigma / \partial T)_F = 0$.
- Die magnetische Suszeptibilität χ_m verschwindet am absoluten Nullpunkt. Das Arbeitsdifferenzial $\delta A = M dH$ mit $M = \mu_0 \chi_m H$ liefert $\lim_{T \rightarrow 0} (\partial \chi_m / \partial T)_H = 0$.
- Allgemeine Beziehung zwischen den Molwärmern (2.14):

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{C_p - C_v}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(- \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = 0. \quad (2.81)$$

Die Differenz der Molwärmern $C_p - C_v$ geht stärker gegen Null als T .

2.8.3 Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts und Systeme mit negativen Temperaturen



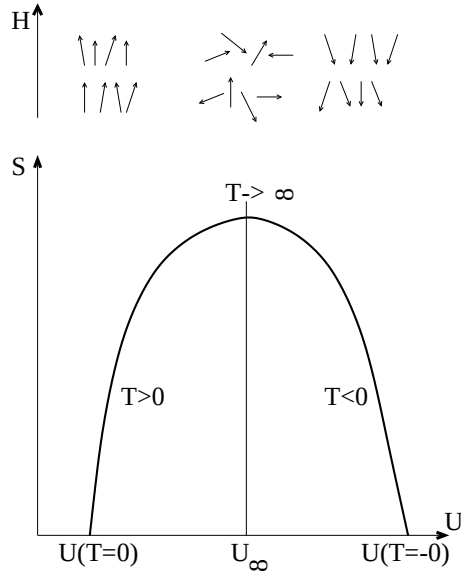
Der magnetisierte Zustand (geordnet) hat eine geringere Entropie als der entmagnetisierte (ungeordnet). Durch eine Prozesskette aus adiabatischer Entmagnetisierung und isothermer Magnetisierung werden tiefe Temperaturen $T_{\min} \approx 10^{-3}$ K erzeugt (paramagnetische Salze wie GdSO_4 , P. Debye 1926, W.F. Giaque 1927). Bei adiabatischer Entmagnetisierung mit Kernmomenten erreicht man $T_{\min} \approx 10^{-6}$ K.

Es ist unmöglich, mit einem endlichen Prozess den absoluten Nullpunkt der Temperatur zu erreichen.

Der absolute Nullpunkt der Temperatur ist mit endlichen Prozessen prinzipiell nicht erreichbar, da die Entropie bei Annäherung an $T = 0$ K laut 3. HS unabhängig von allen Parametern wird und einem festen Wert ($S = 0$) zustrebt. Damit ist die *Abkühlung* eines Systems auf *negative Temperaturen* unmöglich. Gibt es aber trotzdem Systeme mit negativen Temperaturen?

Die Temperatur ist über die partielle Ableitung der Entropie nach der inneren Energie definiert: $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N}$. Damit sind negative Temperaturen in Bereichen möglich, in denen

S mit U wieder abnimmt. Voraussetzung dafür ist, dass das thermodynamische System für $T \rightarrow \infty$ einen endlichen Wert von U hat. In Gasen z.B. wächst U mit T auch gegen unendlich: $U = \frac{3}{2}Nk_B T$. In magnetischen Systemen wie z.B. dem Kernspinsystem im LiF-Kristall treten dagegen keine translatorischen Freiheitsgrade auf. Die magnetischen Momente können sich nur im magnetischen Feld ausrichten.



Bei tiefen Temperaturen richten sich die magnetischen Momente im magnetischen Feld H aus. Mit zunehmender Temperatur wird das System durch thermische Anregungen immer ungeordneter, bis bei sehr hohen Temperaturen $T \rightarrow \infty$ die maximale Entropie bei einem *endlichen* Wert der inneren Energie U_∞ erreicht wird. Weitere Energiezufuhr in das System sorgt für eine zunehmend antiparallele Einstellung der Magnetmomente im Feld und damit für eine Zunahme der Ordnung bzw. Abnahme der Entropie. Damit hat das System in diesem Bereich *negative Temperaturen*, es ist aber *heisser* als für positive Temperaturen. Das erste Experiment dazu wurde von E.M. Purcell und R.V. Pound 1951 durchgeführt [9].

Praktisch erreicht man den Bereich negativer Temperaturen durch eine sehr schnelle (in etwa $10 \mu s$) Vertauschung der Feldrichtung, bei der die magnetischen Momente ihre Orientierung beibehalten und nun antiparallel zum magnetischen Feld ausgerichtet sind. Die charakteristische Zeit zum Erreichen des Gleichgewichtszustands im Kernspinsystem beträgt etwa $10 \mu s$. Thermisches Gleichgewicht mit dem Kristallgitter (das immer $T > 0$ hat), an das die überschüssige Energie abgegeben werden kann, wird aufgrund der schwachen Wechselwirkung erst innerhalb von etwa 100 s hergestellt. Damit „überlebt“ der Zustand mit negativen Temperaturen die charakteristische Systemzeit um einen Faktor von etwa 10^7 .

Neue Methoden zum Erreichen tiefster Temperaturen sind z.B. die *Laserkühlung* von Atomen in magneto-optischen Fallen, bei der durch fast-resonante Absorption von Laserlicht die Atome in der Falle abgebremst werden und sich das Gas bis in den μK -Bereich abkühlen lässt. Eine weitere Abkühlung bis in den nK-Bereich ist mit der *Radiofrequenz-induzierten Verdampfungskühlung* möglich, bei der die „heißesten“ Atome durch Spin-Flip-Prozesse aus der Falle entfernt werden [10]. Der makroskopische Quanteneffekt Bose-Einstein-Kondensation, von beiden bereits 1924 theoretisch vorhergesagt, ist mit diesen Methoden erstmals in einem Gas aus Rb-Atomen bei einer Temperatur von 170 nK und einer Dichte von $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ Mitte der 90er Jahre beobachtet worden [11], wenig später auch bei anderen Atomgasen, z.B. Na [12]. Solche Kondensate können als atomoptische Analoga zum Laser (Atomlaser) völlig neue Perspektiven in Forschung und Anwendung eröffnen. Ideale Quantengase aus Fermionen und Bosonen werden in der Vorlesung *Theoretische Physik VI: Statistische Physik* ausführlich behandelt.

2.9 Kontrollfragen und Übungsaufgaben zu Kapitel 2

1. Wie lautet der 0. Hauptsatz der Thermodynamik?
2. Wie lautet der 1. Hauptsatz der Thermodynamik?

3. Erläutern Sie den Carnot-Prozess und definieren Sie den Wirkungsgrad!
4. Berechnen Sie den Wirkungsgrad weiterer Kreisprozesse im p-V-Diagramm mit dem idealen Gas als Arbeitsmedium:
 - a) Joule-Prozess (Gasturbine): je zwei Isobaren und Adiabaten,
 - b) Ericsson-Prozess (Gasturbine): je zwei Isobaren und Isothermen,
 - c) Stirling-Prozess (Heißgasmotor): je zwei Isochoren und Isothermen,
 - d) Otto-Motor: Ersatzprozess aus je zwei Isochoren und Adiabaten,
 - e) Diesel-Motor: Ersatzprozess aus Isochore, Isobare und zwei Adiabaten.
5. Wie lautet der 2. Hauptsatz der Thermodynamik? Warum muss die Entropie als neue Zustandsgröße eingeführt werden?
6. Wie lautet die Entropie des idealen Gases? In welchen Bereichen versagt dieses Ergebnis?
7. Erläutern Sie den Clausiusschen Wärmesummensatz und beweisen Sie den Carnotschen Satz!
8. Erläutern Sie die Gibbssche Fundamentalgleichung!
9. Wie lautet der Zusammenhang zwischen der thermischen und kalorischen Zustandsgleichung?
10. Wie ist die thermodynamische Temperaturskala definiert? Wie lautet der Zusammenhang zwischen absoluter Temperatur und der Idealen-Gas-Temperatur?
11. Wie ist das chemische Potenzial für offene Systeme definiert?
12. Wie lautet die Gibbss-Duhem-Gleichung? Geben Sie auch ihre differentielle Form an!
13. Wie lautet der 3. Hauptsatz der Thermodynamik? Geben Sie die Konsequenzen aus dem 3. Hauptsatz für das Verhalten thermodynamischer Größen bei tiefen Temperaturen an!
14. Wie lassen sich tiefe Temperaturen experimentell erzeugen?
15. Was verstehen Sie unter negativen Temperaturen? Nennen Sie Beispiele für Systeme bei negativen Temperaturen!

Kapitel 3

Thermodynamische Potenziale

3.1 Entropie und innere Energie

Die Gibbssche Fundamentalgleichung (2.40) mit dem Arbeitsdifferenzial $\delta A = -pdV$ legt die Entropie als vollständiges Differenzial bzgl. der Zustandsgrößen U, V, N fest, siehe (2.50):

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN .$$

Wir betrachten hier ein Einkomponentensystem. Alle Relationen lassen sich sofort auf Mehrkomponentensysteme verallgemeinern. Ist die Entropie $S = S(U, V, N)$ bekannt, lassen sich alle anderen thermodynamischen Größen aus dem vollständigen Differenzial bestimmen, siehe (2.52):

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} dN ,$$
$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} , \quad p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} , \quad \mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} .$$

Damit hat man die thermische Zustandsgleichung $p(T, V, N)$ gewonnen. Die kalorische Zustandsgleichung $U(T, V, N)$ folgt aus (2.45). Man nennt die Entropie $S(U, V)$ auch thermodynamisches Potenzial bzgl. des Variablensatzes (U, V, N) .

Definition thermodynamischer Potenziale:

Eine Zustandsgröße heißt genau dann thermodynamisches Potenzial bzgl. eines vollständigen Satzes von Zustandsvariablen, wenn die Kenntnis dieser Zustandsgröße als Funktion des vollständigen Satzes genügt, um alle anderen Zustandsgrößen zu bestimmen.

Durch Inversion ist aus der Entropie $S(U, V, N)$ die innere Energie $U(S, V, N)$ ableitbar. Aus der Gibbsschen Fundamentalgleichung findet man die Gleichung (2.53):

$$dU = TdS - pdV + \mu dN .$$

Das vollständige Differenzial der inneren Energie lautet:

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

Durch Vergleich findet man wieder:

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

Die Gleichheit der gemischten zweiten Ableitungen liefert eine wichtige Maxwell-Beziehung, siehe auch Tab. 3.2:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V . \quad (3.1)$$

3.2 Konstruktion thermodynamischer Potenziale

3.2.1 Innere Energie $U(S, V, N)$

Die thermodynamischen Potenziale $S(U, V, N)$ und $U(S, V, N)$ sind nicht besonders praktikabel, da die Entropie aus Messungen nicht direkt zugänglich ist. Wählt man aber andere Variablen als z.B. (S, V, N) , dann ist U kein thermodynamisches Potenzial mehr und man benötigt weitere Messungen, um alle thermodynamischen Größen des Systems zu bestimmen. Daher ist die Ableitung anderer thermodynamischer Potenziale, insbesondere bzgl. der praktikableren Variablen (T, V) und (T, p) , wichtig. Dazu benutzt man die Methode der Legendre-Transformation, die aus der klassischen Mechanik beim Übergang von der Lagrange-Funktion $L(q, \dot{q}, t)$ auf die Hamilton-Funktion $H(q, p, t)$ durch Einführung verallgemeinerter Impulse p bekannt ist:

$$\begin{aligned} L &= L(q, \dot{q}, t) \quad , \quad p \equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \quad , \\ H &\equiv L(q, \dot{q}, t) - p\dot{q} = H(q, p, t) \quad , \quad \frac{\partial H}{\partial \dot{q}} = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} - p = 0 . \end{aligned} \quad (3.2)$$

Damit findet man neue thermodynamische Potenziale bzgl. anderer Zustandsvariablen. Wir definieren auf diese Weise (a) neue thermodynamische Potenziale, (b) finden mit der Gibbs-schen Fundamentalgleichung (2.40) $TdS = dU + pdV - \mu dN$ deren vollständige Differenziale, (c) bestimmen daraus durch Vergleich weitere Zustandsgrößen, (d) leiten die jeweilige Maxwell-Relation her und können damit (e) die innere Energie (kalorische Zustandsgleichung) bezüglich der neuen Variablen in Form einer Differenzialgleichung darstellen.

1. Freie Energie $F(T, V, N)$: Helmholtz'sches Potenzial

$$F(T, V, N) \equiv U - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} S = U - TS \quad (3.3)$$

Die Gibbs'sche Fundamentalgleichung lautet:

$$\begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT \equiv -SdT - pdV + \mu dN \\ dF &= \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} dN \\ -S &= \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} , \quad -p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} , \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} . \end{aligned}$$

Eine wichtige Maxwell-Relation lautet:

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

Die kalorische Zustandsgleichung folgt zu:

$$U(T, V, N) = F(T, V, N) - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} \quad (3.4)$$

Die Gleichung (3.4) nennt man nach $F(T, V, N)$ umgeformt auch Helmholtzsche Differenzialgleichung, aus ihr folgt:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} - \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} - T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N} \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} .$$

Bedeutung von F : Gibt in geschlossenen Systemen ($dN = 0$) die bei isothermen Prozessen ($dT = 0$) geleistete Arbeit an:

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN = -pdV \equiv \delta A .$$

2. Enthalpie $H(S, p, N)$:

$$\boxed{H(S, p, N) \equiv U - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S V = U + pV} \quad (3.5)$$

Gibbssche Fundamentalgleichung:

$$\begin{aligned} dH &= dU + pdV + Vdp \equiv TdS + Vdp + \mu dN \\ dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,N} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,p} dN , \\ T &= \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,N} , \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N} , \quad \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,p} . \end{aligned}$$

Eine wichtige Maxwell-Relation lautet:

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

Die kalorische Zustandsgleichung ist:

$$\boxed{U(S, p, N) = H(S, p, N) - p \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N}} \quad (3.6)$$

Aus (3.6) folgt:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N} - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N} - p \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_{S,N} \equiv -p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{S,N} .$$

Bedeutung von H : *Wärmefunktion*, sie gibt in geschlossenen Systemen ($dN = 0$) die bei konstantem Druck ($dp = 0$) zugeführte Wärme an,

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN = TdS \equiv \delta Q .$$

Sie kann kalorimetrisch über die Molwärmen bestimmt werden. Isenthalpe Prozesse: $dH = 0$, Beispiel Joule-Thomson-Versuch, siehe Kapitel 3.4.

3. Freie Enthalpie $G(T, p, N)$: Gibbssches Potenzial

$$\boxed{\begin{aligned} G(T, p, N) &\equiv U - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} V - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} S \\ &= U + pV - TS = H - TS = F + pV \end{aligned}} \quad (3.7)$$

Gibbssche Fundamentalgleichung:

$$dG = dF + pdV + Vdp \equiv -SdT + Vdp + \mu dN$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} dN$$

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

Eine wichtige Maxwell-Relation lautet:

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

Die kalorische Zustandsgleichung ergibt sich zu:

$$U(T, p, N) = G(T, p, N) - p \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N} - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N} \quad (3.8)$$

Gibbssche Differenzialgleichung: $G = H - TS$,

$$G(T, p, N) = H(T, p, N) + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N} \quad (3.9)$$

Aus (3.9) folgt:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,N} = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N} - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N} - T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p,N} \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N}.$$

Bedeutung von G : Für praktische Anwendungen besonders gut geeignet, da die unabhängigen Variablen Druck p und Temperatur T experimentell leicht zugänglich sind und für alle Bereiche eines thermodynamischen Systems im Gleichgewichtszustand übereinstimmen.

Die Helmholtzsche (3.4) und Gibbssche Differenzialgleichung (3.9) erlauben es, bei Kenntnis von $U(T, V, N)$ und $H(T, p, N)$ – in dieser Form sind das keine thermodynamischen Potenziale! – die freie Energie $F(T, V, N)$ und die freie Enthalpie $G(T, p, N)$ zu bestimmen, allerdings nur bis auf willkürliche Funktionen von (V, N) bzw. (p, N) . Dazu formen wir (3.4) und (3.9) um:

$$\frac{U}{T^2} = \frac{F}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)_{V,N},$$

$$\frac{H}{T^2} = \frac{G}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N} = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_{p,N}.$$

Man findet nach Integration:

$$\frac{F(T, V, N)}{T} = - \int \frac{U(T, V, N)}{T^2} dT + f(V, N),$$

$$\frac{G(T, p, N)}{T} = - \int \frac{H(T, p, N)}{T^2} dT + g(p, N).$$

Damit ist gezeigt, dass eine *vollständige* Information über die thermodynamischen Eigenschaften eines Systems nur aus dem thermodynamischen Potenzial bzgl. seines vollständigen Satzes an Zustandsvariablen erhalten werden kann, d.h. $U(S, V, N)$ und $H(S, p, N)$ hätten bekannt sein müssen.

3.2.2 Konstruktion thermodynamischer Potenziale aus $S(U, V, N)$

Ein weiterer Satz thermodynamischer Potenziale ergibt sich durch analoges Vorgehen aus $S(U, V, N)$. Mit Hilfe der Gibbsschen Fundamentalgleichung (2.40) $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$ und dem vollständigen Differenzial der Entropie kann man durch Legendre-Transformation von den unabhängigen Variablen (U, V, N) zu den Variablen $(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, \frac{\mu}{T})$ übergehen und neue thermodynamische Potenziale einführen, die sogenannten Planck-Massieuschen Funktionen:

1. Massieu-Funktion (1865): $\Phi(\frac{1}{T}, V, N)$

$$\boxed{\Phi(\frac{1}{T}, V, N) \equiv S - \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} U = S - \frac{U}{T}} . \quad (3.10)$$

Man findet $\Phi = -F/T$ mit dem vollständigen Differenzial:

$$d\Phi = dS - \frac{1}{T}dU - U d\left(\frac{1}{T}\right) \equiv \frac{p}{T}dV - U d\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{\mu}{T}dN .$$

2. Die Funktion $\Psi(U, \frac{p}{T}, N)$:

$$\boxed{\Psi(U, \frac{p}{T}, N) \equiv S - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} V = S - \frac{p}{T}V} , \quad (3.11)$$

$$d\Psi = dS - \frac{p}{T}dV - V d\left(\frac{p}{T}\right) \equiv \frac{1}{T}dU - V d\left(\frac{p}{T}\right) - \frac{\mu}{T}dN .$$

3. Planck-Funktion: $Y(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, N)$:

$$\boxed{Y(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, N) \equiv S - \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} U - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} V = S - \frac{U}{T} - \frac{p}{T}V} . \quad (3.12)$$

Man findet $Y = -G/T$ mit dem vollständigen Differenzial:

$$dY = dS - \frac{1}{T}dU - U d\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{p}{T}dV - V d\left(\frac{p}{T}\right) \equiv -U d\left(\frac{1}{T}\right) - V d\left(\frac{p}{T}\right) - \frac{\mu}{T}dN .$$

3.2.3 Die thermodynamischen Potenziale des idealen Gases

Für das ideale Gas kennen wir mit $C_v = \text{const.}$ und dem Adiabatenexponenten $\gamma = C_p/C_v$ die Relation $C_p - C_v = nR$ sowie die thermische und kalorische Zustandsgleichung:

$$pV = nRT , \quad U = C_v(T - T_0) + U_0 , \quad H = C_p(T - T_0) + H_0 . \quad (3.13)$$

Die Gibbssche Fundamentalgleichung (2.40) $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$ lautet dann:

$$dS = \frac{C_v}{T}dT + \frac{nR}{V}dV . \quad (3.14)$$

Integration in der (T, V) -Ebene und Umformung auf die Variablen (T, p) liefert:

$$S(T, V) = C_v \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0 , \quad S(T, p) = C_p \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{p_0}{p} + S_0 . \quad (3.15)$$

Umstellung nach der Temperatur ergibt $T = T(S, V)$ und $T = T(S, p)$:

$$T = T_0 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\gamma-1} \exp\left(\frac{S - S_0}{C_v}\right) , \quad T = T_0 \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \exp\left(\frac{S - S_0}{C_p}\right) . \quad (3.16)$$

Einsetzen in die kalorische Zustandsgleichung liefert die innere Energie $U(S, V)$ und nach Inversion die Entropie $S(U, V)$. Die anderen thermodynamischen Potenziale folgen durch Einsetzen in die entsprechenden thermodynamischen Relationen (ÜA):

$$\begin{aligned}
 U(S, V) &= C_v T_0 \left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\gamma-1} \exp \left(\frac{S - S_0}{C_v} \right) - 1 \right\} + U_0 , \\
 S(U, V) &= C_v \ln \frac{U}{U_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0 , \\
 H(S, p) &= C_p T_0 \left\{ \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \exp \left(\frac{S - S_0}{C_p} \right) - 1 \right\} + H_0 , \\
 F(T, V) &= C_v (T - T_0) + U_0 - T \left\{ C_v \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0 \right\} , \\
 G(T, p) &= C_p (T - T_0) + H_0 - T \left\{ C_p \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{p_0}{p} + S_0 \right\} .
 \end{aligned} \tag{3.17}$$

3.2.4 Die thermodynamischen Potenziale I, J, K, L

Betrachten wir nun wieder Mehrkomponentensysteme. Man kann analog zum Vorgehen in den Kapiteln 3.2.1 und 3.2.2 durch Legendre-Transformation von den Teilchenzahlen $\{N\} = N_1, N_2, \dots, N_K$ zu den chemischen Potenzialen $\{\mu\} = \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_K$ übergehen. Dadurch erhalten wir aus den thermodynamischen Potenzialen U, H, F, G vier weitere Potenziale und mit der Gibbs-Duhem-Beziehung (2.60) die Relationen:

$$\begin{aligned}
 I(S, V, \{\mu\}) &= U(S, V, \{N\}) - \sum_{k=1}^K \left(\frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{S, V, N_j} N_k = U - \sum_{k=1}^K \mu_k N_k = ST - pV , \\
 K(S, p, \{\mu\}) &= H(S, p, \{N\}) - \sum_{k=1}^K \left(\frac{\partial H}{\partial N_k} \right)_{S, p, N_j} N_k = H - \sum_{k=1}^K \mu_k N_k = ST , \\
 J(T, V, \{\mu\}) &= F(T, V, \{N\}) - \sum_{k=1}^K \left(\frac{\partial F}{\partial N_k} \right)_{T, V, N_j} N_k = F - \sum_{k=1}^K \mu_k N_k = -pV , \\
 L(T, p, \{\mu\}) &= G(T, p, \{N\}) - \sum_{k=1}^K \left(\frac{\partial G}{\partial N_k} \right)_{T, p, N_j} N_k = G - \sum_{k=1}^K \mu_k N_k = 0 .
 \end{aligned} \tag{3.18}$$

Die entsprechenden totalen Differenziale lauten mit Hilfe der Gibbsschen Fundamentalgleichung (2.57) $TdS = dU + pdV - \sum_{k=1}^K \mu_k dN_k$:

$$\begin{aligned}
 dI &= TdS - pdV - \sum_{k=1}^K N_k d\mu_k , \\
 dK &= TdS + Vdp - \sum_{k=1}^K N_k d\mu_k , \\
 dJ &= -SdT - pdV - \sum_{k=1}^K N_k d\mu_k , \\
 dL &= -SdT + Vdp - \sum_{k=1}^K N_k d\mu_k = 0 .
 \end{aligned} \tag{3.19}$$

Das Potenzial L und dessen Differenzial verschwinden entsprechend (2.60) und (2.64). Man findet z.B. für das Potenzial $J(T, V, \mu_k)$ die Relationen

$$-S = \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V, \{\mu\}}, \quad -p = \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T, \{\mu\}}, \quad -N_k = \left(\frac{\partial J}{\partial \mu_k} \right)_{T, V, \mu_j}, \quad (3.20)$$

und aus der Vertauschbarkeit der zweiten Ableitungen die Maxwell-Beziehungen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, \{\mu\}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, \{\mu\}}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \mu_k} \right)_{T, V, \mu_j} = \left(\frac{\partial N_k}{\partial T} \right)_{V, \mu_j}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \mu_k} \right)_{T, V, \mu_j} = \left(\frac{\partial N_k}{\partial V} \right)_{T, \mu_j}. \quad (3.21)$$

Das Potenzial $J(T, V, \{\mu\})$ spielt in der Statistischen Physik eine große Rolle, siehe Kapitel 6.5 und die Vorlesung *Theoretische Physik VI: Statistische Physik*. Es ist für offene Systeme relevant, die mit einem Wärmebad (dadurch wird T festgelegt) und mit einem Teilchenreservoir für jede einzelne Komponente $k = 1 \dots K$ (damit werden die μ_k festgelegt) in Kontakt stehen. Man nennt es auch *großes thermodynamisches Potenzial* oder Potenzial der *großkanonischen Gesamtheit*.

Die folgenden Tabellen 3.1 und 3.2 geben einen Überblick über die thermodynamischen Potenziale und die entsprechenden Maxwell-Relationen, die sich aus den Integrabilitätsbedingungen ergeben:

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial x \partial y} \right)_z = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial y \partial x} \right)_z.$$

Tabelle 3.1: Übersicht über thermodynamische Potenziale (Einkomponentensysteme).

unabh. Variab.	thermodynamisches Potenzial	Gibbs–Duhem–Relation	Gibbssche Fundamentalgleichung
S, V, N S, p, N T, V, N T, p, N	U $H = U + pV$ $F = U - TS$ $G = U - TS + pV$	$U = TS - pV + \mu N$ $H = TS + \mu N$ $F = -pV + \mu N$ $G = \mu N$	$dU = TdS - pdV + \mu dN$ $dH = TdS + Vdp + \mu dN$ $dF = -SdT - pdV + \mu dN$ $dG = -SdT + Vdp + \mu dN$
U, V, N $\frac{1}{T}, V, N$ $U, \frac{p}{T}, N$ $\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, N$	S $\Phi = S - \frac{U}{T}$ $\Psi = S - \frac{pV}{T}$ $Y = S - \frac{U}{T} - \frac{pV}{T}$	$S = \frac{U}{T} + \frac{pV}{T} - \frac{\mu N}{T}$ $\Phi = \frac{pV}{T} - \frac{\mu N}{T}$ $\Psi = \frac{U}{T} - \frac{\mu N}{T}$ $Y = -\frac{\mu N}{T}$	$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$ $d\Phi = -Ud(\frac{1}{T}) + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$ $d\Psi = \frac{1}{T}dU - Vd(\frac{p}{T}) - \frac{\mu}{T}dN$ $dY = -Ud(\frac{1}{T}) - Vd(\frac{p}{T}) - \frac{\mu}{T}dN$
S, V, μ T, V, μ S, p, μ T, p, μ	$I = U - \mu N$ $J = U - TS - \mu N$ $K = U + pV - \mu N$ $L = U - TS + pV - \mu N$	$I = TS - pV$ $J = -pV$ $K = TS$ $L = 0$	$dI = TdS - pdV - Nd\mu$ $dJ = -SdT - pdV - Nd\mu$ $dK = TdS + Vdp - Nd\mu$ $dL = -SdT + Vdp - Nd\mu = 0$

Tabelle 3.2: Übersicht über Maxwell-Relationen (Einkomponentensysteme).

$dU = TdS - pdV + \mu dN$ $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N}$ $-\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N}$ $\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N}$	$dH = TdS + Vdp + \mu dN$ $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p,N}$ $\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{S,N}$ $\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{p,N}$
$dF = -SdT - pdV + \mu dN$ $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}$ $-\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}$ $-\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}$	$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$ $-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}$ $\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,N}$ $-\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,N}$

3.3 Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen

3.3.1 Allgemeine Prinzipien

Aussagen über den thermodynamischen Gleichgewichtszustand eines Systems folgen aus dem 2. HS mit Hilfe der Entropie. Solange noch irreversible Prozesse ablaufen, wächst die Entropie an: $d_i S \geq 0$. Hat sich der Gleichgewichtszustand eingestellt, gilt $d_i S = 0$ und die Entropie erreicht ihren größten Wert: $S = S_{\max}$.

Damit ist zur Bestimmung des Gleichgewichtszustands eines abgeschlossenen Systems eine Extremwertaufgabe mit Nebenbedingungen zu lösen: Die Entropie S wird maximal bei festem Volumen V , innerer Energie U und Masse m (Teilchenzahlen können sich durch chemische Reaktionen ändern). Man benutzt die Methode der virtuellen Verrückungen, indem man virtuelle, infinitesimal kleine Zustandsänderungen mit $\delta V = 0$, $\delta U = 0$ und $\delta m = 0$ betrachtet, die die Entropie unverändert lassen. Die *Gleichgewichtsbedingung* lautet:

$$(\delta S)_{U,V,m} = 0. \quad (3.22)$$

Neben der durch (3.22) garantierten Existenz eines Extremwerts für die Entropie muss noch das Maximum gefordert werden. Die *Stabilitätsbedingung* lautet deshalb

$$(\delta^2 S)_{U,V,m} < 0 \quad (3.23)$$

und besagt, dass der Gleichgewichtszustand stabil oder mindestens metastabil gegen Zustandsänderungen ist. Bei metastabilen Zuständen liegt nur ein relatives Maximum der Entropie vor. Beispiele sind die überhitzte Flüssigkeit, die unterkühlte Flüssigkeit und der Glaszustand.

Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen lassen sich auch mit den anderen thermodyna-

mischen Potenzialen für nicht abgeschlossene Systeme aufstellen. Mit dem 1. und 2. HS

$$dU = \delta Q - pdV \quad , \quad dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad ,$$

sowie den Definitionen aus Kapitel (3.2.1)

$$H = U + pV \quad , \quad F = U - TS \quad , \quad G = H - TS = U + pV - TS \quad ,$$

findet man die Relationen:

$$\begin{aligned} \delta Q = dU + pdV & \rightarrow dU \leq TdS - pdV \\ \delta Q = dH - Vdp & \rightarrow dH \leq TdS + Vdp \\ \delta Q = dF + TdS + SdT + pdV & \rightarrow dF \leq -SdT - pdV \\ \delta Q = dG + TdS + SdT - Vdp & \rightarrow dG \leq -SdT + Vdp \end{aligned}$$

Es gibt offenbar keine universellen Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen. Für die durch die experimentellen Gegebenheiten festgelegten Nebenbedingungen muss man das entsprechende thermodynamische Potenzial betrachten und dessen Extremwert bestimmen. Man findet:

$$\boxed{\begin{array}{ll} (\delta U)_{S,V,m} = 0 & (\delta^2 U)_{S,V,m} > 0 \\ (\delta H)_{S,p,m} = 0 & (\delta^2 H)_{S,p,m} > 0 \\ (\delta F)_{T,V,m} = 0 & (\delta^2 F)_{T,V,m} > 0 \\ (\delta G)_{T,p,m} = 0 & (\delta^2 G)_{T,p,m} > 0 \end{array}} \quad (3.24)$$

Analoge Bedingungen lassen sich für die Planck-Massieuschen Potenziale Φ, Ψ, Y und die Potenziale I, J, K aufstellen.

3.3.2 Temperatúrausgleich

U_1	U_2
V_1	V_2
N_1	N_2

Gehemmtes Gleichgewicht: Durch die wärmeisolierende Wand wird Temperatúrausgleich verhindert.

Gesamtsystem: $U = U_1 + U_2, V = V_1 + V_2, N = N_1 + N_2$

Wärmeisolierung: $U_1 \neq U_2 \rightarrow T_1 \neq T_2$

Thermodynamisches Potenzial: $S(U, V, N)$

Das gehemmte Gleichgewicht ist durch die Entropie

$$S^H = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2)$$

gekennzeichnet. Beseitigt man die Hemmung, d.h. stellt man thermischen Kontakt her, wird zwischen den Untersystemen 1 und 2 Wärme δQ ausgetauscht, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Die Wand sei nicht verrückbar und lasse keine Teilchen durch, d.h. $\delta V_i = 0$ und $\delta N_i = 0$. Die Gleichgewichtsbedingung lautet:

$$S(U, V, N) \rightarrow \text{Max.} \quad , \quad (\delta S)_{U,V,N} = 0 \quad .$$

Durch den Wärmeaustausch ändern sich die inneren Energien, so dass nach $U_1 = U - U_2$ mit $\delta U_1 = -\delta U_2$ variiert werden muss:

$$(\delta S)_{U,V,N} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{U,V,N} \delta U_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{U,V,N} \delta U_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U_1 = 0 \quad .$$

Die Gleichgewichtsbedingung lautet:

$$\boxed{T_1 = T_2 \equiv T} . \quad (3.25)$$

Für die Auswertung der Stabilitätsbedingung $(\delta^2 S)_{U,V,N} \leq 0$ betrachten wir zwei gleich große Teilsysteme. Da die innere Energie insgesamt konstant bleiben soll, erhöhen wir sie in 1 virtuell um δU und erniedrigen sie in 2 um den gleichen Betrag. Die Änderung der Entropie ist bis zur 2. Ordnung in δU :

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{1}{2}S(U + \delta U) + \frac{1}{2}S(U - \delta U) - S(U) \\ &= \frac{1}{2} \left[S(U) + \frac{\partial S}{\partial U} \delta U + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} (\delta U)^2 \right] + \frac{1}{2} \left[S(U) - \frac{\partial S}{\partial U} \delta U + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} (\delta U)^2 \right] - S(U) \\ &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} (\delta U)^2 \equiv \delta^2 S . \end{aligned}$$

Die Stabilitätsbedingung $(\delta^2 S)_{U,V,N} \leq 0$ ergibt mit $1/T = (\partial S / \partial U)_{V,N}$ und $C_v = (\partial U / \partial T)_{V,N}$ die Forderung

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V,N} = \left\{ \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{1}{T} \right) \right\}_{V,N} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_{V,N} = -\frac{1}{T^2 C_v} \leq 0 .$$

Der Gleichgewichtszustand ist dann stabil, wenn bei positiver Temperatur T die Wärmekapazität C_v positiv ist, d.h. die innere Energie mit der Temperatur anwächst:

$$\boxed{C_v \geq 0} . \quad (3.26)$$

Die analoge Bedingung $C_p \geq 0$ lässt sich aus $(\delta^2 H)_{S,p,N} \geq 0$ herleiten.

3.3.3 Druckausgleich

Arretierung	
P_1 V_1 N_1	P_2 V_2 N_2

Gehemmtes Gleichgewicht: Durch die arretierte Wand wird der Druckausgleich verhindert.

Gesamtsystem: $U = U_1 + U_2, V = V_1 + V_2, N = N_1 + N_2$

Arretierung: $p_1 \neq p_2$

Thermodynamisches Potenzial: $S(U, V, N)$

Das gehemmte Gleichgewicht ist durch die Entropie

$$S^H = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2)$$

gekennzeichnet. Beseitigt man die Hemmung und macht den Kolben frei beweglich, werden sich die Teilvolumina ändern, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Die Wand lasse keine Teilchen durch ($\delta N_i = 0$) und Temperatúrausgleich habe bereits stattgefunden ($T_1 = T_2 = T$). Die Gleichgewichtsbedingung lautet:

$$S(U, V, N) \rightarrow \text{Max.} \quad , \quad (\delta S)_{U,V,N} = 0 .$$

Durch den beweglichen Kolben ändern sich die Teilvolumina, so dass Arbeit verrichtet wird und nach $V_1 = V - V_2$ mit $\delta V_1 = -\delta V_2$ variiert werden muss:

$$(\delta S)_{U,V,N} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{U,V,N} \delta V_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{U,V,N} \delta V_2 = \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \delta V_1 = \frac{p_1 - p_2}{T} \delta V_1 = 0 .$$

Die Gleichgewichtsbedingung lautet:

$$\boxed{p_1 = p_2 \equiv p .} \quad (3.27)$$

Für die Auswertung der Stabilitätsbedingung betrachten wir wieder zwei gleich große Teilsysteme. Das Volumen bleibt insgesamt konstant. Erhöhen wir es in 1 virtuell um δV und erniedrigen es in 2 um den gleichen Betrag, ergibt sich für die Änderung der Entropie bis zur 2. Ordnung in δV :

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{1}{2} S(V + \delta V) + \frac{1}{2} S(V - \delta V) - S(V) \\ &= \frac{1}{2} \left[S(V) + \frac{\partial S}{\partial V} \delta V + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} (\delta V)^2 \right] + \frac{1}{2} \left[S(V) - \frac{\partial S}{\partial V} \delta V + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} (\delta V)^2 \right] - S(V) \\ &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} (\delta V)^2 \equiv \delta^2 S . \end{aligned}$$

Die Stabilitätsbedingung $(\delta^2 S)_{U,V,N} \leq 0$ ergibt mit $p/T = (\partial S / \partial V)_{U,N}$ die Forderung:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{U,N} = \left\{ \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{p}{T} \right) \right\}_{U,N} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} \leq 0 .$$

Der Gleichgewichtszustand ist dann stabil, wenn sich bei Volumenabnahme der Druck im System erhöht ($U = \text{const.} \rightarrow T = \text{const.}$):

$$\boxed{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} \leq 0 .} \quad (3.28)$$

3.3.4 Chemisches Potenzial und Phasengleichgewicht

Dampf
p T N ₂
Flüssigkeit
p T N ₁

Zwei Phasen (z.B. Flüssigkeit 1 und ihr Dampf 2) sind im Gleichgewicht: Welche Molzahlen stellen sich bei gegebener Temperatur und Druck ein?

Gesamtsystem: $T_1 = T_2 = T, p_1 = p_2 = p, N_1 \neq N_2$

Thermodynamisches Potenzial: freie Enthalpie

$$G(T, p, N) = G_1(T, p, N_1) + G_2(T, p, N_2)$$

Zwischen beiden Phasen werden Teilchen ausgetauscht, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist: $\delta N_1 = -\delta N_2$. Die Gleichgewichtsbedingung lautet

$$G(T, p, N) \rightarrow \text{Min.} \quad , \quad (\delta G)_{T,p,N} = 0 ,$$

und ergibt bei Variation nach den Teilchenzahlen:

$$(\delta G)_{T,p,N} = \left(\frac{\partial G_1}{\partial N_1} \right)_{T,p,N} \delta N_1 + \left(\frac{\partial G_2}{\partial N_2} \right)_{T,p,N} \delta N_2 = (\mu_1 - \mu_2) \delta N_1 = 0 .$$

Die Gleichgewichtsbedingung lautet:

$$\boxed{\mu_1 = \mu_2 \equiv \mu .} \quad (3.29)$$

Für die Auswertung der Stabilitätsbedingung betrachten wir wieder zwei gleich große Teilsysteme. Die Teilchenzahl bleibt insgesamt konstant. Erhöhen wir sie in 1 virtuell um δN und erniedrigen sie in 2 um den gleichen Betrag, ergibt sich für die Änderung der freien Enthalpie bis zur 2. Ordnung in δN :

$$\begin{aligned} \Delta G &= \frac{1}{2}G(N + \delta N) + \frac{1}{2}G(N - \delta N) - G(N) \\ &= \frac{1}{2} \left[G(N) + \frac{\partial G}{\partial N} \delta N + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 G}{\partial N^2} (\delta N)^2 \right] + \frac{1}{2} \left[G(N) - \frac{\partial G}{\partial N} \delta N + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 G}{\partial N^2} (\delta N)^2 \right] - G(N) \\ &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2 G}{\partial N^2} (\delta N)^2 \equiv \delta^2 G . \end{aligned}$$

Die Stabilitätsbedingung $(\delta^2 G)_{T,p,N} \geq 0$ ergibt mit $\mu = (\partial G / \partial N)_{T,p}$ die Forderung

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial N^2} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,p} \geq 0 .$$

Der Gleichgewichtszustand ist dann stabil, wenn sich das chemische Potenzial mit der Teilchenzahl erhöht:

$$\boxed{\left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,p} \geq 0 .} \quad (3.30)$$

Tabelle 3.3: Übersicht über die Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen: $U, H, F, G \rightarrow \text{Min.}$, $S, \Phi, \Psi, Y \rightarrow \text{Max.}$, und $I, J, K \rightarrow \text{Min.}$

Kontakt mit Umgebung	natürliche Zustandsvariablen	Gibbssche Fundamentalgleichung
	thermodynamisches Potential	Extremaleigenschaft
abgeschlossenes System		
$\delta Q = 0, \delta A = 0$ $dN = 0$	U, V, N S	$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$ $S \rightarrow \text{Max.}$
adiabatisch isoliertes System		
$\delta Q = 0, \delta A \neq 0$ $dN = 0$	H, p, N S	$dS = \frac{1}{T}dH - \frac{V}{T}dp - \frac{\mu}{T}dN$ $S \rightarrow \text{Max.}$
geschlossenes System		
$\delta Q \neq 0, \delta A \neq 0$ $dN = 0$	T, p, N G	$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$ $G \rightarrow \text{Min.}$
offenes System		
$\delta Q \neq 0, \delta A \neq 0$ $dN \neq 0$	T, V, N J	$dJ = -SdT - pdV - Nd\mu$ $J \rightarrow \text{Min.}$

Werden die Stabilitätsbedingungen (3.26), (3.28) und (3.30) verletzt, können interessante physikalische Vorgänge wie Phasenübergänge und Entmischungen im System ablaufen, siehe Kapitel 4. Eine Übersicht über die Stabilitätsbedingungen ist in Tab. 3.3 gegeben.

3.4 Der Joule-Thomson-Effekt

Zur Abkühlung eines Systems, um möglichst tiefe Temperaturen zu erreichen, sind verschiedene Methoden anwendbar:

- adiabatische Expansion entsprechend (2.20): $TV^{\gamma-1} = \text{const.}$,
- Carnot-Maschine als Wärmepumpe oder Kältschrank, siehe Kapitel 2.4.1,
- adiabatische Entmagnetisierung, siehe Kapitel 2.8.3,
- gedrosselte Entspannung eines Gases durch eine poröse Wand in einem adiabatisch isolierten Zylinder.

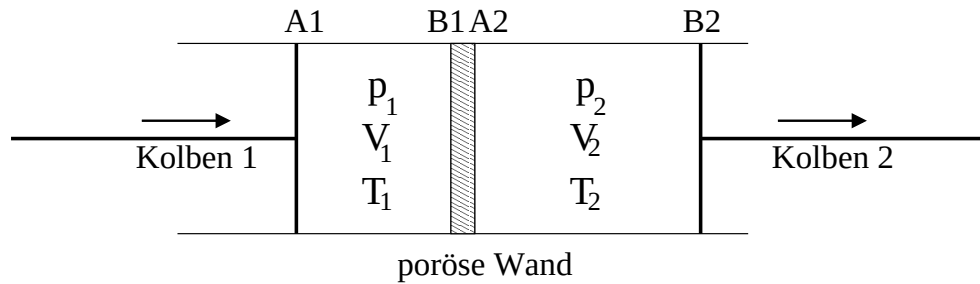


Abbildung 3.1: Prinzipschema des Joule-Thomson-Versuchs.

Dieses Phänomen wurde von J.P. Joule und W. Thomson 1852 erstmals beschrieben. Seine großtechnische Anwendung findet es im Linde-Verfahren zur Gasverflüssigung. Luft wird dabei von etwa 200 bar auf 20 bar entspannt, wodurch es sich um 45 K abkühlt. Nutzt man nun Wärmeübertragung zwischen abgekühlter und vorkomprimierter Luft in einem Gegenstromprinzip, kann in mehreren Zyklen die Luft soweit abgekühlt werden, dass eine Verflüssigung des Gases stattfindet.

Das Prinzip des Joule-Thomson-Versuchs ist in Abb. 3.1 abgebildet. Der Kolben 1 wird von Position A1 nach B1 hinein gedrückt. Gleichzeitig wird der Kolben 2 von Position A2 nach B2 heraus gezogen. Dabei seien die Drücke p_1, p_2 konstant und es gelte $p_1 > p_2$. Durch die adiabatische Isolierung des Zylinders wird während des Prozesses keine Wärme zu- oder abgeführt: $\delta Q = 0$. Damit gilt laut 1. HS: $dU = -pdV$. Integration über den gesamten Prozess ergibt:

$$\int_A^B dU = U_B - U_A = U_2 - U_1 = - \int_A^B p dV = - \int_{V_1}^0 p_1 dV - \int_0^{V_2} p_2 dV = p_1 V_1 - p_2 V_2 .$$

Für die Enthalpie $H = U + pV$ erhält man:

$$H_2 = U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1 = H_1 .$$

Der Joule-Thomson-Versuch ist also ein isenthalper Prozess mit

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = 0 .$$

Für die gesuchte Temperaturänderung mit dem Druck ergibt sich aus dem totalen Differenzial $dH = TdS + Vdp$ bei $N = \text{const.}$ und einer Maxwell-Relation laut Tab. 3.2

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_T + V$$

sowie $C_p = (\frac{\partial H}{\partial T})_p = (\frac{\delta Q}{\delta T})_p$ der Ausdruck

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p} . \quad (3.31)$$

Verwendet man die Definition des isobaren Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, so lautet das Ergebnis für den Joule-Thomson-Koeffizienten δ :

$$\boxed{\delta \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p} (T\alpha - 1) .} \quad (3.32)$$

Er ist für das ideale Gas $pV = nRT$ mit $\alpha = 1/T$ identisch gleich Null: $\delta^{\text{id}} = 0$. Damit kann δ als Maß für die Annäherung eines realen Gases an das Modell des idealen Gases verwendet werden. Weiterhin ergibt sich für reale Gase ein positiver (Abkühlung) oder negativer (Erwärmung) Effekt entsprechend des Vorzeichens von $T\alpha - 1$. Die Grenzkurve $p_{\text{inv}}(T)$ zwischen beiden Bereichen wird *Inversionskurve* genannt und aus der Gleichung $T\alpha - 1 = 0$ bestimmt. Für reale Gase verwenden wir hier die Zustandsgleichung von van der Waals (1.5) in molaren Größen,

$$p(T, v) = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad \rightarrow \quad T(v) = \frac{v-b}{R} \left(p + \frac{a}{v^2}\right) ,$$

und erhalten für Bedingungen auf der Inversionskurve $T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v = 0$ die Beziehung

$$\frac{2a}{RT} \left(\frac{v-b}{v}\right)^2 - b = 0 .$$

Umformung nach $p_{\text{inv}}(T)$ liefert das Ergebnis (ÜA):

$$p_{\text{inv}}(T) = 2\sqrt{\frac{2RT}{b} \frac{a}{b^2}} - \frac{3RT}{2b} - \frac{a}{b^2} . \quad (3.33)$$

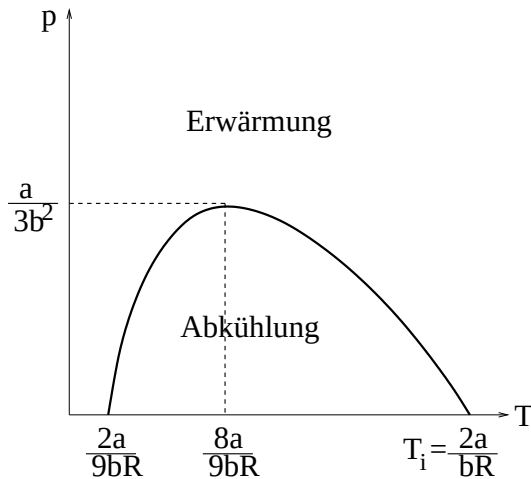


Abbildung 3.2: Die Inversionskurve $p_{\text{inv}}(T)$ trennt die Bereiche mit Erwärmung und Abkühlung beim Joule-Thomson-Versuch voneinander. In der Tabelle sind die Inversionstemperaturen einiger Gase angegeben.

Element/Verbindg.	T_i in K
${}^4_2\text{He}$	40
H_2	202
N_2	621
Luft	659
Ar	723
O_2	764

Der Verlauf der Inversionskurve ist in Abb. 3.2 dargestellt. Sie ist allein durch die Materialparameter a und b bestimmt, die einfache Realgaskorrekturen zur idealen Zustandsgleichung angeben: das Eigenvolumen der Moleküle (b) und die Anziehung zwischen ihnen (a). Man erhält für gegebenen Druck zwei Inversionstemperaturen. Oberhalb von $T_i = \frac{2a}{bR}$ ist prinzipiell keine Abkühlung möglich.

Eine einfache mikroskopische Erklärung des Effekts besteht darin, dass sich bei der Entspannung des Gases der mittlere Molekülabstand vergrößert und damit gegen die intermolekularen Anziehungskräfte *innere Arbeit* geleistet werden muss. Das geht nur auf Kosten der kinetischen Energie, so dass die Temperatur im System abnimmt.

3.5 Kontrollfragen und Übungsaufgaben zu Kapitel 3

1. Was ist ein thermodynamisches Potenzial? Was sind die natürlichen Variablen?
2. Erläutern Sie die thermodynamischen Potentiale S und U ! Welche anderen thermodynamischen Potentiale lassen sich aus ihnen ableiten?
3. Erläutern Sie die Bedeutung der thermodynamischen Potentiale F , H , G und J !
4. Leiten Sie die Planck-Massieu'schen Funktionen Φ , Ψ und Y ab!
5. Wie lauten die Ausdrücke für die thermodynamischen Potentiale des idealen Gases?
6. Erklären Sie den Begriff *Maxwell-Relation* und geben Sie Beispiele an!
7. Was verstehen Sie unter Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen? Geben Sie die Ergebnisse für Temperatur- und Druckausgleich an!
8. Wie lauten diese Bedingungen für Phasengleichgewichte?
9. Erläutern Sie den Joule-Thomson-Versuch! Was gibt die Inversionskurve an? Berechnen Sie den Verlauf der Inversionskurve für das van-der-Waals-Modell!

Kapitel 4

Phasenübergänge und kritische Phänomene

4.1 Phasendiagramm für Einkomponentensysteme

Eine Phase ist ein in physikalischer und chemischer Hinsicht homogener Bereich eines thermodynamischen Systems. Man unterscheidet z.B. die feste, flüssige und gasförmige Phase, die in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Volumen in einem *Phasendiagramm* für Einkomponentensysteme dargestellt werden, siehe Abb. 4.1. Ein Überblick über die Phasendiagramme der Elemente des Periodensystems wird im Buch von D.A. Young [13] gegeben. Ausführlichere Darstellungen zum Thema Phasenübergänge finden sich in vielen anderen Lehrbüchern, siehe z.B. [14, 15, 16]. Phasenübergänge treten auf, wenn die Stabilitätsbedingungen (3.26), (3.28) oder (3.30) verletzt sind:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} \geq 0 \quad , \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} \leq 0 \quad , \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} \geq 0 \quad .$$

Zwischen den Phasen gelten die Gleichgewichtsbedingungen (3.25), (3.27) und (3.29):

$$T^{(1)} = T^{(2)} \equiv T \quad , \quad p^{(1)} = p^{(2)} \equiv p \quad , \quad \mu^{(1)} = \mu^{(2)} \equiv \mu \quad .$$

Phasenübergänge treten in sehr verschiedenen Systemen bei Variation der entsprechenden thermodynamischen Parameter auf. Beispiele sind neben fest-flüssig-gasförmig (Abb. 4.1):

- strukturelle Phasenübergänge im Festkörper (z.B. fcc-hcp, bcc-fcc),
- magnetische Phasenübergänge (z.B. para-ferromagnetisch in Fe, Ni, Co, Gd, EuO),
- Phasenseparation in Flüssigkeiten (z.B. $\text{CCl}_4 + \text{C}_7\text{F}_{16}$, H-He unter hohem Druck von einigen Mbar),
- Metall-Isolator-Übergänge (wie im flüssigen Hg und in flüssigen Alkalimetallen nahe des kritischen Punktes, im H wieder bei einigen Mbar, in SiP als Funktion der Dotierung),
- Suprafluidität (im flüssigen He bei tiefen Temperaturen),
- Supraleitung bei tiefen Temperaturen (z.B. in Al oder Nb_3Sn , aber auch in komplizierten Systemen wie dem Hochtemperatur-Supraleiter $\text{Tl}_{0,5}\text{Hg}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ mit $T_c = 92 \text{ K}$),
- Bose-Einstein-Kondensation (in flüssigem Helium oder in ultrakalten Atomgasen).

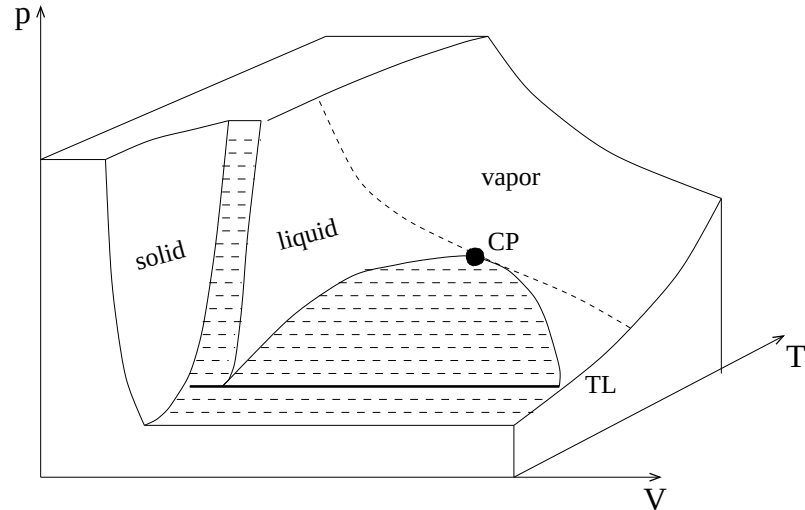


Abbildung 4.1: Zustandsfläche $p(T, V)$ eines Einkomponentensystems. TL: Tripellinie; CP: kritischer Punkt; gestrichelt: kritische Isotherme; schraffierte Bereiche: Koexistenzgebiete zwischen zwei Phasen.

Diese große Diversität kann in ein Schema eingeteilt werden, indem man nach gemeinsamen thermodynamischen Merkmalen beim Phasenübergang sucht. Dazu betrachten wir parallel die Projektion des Phasendiagramms von Flüssigkeiten aus Abb. 4.1 in die p - T -Ebene und das Phasendiagramm eines Ferromagneten, siehe [15]. Wir starten von der Gibbsschen Fundamentalgleichung $dU = TdS + \delta A$ und spezifizieren das Arbeitsdifferential als Volumenarbeit (Flüssigkeiten) $\delta A = -pdV$ bzw. Magnetisierung im äußeren Magnetfeld (Ferromagnet) $\delta A = -MdH$:

$$dU = TdS - pdV \quad , \quad dU = TdS - MdH \quad . \quad (4.1)$$

Das Phasendiagramm beider Systeme scheint zunächst sehr verschieden zu sein. Während bei Flüssigkeiten zwischen den Phasen fest, flüssig und gasförmig ein Dichtesprung und eine latente Wärme auftritt, ist für Ferromagneten eine spontane Magnetisierung auch ohne äußeres Feld unterhalb einer kritischen Temperatur T_c charakteristisch.

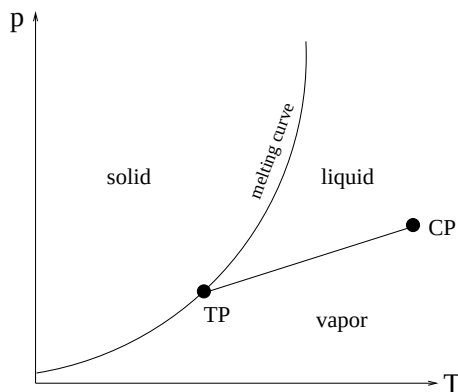


Abbildung 4.2: Phasendiagramm von Flüssigkeiten als p - T -Diagramm mit Koexistenzlinien (Sublimations-, Dampfdruck-, Schmelzdruckkurve), Tripelpunkt (TP) und kritischem Punkt (CP).

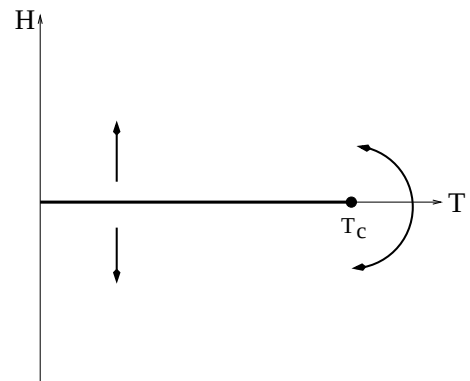


Abbildung 4.3: Phasendiagramm eines Ferromagneten. Die Linie für den Phasenübergang 1. Ordnung bei verschwindendem Feld H endet in einem kritischen Punkt bei T_c .

Wir wollen nun eine einheitliche Klassifizierung von Phasenübergängen einführen. Dazu definieren wir nach L.D. Landau (1908-1968) [17] einen *Ordnungsparameter*, der den Unterschied zwischen beiden Phasen quantifiziert und am kritischen Punkt verschwindet. Für Flüssigkeiten ist das der Dichteunterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf $\delta\rho = \rho_{liq} - \rho_{gas}$ und für Ferromagneten die spontane Magnetisierung M . In den Abbildungen 4.2 – 4.7 sind parallel das Phasendiagramm, der Ordnungsparameter und die Materialeigenschaften als 1. Ableitungen der thermodynamischen Größen dargestellt. Es ergeben sich zunächst viele Fragen, zum Beispiel: Ist eine einheitliche Theorie für diese diversen Systeme überhaupt möglich? Welche Bedeutung haben die Ordnungsparameter? Was ist die Ursache für die Divergenz der Materialeigenschaften am kritischen Punkt? Ist dieses Verhalten universell?

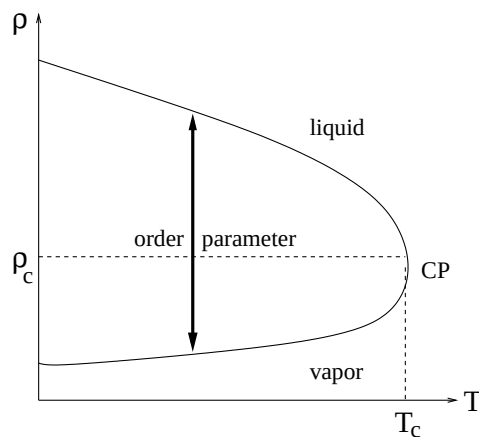


Abbildung 4.4: Ordnungsparameter $\delta\rho = \rho_{liq} - \rho_{gas}$ für Flüssigkeiten. Unterhalb von T_c tritt ein Dichtesprung auf.

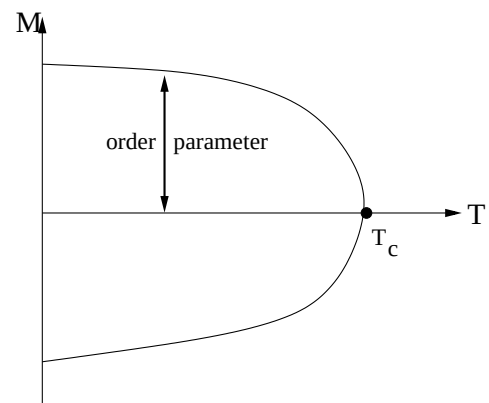


Abbildung 4.5: Ordnungsparameter Magnetisierung M für Ferromagneten. Unterhalb von T_c tritt spontane Magnetisierung auf.

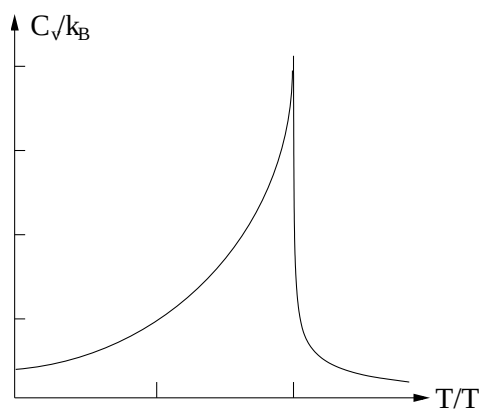


Abbildung 4.6: Spezifische Wärme einer Flüssigkeit (Ar) als Funktion von T entlang der kritischen Isochore $\rho = \rho_c$. Bei $T = T_c$ ergibt sich eine Divergenz.

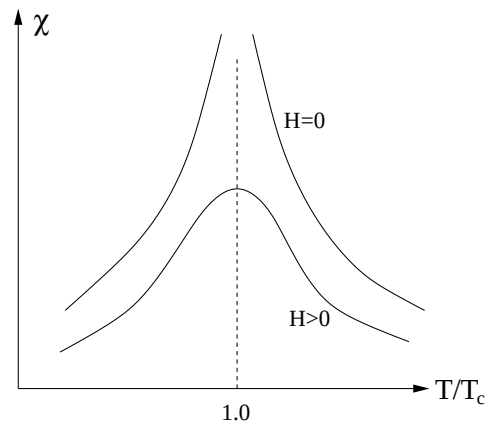


Abbildung 4.7: Magnetische Suszeptibilität von Ferromagneten als Funktion der T für verschiedene Magnetfelder. Für $H = 0$ ergibt sich eine Divergenz bei $T = T_c$.

P. Ehrenfest (1880-1933) hat eine Klassifizierung von Phasenübergängen über die Stetigkeit der thermodynamischen Potenziale vorgeschlagen, die wir für Phasenübergänge 1. Ordnung übernehmen:

Ein Phasenübergang 1. Ordnung ist dadurch gekennzeichnet, dass die thermodynamischen Funktionen am Umwandlungspunkt stetig sind, während die 1. Ableitung unstetig ist und Sprünge zeigt.

Damit sind die beiden oben dargestellten Beispiele Phasenübergänge 1. Ordnung [18]. Phasenübergänge 2. Ordnung (d.h. Sprünge erst in den 2. Ableitungen) sind eher selten; anstelle von Sprüngen werden häufig Divergenzen beobachtet. Die Aufteilung in Phasenübergänge höherer Ordnung wird auch zunehmend sinnlos, da mit wachsender Ordnung die Unterschiede zwischen den Phasen immer mehr verschwinden und keine eindeutige Trennung mehr möglich ist. Deshalb folgen wir der modernen Literatur und definieren nach M.E. Fisher [18]:

Bei einem Phasenübergang höherer Ordnung (auch kontinuierlicher Phasenübergang) sind die 1. Ableitungen des thermodynamischen Potenzials stetig, während die 2. Ableitungen am Umwandlungspunkt unstetig oder divergent sind.

Von besonderem Interesse ist das Skalenverhalten nahe des kritischen Punktes des Phasenübergangs. Die Materialeigenschaften lassen sich bei Annäherung an den kritischen Punkt als Potenzgesetze mit kritischen Exponenten über die reduzierte Temperatur $t = (T - T_c)/T_c$ darstellen:

$$\begin{aligned} C_v &\sim |t|^{-\alpha}, & C_H &\sim |t|^{-\alpha}, \\ \varrho_{liq} - \varrho_{vap} &\sim |-t|^\beta, & M &\sim |-t|^\beta, \\ \kappa_T &\sim |t|^{-\gamma}, & \chi_T &\sim |t|^{-\gamma}. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Interessanterweise sind diese Exponenten für verschiedenste Systeme, die aber zu einer sogenannten Universalitätsklasse gehören, gleich: Flüssigkeiten und Ferromagneten werden durch die gleichen Werte der kritischen Exponenten $\alpha = 0,10$, $\beta = 0,33$ und $\gamma = 1,24$ beschrieben! Es ist eine zentrale Aufgabe der *Theorie der Phasenübergänge und kritischen Phänomene*, diese kritischen Exponenten zu berechnen. Einfache Mean-Field-Theorien (van-der-Waals-Modell für Flüssigkeiten, Heisenberg-Modell für Ferromagneten) beschreiben den Phasenübergang qualitativ, liefern aber nicht die richtigen Exponenten, sondern $\alpha^{mf} = 0$, $\beta^{mf} = 0,5$ und $\gamma^{mf} = 1$. Für eine konsistente Beschreibung von Phasenübergängen wurden Methoden wie die Renormierungsgruppentheorie [19] und Simulationsverfahren wie die Monte-Carlo-Methode entwickelt, siehe [15, 16, 20, 21]. Wir verweisen hier auf die weiterführende Literatur und beschränken uns in den nächsten Kapiteln auf die Behandlung grundlegender thermodynamischer Zusammenhänge: die Berechnung des Anstieges der Koexistenzkurven und die Konstruktion des Koexistenzgebiets.

4.2 Clausius-Clapeyronsche Gleichung

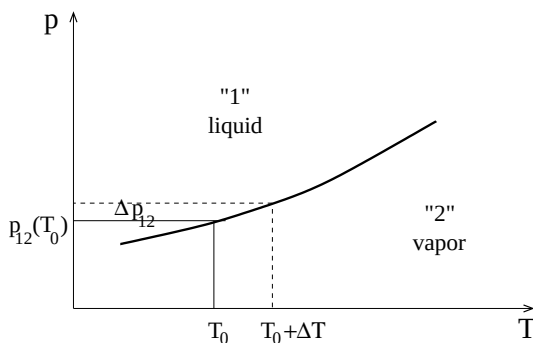


Abbildung 4.8: Berechnung der Koexistenzlinie zwischen zwei Phasen, z.B. flüssig (1) – gasförmig (2). Die Gleichgewichtsbedingung (3.29) gilt für alle Temperaturen und legt den Verlauf der Koexistenzlinie $p_{12}(T)$ fest:

$$\begin{aligned} \mu_1(T, p_{12}(T)) &= \mu_2(T, p_{12}(T)), \\ \mu_1(T_0, p_{12}(T_0)) &= \mu_2(T_0, p_{12}(T_0)). \end{aligned}$$

In diesem Kapitel wollen wir den Anstieg der Koexistenzlinien im Phasendiagramm von Flüssigkeiten berechnen, siehe Abb. 4.2. Dazu betrachten wir z.B. die Koexistenzkurve zwischen Flüssigkeit und Dampf, siehe Abb. 4.8. Eine Taylorentwicklung für das chemische Potenzial liefert für eine beliebige Temperatur $T_0 + \Delta T$:

$$\mu_1(T_0, p_{12}(T_0)) + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T \Delta p_{12} = \mu_2(T_0, p_{12}(T_0)) + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right)_T \Delta p_{12} .$$

Die Ableitungen des chemischen Potenzials ergeben

$$(v_1 - v_2) \Delta p_{12} = (s_1 - s_2) \Delta T .$$

Mit der Übergangswärme $s_2 - s_1 = q_{12}/T$ findet man im Limes $\Delta T \rightarrow 0$ die Clausius-Clapeyronsche Gleichung für Phasenübergänge 1. Ordnung:

$$\boxed{\frac{dp_{12}}{dT} = \frac{q_{12}(T)}{T(v_2 - v_1)} .} \quad (4.3)$$

Sie geht auf Arbeiten von B. Clapeyron und R. Clausius zurück. Für den Phasenübergang flüssig (1) – gasförmig (2) erhält man mit $v_1 = v_{\text{fl}} \ll v_2 = v_{\text{gas}}$, dem idealen Gasgesetz $p_{12}v_{\text{gas}} = RT$ und $q_{12} = \text{const.}$ in einem gegebenen Temperaturintervall (T_0, T_1)

$$\frac{dp_{12}}{dT} = \frac{q_{12}}{Tv_{\text{gas}}} = \frac{q_{12}p_{12}}{RT^2} ,$$

$$\frac{dp_{12}}{p_{12}} = \frac{q_{12}}{R} \frac{dT}{T^2} ,$$

$$\ln p_{12} = -\frac{q_{12}}{RT} + \text{const.} ,$$

ein Ergebnis für die *Dampfdruckkurve* $p_{12}(T)$:

$$\boxed{p_{12}(T) = p_{12}(T_0) \exp \left(-\frac{q_{12}}{RT} \right) .} \quad (4.4)$$

Eine Verbesserung dieses einfachen Ergebnisses kann durch die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Übergangswärme $q_{12}(T)$ erhalten werden, die sich z.B. über die Molwärmen $c_p(T)$ beschreiben lässt.

4.3 Maxwell-Konstruktion für Phasenübergänge 1. Ordnung

Das Modell des idealen Gases ist nur im Grenzfall kleiner Dichten und/oder hoher Temperaturen anwendbar. Es versagt bei großen Dichten und tiefen Temperaturen, da hier *Korrelationen* zwischen den Teilchen wichtig werden. Außerdem kann dieses einfache Modell Phänomene wie den Phasenübergang zwischen Gas und Flüssigkeit nicht beschreiben. Dazu müssen die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen über interatomare oder intermolekulare Potenziale berücksichtigt werden, die mit Hilfe der Quantenmechanik berechnet werden können. Daraus ergeben sich dann entsprechende Korrekturen zu den idealen Zustandsgleichungen, etwa im Sinne einer Virialentwicklung, siehe Kapitel 4.4. Der Übergang zwischen flüssiger und gasförmiger Phase kann qualitativ aber bereits im Rahmen des einfachen van der Waals-Modells (1.5) beschrieben werden (1873):

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT .$$

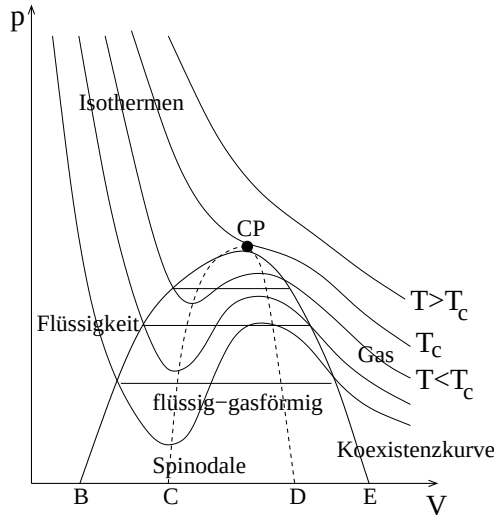


Abbildung 4.9: Isothermen des van der Waals-Gases mit kritischem Punkt (CP). Die *Spinodale* C-CP-D verbindet Punkte auf der Instabilitätskurve, für die gerade $(\partial p / \partial V)_T = 0$ gilt. Die *Koexistenzkurve* B-CP-E entsteht nach Maxwell-Konstruktion (siehe unten). Die *kritische Isotherme* besitzt einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente. Im Instabilitätsgebiet koexistieren flüssige und gasförmige Phase nebeneinander. Für eine Isotherme mit $T = \text{const.}$ ergibt die Gleichgewichtsbedingung $p_1 = p_2 = p_{12}(T)$ einen Dichtesprung von v_{fl} auf v_{gas} , siehe Abb. 4.4.

Die Materialparameter a und b beschreiben die Anziehung zwischen den Molekülen sowie ihr Eigenvolumen. Man findet im p - V -Diagramm einen Bereich, in dem $(\partial p / \partial V)_T \leq 0$ verletzt ist. In diesem Instabilitätsbereich zerfällt die sonst homogene Phase in einen flüssigen und einen gasförmigen Anteil. Der kritische Punkt kann aus den Bedingungen

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T_c} = 0 \quad , \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{T_c} = 0 \quad , \quad (4.5)$$

berechnet werden (ÜA). Man findet:

$$v_c = 3b \quad , \quad RT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b} \quad , \quad p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \quad , \quad \frac{p_c v_c}{RT_c} = \frac{3}{8} \quad . \quad (4.6)$$

Man kann die van der Waalsche Zustandsgleichung auch in *reduzierten Variablen* angeben, indem man mit den kritischen Werten skaliert. Dadurch werden die Materialeigenschaften eliminiert und alle Gase verhalten sich ähnlich; man spricht von *korrespondierenden Zuständen* π, ν, τ :

$$\pi = \frac{p}{p_c} \quad , \quad \nu = \frac{v}{v_c} \quad , \quad \tau = \frac{T}{T_c} \quad .$$

Durch Einsetzen findet man sofort (ÜA):

$$\left(\pi + \frac{3}{\nu^2} \right) (3\nu - 1) = 8\tau \quad . \quad (4.7)$$

Maxwell-Konstruktion (1875): Mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Relation (2.60) für das chemische Potenzial $\mu = u + pv - Ts$ findet man aus den Gleichgewichtsbedingungen $\mu_1 = \mu_2$ und $p_1 = p_2 = p_{12}(T)$:

$$s_2 - s_1 = \frac{u_2 - u_1}{T} + \frac{p_{12}(T)}{T} (v_2 - v_1) \quad . \quad (4.8)$$

Wie muss der Koexistenzdruck $p_{12}(T)$ gewählt werden? In der Regel sind Δs und Δu nicht bekannt. Es gilt der 1. und 2. HS:

$$s_2(T, v_2) - s_1(T, v_1) = \int_{(T, v_1)}^{(T, v_2)} \frac{\delta q_{12}(T)}{T} = \int_{(T, v_1)}^{(T, v_2)} \frac{du + pdv}{T} \quad . \quad (4.9)$$

Das Integral über Zustandsgrößen kann für beliebige Wege berechnet werden, etwa entlang des Zweiphasengebietes mit $p_{12}(T) = \text{const.}$

$$s_2(T, v_2) - s_1(T, v_1) = \frac{1}{T} [u_2(T, v_2) - u_1(T, v_1)] + \frac{p_{12}(T)}{T} (v_2 - v_1) , \quad (4.10)$$

oder entlang der (instabilen) van der Waals-Isotherme,

$$s_2(T, v_2) - s_1(T, v_1) = \frac{1}{T} [u_2(T, v_2) - u_1(T, v_1)] + \frac{1}{T} \int_{(T, v_1)}^{(T, v_2)} p(T, v) dv . \quad (4.11)$$

Durch Vergleich zwischen (4.10) und (4.11) findet man die Bedingung für den Koexistenzdruck p_{12} im Instabilitätsbereich: Die Gerade $p_{12}(T)$ muss so gewählt werden, dass sich die Flächen über und unter der van der Waals-Isotherme kompensieren. Diese Prozedur nennt man nach J.C. Maxwell (1831-1879) auch Maxwell-Konstruktion, siehe Abb. 4.10:

$$p_{12}(T)(v_2 - v_1) = \int_{(T, v_1)}^{(T, v_2)} p(T, v) dv . \quad (4.12)$$

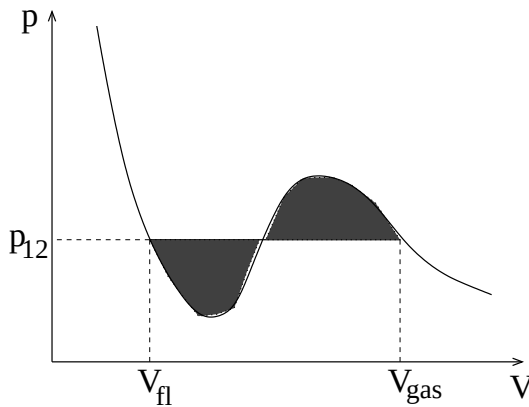


Abbildung 4.10: Illustration der Maxwell-Konstruktion für den Phasenübergang zwischen Gas und Flüssigkeit. Der Koexistenzdruck $p_{12}(T)$ muss so gewählt werden, dass sich die Flächen über und unter der van der Waals-Isothermen wegheben.

4.4 Virialentwicklung

Die Zustandsgleichung realer Gase lässt sich in Form einer *Virialentwicklung* darstellen:

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \dots \quad (4.13)$$

Für die van der Waalsche Zustandsgleichung (1.5) erhält man z.B.

$$pv = RT \left[1 + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{1}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \frac{b^3}{v^3} + \dots \right] \quad (4.14)$$

Allgemeine Ausdrücke für die *Virialkoeffizienten* $B(T), C(T), \dots$ sind mit Methoden der Statistischen Physik (siehe Theoretische Physik VI) herleitbar. In einfachster Näherung, der binären Stoßapproximation, findet man für sphärisch symmetrische Wechselwirkungspotenziale $V(r)$ zwischen den Teilchen für den 2. Virialkoeffizienten $B(T)$ den Ausdruck:

$$B(T) = -2\pi \int_0^\infty dr r^2 \left\{ \exp \left[-\frac{V(r)}{k_B T} \right] - 1 \right\} . \quad (4.15)$$

Einfache Beispiele für interatomare Wechselwirkungspotenziale sind in Abb. 4.11 dargestellt: das Lennard-Jones- (LJ: Linie), das Sutherland- (Su: gestrichelt) und das Kastenpotenzial (Ka: Strichpunktlinie),

$$\begin{aligned}
 V_{\text{LJ}}(r) &= \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \\
 V_{\text{Su}}(r) &= \begin{cases} \infty & , r < \sigma \\ -\varepsilon' \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 & , r > \sigma \end{cases}, \\
 V_{\text{Ka}}(r) &= \begin{cases} \infty & , 0 < r < \sigma \\ -\varepsilon & , \sigma < r < R\sigma \\ 0 & , r > R\sigma \end{cases},
 \end{aligned} \tag{4.16}$$

für die der 2. Virialkoeffizient (4.15) analytisch angegeben werden kann. Mit den Abkürzungen $b_0 = 2\pi\sigma^3/3$ und $\Delta = \exp(\varepsilon/k_B T) - 1$ erhält man für diese drei Modellpotenziale die folgenden 2. Virialkoeffizienten (ÜA):

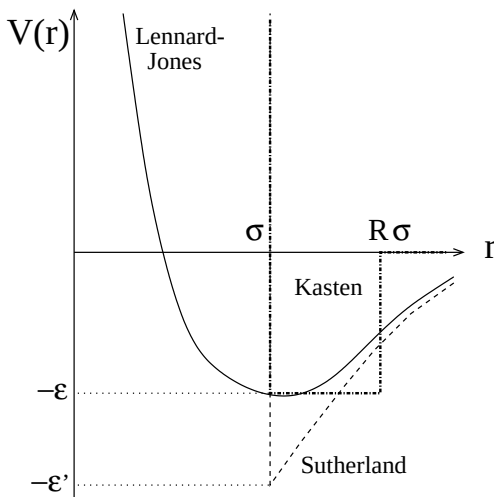


Abbildung 4.11: Die 2. Virialkoeffizienten für die Modellpotenziale (4.16):

$$\begin{aligned}
 B_{\text{Ka}}(T) &= b_0 [1 - (R^3 - 1)\Delta], \\
 B_{\text{Su}}(T) &= b_0 \left[1 - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2k-1)k!} \left(\frac{\varepsilon'}{k_B T} \right)^k \right], \\
 B_{\text{LJ}}(T) &= b_0 \sum_{k=0}^{\infty} a_k \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^{(2k+1)/4}, \\
 a_k &= -\frac{2^{k+\frac{1}{2}}}{4k!} \Gamma\left(\frac{2k-1}{4}\right).
 \end{aligned} \tag{4.17}$$

Das Ergebnis für das Lennard-Jones-Potenzial ist in Abb. 4.12 noch als Funktion der Temperatur angegeben:

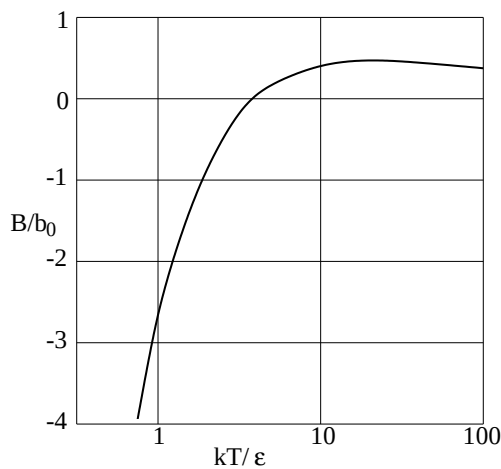


Abbildung 4.12: Der 2. Virialkoeffizient für das Lennard-Jones-Potenzial (schematisch). Für tiefe Temperaturen befinden sich die Atome im Mittel im Potenzialminimum und “spüren” eine Anziehung – der ideale Gasdruck wird vermindert. Mit zunehmender Temperatur wird der abstoßende Potenzialast dominierend, so dass $B(T)$ positive Werte annimmt und der Druck größer als der ideale wird. Im Grenzfall sehr hoher Temperaturen beginnen die Teilchen in das atomare Volumen einzudringen, so dass $B(T)$ und auch der Gasdruck wieder leicht abnehmen. Der Nulldurchgang findet bei der Boyle-Temperatur $k_B T_B/\varepsilon = 3,42$ statt.

4.5 Kontrollfragen und Übungsaufgaben zu Kapitel 4

1. Diskutieren Sie das prinzipielle Phasendiagramm von Einkomponentensystemen (Koexistenzkurven, spezielle Punkte, Instabilitätsgebiete)!
2. Geben Sie die Phasendiagramme für reale Substanzen an (z.B. He, H₂O, S)!
3. Klassifizieren Sie Phasenübergänge! Was ist der Ordnungsparameter?
4. Vergleichen Sie das Phasendiagramm von Flüssigkeiten mit dem von Ferromagneten!
5. Leiten Sie die Clausius-Clapeyronsche Gleichung (4.3) ab!
6. Erläutern Sie die Maxwell-Konstruktion für den Phasenübergang Gas-Flüssigkeit! Leiten Sie die Gleichung (4.12) ab! Kennzeichnen Sie die Spinodale und die Koexistenzkurve im p-V-Diagramm!
7. Erläutern Sie die Methode der Virialentwicklung! Wie lauten die Ergebnisse für einfache Modellpotenziale?

Kapitel 5

Mehrkomponentensysteme

5.1 Gibbssche Phasenregel

Während bisher das Verhalten von Einkomponentensystemen behandelt wurde, wenden wir uns nun Mehrkomponentensystemen zu. Im thermodynamischen System sollen zunächst keine chemischen Reaktionen stattfinden und keine äußeren Felder anliegen. Oberflächen- und Grenzflächeneffekte seien vernachlässigbar. Gemische aus K verschiedenen Gasen oder Flüssigkeiten sind Beispiele für solche *homogene* Mehrkomponentensysteme. Bei Änderung von Temperatur T und Druck p durch Änderung des Volumens V oder Austausch von Wärme Q und Teilchenzahl N_k mit der Umgebung können im System Phasenübergänge ablaufen, so dass ein *heterogenes* Mehrkomponentensystem aus P Phasen vorliegt, siehe Abb. 5.1:

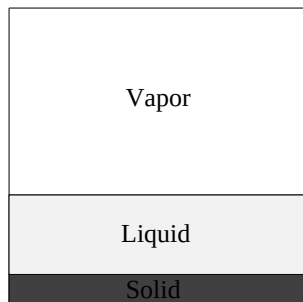


Abbildung 5.1: Beispiel für ein heterogenes Mehrkomponentensystem aus drei Phasen: Gasphase (Gasgemisch), flüssige Phase (übersättigte Lösung), feste Phase (ausgefällte Salze). In jeder Phase können mehrere Komponenten auftreten.

Die extensiven thermodynamischen Funktionen sind additiv:

$$V = \sum_{\alpha=1}^P V^{(\alpha)}, \quad N = \sum_{\alpha=1}^P N^{(\alpha)}, \quad U = \sum_{\alpha=1}^P U^{(\alpha)}, \quad S = \sum_{\alpha=1}^P S^{(\alpha)} \dots \quad (5.1)$$

Die Gibbssche Fundamentalgleichung (2.40) gilt in jeder Phase $\alpha = 1 \dots P$, in der $k = 1 \dots K$ Komponenten auftreten können:

$$dU^{(\alpha)} = T^{(\alpha)} dS^{(\alpha)} - p^{(\alpha)} dV^{(\alpha)} + \sum_{k=1}^K \mu_k^{(\alpha)} dN_k^{(\alpha)}. \quad (5.2)$$

Die Gibbs-Duhem-Gleichung (2.60) gilt analog:

$$U^{(\alpha)} = T^{(\alpha)} S^{(\alpha)} - p^{(\alpha)} V^{(\alpha)} + \sum_{k=1}^K \mu_k^{(\alpha)} N_k^{(\alpha)}. \quad (5.3)$$

Die Gleichgewichtsbedingungen für das System ergeben sich aus $S \rightarrow \text{Max.}$ und lauten:

$$\begin{aligned}
 T^{(1)} &= T^{(2)} = \dots = T^{(P)} \equiv T, \\
 p^{(1)} &= p^{(2)} = \dots = p^{(P)} \equiv p, \\
 \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(P)} \equiv \mu_1, \\
 \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(P)} \equiv \mu_2, \\
 &\vdots \\
 \mu_K^{(1)} &= \mu_K^{(2)} = \dots = \mu_K^{(P)} \equiv \mu_K.
 \end{aligned} \tag{5.4}$$

Die chemischen Potentiale $\mu_k^{(\alpha)}$ sind intensive Größen ($\mu = G/N$) und damit nicht von den Teilchenzahlen $N_k^{(\alpha)}$ der einzelnen Komponenten $k = 1 \dots K$ in der jeweiligen Phase $\alpha = 1 \dots P$ abhängig, sondern nur von den Konzentrationen. Man definiert die *Konzentration* $x_i^{(\alpha)}$, für die eine Summenregel gilt, wie folgt:

$$x_k^{(\alpha)} = \frac{N_k^{(\alpha)}}{\sum_{j=1}^K N_j^{(\alpha)}}, \quad \sum_{k=1}^K x_k^{(\alpha)} = 1, \tag{5.5}$$

so dass das chemische Potenzial von $K + 1$ Variablen abhängt:

$$\mu_k^{(\alpha)} = \mu_k^{(\alpha)}(T, p, x_1^{(\alpha)}, x_2^{(\alpha)}, \dots, x_{K-1}^{(\alpha)}).$$

Damit haben wir zur Beschreibung des heterogenen Mehrkomponentensystems $K + 1$ Variablen in jeder der P Phasen ($K + 2$ minus eine Summenregel), also $P(K + 1)$ Variablen insgesamt. Es stehen $(K + 2) \cdot (P - 1)$ Gleichgewichtsbedingungen zwischen den P Phasen zur Verfügung. Damit ist die Zahl der thermodynamischen Freiheitsgrade $f = P(K + 1) - (K + 2)(P - 1)$ im System über die *Gibbs'sche Phasenregel* festgelegt:

$$\boxed{f = K - P + 2.} \tag{5.6}$$

Falls im System noch R chemische Reaktionen ablaufen, verringert sich die Zahl der Freiheitsgrade durch jeweils eine Nebenbedingung pro Reaktion (siehe Kapitel 5.7) auf

$$f = K - P - R + 2.$$

Der thermodynamische Gleichgewichtszustand ist bei gegebener Komponenten- und Phasenzahl durch f innere Variablen, z.B. Druck p und Temperatur T , bestimmt.

Beispiel: Für ein Einkomponentensystem $K = 1$ ergibt sich $f = 3 - P$. Da $f \geq 0$ sein muss, erhält man für die mögliche Phasenzahl im System $P \leq 3$, d.h. es können höchstens drei Phasen untereinander im Gleichgewicht stehen.

- $P = 1$: $f = 2$, d.h. die Zustände einphasiger Einkomponentensysteme (z.B. Gas, Flüssigkeit, Festkörper) existieren für beliebige Kombinationen von zwei inneren Zustandsvariablen [z.B. (T, p)] und bilden eine *Fläche*.
- $P = 2$: $f = 1$, d.h. die Zustände zweiphasiger Einkomponentensysteme (z.B. Gas-Flüssigkeit, Flüssigkeit-Festkörper) haben nur einen Freiheitsgrad und verlaufen auf *Linien* [z.B. entlang der Dampfdruckkurve oder der Schmelzdrucklinie $p(T)$].
- $P = 3$: $f = 0$, d.h. der Zustand eines dreiphasigen Einkomponentensystems (z.B. Gas-Flüssigkeit-Festkörper) hat keinen Freiheitsgrad mehr und existiert in einem festen Punkt des Zustandsdiagramms, dem *Tripelpunkt*.

- In Einkomponentensystemen gibt es keine Vierphasenpunkte (z.B. wichtig für Systeme mit mehreren festen Phasen).

In Mehrkomponentensystemen mit $K > 1$ (binäre, ternäre, ... Gemische) ist das Phasendiagramm entsprechend komplizierter. Mit solchen Systemen beschäftigt sich insbesondere die Physikalische Chemie.

5.2 Ideale homogene Mischungen

Das thermodynamische System bestehe nun vereinfachend aus nur einer Phase (z.B. gasförmig) und K Komponenten (Stoffen) ohne chemische Reaktion. In *idealen Gemischen* wird die Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Komponenten vernachlässigt. Für die thermische Zustandsgleichung des Gemisches gilt dann die ideale Gasgleichung (1.3):

$$p = Nk_B T/V . \quad (5.7)$$

Die Gesamtteilchenzahl ist nun die Summe der Teilchenzahlen aller Komponenten im Gemisch:

$$N = \sum_{k=1}^K N_k . \quad (5.8)$$

Damit lässt sich der Partialdruck p_k jeder Komponente so definieren, als wäre diese allein im Volumen V vorhanden:

$$\boxed{p_k = N_k k_B T/V , \sum_{k=1}^K p_k = p .} \quad (5.9)$$

Dieser Zusammenhang ist das *Daltonsche Gesetz*: Die Partialdrücke p_k eines Gemisches idealer Gase im Volumen V sind durch das ideale Gasgesetz mit den jeweiligen Teilchenzahlen N_k bestimmt; der Gesamtdruck ist die Summe der Partialdrücke. In der Form

$$pV = \sum_{k=1}^K N_k k_B T = p \sum_{k=1}^K V_k , \quad V_k = N_k \frac{k_B T}{p} \quad (5.10)$$

nennt man es auch *Amagatsches Gesetz*: Das Gesamtvolumen V des Gemisches ergibt sich additiv aus den Teilvolumina V_k , die berechnet werden, als stünde jede Komponente unter dem Gesamtdruck p des Gemisches.

Mischungen, deren einzelne Komponenten vor der Mischung die Teilvolumina V_k eingenommen haben und deren Gesamtvolumen nach der Mischung gerade $V = \sum_{k=1}^K V_k$ beträgt, nennt man *ideale Mischungen*. Beispiele sind verdünnte Lösungen und Mischungen idealer Gase.

Auch für die innere Energie des Gemisches (extensive Zustandsgröße) erhält man einen additiven Zusammenhang über die kalorische Zustandsgleichung des idealen Gases (1.3):

$$U = \sum_{k=1}^K U_k = \sum_{k=1}^K N_k u_k , \quad u_k = \frac{3}{2} k_B T . \quad (5.11)$$

Ohne Wechselwirkung (ideales Gas) tragen die einzelnen Komponenten einfach additiv zur Gesamtenergie des Gemisches bei. Damit gilt auch für die Enthalpie des Gemisches eine additive Relation (v_k : Volumen pro Teilchen der Komponente k):

$$H = U + pV = \sum_{k=1}^K (U_k + pV_k) = \sum_{k=1}^K N_k (u_k + pv_k) = \sum_{k=1}^K N_k h_k , \quad v_k = V_k/N_k . \quad (5.12)$$

5.3 Die Mischungsentropie

Nach der Einführung in ideale Gemische soll nun der aus der Erfahrung irreversible Vorgang der Durchmischung von verschiedenen Gasen behandelt werden. Nur unter bestimmten thermodynamischen Bedingungen können z.B. Flüssigkeitsgemische wieder entmischen. Gase wie in Abb. 5.2 zeigen ein solches Verhalten nicht.

T,p V ₁	T,p V ₂		T,p V _{k-1}	T,p V _k
-----------------------	-----------------------	-------	-------------------------	-----------------------

Abbildung 5.2: In einem Behälter befinden sich K Kammern mit je einem idealen Gas. Die beweglichen Wände sind undurchlässig. Temperatur- und Druckausgleich habe stattgefunden, d.h. T und p sind in allen Kammern gleich. Die Teilvolumina ergeben sich aus dem Amagatschen Gesetz (5.10): $V_k = N_k k_B T / p$.

Die Entropie des Systems vor der Mischung ist durch die Summe der Entropien der Gase in den einzelnen Kammern gegeben. Mit dem Ausdruck (2.69) für die ideale Entropie pro Teilchen $s_k^{\text{id}}(T, p) = k_B(\frac{5}{2} \ln T - \ln p + \sigma')$ erhält man:

$$S^{\text{Vor}} = \sum_{k=1}^K N_k s_k^{\text{id}}(T, p) . \quad (5.13)$$

Nach adiabatischem Entfernen der Trennwände diffundieren die einzelnen Gase in einem irreversiblen Prozess in das gesamte Volumen, bis ein homogenes Gemisch vorliegt. Die Entropie dieses Gemisches ist durch die Summe der Entropien aller Komponenten gegeben, die nun aber durch die jeweiligen Partialdrücke bestimmt sind:

$$S^{\text{Mix}} = \sum_{k=1}^K N_k s_k^{\text{id}}(T, p_k) . \quad (5.14)$$

Wir benutzen wieder das Resultat (2.69) $s_k^{\text{id}}(T, p_k) = k_B(\frac{5}{2} \ln T - \ln p_k + \sigma')$ und $\frac{p_k}{p} = \frac{N_k}{N} = x_k$, so dass man

$$S^{\text{Mix}} = \sum_{k=1}^K N_k k_B \left(\frac{5}{2} \ln T - \ln p + \sigma' + \ln \frac{p}{p_k} \right) = \sum_{k=1}^K N_k \left(s_k^{\text{id}}(T, p) + k_B \ln \frac{N}{N_k} \right) \quad (5.15)$$

erhält. Die Differenz aus der Entropie der Mischung und der Entropie des Systems vor der Mischung nennt man *Mischungsentropie*:

$$\Delta S = S^{\text{Mix}} - S^{\text{Vor}} = \sum_{k=1}^K N_k k_B \ln \frac{N}{N_k} > 0 . \quad (5.16)$$

Durch das Entfernen der Wände findet ein irreversibler Prozess (Gasdurchmischung) statt und die Entropie des Systems wächst an. Die Mischungsentropie ΔS ist unabhängig von den speziellen Eigenschaften der idealen Gase.

Gibbssches Paradoxon: Betrachtet man z.B. ein Gemisch aus zwei Gasen mit $N_1 = N_2 = \frac{N}{2}$, dann ist die Mischungsentropie $\Delta S = N k_B \ln 2$. Werden die Eigenschaften der beiden Gase in einem Gedankenexperiment gleich gemacht, ändert sich die Mischungsentropie nicht. Andererseits erhalten wir für dieses Gas jetzt $S^{\text{Vor}} = N s^{\text{id}}(T, p)$ und $S^{\text{Mix}} = N s^{\text{id}}(T, p)$, also $\Delta S = 0$. Dieser Widerspruch ist als *Gibbssches Paradoxon* bekannt. Er löst sich auf, wenn

wir die Entropie als extensive Größe betrachten. Die Entropie zweier Systeme aus gleichen Gasen ist additiv und es gibt keine Mischungsentropie:

$$S^{\text{Vor}} = 2S\left(T, \frac{V}{2}, \frac{N}{2}\right), \quad S^{\text{Mix}} = S(T, V, N) = 2S\left(T, \frac{V}{2}, \frac{N}{2}\right) \rightarrow \Delta S = 0. \quad (5.17)$$

Für die freie Energie F und die freie Enthalpie G eines idealen Gemisches findet man nun sofort mit (5.11) und (5.12) die folgenden Ausdrücke:

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= U - TS = \sum_{k=1}^K N_k \left(u_k - Ts_k - k_B T \ln \frac{N}{N_k} \right) \\ &\equiv \sum_{k=1}^K N_k \left(f_k(T, V) - k_B T \ln \frac{N}{N_k} \right), \end{aligned} \quad (5.18)$$

$$\begin{aligned} G(T, p, N) &= H - TS = \sum_{k=1}^K N_k \left(h_k - Ts_k - k_B T \ln \frac{N}{N_k} \right) \\ &\equiv \sum_{k=1}^K N_k \left(g_k(T, p) - k_B T \ln \frac{N}{N_k} \right). \end{aligned} \quad (5.19)$$

Dabei ist $s_k(T, p)$ wieder über die ideale Gasgleichung (2.69) gegeben, siehe oben. Aus der Gleichung (2.61) $G(T, p, N) = \sum_{k=1}^K N_k \mu_k$ erhält man nun sofort eine Beziehung für das chemische Potenzial:

$$\mu_k(T, p, N_k) = g_k(T, p) - k_B T \ln \frac{N}{N_k}, \quad (5.20)$$

es hängt von den Teilchenzahlen nur über die Konzentrationen $x_k = N_k/N$ ab.

5.4 Reale homogene Mischungen

In realen homogenen Mischungen sind die Wechselwirkungen zwischen den Atomen und Molekülen zu berücksichtigen, so dass Abweichungen vom idealen Verhalten auftreten. Diese sind z.B. mit Änderungen des Volumens und der inneren Energie verbunden,

$$\begin{aligned} \Delta V &= V(T, p, N_1 \dots N_K) - \sum_{k=1}^K V(T, p, N_k), \\ \Delta U &= U(T, p, N_1 \dots N_K) - \sum_{k=1}^K U(T, p, N_k), \end{aligned} \quad (5.21)$$

so dass die entsprechende Änderung der Enthalpie $\Delta H = \Delta U + p\Delta V \equiv Q_M$ als *Mischungswärme* Q_M gemessen werden kann. Bei gegebenen Variablen (T, p, N_k) ist die freie Enthalpie thermodynamisches Potenzial:

$$G(T, p, N_1 \dots N_K) = \sum_{k=1}^K N_k \mu_k(T, p, N_1 \dots N_K). \quad (5.22)$$

Der Ansatz von Lewis für das chemische Potenzial der realen Mischung folgt dem bekannten idealen Verhalten (5.20):

$$\boxed{\mu_k(T, p, N_1 \dots N_K) = \mu_k^{\text{id}}(T, p) + k_B T \ln a_k.} \quad (5.23)$$

Dabei ist $a_k = x_k f_k$ die *Aktivität* und $f_k(T, p, x_1 \dots x_K)$ der *Aktivitätskoeffizient*. Man führt auch den Begriff des chemischen Exzesspotenzials μ_k^{ex} ein, das speziell die Wechselwirkungsterme beschreibt:

$$\mu_k^{\text{ex}} = \mu_k - \mu_k^{\text{id}} = k_B T \ln f_k .$$

Dadurch hat man auch die häufig nützliche Exzessenthalpie $G^{\text{ex}} = \sum_{k=1}^K N_k \mu_k^{\text{ex}}$ definiert. Mit $f_k = 1$ werden ideale Mischungen beschrieben, für die $\mu_k^{\text{ex}} = 0$ und $G^{\text{ex}} = 0$ gilt.

Verdünnte Lösungen sind ein Beispiel für reale homogene Mischungen. Eine verdünnte Lösung liegt vor, wenn im Lösungsmittel (Teilchenzahl N_0) verschiedene Stoffe (mit Teilchenzahlen N_k , $k = 1 \dots L$) gelöst sind und die Bedingung $N_0 \gg \sum_{k=1}^L N_k$ erfüllt ist. Bei weiterem Zusatz von Lösungsmittel treten keine Änderungen des Volumens und der inneren Energie auf, d.h. bzgl. des Lösungsmittels verhält sich das System wie eine ideale Mischung,

$$\mu_0 = \mu_0^{\text{id}}(T, p) + k_B T \ln x_0 , \quad f_0 = 1 ,$$

und die Exzessanteile $\mu_0^{\text{ex}} = 0$ und $G_0^{\text{ex}} = 0$ verschwinden. Die Aktivitätskoeffizienten der gelösten Stoffe streben für $x_k \rightarrow 0$ gegen einen endlichen Wert, der von der Art des Lösungsmittels abhängt. Man kann deshalb die Aktivität in eine Potenzreihe nach den Konzentrationen x_k entwickeln,

$$a_k = \alpha_{k,0} x_k + \beta_{k,0} x_k^2 + \dots$$

Berücksichtigt man nur den linearen Term, erhält man für das chemische Potenzial der gelösten Stoffe

$$\mu_k = \mu_k^{\text{id}}(T, p) + k_B T \ln x_k + k_B T \ln \alpha_{k,0} .$$

Schlägt man den Lösungsmittelterm zu den Idealanteilen,

$$\mu_{k,0}^{\text{id}}(T, p) = \mu_k^{\text{id}}(T, p) + k_B T \ln \alpha_{k,0} ,$$

erhält man eine zum Verhalten idealer Mischungen (5.20) analoge Form:

$$\boxed{\mu_k = \mu_{k,0}^{\text{id}}(T, p) + k_B T \ln x_k .} \quad (5.24)$$

Die **Stabilität von Flüssigkeitsmischungen** ist ein interessantes Problem. Um den Bereich für mögliche Entmischungserscheinungen zu bestimmen, müssen die thermodynamischen Funktionen der Mischung als Funktion der Temperatur, des Drucks und der Konzentration berechnet werden.

- Gase sind immer in jedem Verhältnis mischbar.
- Bei Flüssigkeiten kann ein stetiger Übergang von vollständiger zu fehlender Mischbarkeit auftreten.
- Entmischungserscheinungen sind stark temperaturabhängig. Die kritische Entmischungstemperatur T_k bezeichnet den Bereich, für den Entmischung vorkommt (oberhalb: $T > T_k$, unterhalb: $T < T_k$).
- Das Entmischungsgebiet in der T-x-Ebene nennt man auch *Mischungslücke*. Beispiele sind Methanol und n-Hexan mit einer oberen kritischen Entmischungstemperatur bei 310 K und Wasser und Triethylamin mit einer unteren kritischen Entmischungstemperatur bei 292 K.
- Der Entmischungseffekt wird beim ^3He - ^4He -Mischkryostaten zur Erzeugung tiefer Temperaturen $T \leq 1$ K ausgenutzt [22].

- Bei hohem Druck von einigen Mbar und Temperaturen von einigen 10^3 K findet auch Entmischung in H-He-Systemen statt [23]. Solche Bedingungen sind für das Innere von großen Planeten relevant, insbesondere für Saturn. Infolge des Absinkens von entmischtem Helium (Bildung von He-Tröpfchen) im Gravitationsfeld tritt eine zusätzliche Energiequelle auf, die das Abkühlverhalten des Planeten stark beeinflussen kann.

5.5 Der osmotische Druck

Betrachtet wird ein System, das durch eine semipermeable Wand getrennt ist, die zwar das Lösungsmittel, aber nicht die gelösten Stoffe durchlässt, siehe Abb. 5.3. Im thermodynamischen Gleichgewicht stellt sich in der Lösung ein höherer Druck als im reinen Lösungsmittel ein. Der Druckunterschied zwischen (1) und (2) wird *osmotischer Druck* genannt: $p_{\text{osm}} = p^{(1)} - p^{(2)}$.

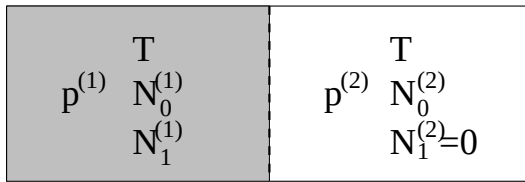


Abbildung 5.3: Eine semipermeable Wand trennt zwei Teilsysteme, das reine Lösungsmittel (2) und die verdünnte Lösung (1). Sie ist nur für das Lösungsmittel N_0 durchlässig und verhindert so den Druckausgleich.

Man berechnet den osmotischen Druck aus der Gleichgewichtsbedingung $F(T, V, N) \rightarrow \text{Min.}$, wobei Temperatúrausgleich zwischen (1) und (2) bereits stattgefunden habe. Teilchenaustausch durch die semipermeable Wand ist nur für das Lösungsmittel möglich: $\delta N_0^{(1)} = -\delta N_0^{(2)}$. Die freie Energie ist also bzgl. N_0 zu minimieren:

$$F(T, V^{(1)}, V^{(2)}, N_0^{(1)}, N_0^{(2)}, N_1^{(1)}) \rightarrow \text{Min.}, \quad (5.25)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N_0^{(1)}} \right)_{T, V, N} \delta N_0^{(1)} + \left(\frac{\partial F}{\partial N_0^{(2)}} \right)_{T, V, N} \delta N_0^{(2)} = 0.$$

Man erhält mit $\mu = (\partial F / \partial N)_{T, V}$ die Gleichgewichtsbedingung:

$$\mu_0^{(1)} = \mu_0^{(1)}(T, p^{(1)}, x_0^{(1)}) = \mu_0^{(2)} = \mu_0^{(2)}(T, p^{(2)}, x_0^{(2)}). \quad (5.26)$$

Für das chemische Potenzial μ_0 des Lösungsmittels in (1) und (2) verwenden wir das Ergebnis für verdünnte Lösungen:

$$\mu_0^{(1, \text{id})}(T, p^{(1)}) + k_B T \ln x_0^{(1)} = \mu_0^{(2, \text{id})}(T, p^{(2)}) + k_B T \ln x_0^{(2)}. \quad (5.27)$$

Man kann mit

$$x_0^{(1)} = \frac{N_0^{(1)}}{N_0^{(1)} + N_1^{(1)}}, \quad x_0^{(2)} = 1, \quad p^{(2)} = p^{(1)} - p_{\text{osm}}, \quad p_{\text{osm}} \ll p^{(1)}, p^{(2)}$$

eine Entwicklung an der Stelle $p^{(1)}$ durchführen:

$$\mu_0^{(1, \text{id})}(T, p^{(1)}) + k_B T \ln x_0^{(1)} = \mu_0^{(2, \text{id})}(T, p^{(1)}) - \left(\frac{\partial \mu_0^{(2, \text{id})}}{\partial p} \right)_{T, p=p^{(1)}} p_{\text{osm}}. \quad (5.28)$$

Mit der Ableitung

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{N} V = v$$

und der Gleichgewichtsbedingung für das reine Lösungsmittel $\mu_0^{(1,\text{id})}(T, p) = \mu_0^{(2,\text{id})}(T, p)$ erhält man das Ergebnis:

$$p_{\text{osm}} v_0^{(1)} = -k_B T \ln x_0^{(1)} = k_B T \ln \left(1 + \frac{N_1^{(1)}}{N_0^{(1)}} \right) \approx k_B T \frac{N_1^{(1)}}{N_0^{(1)}} . \quad (5.29)$$

Der osmotische Druck entspricht dem idealen Gasdruck, den $N_1^{(1)}$ Teilchen des gelösten Stoffs im Volumen $V_0^{(1)}$ der Lösung bei gegebener Temperatur ausüben würden:

$$\boxed{p_{\text{osm}} V_0^{(1)} = N_1^{(1)} k_B T .} \quad (5.30)$$

Beispiele für osmotische Prozesse sind:

- Den höheren Druck in der Lösung nutzen Pflanzen aus, um Nährstoffe über Kapillaren von der Wurzel in den Bereich der Blätter zu pumpen (Pfeffersche Säule): $p_{\text{osm}} = \varrho g h$.
- Der osmotische Druck in Blutzellen beträgt etwa 7 kPa (70 mbar). Infusionen werden deshalb mit einer verträglichen, physiologischen Kochsalzlösung mit $\varrho = 8,8 \text{ g/l}$ durchgeführt, die den Druck im Blut nicht absinken lässt.

5.6 Raoult'sche Gesetze

Dampf	
T, p $N_0^{(2)}$	
verdünnte Lösung	
T, p	$N_0^{(1)}, N_1^{(1)}$

Abbildung 5.4: Wir betrachten jetzt das thermodynamische Gleichgewicht zwischen einer verdünnten Lösung und ihrem Dampf. Dabei wird angenommen, dass der gelöste Stoff $N_1^{(1)}$ nicht flüchtig ist und Teilchenaustausch nur bzgl. des Lösungsmittels mit $\delta N_0^{(1)} = -\delta N_0^{(2)}$ möglich ist. Temperatur- und Druckausgleich habe stattgefunden, d.h. $T^{(1)} = T^{(2)} = T$ und $p^{(1)} = p^{(2)} = p$.

Wie ändert sich die Dampfdruckkurve $p_{12}(T)$ der verdünnten Lösung verglichen mit der des reinen Lösungsmittels $p_{12}^0(T)$? Dazu können wir wieder von der Gleichgewichtsbedingung

$$\mu_0^{(1)} = \mu_0^{(1)}(T, p_{12}, x_0^{(1)}) = \mu_0^{(2)} = \mu_0^{(2)}(T, p_{12}, x_0^{(2)}) \quad (5.31)$$

ausgehen und das Ergebnis für verdünnte Lösungen verwenden:

$$\mu_0^{(1,\text{id})}(T, p_{12}) + k_B T \ln x_0^{(1)} = \mu_0^{(2,\text{id})}(T, p_{12}) + k_B T \ln x_0^{(2)} . \quad (5.32)$$

Man kann mit

$$x_0^{(1)} = \frac{N_0^{(1)}}{N_0^{(1)} + N_1^{(1)}} , \quad x_0^{(2)} = 1 , \quad p_{12} = p_{12}^0 + \Delta p_{12} ,$$

eine Entwicklung an der Stelle p_{12}^0 durchführen, wobei $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = v$ das Volumen pro Teilchen in der jeweiligen Phase ist:

$$\mu_0^{(1,\text{id})}(T, p_{12}^0) + v_0^{(1)} \Delta p_{12} - k_B T \frac{N_1^{(1)}}{N_0^{(1)}} = \mu_0^{(2,\text{id})}(T, p_{12}^0) + v_0^{(2)} \Delta p_{12} . \quad (5.33)$$

Für das reine Lösungsmittel ist die Gleichgewichtsbedingung $\mu_0^{(1,\text{id})}(T, p_{12}^0) = \mu_0^{(2,\text{id})}(T, p_{12}^0)$ erfüllt. Daraus folgen die von F.M. Raoult (1830-1901) gefundenen Gesetze, die universell für alle Koexistenzkurven gültig sind:

$$\Delta p_{12} = \frac{k_B T}{v_0^{(1)} - v_0^{(2)}} \frac{N_1^{(1)}}{N_0^{(1)}}. \quad (5.34)$$

Dampfdruckänderung $\Delta p_{12} = \Delta p_{\text{vap}}$: Phase (1) sei flüssig und Phase (2) der Dampf, die Temperatur sei konstant. Allgemein gilt $v_0^{(1)} \ll v_0^{(2)}$ und $p_{12}^0 v_0^{(2)} = k_B T$ im Dampf, so dass eine Dampfdruckerniedrigung in der Lösung relativ zum reinen Lösungsmittel erhalten wird:

$$\Delta p_{12} = \Delta p_{\text{vap}} = -\frac{N_1^{(1)}}{N_0^{(1)}} p_{12}^0. \quad (5.35)$$

Schmelzdruckänderung $\Delta p_{12} = \Delta p_{\text{melt}}$: Phase (1) sei flüssig und Phase (2) fest, die Temperatur sei konstant. Die Volumenänderung beim Schmelzen $\Delta v = v^{(1)} - v^{(2)}$ legt das Vorzeichen des Effekts fest, d.h. für $v^{(1)} > v^{(2)}$ folgt eine Schmelzdruckerhöhung $\Delta p_{\text{melt}} > 0$ und für $v^{(1)} < v^{(2)}$ eine Schmelzdruckerniedrigung $\Delta p_{\text{melt}} < 0$ (z.B. für Wasser).

Änderung der Übergangstemperatur: Der Druck sei durch den festen Außendruck p_a gegeben, der beim Sieden durch den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels bzw. den der verdünnten Lösung erreicht wird:

$$p_a = p_{12}^0(T^0) = p_{12}(T^0 + \Delta T, x_0^{(1)}). \quad (5.36)$$

Man erhält durch Entwicklung nach T mit $p_{12}(T, x) = p_{12}^0(T) + \Delta p_{12}(T, x)$:

$$p_{12}^0(T^0) = p_{12}(T^0, x_0^{(1)}) + \left(\frac{\partial p_{12}}{\partial T} \right)_{V, T=T_0} \Delta T = p_{12}^0(T^0) + \Delta p_{12}(T_0, x_0^{(1)}) + \left(\frac{\partial p_{12}}{\partial T} \right)_{V, T=T_0} \Delta T.$$

Mit Hilfe der Raoult'schen Gesetze (5.34) für Δp_{12} und der Clausius-Clapeyronschen Gleichung (4.3) für $(\partial p_{12}/\partial T)_V$ ergibt sich

$$\frac{k_B T}{v_0^{(1)} - v_0^{(2)}} \frac{N_1^{(1)}}{N_0^{(1)}} = \frac{q_{12}(T)}{T(v_0^{(1)} - v_0^{(2)})} \Delta T. \quad (5.37)$$

Die Änderung der Übergangstemperatur bei festem Druck beträgt also:

$$\Delta T = \frac{k_B T^2}{q_{12}(T)} \frac{N_1^{(1)}}{N_0^{(1)}}. \quad (5.38)$$

- *Siedepunkterhöhung* $\Delta T = \Delta T_{\text{boil}}$: für PÜ gasförmig (1) – flüssig (2) ist $q_{12} > 0$, d.h. Wärme muss zugeführt werden. Dieses Ergebnis ist konsistent zur erhaltenen Dampfdruckerniedrigung in der verdünnten Lösung.
- *Gefrierpunkterniedrigung* $\Delta T = \Delta T_{\text{freeze}}$: für PÜ flüssig (1) – fest (2) ist $q_{12} < 0$, d.h. Wärme muss entzogen werden. Verdünnte Lösungen erstarren erst für $T < 0^\circ\text{C}$. Umgekehrt kann man Schnee und Eis durch Salzen auch bei Frost schmelzen.

Die resultierende Dampfdruckerniedrigung $\Delta p_{\text{vap}} < 0$, Siedepunkterhöhung $\Delta T_{\text{boil}} > 0$, Gefrierpunkterniedrigung $\Delta T_{\text{freeze}} < 0$, Schmelzdruckerhöhung $\Delta p_{\text{melt}} > 0$ (links) und -erniedrigung $\Delta p_{\text{melt}} < 0$ (rechts) einer verdünnten Lösung (gestrichelt) relativ zum reinen Lösungsmittel (Linien) sind in Abb. 5.5 dargestellt.

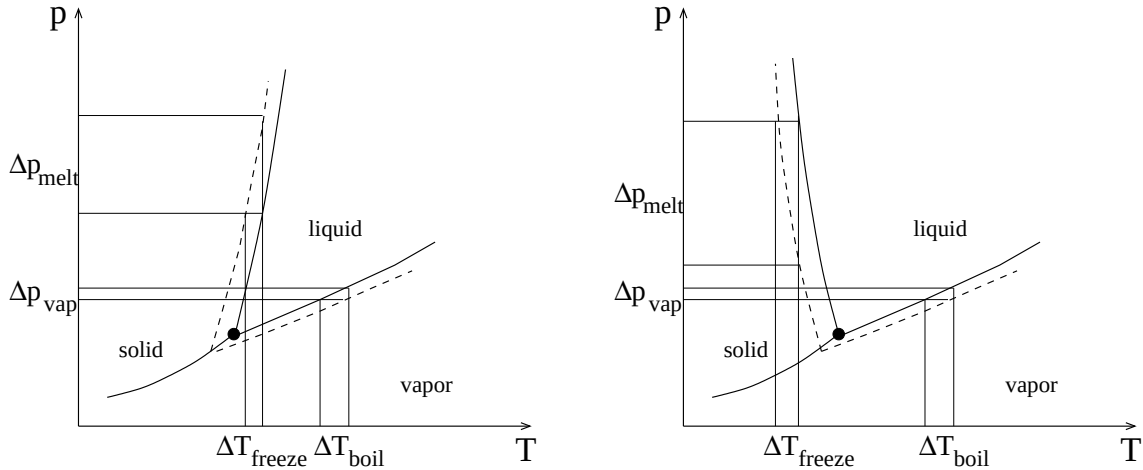
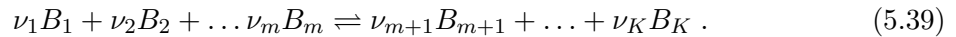


Abbildung 5.5: Verschiebung der Koexistenzkurven einer verdünnten Lösung relativ zum reinen Lösungsmittel. Links: Schmelzdruckerhöhung, rechts: Schmelzdruckerniedrigung.

5.7 Mehrkomponentensysteme mit chemischer Reaktion

5.7.1 Bedingung für chemisches Gleichgewicht

Wir betrachten ein homogenes Gasmisch, in dem die Komponenten miteinander chemisch reagieren können. Die Teilchenzahlen der verschiedenen Komponenten (Stoffe) werden sich abhängig von den Reaktionsbedingungen Druck und Temperatur ändern. Das Problem besteht in der Bestimmung des thermodynamischen Gleichgewichtszustands, d.h. der *Lage des chemischen Gleichgewichts der Reaktion*: Welche Konzentrationen stellen sich für die Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte abhängig von p und T ein? Im System seien K Komponenten vertreten und es finde eine chemische Reaktion statt:



Wir vereinbaren $\nu_i < 0$ für Ausgangsstoffe (Verbrauch), $\nu_i > 0$ für Reaktionsprodukte (Gewinn) und $\nu_i = 0$ für nicht an der Reaktion beteiligte Stoffe. Dadurch kann man die Reaktion auch als

$$\sum_{i=1}^K \nu_i B_i = 0 \quad (5.40)$$

schreiben. Für die Reaktion $2\text{H}_2 + 1\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ ergibt sich demnach $-2\text{H}_2 - 1\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 0$ mit $\nu_1 = \nu_{\text{H}_2} = -2$, $\nu_2 = \nu_{\text{O}_2} = -1$, und $\nu_3 = \nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2$.

Die **Gleichgewichtsbedingung** lautet $G(T, p, N) \rightarrow \text{Min}$. Variiert wird bezüglich der Teilchenzahlen, die sich durch die chemische Reaktion ändern können (Ausbeute):

$$(\delta G)_{T,p,N_j} = \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,p,N_j} \delta N_i = \sum_{i=1}^K \mu_i(T, p) \delta N_i = 0 . \quad (5.41)$$

Definiert man eine Reaktionslaufzahl $\xi \in (0, 1)$ über die stöchiometrischen Koeffizienten, $\delta N_i = \nu_i \delta \xi$, findet man mit

$$(\delta G)_{T,p,N_j} = \sum_{i=1}^K \mu_i(T, p) \nu_i \delta \xi = 0$$

die allgemeine Bedingung für das chemische Gleichgewicht einer Reaktion:

$$\boxed{\sum_{i=1}^K \nu_i \mu_i(T, p) = 0} . \quad (5.42)$$

Für das Beispiel von oben ergibt sich $2\mu_{\text{H}_2} + 1\mu_{\text{O}_2} = 2\mu_{\text{H}_2\text{O}}$. Treten R Reaktionen im System auf, definiert man entsprechend viele Reaktionslaufzahlen ξ_R und erhält jeweils eine Bedingung für das chemische Gleichgewicht einer jeden Reaktion. Die Zahl der thermodynamischen Freiheitsgrade im System entsprechend der Gibbsschen Phasenregel (5.6) verringert sich durch diese zusätzlichen Bedingungen um R und wir haben $f = 2 + K - P - R$.

5.7.2 Das Massenwirkungsgesetz

Aus der Bedingung für das chemische Gleichgewicht (5.42) müssen die Konzentrationen (oder Teilchenzahlen) der beteiligten Stoffe in Abhängigkeit von Druck und Temperatur berechnet werden. Dazu behandeln wir die Gasphase als ideale homogene Mischung mit

$$\mu_i(T, p, N_1 \dots N_K) = \mu_i^{\text{id}}(T, p) + k_B T \ln x_i, \quad x_i = \frac{N_i}{N} = \frac{p_i}{p} . \quad (5.43)$$

Dabei ist $N = \sum_i N_i$ und $p = \sum_i p_i$. Die Auswertung der Gleichgewichtsbedingung (5.42) erfolgt über die Umformungen:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^K \nu_i \left(\mu_i^{\text{id}}(T, p) + k_B T \ln x_i \right) &= 0, \\ \sum_{i=1}^K \nu_i \ln x_i &= \sum_{i=1}^K \ln x_i^{\nu_i} = -\frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^K \nu_i \mu_i^{\text{id}}(T, p), \\ \exp \left(\sum_{i=1}^K \ln x_i^{\nu_i} \right) &= \prod_{i=1}^K \exp(\ln x_i^{\nu_i}) = \prod_{i=1}^K x_i^{\nu_i}. \end{aligned} \quad (5.44)$$

Daraus folgt das *Massenwirkungsgesetz* (C.M. Guldberg und P. Waage, 1864) einer Reaktion. Die Massenwirkungskonstante $K_x(T, p)$ ist durch die Idealbeiträge zum chemischen Potenzial μ_i^{id} bestimmt,

$$\boxed{\prod_{i=1}^K x_i^{\nu_i} = \exp \left(-\frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^K \nu_i \mu_i^{\text{id}}(T, p) \right) \equiv K_x^{\text{id}}(T, p)}, \quad (5.45)$$

und legt das Verhältnis der Konzentrationen von Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukten fest, also die *Ausbeute* der Reaktion. Für das obige Beispiel $2\text{H}_2 + 1\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ erhält man:

$$\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}^2}{x_{\text{H}_2}^2 x_{\text{O}_2}} = K_x^{\text{id}}(T, p) .$$

Man kann von den Konzentrationen x_i auch zu den Partialdrücken p_i oder den Partialdichten n_i übergehen,

$$x_i = \frac{p_i}{p}, \quad n_i = \frac{N_i}{V} = \frac{p_i}{k_B T},$$

und erhält analoge Ergebnisse:

$$\boxed{\prod_{i=1}^K p_i^{\nu_i} = p^{\sum_{i=1}^K \nu_i} K_x^{\text{id}}(T, p) \equiv K_p^{\text{id}}(T, p)}, \quad (5.46)$$

$$\prod_{i=1}^K n_i^{\nu_i} = (k_B T)^{-\sum_{i=1}^K \nu_i} K_p^{\text{id}}(T, p) \equiv K_n^{\text{id}}(T, p). \quad (5.47)$$

Die Relationen (5.45)-(5.47) sind nur für verdünnte Gase und Flüssigkeiten anwendbar, da die Wechselwirkungsbeiträge zum chemischen Potenzial vernachlässigt wurden. Formal erhält man mit dem Ansatz

$$\mu_i(T, p, N_1 \dots N_k) = \mu_i^{\text{id}}(T, p) + k_B T \ln x_i + \Delta\mu_i^{\text{WW}}(T, p, N_1 \dots N_k) \quad (5.48)$$

auch verbesserte, dichteabhängige Resultate, z.B.

$$\prod_{i=1}^K x_i^{\nu_i} = \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^K \nu_i \left(\mu_i^{\text{id}}(T, p) + \Delta\mu_i^{\text{WW}}(T, p, N_1 \dots N_k) \right) \right\} \equiv K_x^{\text{WW}}(T, p). \quad (5.49)$$

Dazu müssen aber die Wechselwirkungsbeiträge zu den thermodynamischen Funktionen, hier zum chemischen Potenzial, berechnet werden. Das ist zum Beispiel über eine Virialentwicklung möglich, siehe Kapitel 4.4.

5.7.3 van't Hoffsche Gleichungen

Wie ändert sich nun die Lage des chemischen Gleichgewichts bei Variation von Druck und Temperatur? Dazu geht man z.B. von $K_x(T)$ (5.47) aus und untersucht die Ableitungen mit Hilfe des chemischen Potenzials:

$$\ln K_x(T, p) = -\frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^K \nu_i (\mu_i^{\text{id}}(T) + k_B T \ln p). \quad (5.50)$$

Untersuchen wir zunächst die Variation des Drucks bei fester Temperatur. Das führt auf die erste nach J.H. van't Hoff (1852-1911, erster Nobelpreisträger für Chemie) benannte Gleichung,

$$\frac{\partial}{\partial p} \ln K_x(T, p) = -\frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^K \nu_i \frac{1}{p}. \quad (5.51)$$

Die Druckabhängigkeit der Massenwirkungskonstante wird durch die bei einmaligem Reaktionsdurchlauf ($\xi = 1$) auftretende Volumenänderung bestimmt, gegeben durch die Bilanz der stöchiometrischen Koeffizienten $\Delta\nu \equiv \sum_{i=1}^K \nu_i$:

$$d \ln K_x(T, p) = -\frac{\Delta\nu}{p} dp = -\Delta\nu d \ln p, \quad (5.52)$$

$$K_x(T, p) \sim p^{-\Delta\nu}. \quad (5.53)$$

- Ist $\Delta\nu < 0$, d.h. das Volumen der Reaktionsprodukte kleiner als das der Ausgangsstoffe, so wird die Ausbeute der Reaktion mit zunehmendem Druck größer:

$$K_x(T, p) \sim p^{|\Delta\nu|}.$$

- Ist $\Delta\nu > 0$, d.h. das Volumen der Reaktionsprodukte größer als das der Ausgangsstoffe, so wird die Ausbeute der Reaktion mit zunehmendem Druck kleiner:

$$K_x(T, p) \sim \frac{1}{p^{|\Delta\nu|}}.$$

Die Variation der Temperatur bei festem Druck liefert die zweite van't Hoffsche Gleichung,

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln K_x(T, p) = \frac{1}{k_B T^2} \sum_{i=1}^K \nu_i \mu_i^{\text{id}}(T) - \frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^K \nu_i \left(\frac{\partial \mu_i^{\text{id}}(T)}{\partial T} \right)_p. \quad (5.54)$$

Mit $(\partial \mu_i / \partial T)_p = -s_i$ und der Gibbs-Duhemschen Gleichung (2.60) $\mu_i = u_i + p v_i - T s_i = h_i - T s_i$ erhält man die Relation

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln K_x(T, p) = \frac{1}{k_B T^2} \sum_{i=1}^K \nu_i \left(\mu_i^{\text{id}}(T) + T s_i^{\text{id}}(T) \right) = \frac{1}{k_B T^2} \sum_{i=1}^K \nu_i h_i^{\text{id}}(T) \equiv \frac{\Delta h}{k_B T^2}. \quad (5.55)$$

Die bei einmaligem Reaktionsdurchlauf ($\xi = 1$) auftretende Enthalpieänderung

$$\Delta h = \sum_{i=1}^K \nu_i h_i^{\text{id}}(T) \equiv q_p$$

ist bei konstantem Druck gleich der zugeführten (endotherm: $q_p > 0$) oder der frei werdenden (exotherm: $q_p < 0$) Wärme. Man erhält allgemein das Resultat:

$$d \ln K_x(T, p) \sim \frac{q_p dT}{k_B T^2} = -\frac{q_p}{k_B} d\left(\frac{1}{T}\right) \Rightarrow K_x(T, p) \sim \exp\left(-\frac{q_p}{k_B T}\right). \quad (5.56)$$

- Für eine endotherme Reaktion mit $q_p > 0$ wird die Ausbeute der Reaktion mit zunehmender Temperatur vergrößert.
- Für eine exotherme Reaktion mit $q_p < 0$ wird die Ausbeute der Reaktion mit zunehmender Temperatur verkleinert.

Die van't Hoffschen Gleichungen (5.51) und (5.54) bilden die Grundlage für das von H. Le Chatelier (1850-1936) und F. Braun (1850-1918) in den Jahren 1884-1888 formulierte Prinzip vom kleinsten Zwang:

Ein im thermodynamischen Gleichgewichtszustand befindliches System weicht einem äußeren Zwang wie etwa der Änderung von Temperatur und Druck aus.

5.7.4 Anwendungen zum Massenwirkungsgesetz

Wir wollen nun einige typische Beispiele für Reaktionen in thermodynamischen Systemen behandeln.

1. **Ammoniaksynthese:** $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$, $q_p = -22 \text{ kcal/mol}$ (exotherm)

$$\frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3} = K_x^{\text{id}}(T, p).$$

Eine systematische Erhöhung der Ausbeute an NH_3 wird mit abnehmender Temperatur und zunehmendem Druck erwartet. Technisch wird die Ammoniaksynthese im Haber-Bosch-Verfahren bei $T \approx 500 \text{ °C}$ und $p \approx 200 \text{ at}$ mit einer Ausbeute von etwa 18% realisiert. Bei kleineren Temperaturen ist die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr ökonomisch und größere Drücke erhöhen den technischen Aufwand (Kosten) enorm. Das NH_3 wird in einem kontinuierlichen Verfahren aus dem Reaktionsgas entfernt und das nichtverbrauchte Restgas (N_2 , H_2) plus Frischgas dem Katalysator wieder zugeführt.

2. Schwache Elektrolyte:

Salze, Säuren oder Basen dissoziieren in Lösungsmitteln (Auftreten von Ladungsträgern: Ionen). Man findet z.B. für die Dissoziation von Wasser $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ unter Normalbedingungen eine Massenwirkungskonstante von

$$\frac{x_{\text{H}^+} x_{\text{OH}^-}}{x_{\text{H}_2\text{O}}} \approx 10^{-14} .$$

3. Ionisationsgleichgewicht: M. Saha (1920) [24]

Das Ionisationsgleichgewicht, z.B. $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}$ in Sternatmosphären, ist stark von Druck und Temperatur abhängig. Man erhält das auch als Saha-Gleichung bekannte Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{x_{\text{H}}}{x_{\text{H}^+} x_{\text{e}^-}} = K_x(T, p) .$$

Mit der Neutralitätsforderung $x_{\text{H}^+} = x_{\text{e}^-}$ und der Summenregel $x_{\text{H}^+} + x_{\text{e}^-} + x_{\text{H}} = 1$ folgt für den Ionisationsgrad α_{ion}

$$\alpha_{\text{ion}} = \frac{x_{\text{e}^-}}{x_{\text{e}^-} + x_{\text{H}}}$$

ein Zusammenhang mit der Massenwirkungskonstanten:

$$K_x(T, p) = \frac{1 - \alpha_{\text{ion}}^2}{\alpha_{\text{ion}}^2} .$$

Die Massenwirkungskonstante für reale Plasmen wird unter Berücksichtigung der Wechselwirkungskorrekturen $\Delta\mu_i^{\text{WW}}(T, p)$ zum chemischen Potenzial entsprechend (5.49) berechnet.

4. Dissoziationsgleichgewicht: siehe z.B. [25, 26]

Das Dissoziationsgleichgewicht in molekularen Fluiden unter hohem Druck, z.B. $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$ im Innern der Großen Planeten wie Jupiter und Saturn, ist ebenfalls stark von Druck und Temperatur abhängig. Man erhält analog zum Ionisationsgleichgewicht einen Dissoziationsgrad β_{dis}

$$\beta_{\text{dis}} = \frac{x_{\text{H}}}{x_{\text{H}} + x_{\text{H}_2}} ,$$

der wieder unter Berücksichtigung der Wechselwirkungskorrekturen entsprechend (5.49) zu berechnen ist.

5.8 Kontrollfragen und Übungsaufgaben zu Kapitel 5

1. Erläutern Sie die Gibbssche Phasenregel! Was sind thermodynamische Freiheitsgrade? Stellen Sie einen Zusammenhang zwischen Gibbsscher Phasenregel und dem Phasendiagramm von Einkomponentensystemen her!
2. Erläutern Sie das Daltonsche und das Amagatsche Gesetz für ideale homogene Mischungen!
3. Leiten Sie den Ausdruck für die Mischungsentropie ab! Diskutieren Sie das Gibbssche Paradoxon!
4. Wie kann man reale homogene Mischungen beschreiben? Was verstehen Sie unter dem Begriff *Aktivität*?

5. Leiten Sie das Ergebnis für den osmotischen Druck ab! Nennen Sie Anwendungen!
6. Diskutieren Sie das Phasendiagramm von verdünnten Lösungen! Wie lauten die Raoult-schen Gesetze?
7. Leiten Sie einen Ausdruck für die Massenwirkungskonstante chemischer Reaktionen ab! Welchen Einfluss haben Wechselwirkungskorrekturen?
8. Wie lauten die van't Hoff'schen Gleichungen? Erläutern Sie das Prinzip von Le Chate-lier und Braun und die Möglichkeiten zur Verschiebung des chemischen Gleichgewichts durch Variation der thermodynamischen Parameter Druck und Temperatur!

Kapitel 6

Elemente der Statistischen Physik

6.1 Einführung

Das Ziel der Thermodynamik ist die Beschreibung makroskopischer Systeme, d.h. $N \sim \mathcal{O}(10^{23})$. Ihre Eigenschaften sind durch wenige Variablen beschrieben, z.B. $U, p, T, \vec{M}, \vec{P} \dots$. Die Aufgabe der Statistischen Physik ist die Ableitung der makroskopischen Eigenschaften auf der Basis einer mikroskopischen Beschreibung, d.h. über die Eigenschaften der Teilchen des Systems (Atome, Moleküle: Gase, Flüssigkeiten, Festkörper; Ionen, Elektronen: Plasmen; Photonen: Strahlungsfeld; Nukleonen, Quarks: Kernphysik; Phononen, Magnonen, Plasmonen etc.: Quasiteilchen) sowie der Kräfte zwischen ihnen. In der Regel wird man also für diese Mikroobjekte die Gesetze der Quantenphysik anwenden müssen, so dass für eine konsistente Beschreibung des Systems die Lösung der N -Teilchen-Schrödingergleichung notwendig ist. Diese Aufgabe ist nur näherungsweise möglich, z.B. über das Hartree-Fock-Verfahren oder die Dichtefunktionaltheorie.

In diesem Kapitel soll die Beschreibung des Vielteilchensystems im Rahmen der klassischen Physik erfolgen. Im Prinzip müssen dazu die Hamiltonschen Gleichungen für alle N Teilchen unter Annahme eines Wechselwirkungspotenzials und für entsprechende Anfangsbedingungen gelöst werden. Diese Aufgabe ist wegen der großen Teilchenzahl $N \sim \mathcal{O}(10^{23})$ heute selbst mit den leistungsfähigsten Rechnern nicht machbar und offenbar auch nicht sinnvoll, da nur wenige physikalische Eigenschaften des Systems von Interesse sind. Deshalb hat man die Methoden der Statistischen Physik entwickelt, die in diesem Kapitel eingeführt werden sollen. Im Zentrum der Bemühungen steht die Berechnung von Mittelwerten physikalischer Observablen. So ist der Druck p durch den mittleren Impulsübertrag der Teilchen auf die Gefäßwand gegeben, die Temperatur T wird als mittlere kinetische Energie der Teilchen gedeutet und die Magnetisierung $\vec{M}$ ist das mittlere Dipolmoment der Teilchen im Magnetfeld $\vec{B}$. Man kann diese Mittelwerte als *Zeitmittel* definieren:

$$\langle A \rangle_t = \frac{1}{t - t_1} \int_{t_1}^t dt' A(t'). \quad (6.1)$$

Dazu müsste man die Größe $A(t)$ über einen hinreichend langen Zeitraum $\tau = t - t_1$ verfolgen. Ein sehr erfolgreicher theoretischer Zugang dazu sind Molekulardynamik (MD)-Simulationen, bei denen die klassischen Bewegungsgleichungen einer festen Teilchenzahl N in einem Volumen V gelöst werden [27]. Dabei ist heute $N \sim 10^8 \ll 10^{23}$ machbar und die Simulationsdauer τ typischerweise auf wenige ns beschränkt. Berechnet man die Kräfte in jedem Zeitschritt quantenmechanisch aus der Lösung der N -Teilchen-Schrödingergleichung, können heute etwa $\sim 10^3$ Teilchen und Simulationsdauern von einigen ps mit Methoden wie der Car-Parrinello-MD [28] oder anderen, ebenfalls auf der Dichtefunktionaltheorie basierenden

Methoden betrachtet werden, siehe [29].

Als Alternative zum Zeitmittel wurde von J.W. Gibbs der Begriff der statistischen Gesamtheit oder des *statistischen Ensembles* eingeführt. Das Zeitmittel (6.1) wird durch eine Mittelung über viele gleichartige Systeme ersetzt, die alle die gleichen makroskopischen Eigenschaften haben sollen und nur die verschiedenen möglichen Mikrozustände des Systems repräsentieren. Die Gesamtheit aller dieser Systeme heißt *statistisches Ensemble* oder *statistische Gesamtheit*. Falls das Zeitmittel gleich dem Ensemblemittel ist, nennt man das System *ergodisch*. Die Ergodenhypothese sagt aus, dass „... für genügend große Zeiten der repräsentative Punkt eines isolierten Systems jeden Punkt im $6N$ -dimensionalen Phasenraum (Γ -Raum) beliebig nahe kommt“ [30]. Was sind aber große Zeiten? Wie berechnet man nun Mittelwerte? Dazu benötigen wir offenbar weitere Angaben, z.B. über die Wahrscheinlichkeit, mit der jeder Mikrozustand des Systems auftritt und damit zum Mittelwert beiträgt. Die Berechnung der entsprechenden *Wahrscheinlichkeitsverteilung* ist eine zentrale Aufgabe der Statistischen Physik.

6.2 Entropie als Maß für die Unbestimmtheit

Wir betrachten nun den Zusammenhang zwischen den Begriffen *Information* und *Unbestimmtheit*. Betrachten wir Ereignisse $i = 1, \dots, n$ mit den Wahrscheinlichkeiten w_i . Es sei $0 \leq w_i \leq 1$ und $\sum_i^n w_i = 1$. Für die Information $I[w_i]$ bei Eintritt des Ereignisses i gilt:

1. $I[w_i = 1] = 0$, d.h. beim sicheren Ereignis erhalten wir keine neue Information,
2. je unwahrscheinlicher ein Ereignis ist, umso größer ist die Information: $I[w_i \rightarrow 0] \rightarrow \infty$,
3. bei zwei unabhängigen Ereignissen ist die Information additiv, d.h. $\forall w_{ij} = w_i w_j$ gilt $I[w_{ij}] = I[w_i] + I[w_j]$.

Mit dem Ansatz $I[w_i] = -C \ln w_i$ und $C > 0$ folgt wie gefordert für $I[w_i = 1] = 0$ (keine Information beim sicheren Ereignis) und $I[w_i \rightarrow 0] \rightarrow \infty$ (maximale Information beim unwahrscheinlichsten Ereignis); $I[w_i] \geq 0$ ist positiv semidefinit. Der Mittelwert der Information wird als *Informationsentropie* nach C.E. Shannon [31] und E.T. Jaynes [32] definiert, siehe auch [3],

$$S_I = \sum_i^n w_i I[w_i] = -C \sum_i^n w_i \ln w_i, \quad (6.2)$$

und ist ein Maß für die Information oder ein Grad der Unbestimmtheit: S_I ist umso größer, je weniger das Eintreten von Ereignissen durch große oder kleine w_i bestimmt wird. Man kann zeigen, dass S_I für die Gleichverteilung maximal ist.

Die Verbindung zwischen thermodynamischer Entropie S und Informationsentropie S_I wird über die für die makroskopische Größe notwendigen Eigenschaften hergestellt:

$$S = \max\{S_I\} = \max\left\{-C \sum_i^n w_i \ln w_i\right\}. \quad (6.3)$$

Diese Relation stellt die Extremaleigenschaft der thermodynamischen Entropie für Gleichgewichtszustände sicher (Maximum) und die Wahl $C = k_B$ liefert die entsprechende Einheit. Für das Finden des Maximums sind die relevanten Nebenbedingungen an das konkrete System zu beachten. Wir unterscheiden in Tab. 6.1 die folgenden allgemeinen Situationen, für die jeweils eine bestimmte Gesamtheit definiert wird.

Tabelle 6.1: Einige Gesamtheiten der Statistischen Physik mit den entsprechenden Nebenbedingungen (NB).

statistische Gesamtheit	mikroskopische NB (Mikrozustände haben gleiche Werte für)	makroskopische NB (Mittelwerte dieser Größen sind gegeben)	Bedeutung, System
mikrokanonisch	V, N, U	-	abgeschlossen
kanonisch	V, N	$U = \langle E \rangle = \sum_i w_i E_i$	geschlossen
großkanonisch	V	$U = \langle E \rangle = \sum_{i,N} w_{i,N} E_{i,N},$ $\langle N \rangle = \sum_{i,N} w_{i,N} N$	offen

Bei der mikrokanonischen Gesamtheit haben alle dazugehörigen Elemente (die mit diesen NB verträglichen Mikrozustände) identische V, N, U , d.h. das System ist *abgeschlossen*. Bei der kanonischen Gesamtheit wird bei gegebenem V, N nur der Mittelwert der Energie $U = \langle E \rangle$ vorgegeben, die Mikrozustände können unterschiedliche Energie E_i haben. Das entspricht einem *geschlossenen* System mit der Möglichkeit des Energieaustauschs (Arbeit, Wärme) mit der Umgebung. Beim *offenen* System sind in V nur die Mittelwerte der Energie und Teilchenzahl vorgegeben, die einzelnen Mikrozustände können unterschiedliche Werte $E_{i,N}$ und N haben; zu jeder möglichen Teilchenzahl N gehört also ein Satz von Mikrozuständen mit unterschiedlichen Energien. Damit ist Energie- und Teilchenaustausch mit der Umgebung möglich. Es bleibt noch die zentrale Aufgabe, die Wahrscheinlichkeitsverteilungen w_i und $w_{i,N}$ für diese Gesamtheiten unter Beachtung der entsprechenden Nebenbedingungen abzuleiten.

6.3 Mikrokanonische Gesamtheit

Die einzige NB der Wahrscheinlichkeitsverteilung der mikrokanonischen Gesamtheit ist die der Normierbarkeit, d.h. $\sum_i w_i = 1$. Wir benutzen die Methode der Lagrange-Multiplikatoren, um die Bedingung der maximalen Unbestimmtheit unter Beachtung dieser NB im Rahmen eines Variationsverfahrens zu erfüllen. Die Entropie wird maximal, d.h.

$$k_B \delta \left\{ - \sum_i w_i \ln w_i - \alpha \left(\sum_i w_i - 1 \right) \right\} = 0. \quad (6.4)$$

Daraus ergibt sich eine Bestimmungsgleichung für die δw_i (beliebig: $\delta w_i \neq 0$),

$$-k_B \sum_i \delta w_i \{ \ln w_i + 1 + \alpha \} = 0, \quad (6.5)$$

so dass für die gesuchte Wahrscheinlichkeitsverteilung folgt:

$$w_i = \exp \{ -1 - \alpha \} = \text{const.} \quad (6.6)$$

Der Lagrange-Multiplikator α folgt nun aus der NB (Normierung):

$$\sum_{i=1}^W w_i = \text{const. } W = 1. \quad (6.7)$$

Die gesuchte Wahrscheinlichkeitsverteilung des mikrokanonischen Ensembles ist eine Gleichverteilung: In abgeschlossenen Systemen sind alle Mikrozustände gleich wahrscheinlich,

$$w_i = \frac{1}{W}. \quad (6.8)$$

Die Zustandsgleichung für eine thermodynamische Beschreibung des mikrokanonischen Ensembles ergibt sich aus der Entropie $S = -k_B \sum_i w_i \ln w_i$ selbst,

$$\boxed{S(U, V, N) = k_B \ln W(U, V, N)} \quad (6.9)$$

und ist über das statistische Gewicht $W(U, V, N)$ bestimmt. Die Zahl der möglichen Mikrozustände W des betrachteten Systems unter den vorgegebenen Bedingungen $\{U, V, N\}$ bestimmt das thermodynamische Verhalten entsprechend (2.52),

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N}, \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N}, \quad \frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U, V}. \quad (6.10)$$

Dabei ist zu beachten, dass die Energie des Systems aus N Teilchen in einem gegebenen Volumen V nicht scharf sondern nur auf einer Energieschale der Unschärfe ΔE definiert ist: $U = E + \Delta E$. Die Berechnung von S ist unter diesen Bedingungen recht schwierig, muss doch dafür eigentlich die N -Teilchen-Schrödingergleichung gelöst werden.

6.4 Kanonische Gesamtheit

Bei der kanonischen Gesamtheit kommt zur Normierbarkeit noch der von außen vorgegebene Mittelwert der Energie als NB hinzu, d.h. $U = \langle E \rangle = \sum_i w_i E_i$. Die Mikrozustände können verschiedene Energien E_i haben, nur der Mittelwert über die Gesamtheit ist vorgegeben. Wir benutzen wieder die Methode der Lagrange-Multiplikatoren, um die Entropie unter Beachtung der NB im Rahmen eines Variationsverfahrens zu maximieren, d.h.

$$k_B \delta \left\{ - \sum_i w_i \ln w_i - \alpha \left(\sum_i w_i - 1 \right) - \beta \left(\sum_i w_i E_i - \langle E \rangle \right) \right\} = 0. \quad (6.11)$$

Daraus ergibt sich eine Bestimmungsgleichung für die δw_i (beliebig: $\delta w_i \neq 0$):

$$-k_B \sum_i \delta w_i \{ \ln w_i + 1 + \alpha + \beta E_i \} = 0, \quad (6.12)$$

so dass für die gesuchte Wahrscheinlichkeitsverteilung folgt:

$$w_i = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_i), \quad \frac{1}{Z} = e^{-1-\alpha}. \quad (6.13)$$

Die gesuchte Wahrscheinlichkeitsverteilung des kanonischen Ensembles ist eine Boltzmann-Verteilung: In geschlossenen Systemen ergibt sich für die Mikrozustände eine Wahrscheinlichkeit, die exponentiell mit ihrer Energie abnimmt. Die Lagrange-Multiplikatoren α und β folgen aus den Nebenbedingungen. Als erstes kann man aus der Normierung (α) die Zustandssumme $Z(\beta, V, N)$ definieren:

$$\sum_i w_i = \frac{1}{Z} \sum_i \exp(-\beta E_i) = 1 \quad \longrightarrow \quad Z(\beta, V, N) = \sum_i \exp(-\beta E_i). \quad (6.14)$$

Der Lagrange-Parameter β folgt aus der anderen NB und einem Vergleich mit der Entropie. Zunächst berechnen wir

$$\langle E \rangle = \sum_i w_i E_i = \frac{1}{Z} \sum_i e^{-\beta E_i} E_i = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta, V, N) \equiv U(\beta, V, N), \quad (6.15)$$

so dass $\beta = \beta(U, V, N)$ ist. Für die Entropie folgt nun

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_i w_i \ln w_i = -k_B \sum_i w_i (-\ln Z - \beta E_i) \\ &= k_B \ln Z(\beta, V, N) + k_B \beta U \equiv S(\beta, V, N). \end{aligned} \quad (6.16)$$

Für das totale Differenzial der Entropie ergibt sich daraus der Ausdruck:

$$\frac{1}{k_B} dS = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{V, N} d\beta + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{\beta, N} dV + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{\beta, V} dN + \beta dU + U d\beta. \quad (6.17)$$

Der erste und letzte Term heben sich wegen (6.15) weg, so dass aus dem totalen Differenzial der Entropie $S(U, V, N)$ durch Koeffizientenvergleich mit (6.10) folgt:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} = k_B \beta, \quad (6.18)$$

d.h. der Lagrange-Parameter $\beta = 1/k_B T$ ist als *inverse Temperatur* bestimmt. Weiter ergibt sich nunmehr aus (6.16) die Relation $S = k_B \ln Z + U/T$, und mit $F = U - TS$ die Zustandsgleichung des kanonischen Ensembles:

$$\boxed{F(T, V, N) = U - TS = -k_B T \ln Z(T, V, N)}. \quad (6.19)$$

Aus der freien Energie $F(T, V, N)$ können weitere thermodynamische Größen durch Ableitung bestimmt werden, siehe (3.3). Die Berechnung der Zustandssumme $Z(T, V, N) = \sum_i \exp(-E_i/k_B T)$ ist dafür die Voraussetzung. Das kanonische Ensemble ist besonders für die Beschreibung klassischer Systeme geeignet.

6.5 Großkanonische Gesamtheit

Bei der großkanonischen Gesamtheit kommen zur Normierbarkeit noch die von außen vorgegebenen Mittelwerte der Energie und Teilchenzahl als NB hinzu: $U = \langle E \rangle = \sum_{i, N} w_{i, N} E_{i, N}$ und $\langle N \rangle = \sum_{i, N} w_{i, N} N$. Die Mikrozustände können verschiedene Energien $E_{i, N}$ und Teilchenzahlen N haben, die wir hier extra indizieren. Nur die Mittelwerte über die Gesamtheit sind fest vorgegeben. Wir benutzen wieder die Methode der Lagrange-Multiplikatoren, um die Entropie unter Beachtung der NB im Rahmen eines Variationsverfahrens zu maximieren:

$$\begin{aligned} k_B \delta \left\{ - \sum_{i, N} w_{i, N} \ln w_{i, N} - \alpha \left(\sum_{i, N} w_{i, N} - 1 \right) - \beta \left(\sum_{i, N} w_{i, N} E_{i, N} - \langle E \rangle \right) \right. \\ \left. - \gamma \left(\sum_{i, N} w_{i, N} N - \langle N \rangle \right) \right\} = 0. \end{aligned} \quad (6.20)$$

Daraus ergibt sich eine Bestimmungsgleichung für die $\delta w_{i, N}$ (beliebig: $\delta w_{i, N} \neq 0$):

$$-k_B \sum_{i, N} \delta w_{i, N} \{ \ln w_{i, N} + 1 + \alpha + \beta E_{i, N} + \gamma N \} = 0, \quad (6.21)$$

so dass für die gesuchte Wahrscheinlichkeitsverteilung folgt:

$$w_{i,N} = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_{i,N} - \gamma N), \quad \frac{1}{Z} = e^{-1-\alpha}. \quad (6.22)$$

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung des großkanonischen Ensembles hat die Form einer Boltzmann-Verteilung: In offenen Systemen ergibt sich für die Mikrozustände eine Wahrscheinlichkeit, die exponentiell mit ihrer Energie abnimmt, aber noch von der Teilchenzahl N abhängt. Die entsprechenden Lagrange-Multiplikatoren α , β und γ folgen dabei aus den Nebenbedingungen. Als erstes kann man aus der Normierung (α) wieder die *Zustandssumme* $Z(\beta, V, \gamma)$ definieren:

$$\sum_{i,N} w_{i,N} = \frac{1}{Z} \sum_{i,N} \exp(-\beta E_{i,N} - \gamma N) = 1 \longrightarrow Z(\beta, V, \gamma) = \sum_{i,N} \exp(-\beta E_{i,N} - \gamma N). \quad (6.23)$$

Die Lagrange-Parameter β und γ folgen aus den NB und einem Vergleich mit der Entropie. Zunächst finden wir analog zu (6.15) die Relationen:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_{i,N} w_{i,N} E_{i,N} = \frac{1}{Z} \sum_{i,N} e^{-\beta E_{i,N} - \gamma N} E_{i,N} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta, V, \gamma) \equiv U(\beta, V, \gamma), \\ \langle N \rangle &= \sum_{i,N} w_{i,N} N = \frac{1}{Z} \sum_{i,N} e^{-\beta E_{i,N} - \gamma N} N = -\frac{\partial}{\partial \gamma} \ln Z(\beta, V, \gamma) \equiv N(\beta, V, \gamma), \end{aligned} \quad (6.24)$$

so dass $\beta = \beta(U, V, N)$ und $\gamma = \gamma(U, V, N)$ sind. Für die Entropie folgt nun

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_{i,N} w_{i,N} \ln w_{i,N} = -k_B \sum_{i,N} w_{i,N} (-\ln Z - \beta E_{i,N} - \gamma N) \\ &= k_B \ln Z(\beta, V, \gamma) + k_B \beta U + k_B \gamma N \equiv S(\beta, V, \gamma). \end{aligned} \quad (6.25)$$

Für das totale Differenzial der Entropie ergibt sich daraus der Ausdruck:

$$\frac{1}{k_B} dS = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{V, \gamma} d\beta + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{\beta, \gamma} dV + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \gamma} \right)_{\beta, V} d\gamma + \beta dU + U d\beta + \gamma dN + N d\gamma. \quad (6.26)$$

Der erste und fünfte, dritte und siebente Term heben sich jeweils wegen (6.24) weg, so dass aus dem totalen Differenzial der Entropie $S(U, V, N)$ durch Koeffizientenvergleich mit (6.10) folgt:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} = k_B \beta, \quad -\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U, V} = k_B \gamma, \quad (6.27)$$

d.h. die Lagrange-Parameter haben wieder die Bedeutung einer inversen Temperatur $\beta = 1/k_B T$ bzw. sind über das chemische Potenzial festgelegt: $\gamma = -\beta \mu$. Die Temperatur bestimmt in offenen Systemen den Abfall der Wahrscheinlichkeiten der Mikrozustände mit ihrer Energie, das chemische Potenzial (und die Temperatur) den Abfall der Wahrscheinlichkeiten der Mikrozustände mit der Teilchenzahl. Weiter ergibt sich nunmehr aus (6.25) die Relation $S = k_B \ln Z + U/T - \mu N/T$, und mit dem großen thermodynamischen Potenzial $J = U - TS - \mu N$ die Zustandsgleichung des großkanonischen Ensembles:

$$\boxed{J(T, V, \mu) = U - TS - \mu N = -k_B T \ln Z(T, V, \mu)}. \quad (6.28)$$

Aus dem großen thermodynamischen Potenzial $J(T, V, \mu)$ können weitere thermodynamische Größen durch Ableitung bestimmt werden, siehe (3.20). Die Berechnung der Zustandssumme $Z(T, V, \mu) = \sum_{i,N} \exp[-(E_{i,N} - \mu)/k_B T]$ für offene Systeme ist dafür die Voraussetzung. In der Regel werden alle Quantensysteme großkanonisch beschrieben.

6.6 Zustandssumme und Zustandsintegral

Bisher haben wir für die drei betrachteten Gesamtheiten die Wahrscheinlichkeitsverteilungen (6.8), (6.13) und (6.22) mit den entsprechenden Zustandssummen Z abgeleitet, die jeweils die Zustandsgleichung $S(U, V, N)$ [mikrokanonisch: (6.9)], $F(T, V, N)$ [kanonisch: (6.19)] und $J(T, V, \mu)$ [großkanonisch: (6.28)] bestimmen. In jedem Fall ist die Berechnung des Energiespektrums E_i bzw. $E_{i,N}$ der Mikrozustände des Systems, das aus N Teilchen im Volumen V besteht, die entscheidende Aufgabe. Dazu muss die N -Teilchen-Schrödinger-Gleichung gelöst werden (siehe Theoretische Physik VI: Statistische Physik). Hier beschränken wir uns auf eine klassische Behandlung, bei der von der Hamilton-Funktion des Systems aus N identischen Teilchen (Masse m) im Volumen V ausgegangen wird:

$$\begin{aligned} H_N &= T_N + V_N + U_N = H_N(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{p}_1 \dots \vec{p}_N) \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j}^N V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) + \sum_{i=1}^N U(\vec{r}_i). \end{aligned} \quad (6.29)$$

Die Teilchen haben eine kinetische Energie $p_i^2/2m$ und wechselwirken untereinander über ein lokales Potenzial $V(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$. Es kann ein äußeres Potenzial $U(\vec{r}_i)$ anliegen, das auch zeitabhängig sein kann: $U(\vec{r}, t)$. In diesem Fall ist auch die Hamilton-Funktion (6.29) explizit zeitabhängig. Wir beschränken uns hier auf den stationären Fall.

Die statistische Beschreibung des Systems erfolgt im $6N$ -dimensionalen Phasenraum, dem sogenannten Γ -Raum. Jeder Mikrozustand des Systems wird durch einen Satz von Koordinaten $(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{p}_1 \dots \vec{p}_N) \equiv (\vec{r}, \vec{p})$ charakterisiert und repräsentiert einen Punkt im Γ -Raum, siehe Abb. 6.1.

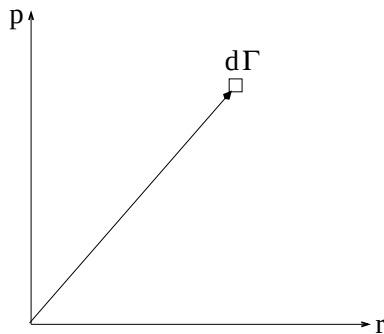


Abbildung 6.1: Der Phasenraum eines N -Teilchensystems wird durch den $6N$ -dimensionalen Γ -Raum $(\vec{p}, \vec{r})$ aufgespannt. Jeder Mikrozustand des Systems ist durch einen Punkt im Phasenraum bei $d\Gamma$ repräsentiert (schematisch).

Mittelwerte physikalischer Größen sind bei den bisher verwendeten diskreten Verteilungen über die Relation $\langle A \rangle = \sum_i w_i A_i$ gegeben, wobei A_i der Wert von A im Mikrozustand i ist, der mit einer Wahrscheinlichkeit w_i realisiert wird. In makroskopischen Systemen wird die Wahrscheinlichkeitsverteilung w_i infolge des thermodynamischen Limes kontinuierlich und kann als *Phasenraumdicke* f_N verstanden werden, die die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Mikrozustands im Γ -Raum angibt:

$$\langle A \rangle = \sum_i w_i A_i \equiv \int d\Gamma_N f_N(\vec{r}, \vec{p}) A(\vec{r}, \vec{p}). \quad (6.30)$$

Die Normierungsbedingung lautet:

$$\sum_i w_i = 1 \quad \longrightarrow \quad \int d\Gamma_N f_N(\vec{r}, \vec{p}) = 1. \quad (6.31)$$

In Vielteilchensystemen müssen noch zwei Effekte berücksichtigt werden. Laut Unschärfere-lation der QM ($\Delta p_x \Delta x \geq h$) ist die Zahl der Zustände im Phasenraum begrenzt. Pro Teilchen ergibt sich eine minimale Phasenraumzelle der Größe h^3 , auf die man das verfügbare

Phasenraumvolumen normiert: $d^3r d^3p/h^3$ beschreibt die pro Teilchen im Phasenraumvolumen verfügbaren Zustände. Weiterhin seien die Teilchen im System *identisch*, d.h. eine reine Vertauschung der Teilchen führt zu keinem neuen physikalischen Zustand. Da es in einem N -Teilchensystem $N!$ mögliche Vertauschungen gibt, muss auf diese Anzahl normiert werden, so dass sich der folgende Ausdruck ergibt:

$$\sum_i w_i \rightarrow \int d\Gamma_N f_N(\vec{r}, \vec{p}), \quad d\Gamma_N = \frac{d^{3N}r d^{3N}p}{h^{3N}N!}. \quad (6.32)$$

Für die kanonische und großkanonische Gesamtheit ergeben sich mit dieser Konvention die folgenden Wahrscheinlichkeitsdichten:

$$f_N^{kan}(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{Z_{kan}(T, V, N)} \exp(-\beta H_N(\vec{r}, \vec{p})), \quad (6.33)$$

$$Z_{kan}(T, V, N) = \int d\Gamma_N \exp(-\beta H_N(\vec{r}, \vec{p})),$$

$$f_N^{gk}(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{Z_{gk}(T, V, \mu)} \exp(-\beta(H_N(\vec{r}, \vec{p}) - \mu N)), \quad (6.34)$$

$$Z_{gk}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\Gamma_N \exp(-\beta(H_N(\vec{r}, \vec{p}) - \mu N)).$$

Die Hamilton-Funktion $H_N(\vec{r}, \vec{p})$ enthält die physikalische Information über das System, legt also auch die thermodynamischen Eigenschaften über die Zustandssummen Z fest. Ihre Berechnung ist das Schlüsselproblem der Statistischen Physik, das nur für stark vereinfachte Modellsysteme gelöst ist (z.B. ideales Gas, Ising-Modell). Für reale Systeme müssen Näherungsmethoden angewendet werden, z.B. die Virialentwicklung (siehe Kapitel 4.4), oder Computersimulationen durchgeführt werden.

6.7 Auswertung für das ideale Gas

Wir wollen nun den *Fahrplan* der Statistischen Physik für das einfachste Modellsystem des idealen Gases in der großkanonischen Gesamtheit abarbeiten. Zunächst formen wir die Zustandssumme (6.34) mit der Definition (6.32) noch etwas um und setzen voraus, dass kein externes Potenzial anliegt ($U_N = 0$):

$$Z_{gk}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu N}}{N!} \int d^3r_1 \dots d^3r_N e^{-\beta V_N} \int \frac{d^3p_1 \dots d^3p_N}{h^{3N}} e^{-\beta T_N}. \quad (6.35)$$

Man kann die Integrationen über die Raumkoordinaten formal im *Konfigurationsintegral* $Q(T, V, N)$ zusammenfassen

$$Q(T, V, N) = \int d^3r_1 \dots d^3r_N e^{-\beta V_N} \quad (6.36)$$

und die idealen Beiträge der Impulskoordinaten abintegrieren:

$$\begin{aligned} \int \frac{d^3p_1 \dots d^3p_N}{h^{3N}} \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}\right) &= \prod_{i=1}^N \int \frac{d^3p_i}{h^3} \exp\left(-\frac{p_i^2}{2mk_B T}\right) \\ &= \prod_{i=1}^N \frac{1}{h^3} (2\pi mk_B T)^{3/2} = \frac{1}{\lambda^{3N}}. \end{aligned} \quad (6.37)$$

Hier wurde wieder die *thermische Wellenlänge* λ benutzt. Weiterhin führt man die *Fugazität* $z = \exp(\beta\mu)$ ein, die Informationen über die Temperatur und das chemische Potenzial (Mittelwert der Teilchenzahl) enthält. Damit ergibt sich ein kompakter Ausdruck für die großkanonische Zustandssumme (6.35):

$$Z_{gk}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \frac{z^N}{\lambda^{3N}} Q(T, V, N). \quad (6.38)$$

Die Hamilton-Funktion für das ideale Gas lautet $H_N^{id} = T_N$, d.h. es gibt keine Wechselwirkung der Teilchen untereinander ($V_N = 0$). Damit ist das Konfigurationsintegral des idealen Gases $Q^{id}(T, V, N) = V^N$. Die kinetischen Anteile wurden bereits abintegriert, so dass sich die Zustandssumme des idealen Gases sofort ergibt:

$$Z_{gk}^{id}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{zV}{\lambda^3} \right)^N = \exp \left(\frac{zV}{\lambda^3} \right). \quad (6.39)$$

Die entsprechende Zustandsgleichung des idealen Gases im großkanonischen Ensemble ergibt sich dann aus (6.28):

$$\boxed{J(T, V, \mu) = -k_B T \frac{zV}{\lambda^3}}. \quad (6.40)$$

Daraus lassen sich mit den bekannten Relationen (3.20) sofort alle thermodynamischen Größen des idealen Gases berechnen. Man erhält z.B. aus (6.40) eine sehr nützliche Relation zwischen Fugazität und Teilchendichte $n = N/V$:

$$N = - \left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T,V} = k_B T \frac{V}{\lambda^3} \beta z \quad \longrightarrow \quad z = \exp(\beta\mu) = \frac{N}{V} \lambda^3. \quad (6.41)$$

Für das ideale chemische Potenzial finden wir damit sofort: $\mu = k_B T \ln(n\lambda^3)$. Aus der mikroskopischen Berechnung ergeben sich die folgenden, empirisch bereits bekannten Zustandsgleichungen für das ideale Gas (1.3):

$$\begin{aligned} p &= - \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T,\mu} = k_B T \frac{z}{\lambda^3} \quad \longrightarrow \quad p = nk_B T, \\ S &= - \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V,\mu} = Nk_B \left(\frac{5}{2} - \ln(n\lambda^3) \right), \\ U &= J + \mu N + TS = \frac{3}{2} Nk_B T, \\ C_v &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk_B, \\ F &= U - TS = Nk_B T (\ln(n\lambda^3) - 1). \end{aligned} \quad (6.42)$$

Im thermodynamischen Limes stimmen die Ergebnisse für die Zustandsgleichung der kanonischen und großkanonischen Gesamtheit überein. Die Berechnung in der mikrokanonischen Gesamtheit ist wegen der Betrachtung der Energieunschärfe ΔE auf der Energieschale E etwas komplizierter.

6.8 Paarverteilungsfunktion und Strukturfaktor

Die Phasenraumdichte $f_N(\vec{r}, \vec{p})$ (6.30) kann auch als N -Teilchen-Verteilungsfunktion (NT-VF) aufgefasst werden. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der der entsprechende Mikrozustand realisiert wird. Sie enthält demzufolge über die Hamilton-Funktion H_N und die

Zustandssumme Z alle Informationen über das N -Teilchensystem, kann aber nur für einfache Systeme angegeben werden, siehe Kapitel 6.7.

Durch Abintegration von Teilchenkoordinaten kann man praktikablere Größen definieren, die aber nur noch Teile der vollständigen Information über das N -Teilchensystem enthalten. Für viele Zwecke ist das aber nicht nur sinnvoll sondern auch ausreichend, da Korrelationen zwischen wenigen Teilchen das physikalische Verhalten dominieren. So enthält die Hamilton-Funktion H_N (6.29) zunächst nur Ein- und Zwei-Teilchenbeiträge.

Wir definieren dazu *reduzierte s -Teilchen-Verteilungsfunktionen* $f_s(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_s, \vec{p}_1 \dots \vec{p}_s)$ durch Abintegration der “überzähligen” Variablen:

$$f_s(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_s, \vec{p}_1 \dots \vec{p}_s) = \int \frac{d^3 r_{s+1} \dots d^3 r_N d^3 p_{s+1} \dots d^3 p_N}{(N-s)! h^{3(N-s)}} f_N(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{p}_1 \dots \vec{p}_N). \quad (6.43)$$

Die Normierung der reduzierten s -Teilchen-Verteilungsfunktionen erfolgt auf die Anzahl der entsprechenden s -Teilchen-Cluster im N -Teilchensystem, die unter Beachtung von (6.31) durch einen Binomialkoeffizienten gegeben ist:

$$\begin{aligned} & \int \frac{d^3 r_1 \dots d^3 r_s d^3 p_1 \dots d^3 p_s}{s! h^{3s}} f_s(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_s, \vec{p}_1 \dots \vec{p}_s) \\ &= \int d^3 r_1 \dots d^3 r_N d^3 p_1 \dots d^3 p_N \frac{N!}{N!(N-s)! s! h^{3N}} f_N(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{p}_1 \dots \vec{p}_N) \\ &= \frac{N!}{(N-s)! s!} = \binom{N}{s}. \end{aligned} \quad (6.44)$$

Von besonderer Bedeutung sind die reduzierten 1- und 2-Teilchen-Verteilungsfunktionen. Sie geben die Wahrscheinlichkeit an, ein (zwei) Teilchen am Ort r_1 (an den Orten r_1 und r_2) mit dem Impuls p_1 (den Impulsen p_1 und p_2) anzutreffen. Sie sind auf die Zahl der 1- und 2-Teilchen-Cluster normiert, d.h. auf die Teilchenzahl N bzw. die Anzahl der Teilchenpaare $N(N-1)/2$:

$$\int d\Gamma_1 f_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1) = \binom{N}{1} = \frac{N!}{(N-1)! 1!} = N, \quad (6.45)$$

$$\int d\Gamma_2 f_2(\vec{r}_1 \vec{r}_2, \vec{p}_1 \vec{p}_2) = \binom{N}{2} = \frac{N!}{(N-2)! 2!} = \frac{1}{2} N(N-1). \quad (6.46)$$

Dabei wird das Integrationselement wie folgt abgekürzt:

$$d\Gamma_s = \frac{d^3 r_1 \dots d^3 r_s d^3 p_1 \dots d^3 p_s}{h^{3s} s!}. \quad (6.47)$$

Die 1-Teilchen-Verteilungsfunktionen im Orts- und Impulsraum ergeben sich jeweils durch eine weitere Abintegration der überzähligen Variablen,

$$f_1(\vec{r}_1) = \int \frac{d^3 p_1}{h^3} f_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1), \quad (6.48)$$

$$f_1(\vec{p}_1) = \int d^3 r_1 f_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1). \quad (6.49)$$

Für ein homogenes System gilt $f_1(\vec{r}) = N/V = n = \text{const.}$ Die Impulsverteilungsfunktion ist dann durch die Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilungsfunktion gegeben:

$$f_1(\vec{p}) = n \frac{4\pi p^2}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{p^2}{2m k_B T}\right).$$

Wir diskutieren nun besonders die 2-Teilchen-Verteilungsfunktion im Ortsraum. Sie ist ein Maß für die Stärke der Korrelationen zwischen den Teilchen. Darunter verstehen wir die Bilanz aus anziehenden und abstoßenden Kräften entsprechend dem Wechselwirkungspotenzial $V(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$. Zusätzlich muss in einer allgemeinen Beschreibung noch der Einfluss von Quanteneffekten wie Austausch und Symmetrie (Fermi- oder Bose-Systeme, Pauli-Prinzip) berücksichtigt werden, siehe Kurs Theoretische Physik VI: Statistische Physik.

Wir leiten die 2-Teilchen-Verteilungsfunktion aus der allgemeinen Definition (6.43) ab und verwenden dabei das kanonische Ensemble, in der die NT-VF über (6.33) mit der Zustandssumme $Z(T, V, N)$ und dem Konfigurationsintegral (6.36) gegeben ist:

$$\begin{aligned} f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \int \frac{d^3 p_1 d^3 p_2}{h^6} \int \frac{d^3 r_3 \dots d^3 r_N d^3 p_3 \dots d^3 p_N}{(N-2)! h^{3N-6}} f_N(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{p}_1 \dots \vec{p}_N), \quad (6.50) \\ f_N(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{p}_1 \dots \vec{p}_N) &= \frac{1}{Z(T, V, N)} \exp(-\beta H_N(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{p}_1 \dots \vec{p}_N)), \\ Z(T, V, N) &= \frac{1}{N! \lambda^{3N}} Q(T, V, N), \\ Q(T, V, N) &= \int d^3 r_1 \dots d^3 r_N \exp(-\beta V_N). \end{aligned}$$

Die Impulse können wie im Falle des idealen Gases (6.37) abintegriert werden und man erhält f_2 mit entsprechender Normierung:

$$\begin{aligned} f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{N!}{(N-2)!} \frac{1}{Q(T, V, N)} \int d^3 r_3 \dots d^3 r_N \exp(-\beta V_N), \quad (6.51) \\ \int d^3 r_1 d^3 r_2 f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= N(N-1). \end{aligned}$$

Die 2-Teilchen-Verteilungsfunktion ist also $\sim \mathcal{O}(n^2)$, so dass man als neue Größe die Paarverteilungsfunktion $g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ (engl.: Pair Correlation Function (PCF)) einführen kann:

$$f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv \frac{N(N-1)}{V^2} g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N(N-1)}{Q(T, V, N)} \int d^3 r_3 \dots d^3 r_N \exp(-\beta V_N). \quad (6.52)$$

Im thermodynamischen Limes ($N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, n = N/V = \text{const.}$) gilt offenbar:

$$g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{V^2}{Q(T, V, N)} \int d^3 r_3 \dots d^3 r_N \exp(-\beta V_N). \quad (6.53)$$

Die PCF (6.53) kann indirekt über Streuexperimente gemessen werden. Zur Auflösung der atomaren oder molekularen Struktur in Flüssigkeiten muss man Wellenlängen benutzen, die dem mittleren Abstand $\sim \mathcal{O}(10^{-10})$ m entsprechen, d.h. die Photonen müssen Energien $E = h\nu = hc/\lambda$ im keV-Bereich haben (Röntgenlicht). Da diese Photonenenergie sehr viel größer als die thermische Energie der Atome/Moleküle ist (~ 0.1 eV), kann man in guter Näherung von elastischer Streuung ausgehen.

Die bei einem Streuexperiment unter einem Winkel θ von einem Detektor gemessene Intensität I relativ zur Intensität der einfallenden Strahlung I_0 ist durch den Strukturfaktor $S(k)$ gegeben, siehe Abb. 6.2. Für elastische Streuung von Photonen mit dem Impuls $p = h/\lambda$ an N Streuzentren im System ergibt sich mit dem Übertragungsimpuls $\hbar k$ die Relation $\sin(\theta/2) = \hbar k/p$ und es gilt:

$$I(\theta) = N I_0 S(k). \quad (6.54)$$

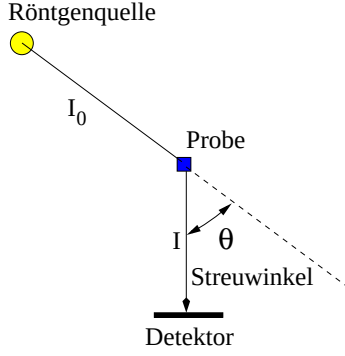


Abbildung 6.2: Schema eines Streuexperiments zur Messung des statischen Strukturfaktors $S(k)$. Der Impulsübertrag bei elastischer Streuung von Photonen in der Probe (Flüssigkeit) ist $\sin(\theta/2) = \hbar k/p$.

Der statische Strukturfaktor $S(k)$ gibt die Intensität aller Wellen an, die an den Streuzentren i und j unter dem Winkel θ in Richtung des Detektors gestreut werden,

$$S(k) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j=1}^N \exp(i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)) \right\rangle, \quad (6.55)$$

und ist ein Maß für die Korrelationen zwischen den Teilchen. Für unkorrelierte Systeme (ideales Gas) ergeben sich nur Beiträge für $i = j$ und damit ist $S^{id}(k) = 1$. Man spaltet den idealen Beitrag in der Summe ab und bildet den Mittelwert mit der NT-VF (6.30). Die Impulsbeiträge können wieder abintegriert werden und kompensieren den Faktor λ^{-3N} . In der Summe über alle Kombinationen der Teilchenkoordinaten $i \neq j$ kann z.B. jeweils auf die Koordinaten 1 und 2 umbenannt werden (identische Teilchen), so dass sich insgesamt $N(N-1)$ gleiche Beiträge ergeben. Mit der Definition (6.51) erhält man:

$$\begin{aligned} S(k) &= 1 + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j}^N \exp(i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)) \right\rangle \\ &= 1 + \frac{1}{N} \frac{1}{Q(T, V, N)} \int d^3r_1 \dots d^3r_N \sum_{i \neq j}^N \exp(i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)) \exp(-\beta V_N) \\ &= 1 + \frac{1}{N} \frac{N(N-1)}{Q(T, V, N)} \int d^3r_1 \dots d^3r_N \exp(i\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)) \exp(-\beta V_N) \\ &= 1 + \frac{1}{N} \int d^3r_1 d^3r_2 f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \exp(i\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)). \end{aligned} \quad (6.56)$$

Wir setzen jetzt radialsymmetrische Wechselwirkung $V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = V(r_{ij})$ voraus, die nur vom Abstand der Teilchen $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ abhängen soll (z.B. Coulomb- und Gravitationspotenzial, Lennard-Jones-Potenzial etc). Für diese Fälle kann man in (6.56) auf Schwerpunkt- und Relativkoordinaten transformieren,

$$\vec{R} = \vec{r}_1 + \vec{r}_2, \quad \vec{r} \equiv \vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2,$$

wobei die Schwerpunktkoordinate R abintegriert werden kann (Faktor V). Weiter ergibt sich mit (6.52) der gewünschte Zusammenhang zwischen $S(k)$ und $g(r)$:

$$\begin{aligned} S(k) &= 1 + \frac{V}{N} \int d^3r n^2 g(r) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \\ S(k) - 1 &= n \int d^3r [g(r) - 1] \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) + n(2\pi)^3 \delta(k). \end{aligned} \quad (6.57)$$

Der zweite Beitrag ergibt sich für $k = 0$, d.h. im Falle keiner Streuung (Vorwärtsstreuung), und wird üblicherweise bei der Behandlung von Streuprozessen weggelassen. Damit ergibt sich

der fundamentale Zusammenhang, dass der Strukturfaktor durch die Fouriertransformierte der PCF gegeben ist:

$$S(k) - 1 = n \int d^3r [g(r) - 1] \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) . \quad (6.58)$$

Der Strukturfaktor $S(k)$ kann in Streuexperimenten gemessen werden, so dass theoretische Ergebnisse zur Paarverteilungsfunktion $g(r)$ überprüft werden können. Für die Berechnung von $g(r)$ existieren verschiedene Methoden, z.B. Integralgleichungsmethoden zur Lösung der Ornstein-Zernike-Gleichung (1914), Molekulardynamiksimulationen oder Monte-Carlo-Verfahren. Der prinzipielle Verlauf der Paarverteilungsfunktion für Festkörper, Flüssigkeiten und Gase ist in Abb. 6.3 dargestellt. Im Festkörper gibt es nur bei den Abständen zu den nächsten Nachbarn Signale. In Flüssigkeiten gibt es in Abhängigkeit von Druck und Temperatur meist mehrere ausgeprägte Maxima und Minima. In Gasen sind die Korrelation am geringsten und bis auf die kleinen Abstände gilt $g(r) \approx 1$.

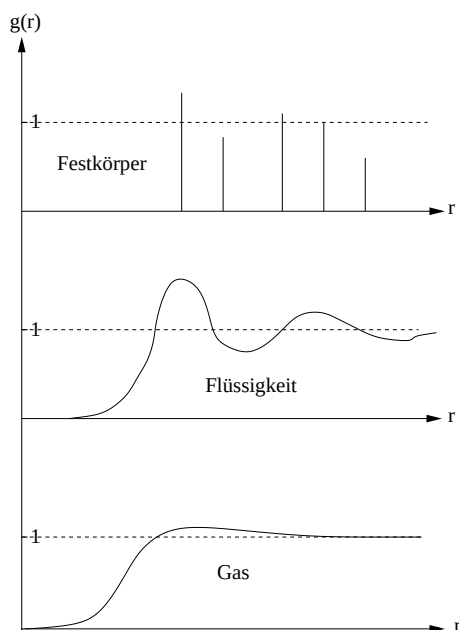


Abbildung 6.3: Schematischer Verlauf der Paarverteilungsfunktion $g(r)$ in Festkörpern, Flüssigkeiten und Gasen.

6.9 Kontrollfragen und Übungsaufgaben zu Kapitel 6

1. Stellen Sie den Zusammenhang zwischen mikroskopischer und makroskopischer Beschreibung von Vielteilchensystemen her!
2. Wie ist die Informationsentropie definiert? Was gibt sie an? Wie hängt sie mit der thermodynamischen Entropie zusammen?
3. Definieren Sie den Begriff der statistischen Gesamtheit nach Gibbs! Vergleichen Sie Zeitmittel und Ensemblemittel! Was sind ergodische Systeme?
4. Welche Gesamtheiten kennen Sie? Geben Sie die entsprechenden Wahrscheinlichkeitsverteilungen an!
5. Was sind die zugehörigen thermodynamischen Potenziale? Wie lauten die jeweiligen Zustandsgleichungen?

6. Zeigen Sie, dass für die mikrokanonische Gesamtheit eine Gleichverteilung für die w_i folgt!
7. Zeigen Sie, dass die für jedes Ensemble abgeleiteten Wahrscheinlichkeitsverteilungen tatsächlich die Entropie maximieren!
8. Zeigen Sie, dass die Ergebnisse für die Zustandsgleichungen des idealen Gases (6.42) in der großkanonischen Gesamtheit folgen! Wie ist die Fugazität z definiert? Welche Bedeutung hat das Konfigurationsintegral $Q(T, V, N)$ (6.36)?
9. Berechnen Sie die Zustandsgleichungen für das ideale Gas in der kanonischen Gesamtheit!
10. Definieren Sie die Begriffe Paarverteilungsfunktion $g(r)$ und Strukturfaktor $S(k)$ mit Hilfe der reduzierten Verteilungsfunktionen! Wie sind diese definiert und normiert?
11. Skizzieren Sie den typischen Verlauf der Paarverteilungsfunktion $g(r)$ für Gase, Flüssigkeiten und Festkörper! Welchen Verlauf hat der Strukturfaktor $S(k)$ entsprechend Gleichung (6.58)?

Anhang A

Weiterführende Literatur

Dieses Skript enthält den Vorlesungsstoff zur Thermodynamik, der an der Universität Rostock im Bachelorstudiengang *Physik* angeboten wird. Die Thermodynamik ist eine grundlegende Disziplin der klassischen Physik neben der Mechanik und der Elektrodynamik. Es existieren sehr viele klassische Einzeldarstellungen zur Thermodynamik, die jeweiligen Bände zur Thermodynamik in den umfangreichen Lehrbuchreihen zur Theoretischen Physik (z.B. von Landau und Lifschitz, Greiner, Nolting) sowie auch moderne Darstellungen zur Thermodynamik, die jeder interessierte Student in den Bibliotheken finden wird. Deshalb kann der hier dargestellte Inhalt nur als ein mögliches Angebot verstanden werden, das auch durch weiterführende Anwendungen im Masterstudium *Physik* motiviert wird. Die Thermodynamik ist ein sehr breites und auch lebendiges Fach mit starker Ausstrahlung auf viele andere Gebiete der Physik. Besonders erwähnen möchte ich hier die Statistische Physik, die Festkörperphysik und die Plasma- und Astrophysik, die in Rostock einen Schwerpunkt der weiteren Ausbildung im Masterstudium bilden. Ich möchte deshalb an dieser Stelle auf einige Bücher hinweisen, die für eine vertiefte Beschäftigung mit der Thermodynamik hilfreich sein können und die mir auch bei der Ausarbeitung dieses Skripts wertvolle Anregungen gegeben haben; weitere Quellenangaben finden sich im Literaturverzeichnis:

- G. Adam, O. Hittmair, *Wärmetheorie* (Vieweg, Braunschweig, 1992)
- R. Becker, *Theorie der Wärme* (Springer, Berlin, 1966)
- S.J. Blundell, K.M. Blundell, *Concepts in Thermal Physics* (Oxford University Press, Oxford, 2006)
- G. Carrington, *Basic Thermodynamics* (Oxford University Press, Oxford, 1994)
- G. Cerbe, H.-J. Hoffmann, *Einführung in die Thermodynamik* (Hanser, München, 1999)
- S.R. De Groot, P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics* (North-Holland, Amsterdam, 1962)
- W. Ebeling, R. Feistel, *Physik der Selbstorganisation und Evolution* (Akademie-Verlag, Berlin, 1982)
- G. Falk, *Theoretische Physik, Bd. II* (Springer, Berlin, 1988)
- E. Fermi, *Thermodynamics* (Dover, New York, 1956)
- W. Gebhardt, U. Krey, *Phasenübergänge und kritische Phänomene* (Vieweg, Braunschweig, 1980)

- N. Goldenfield, *Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group. Frontiers in Physics, Vol. 85* (Westview Press, Boulder, 1992)
- W. Göpel, H.-D. Wiemhöfer, *Statistische Thermodynamik* (Spektrum, Heidelberg, 2000)
- A.M. Gueneault, *Statistical Physics* (Chapman & Hall, London, 1995)
- W. Greiner, *Lehrbuch Theoretische Physik, Bd. 9* (Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/M., 1986)
- T.L. Hill, *Statistical Thermodynamics* (Dover, New York, 1986)
- R.J. Jelitto, *Theoretische Physik, Bd. 6* (Aula-Verlag, Wiesbaden, 1985)
- C. Kittel, H. Krömer, *Physik der Wärme* (Oldenbourg, München, 1984)
- G. Kluge, G. Neugebauer, *Grundlagen der Thermodynamik* (Spektrum, Heidelberg, 1994)
- H.J. Kreuzer, *Nonequilibrium Thermodynamics and its Statistical Foundations* (Oxford University Press, Oxford, 1983)
- L.D. Landau, E.M. Lifschitz, *Lehrbuch Theoretische Physik, Bd. 5, 9, 10* (Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/M., 1991/1992/1992)
- D. Leuschner, *Grundbegriffe der Thermodynamik* (Akademie-Verlag, Berlin, 1979)
- G. Macke, *Thermodynamik und Statistik* (Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1967)
- J. McLennan, *Introduction to Non-Equilibrium Statistical Mechanics* (Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1989)
- I. Müller, *Grundzüge der Thermodynamik* (Springer, Berlin, 1994)
- W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik, Bd. 4* (Springer, Heidelberg, 2002)
- M. Plischke, B. Bergerson, *Equilibrium Statistical Physics* (World Scientific, Singapore, 1994)
- F. Reif, *Statistische Physik und Theorie der Wärme* (de Gruyter, Berlin, 1987)
- J. Schnakenberg, *Thermodynamik und Statistische Physik* (Wiley-VCH, Berlin, 2002)
- A. Sommerfeld, *Thermodynamik und Statistik* (Geest & Portig, Leipzig, 1965)
- H. Stumpf, A. Rieckers, *Thermodynamik, Bd. 1/2* (Vieweg, Braunschweig, 1976/77)
- D.N. Subarew, *Statistische Thermodynamik des Nichtgleichgewichts* (Akademie-Verlag, Berlin, 1976)
- M. Toda, R. Kubo, N. Saito, *Statistical Physics I* (Springer, Berlin, 1991)
R. Kubo, M. Toda, N. Hashitsume, *Statistical Physics II* (Springer, Berlin, 1992)
- J.M. Yeomans, *Statistical Mechanics of Phase Transitions* (Clarendon Press, Oxford, 1992)

Literaturverzeichnis

- [1] G. Röpke. *Statistische Mechanik für das Nichtgleichgewicht*. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1987.
- [2] D. Zubarev, V. Morozov, and G. Röpke. *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes, Vol. 1: Basic Concepts, Kinetic Theory*. Akademie-Verlag, Berlin, 1996.
- [3] R. Luzzi, A. R. Vasconcellos, and J. G. Gamos. *Statistical Foundations of Irreversible Thermodynamics*. B.G. Teubner, Stuttgart/Leipzig/Wiesbaden, 2000.
- [4] J.A. Smorodinskij and P. Ziesche. *Was ist Temperatur?* Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/Main, 2000.
- [5] M. Kühne. Kalt, kälter, ultrakalt. *Physikalische Blätter*, 57:59, 2001.
- [6] G. Nicolis and I. Prigogine. *Self-Organization in Nonequilibrium Systems*. Wiley-Intersciences, New York, 1977.
- [7] J. Wilks. *The Properties of Liquid and Solid Helium*. Oxford University Press, Oxford, 1967.
- [8] L.P. Pitaevskii and E.M. Lifshitz. *Statistical Physics, Part 2: Volume 9 (Course of Theoretical Physics)*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1980.
- [9] E.M. Purcell and R.V. Pound. A nuclear spin system at negative temperature. *Phys. Rev.*, 81:279, 1951.
- [10] W. Petrich. Bose-einstein-kondensation eines nahezu idealen teilchengases. *Physikalische Blätter*, 52:345, 1996.
- [11] M.H. Anderson, J.R. Ensher, M.R. Matthews, C.E. Wiemann, and E.A. Cornell. *Science*, 269:198, 1995.
- [12] K.B. Davis, M.-O. Mewes, M.R. Andrews, N.J. van Druten, D.S. Durfee, D.M. Kurn, and W. Ketterle. *Phys. Rev. Lett.*, 75:3969, 1995.
- [13] D.A. Young. *Phase Diagrams of the Elements*. University of California Press, Berkeley, 1991.
- [14] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik, Band 4*. Springer, Heidelberg, 2002.
- [15] J.M. Yeomans. *Statistical mechanics of phase transitions*. Clarendon Press, Oxford, 1992.
- [16] H.E. Stanley. *Introduction to phase transitions and critical phenomena*. Oxford University Press, Oxford, 1971.

- [17] V.L. Ginzburg and L.D. Landau. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 20:1064, 1950.
- [18] M. E. Fisher. The theory of equilibrium critical phenomena. *Report on Progress in Physics*, 30:615, 1967.
- [19] K.G. Wilson. *Rev. Mod. Phys.*, 55:583, 1983.
- [20] N. Goldenfeld. *Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group*. Westview Press, Bolder, 1992.
- [21] W. Gebhardt and U. Krey. *Phasenübergänge und kritische Phänomene - Eine Einführung*. Vieweg, Braunschweig, 1980.
- [22] F. Pobell. *Matter and Methods at Low Temperatures*. Springer, Berlin, 1992.
- [23] W. Lorenzen, B. Holst, and R. Redmer. Demixing of hydrogen and helium at megabar pressures. *Phys. Rev. Lett.*, 102:115701, 2009.
- [24] M. Saha. Ionization in the solar chromosphere. *Philosophical Magazine Series 6*, 40, 238:472, 1920.
- [25] H. Juranek and R. Redmer. *J. Chem. Phys.*, 112:3780, 2000.
- [26] W. J. Nellis. *Rep. Prog. Phys.*, 69:1479, 2006.
- [27] R. Haberland, S. Fritzsche, G. Peinel, and K. Heinzinger. *Molekulardynamik*. Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, 1995.
- [28] R. Car and M. Parrinello. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 55:2471, 1985.
- [29] B. Holst. *Ab-initio-Simulation für die Zustandsgleichung und Transportgrößen von dichtem Wasserstoff*. PhD thesis, University of Rostock, 2010.
- [30] K. Huang. *Statistical Physics*. Taylor and Francis, London, 2001.
- [31] C.E. Shannon and W. Weaver. *The Mathematical Theory of Communication*. University of Illinois Press, Urbana, 1948.
- [32] E.T. Jaynes. Information theory and statistiscal mechanics. *Phys. Rev.*, 106:620, 1957.