

I.2.3 Thermodynamisches Gleichgewicht

Wenn ein thermodynamisches System inhomogen ist, liegen definitionsgemäß Gradienten einiger seiner Eigenschaften zwischen unterschiedlichen Bereichen vor. Dann zeigt Erfahrung, dass Ströme im System entstehen — wenn sie nicht durch Hemmungen verhindert sind —, die zur Ausgleichung der Unterschiede neigen. Zum Beispiel wird ein Temperaturgradient zu einem Wärmestrom führen, der Wärme aus den wärmeren nach den kühleren Bereichen transportiert.

Ein besonders wichtiger Makrozustand ist der sog. *thermodynamische Gleichgewichtszustand*, in dem alle makroskopischen Transportströme des Systems verschwinden. Dies gilt sowohl für die gerade diskutierten inneren Ströme — so dass ein System im thermodynamischen Gleichgewicht generell (s. aber die dritte Bemerkung unten) homogen ist —, als für Transport durch die Grenzen des Systems.

Aus der Abwesenheit von Strömen folgt, dass ein System im thermodynamischen Gleichgewicht makroskopisch stationär ist, d.h. seine makroskopischen Eigenschaften sind zeitunabhängig.

Bemerkungen:

- * Die Zeitunabhängigkeit gilt aber nicht auf der mikroskopischen Ebene: dort können sich z.B. die Freiheitsgrade immer noch bewegen.
- * Ein System in einem makroskopisch stationären Zustand ist nicht unbedingt im thermodynamischen Gleichgewicht. Z.B. kann das nicht der Fall sein, wenn stationäre Ströme vorhanden sind.
- * Ein wichtiger Fall, in dem ein System im thermodynamischen Gleichgewicht nicht homogen ist (ohne zur Entstehung makroskopischer Transportströme zu führen), ist wenn es aus zwei oder mehr koexistenten *Phasen* besteht, wobei jede Phase selber homogen ist. Ein erstes Beispiel einer solchen Phasenkoexistenz tritt bei Phasenübergängen erster Ordnung⁽¹⁾ in einem einkomponentigen System auf, z.B. die räumliche Koexistenz von flüssigem Wasser und Eis (oder Wasserdampf) bei 0 °C (bzw. 100 °C) unter einem Druck von 1 atm. Ein anderes Beispiel ist die Koexistenz der Phasen zweier Substanzen, z.B. von zwei unmischbaren Flüssigkeiten wie Wasser und Öl.

Aus der Definition folgt auch, dass, wenn ein System im thermodynamischen Gleichgewicht in beliebige Teilsysteme aufgeteilt wird, dann sind diese ebenfalls im thermodynamischen Gleichgewicht. Sie befinden sich auch im thermischen, mechanischen, und chemischen Gleichgewicht miteinander (s. Abschn. I.3 unten).

Schließlich sei noch eine wichtige Erfahrungstatsache erwähnt: Allgemein strebt nach genügend langer Zeit ein isoliertes makroskopisches System ins thermodynamische Gleichgewicht.

Dabei hängt die Zeitskala von den im System vorhandenen Wechselwirkungen ab (und könnte daher unendlich lang sein, falls es keine Wechselwirkungen gibt), d.h. von der Physik auf der mikroskopischen Skala. Die Aussage macht demgemäß nur Sinne, wenn das System lang genug als

⁽¹⁾mehr dazu im Kap. ??

solches existiert: insbesondere dürfen sich die Grenzen des Systems (z.B. die Wände eines Gefäßes) während dieser Zeit nicht ändern.

Aus der Erfahrungstatsache folgt, dass sich der thermodynamische Gleichgewichtszustand eines Systems nur mit wenigen Zustandsvariablen charakterisieren lässt, und zwar mit denen, die „am Anfang“ festgelegt wurden und erhalten bleiben: Energie, Volumen, Teilchenzahl... Dementsprechend existieren mathematische Beziehungen zwischen Zustandsgrößen im thermodynamischen Gleichgewicht, d.h. die in § I.2.2 aufgelisteten Zustandsvariablen sind nicht unabhängig voneinander. Somit reichen drei Variablen (z.B. T , N und \mathcal{V}) aus, um das thermodynamische Gleichgewicht eines einkomponentigen nicht-magnetisierten und nicht-polarisierten Gases zu beschreiben.

Bemerkung: In der Literatur findet man die Bezeichnung „Zustandsfunktion“ für eine Zustandsgröße, die Funktion von anderen Zustandsvariablen ist. Wie bei äußeren Parametern und inneren Variablen hängt der Unterschied von der Situation unter Betrachtung.

Im Rest der Vorlesung werden uns ausschließlich mit der (klassischen) Thermodynamik von Systemen im thermodynamischen Gleichgewicht beschäftigen. Diese wird manchmal kurz *Thermostatik* genannt, weil die Zeit wegen der Stationarität des Gleichgewichts keine Rolle spielt, so dass es keine Dynamik gibt.

I.3 Wechselwirkung thermodynamischer Systeme

Wenn ein nicht-isoliertes thermodynamisches System in Kontakt mit einem anderen — oder mit seiner Umgebung, die als nicht weiter spezifizierte „Quelle“ (oder Senke) dient — ist, wird es Energie in verschiedenen Formen austauschen können. Somit wird sich der Zustand des Systems ändern: ein *thermodynamischer Prozess* findet statt.

I.3.1 Definitionen, Notationen, Konvention

Wenn die Zustandsänderung von einem thermodynamischen Zustand, charakterisiert durch Variablen ($T, N, \mathcal{V} \dots$), zu einem infinitesimal benachbarten Zustand ($T + dT, N + dN, \mathcal{V} + d\mathcal{V} \dots$) führt, wobei die Variationen $dT, dN, d\mathcal{V} \dots$ sehr klein sind, spricht man von einer *infinitesimalen Zustandsänderung* (oder -transformation). Wenn Anfangs- und Endzustand des Prozesses nicht infinitesimal benachbart sind, handelt es sich um eine *endliche Transformation*.

Bemerkungen:

* Die Anfangs- und Endzustände brauchen nicht, thermodynamische Gleichgewichtszustände zu sein. Das werden wir aber implizit immer für den Anfangszustand annehmen.

* Physikalisch gesehen sollte N immer ganzzahlig sein, so dass die Forderung eines infinitesimal kleinen dN — oder die Ableitung nach N un Gl. (I.1) unten — überraschen darf. Dass N in der klassischen Thermodynamik als kontinuierliche Variable behandelt wird, ist durch den Erfolg des Ansatzes gerechtfertigt.

Die infinitesimal kleinen Änderungen der Zustandsvariablen wurden $dT, d\mathcal{V}, dN$ mit der differentiellen Notation „d“ geschrieben, weil die Zustandsvariablen... Variablen (im mathematischen Sinne) sind. Betrachtet man jetzt eine Zustandsgröße f , die als Funktion der charakteristischen Variablen ($T, N, \mathcal{V} \dots$) ausgedrückt wird ⁽²⁾ — z.B. die innere Energie $U(T, N, \mathcal{V})$ eines Gases —, so wird sie sich im Allgemeinen auch im Prozess ändern. Dann ist seine infinitesimale Änderung durch das totale Differential ⁽³⁾ df der Funktion gegeben, im Beispiel

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathcal{V}, N} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T, \mathcal{V}} dN + \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}} \right)_{T, N} d\mathcal{V} \quad (\text{I.1})$$

⁽²⁾ also, eine „Zustandsfunktion“.

⁽³⁾ S. Anhang B für eine kurze Wiederholung.

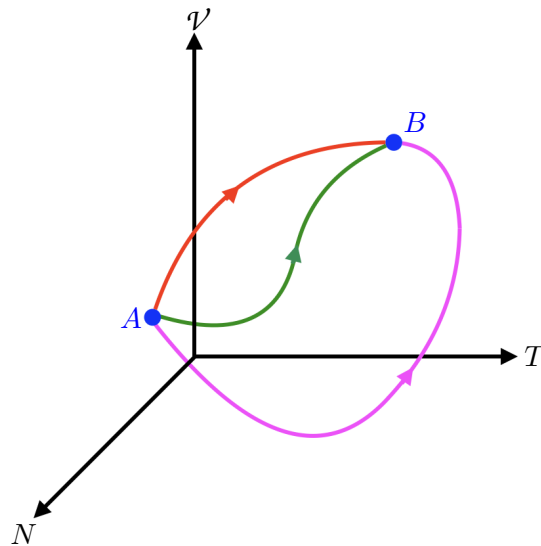


Abbildung I.1 – Mögliche Wege im Zustandsraum für endliche thermodynamische Prozesse zwischen den Zuständen A und B .

Bei einem endlichen Prozess, der von einem Anfangszustand A zu einem Endzustand B führt, sind die Variationen der Zustandsvariablen einfach $\Delta T \equiv T_B - T_A$, $\Delta N \equiv N_B - N_A$, $\Delta \mathcal{V} \equiv \mathcal{V}_B - \mathcal{V}_A$. Dabei gilt selbstverständlich

$$\Delta T = \int_{T_A}^{T_B} dT \quad , \quad \Delta N = \int_{N_A}^{N_B} dN \quad , \quad \Delta \mathcal{V} = \int_{\mathcal{V}_A}^{\mathcal{V}_B} d\mathcal{V}. \quad (\text{I.2})$$

Die Änderung einer Zustandsgröße f im Prozess ist ebenfalls durch die Differenz ihrer Werte im End- und im Anfangszustand gegeben:⁽⁴⁾ $\Delta f \equiv f(T_B, N_B, \mathcal{V}_B \dots) - f(T_A, N_A, \mathcal{V}_A \dots)$. Zum Beispiel in einem Gas

$$\Delta U \equiv U(T_B, N_B, \mathcal{V}_B) - U(T_A, N_A, \mathcal{V}_A) = \int_A^B dU. \quad (\text{I.3})$$

Es gibt aber einen signifikanten Unterschied zwischen dem Integral im rechten Glied dieser Gleichung und denen in Gl. (I.2). Bei den Letzteren handelt es sich um „einfache“ eindimensionale Integrale von (trivialen) Funktionen einer einzigen Variablen. Dagegen ist das Integral in Gl. (I.3) ein Wegintegral, entlang eines Wegs im *Zustandsraum*, der durch die unabhängigen relevanten Zustandsvariablen (T, N, \mathcal{V}) aufgespannt ist: zur Illustration werden in Abb. I.1 drei mögliche Wege im Zustandsraum dargestellt. Wichtig in Gl. (I.3) ist, dass der Wert des Wegintegrals nicht vom Weg abhängt, sondern nur von seinen Endpunkten, weil dU ein totales Differential ist. Im Gegensatz dazu werden wir hiernach Größen sehen, deren Wert in einem thermodynamischen Prozess von dem gefolgten Weg, also von den Details des Vorgangs, abhängt.

Definition: Ein thermodynamischer Prozess wird *quasistatisch* genannt, wenn sich das System zu jedem Zeitpunkt im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

Somit führt jede infinitesimale Zustandsänderung im Prozess von einem Gleichgewichtszustand in einen anderen Gleichgewichtszustand (mit leicht veränderten Zustandsvariablen). Dabei muss jede infinitesimale Änderung langsam genug sein, damit die Wechselwirkungen zwischen den mikroskopischen Freiheitsgraden Zeit haben, das eigentlich leicht aus dem Gleichgewicht gebrachte System in den neuen Gleichgewichtszustand zu bringen. In der Praxis wird eine Transformation als quasistatisch betrachtet, wenn deren typische Zeitskala viel größer als die Skala der Einstellung des Gleichgewichts ist.

⁽⁴⁾Dabei wird angenommen, dass die benutzten Variablen ausreichen, um die Zustände komplett zu bestimmen — was insbesondere gilt, wenn beide Gleichgewichtszustände sind.

Bemerkung: In der Definition wird manchmal eine Sequenz von Zuständen benutzt, die unendlich nah an einem entsprechenden Gleichgewichtszustand sind, anstatt einer genauen Abfolge von Gleichgewichtszuständen. Praktisch macht dies keinen Unterschied.

Definition: Ein thermodynamischer Prozess heißt *reversibel*, wenn er (prinzipiell) in der umgekehrten Richtung ablaufen kann. Sonst ist der Prozess *irreversibel*.

Dabei wird manchmal nur das System in der Definition betrachtet — der Prozess ist reversibel, wenn jede Änderung des Systems „rückwärts“ ablaufen kann —, manchmal wird das Gesamtsystem aus dem System mitsamt seiner Umgebung gemeint.

Ein reversibler Prozess ist notwendigerweise quasi-statisch.

Definition: Ein Kreisprozess ist ein thermodynamischer Prozess, dessen Endzustand identisch mit dem Anfangszustand ist.

Dementsprechend wird ein Kreisprozess im Zustandsraum der relevanten Variablen durch eine geschlossene Schleife dargestellt.

Prozessgrößen

Da (interessante) thermodynamische Prozesse nur bei nicht-isolierten Systemen stattfinden, wird Energie mit der Umgebung ausgetauscht, und zwar in unterschiedlichen Formen. Dabei wird die Menge an ausgetauschter Energie durch *Prozessgrößen* charakterisiert, nämlich *Wärme* und *Arbeit*. In einem endlichen bzw. infinitesimalen Prozess werden sie jeweils mit Q und W bzw. δQ und δW bezeichnet. Dabei sind δQ und δW keine totale Differentiale, sondern *inexakte Differentiale*: sie entsprechen nicht der infinitesimalen Änderung von Zustandsgrößen, sondern stellen infinitesimal kleine Mengen an Wärme oder Arbeit dar. Aus dem gleichen Grund werden die in endlichen Prozessen ausgetauschten Wärme und Arbeit nicht mit einem Δ bezeichnet, wie bei der (endlichen) Änderung von Zustandsgrößen gemacht wird.

Bemerkung: Manchmal werden inexakte Differentiale mit d bezeichnet: somit findet man in der Literatur die Notationen dQ , dW für die infinitesimalen Wärme und Arbeit.

Ein anderer Unterschied zwischen Prozessgrößen und der Variation von Zustandsgrößen ist, dass die Wärme und die Arbeit von dem genauen Prozess zwischen gegebenen Anfangs- und Endzuständen abhängt, nicht nur von den Endpunkten des Vorgangs.

Die einem System von der Umgebung abgegebene Wärme oder geleistete Arbeit wird durch das System aufgenommen: ein Energieverlust aus dem Gesichtspunkt der Umgebung wird zu einem Energiegewinn aus dem Gesichtspunkt des Systems. Daher ist eine Konvention erforderlich, um Unklarheiten zu vermeiden. In der Thermodynamik wird vereinbart, dass die ausgetauschte Energie aus dem Gesichtspunkt des Systems gezählt wird:

$$\begin{aligned} & \text{Eine dem System zugeführte Wärme } Q \text{ oder am System geleistete Arbeit } W \\ & \text{wird positiv gezählt: } Q > 0, W > 0. \\ & \text{Eine vom System abgegebene Wärme oder geleistete Arbeit wird negativ gezählt:} \\ & Q < 0, W < 0. \end{aligned} \tag{I.4}$$

I.3.2 Thermische Wechselwirkungen; Nullter Hauptsatz, Temperatur

Betrachten wir zuerst zwei isolierte Systeme (Abb. I.2 links) jeweils im thermodynamischen Gleichgewicht. Wenn sie in thermischen Kontakt miteinander gebracht werden, wird manchmal Wärme ausgetauscht — entsprechend einer Änderung der thermodynamischen Zustände der Systeme —, manchmal nicht. Im ersteren Fall wird der Energieaustausch nach einer Zeit aufhören (Abb. I.2 rechts). Dann sagt man, dass die zwei Systeme im *thermischen Gleichgewicht* miteinander sind. Wenn kein Austausch stattgefunden hat, obwohl er möglich war, waren die Systeme vom Anfang an im thermischen Gleichgewicht.

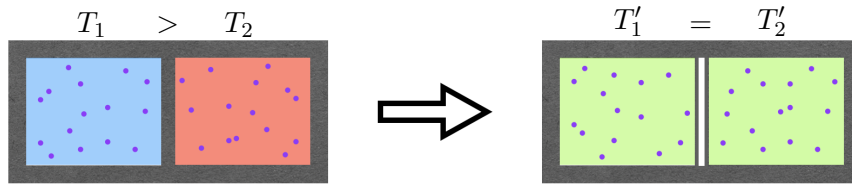


Abbildung I.2 – Temperaturengleich zwischen zwei Systemen im thermischen Kontakt.

Der *nullte Hauptsatz der Thermodynamik* besagt dann, dass die Beziehung „das System Σ_1 ist im thermischen Gleichgewicht mit dem System Σ_2 “ eine Äquivalenzrelation ist:

$$\boxed{\text{Wenn sich zwei Systeme } \Sigma_1 \text{ und } \Sigma_2 \text{ mit einem dritten System } \Sigma_3 \text{ im thermischen Gleichgewicht befinden, so sind so auch miteinander im thermischen Gleichgewicht.}} \quad (\text{I.5})$$

Um diese Relation mathematisch zu charakterisieren, wird eine makroskopische Größe eingeführt, und zwar die *Temperatur* T , die denselben Wert für zwei Systeme im thermischen Gleichgewicht annimmt. Somit definiert der nullte Hauptsatz *relative* Temperaturen, da der absolute Wert von T keine Rolle spielt.⁽⁵⁾

Definition: Eine Zustandsänderung ohne Wärmeaustausch, $Q = 0$ (bzw. $\delta Q = 0$, falls es sich um eine infinitesimale Transformation handelt), wird *adiabatisch* genannt.

I.3.3 Mechanische Wechselwirkungen

Wenn zwei Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht, wie z.B. Gase, durch eine bewegliche Grenze getrennt sind, wird sich die letztere so einstellen, dass sich die auf beiden Seiten ausgeübten Kräfte ausgleichen. Danach herrscht *mechanisches Gleichgewicht* zwischen den Systemen, die sich nach einiger Zeit auch wieder in einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand befinden werden.

Wenn diese ausgeglichene Kräfte nur Druckkräfte sind, und wenn die bewegliche Wand auf beiden Seiten die gleiche Oberfläche \mathcal{S} hat, dann ist der *Druck* \mathcal{P} gleich in beiden System, wie in Abb. I.3 rechts illustriert wird, da der Betrag der Druckkraft gleich dem Produkt aus Druck und Fläche ist.

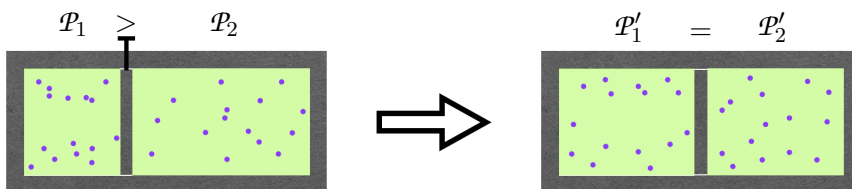


Abbildung I.3 – Druckausgleich zwischen zwei Systemen im mechanischen Kontakt.

Da sich die Wand zwischen den Systemen bewegt, verrichten die Druckkräfte *mechanische Arbeit*. Betrachten wir von nun an ein der beiden Systeme — das andere ist die nicht weiter spezifizierte Umgebung mit Druck \mathcal{P}_{ext} . — und nehmen wir an, dass sein Volumen in der Transformation abnimmt: $d\mathcal{V} < 0$ im Fall einer infinitesimalen Änderung. Um diese Kontraktion zu verursachen, muss die durch die Umgebung geübten Druckkräfte eine (infinitesimale) Arbeit am System leisten: laut der Konvention (I.4) gilt $\delta W > 0$. Genauer findet man, dass die am System geleistete Arbeit durch

$$\delta W_{\text{mech.}} = -\mathcal{P}_{\text{ext.}} d\mathcal{V} \quad (\text{I.6})$$

gegeben ist. Wenn das System während der Transformation im mechanischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung ist — was insbesondere der Fall bei einem quasi-statischen Prozess ist⁽⁶⁾ —, dann

⁽⁵⁾ Dementsprechend könnte die so definierte Temperatur mit Θ statt T bezeichnet werden.

⁽⁶⁾ Aber nicht immer! Eine Ausnahme wird in § II.1.2 b diskutiert.

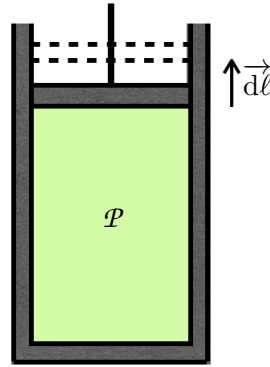


Abbildung I.4 – Zur Illustration der Arbeit der Druckkräfte.

ist der Druck \mathcal{P} des Systems identisch mit dem äußeren Druck, so dass

$$\delta W_{\text{mech.}} = -\mathcal{P} d\mathcal{V}. \quad (\text{I.7a})$$

Für eine endliche Transformation von einem Anfangszustand A in den Endzustand B gilt dann

$$W_{\text{mech.}} = -\int_A^B \mathcal{P} d\mathcal{V}. \quad (\text{I.7b})$$

Sei hier noch einmal betont, dass diese (mechanische) Arbeit von der genaueren Zustandsänderung abhängt, weil sich der Druck während der Transformation im Allgemeinen ändern wird.

Herleitung der Gl. (I.7a): Man betrachte ein Gas in einem Gefäß, dessen Volumen \mathcal{V} anhand eines verschiebbaren Kolbens veränderbar ist (s. Abb. I.4). Es wird angenommen, dass die Wände von Gefäß und Kolben wärmedicht und die Bewegung des Kolbens reibungsfrei sind. Dazu sollen die durch das Gas geübten Druckkräfte zu jedem Zeitpunkt im (mechanischen) Gleichgewicht mit der von außen geübten Kraft sein — um direkt zur Gl. (I.7a) zu gelangen.

Das Gas befindet sich ursprünglich im thermodynamischen Gleichgewicht, mit dem homogenen Druck \mathcal{P} . Die Resultierende der zugehörigen Druckkräfte auf dem Kolben (Querschnitt \mathcal{S}) ist gleich $\mathcal{P}\mathcal{S}\vec{e}_\perp$, wobei \vec{e}_\perp einen Einheitsvektor senkrecht auf der Oberfläche des Kolbens und nach außen gerichtet bezeichnet.

Wenn sich der Kolben um $\vec{d\ell}$ bewegt, leisten die Druckkräfte eine Arbeit $\mathcal{P}\mathcal{S}\vec{e}_\perp \cdot \vec{d\ell}$. Dabei erkennt man, dass $\mathcal{S}\vec{e}_\perp \cdot \vec{d\ell}$ genau die Änderung $d\mathcal{V}$ des durch das Gas besetzte Volumen ist: z.B. nimmt das Volumen zu, $d\mathcal{V} > 0$, wenn $d\ell$ nach außen gerichtet ist. Somit ist die durch die Druckkräfte verrichtete Arbeit $\mathcal{P}d\mathcal{V}$. Unter Berücksichtigung der Konvention (I.4) soll diese Arbeit negativ gezählt werden, woraus Gl. (I.7a) folgt. \square

Bemerkung: Die Form (I.7) der Arbeit der Druckkräfte wird oft *reversible Arbeit* genannt, um an die unterliegende (mechanische) Gleichgewichtsbedingung $\mathcal{P} = \mathcal{P}_{\text{ext.}}$ zu erinnern.

\mathcal{P} - \mathcal{V} -Diagramm

Ein geschlossenes System bestehend aus einem einkomponentigen Fluiden im thermodynamischen Gleichgewicht ist vollständig durch zwei Zustandsvariablen charakterisiert. Insbesondere kann man den Druck \mathcal{P} und das Volumen \mathcal{V} auswählen: dann entspricht ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand einem einzigen Punkt im \mathcal{P} - \mathcal{V} -Diagramm, in welchem \mathcal{P} über \mathcal{V} aufgetragen wird.

Wiederum ist ein quasi-statischer Prozess, der das System von einem Gleichgewichtszustand $A = (\mathcal{P}_A, \mathcal{V}_A)$ in einen Gleichgewichtszustand $B = (\mathcal{P}_B, \mathcal{V}_B)$ bringt, durch eine kontinuierliche Kurve $\mathcal{P}(\mathcal{V})$ im Diagramm dargestellt. Dann lässt sich die dem System geleistete Arbeit sofort im Diagramm lesen. Nimmt man zuerst an, dass jedem im Prozess realisierten Wert von \mathcal{V} nur ein

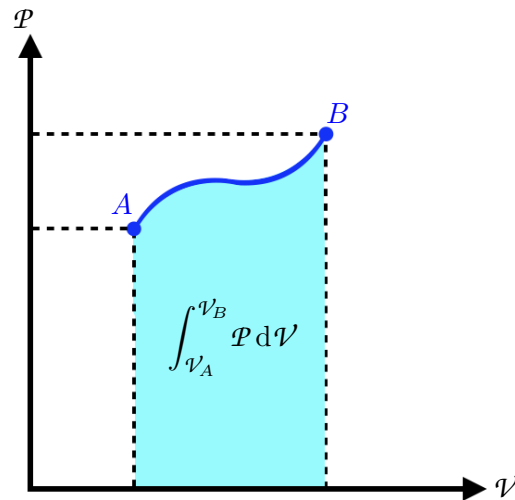


Abbildung I.5 – Darstellung des Integrals $\int_A^B P dV$ im P - V -Diagramm.

einzigem Wert von P entspricht — d.h. $P(V)$ ist eine eindeutige Funktion. Dann gibt bekannterweise die Fläche unter der Kurve $P(V)$ das Integral

$$\int_{V_A}^{V_B} P dV$$

(s. Abb. I.5), d.h. genau das Negative der Arbeit (I.7b) der Druckkräfte. Wenn die Funktion $P(V)$ mehrdeutig ist, kann man die Kurve in kürzere Strecken zerlegen, entlang derer die Funktion eindeutig ist. Dann liefern die Strecken, die wie in Abb. I.5 von links nach rechts durchlaufen sind, negative Beiträge zur Arbeit des Drucks, während die von rechts nach links durchlaufenen Strecken positiv gezählt werden. Somit sieht man, dass ein im Uhrzeigersinn durchlaufener Kreisprozess wie z.B. in Abb. I.6 einer insgesamt negativen Arbeit entspricht — also gibt in diesem Fall das System Arbeit seiner Umgebung ab. Dagegen ist die Arbeit positiv — also, durch am System geleistet — für einen gegen den Uhrzeigersinn durchlaufenen Kreisprozess.

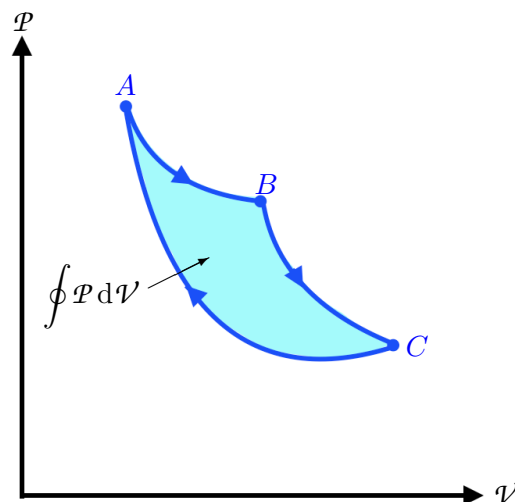


Abbildung I.6 – Zur Arbeit der Druckkräfte in einem Kreisprozess $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$. Hier ist $W_{\text{mech}} < 0$: das System leistet Arbeit.

I.3.4 Chemische Wechselwirkungen

Wenn das System unter Betrachtung offen ist, kann es Teilchen mit seiner Umgebung austauschen. Somit kann sich seine Teilchenzahl N ändern: sei ΔN die zugehörige Variation — die im Fall einer infinitesimalen Änderung mit dN bezeichnet wird. Hier berücksichtigen die Notationen ΔN und dN die Tatsache, dass N eine Zustandsgröße ist.

In Übereinstimmung mit der Konvention (I.4) sollen dN , ΔN positiv (bzw. negativ) gezählt werden, wenn die Teilchenzahl des Systems zunimmt (bzw. abnimmt).

Betrachte zwei ursprünglich isolierte Systeme jeweils im thermodynamischen Gleichgewicht. Sie werden derart in Kontakt gebracht werden, dass sie getrennt sind durch eine nicht-bewegliche Wand — um den Austausch von Energie in der Form von mechanischer Arbeit zu verhindern —, die aber *permeabel* ist, d.h. den Durchgang von Teilchen erlaubt. Dann werden die zwei Systeme möglicherweise zuerst Teilchen austauschen, bis sich ein *chemisches Gleichgewicht* einstellt, in welchem kein (makroskopischer) Austausch mehr stattfindet. Im neuen chemischen Gleichgewicht findet man, dass eine bestimmte Zustandsgröße den gleichen Wert in den beiden Systemen annimmt, und zwar das *chemische Potential*, bezeichnet mit μ .

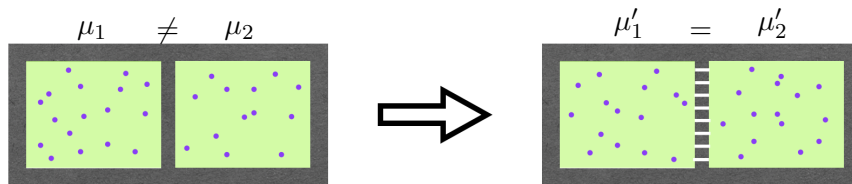


Abbildung I.7 – Chemischer Ausgleich zwischen zwei Systemen, die durch eine permeable Wand getrennt sind.

Bemerkung: Falls es mehrere Teilchenarten gibt, wird jeder ein chemisches Potential μ_a zugeordnet.

In einer infinitesimal Zustandsänderung, in der sich die Teilchenzahl eines Systems um dN ändert, wird dem System eine „chemische Arbeit“

$$\delta W_{\text{chem.}} = \mu dN \quad (\text{I.8})$$

zugeführt. Dies verallgemeinert sich auf

$$\delta W_{\text{chem.}} = \sum_a \mu_a dN_a, \quad (\text{I.9})$$

falls es mehrere Teilchenarten gibt, deren Zahlen sich ändern.

Auf Gl. (I.8) [bzw. (I.9)] erkennt man, dass das chemische Potential die benötigte Energie darstellt, um dem System ein zusätzliches Teilchen (bzw. vom Typ a) zuzuführen.

I.3.5 Elektrische und magnetische Wechselwirkungen

Wenn ein homogenes magnetisierbares bzw. polarisierbares thermodynamisches System einem homogenen Magnet- bzw. elektrischen Feld \vec{B} bzw. \vec{E} ausgesetzt ist, wird sich sein magnetisches Dipolmoment \vec{M} bzw. elektrisches Dipolmoment \vec{P} um $d\vec{M}$ bzw. $d\vec{P}$ ändern. Im Prozess wird dem System eine magnetische Energie

$$\delta W_{\text{mag.}} = \vec{B} \cdot d\vec{M} \quad (\text{I.10})$$

bzw. eine elektrische Energie

$$\delta W_{\text{el.}} = \vec{E} \cdot d\vec{P} \quad (\text{I.11})$$

zugeführt.

Bemerkung: Gleichungen (I.10) und (I.11) sehen offensichtlich ähnlich der mechanischen Arbeit (I.7a) oder der chemischen Arbeit (I.8) aus. Es gibt aber einen wichtigen Unterschied. Wenn ein magnetisiertes oder ein polarisiertes System „in Kontakt“ mit einem magnetischen bzw. elektrischen Feld gebracht wird, wird dem Feld kein magnetisches bzw. elektrisches Dipolmoment durch das System abgegeben — im Gegensatz zum Austausch von Volumen oder Teilchen(zahl) bei mechanischem oder chemischem Kontakt. Grund dafür ist, das Volumen und Teilchenzahl (in der nicht-relativistischen Physik) Erhaltungsgröße sind: was das System gewinnt (oder verliert) muss durch die Umgebung verloren (oder gewonnen) sein. Magnetische und elektrische Momente sind aber keine Erhaltungsgröße, so dass sie hier nicht unbedingt ausgetauscht werden müssen — und eigentlich können sie es nicht, weil ein elektromagnetisches Feld weder magnetisierbar noch polarisierbar ist.

Literatur zum Kapitel I

- Fließbach, *Statistische Physik* [3] Teil III, Kap. 15.
- Greiner, Neise & Stöcker *Thermodynamik und statistische Mechanik* [4], Kap. I.
- Nolting, *Thermodynamik* [8] Kap. 1.

ANHANG B

Totales Differential

In diesem Anhang werden einige Definitionen und Resultate betreffend totale Differentiale dargelegt, die in der Thermodynamik überall auftauchen. Dabei werden die Ergebnisse ohne mathematische Herleitung angegeben.

Definition: Sei f eine mindestens einmal differenzierbare Funktion von n Variablen x_1, x_2, \dots, x_n . Sein (*totales, vollständiges*) *Differential* ist definiert als

$$df \equiv \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2, x_3, \dots} dx_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right)_{\{x_i\}_{i \neq 2}} dx_2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n} \right)_{\{x_i\}_{i \neq n}} dx_n. \quad (\text{B.1})$$

Dabei bezeichnet die Notation

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_k} \right)_{\{x_i\}_{i \neq k}}$$

die partielle Ableitung nach der k -ten Variablen x_k , wobei die konstant gehaltenen Variablen $\{x_i\}$ mit $i \neq k$ explizit geschrieben werden. Dagegen ist der Punkt (x_1, x_2, \dots, x_n) , in welchem die partiellen Ableitungen und damit das Differential berechnet sind, nicht spezifiziert.

Bemerkung: Mathematisch gesehen sind Differentiale (sowohl totale als inexakte) sog. Differentialformale vom Grad 1, oder kurz 1-Forme.

Das Differential stellt die (infinitesimal kleine) Änderung der Funktion f dar, wenn sich die Variablen $\{x_i\}$ infinitesimal ändern. Bezeichnet man mit $d\mathbf{x}$ den n -dimensionalen Vektor mit Komponenten (dx_1, \dots, dx_n) , der die kleine Änderung im Raum der Variablen darstellt, und mit ∇ den n -dimensionalen Gradienten mit Komponenten $(\partial/\partial x_1, \dots, \partial/\partial x_n)$ — in der Praxis sollte der differentielle ∇ -Operator auf eine differenzierbare Funktion angewandt werden —, dann lässt sich die Definition B.1 in der kürzeren Form

$$df = d\mathbf{x} \cdot \nabla f, \quad (\text{B.2})$$

umschreiben, wobei \cdot das euklidische Skalarprodukt im n -dimensionalen Variablenraum bezeichnet.

Seien $A \equiv (a_1, \dots, a_n)$ und $B \equiv (b_1, \dots, b_n)$ zwei Punkte im Raum der Variablen (x_1, \dots, x_n) . Dann ist das (Linien)Integral

$$\int_A^B df = f(B) - f(A) \quad (\text{B.3})$$

unabhängig vom Weg, entlang dessen integriert wird. Daraus folgt, dass für jeden geschlossenen Weg \mathcal{C} (im Raum der Variablen)

$$\oint_{\mathcal{C}} df = 0. \quad (\text{B.4})$$

Integrabilitätsbedingungen

Es seien n differenzierbare Funktionen ϕ_1, \dots, ϕ_n der Variablen x_1, \dots, x_n . Mit den Differentialen $\{dx_i\}$ der letzteren kann man dann die Differentialform

$$\phi_1(x_1, \dots, x_n) dx_1 + \dots + \phi_n(x_1, \dots, x_n) dx_n \equiv \delta\Phi(x_1, \dots, x_n) \quad (\text{B.5})$$

definieren. Man kann zeigen, dass $\delta\Phi$ genau dann ein totales Differential ist, wenn die $n(n-1)/2$ Integrabilitätsbedingungen

$$\left(\frac{\partial\phi_j}{\partial x_k}\right)_{\{x_i\}_{i \neq k}} = \left(\frac{\partial\phi_k}{\partial x_j}\right)_{\{x_i\}_{i \neq j}} \quad \text{für alle } j < k \quad (\text{B.6})$$

über die partiellen Ableitungen der Funktionen $\{\phi_i\}$ erfüllt sind. Dann heißt $\delta\Phi$ *integrabel* oder *exakt*. Sonst wird $\delta\Phi$ *inexaktes Differential* genannt.

Dass die Bedingungen (B.6) notwendig sind, folgt sofort aus dem Satz von Schwarz^(g).

Sonderfall: Differentiale von Funktionen zweier Variablen

Falls es nur zwei (unabhängige) Variablen x und y gibt, wird oft Gl. (B.5) in der Form

$$\delta\Phi(x, y) = \phi_x(x, y) dx + \phi_y(x, y) dy \quad (\text{B.7})$$

geschrieben. Dann gibt es nur eine einzige Integrabilitätsbedingung:

$$\left(\frac{\partial\phi_x}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial\phi_y}{\partial x}\right)_y. \quad (\text{B.8})$$

Betrachte man jetzt ϕ_x, ϕ_y als die x - und y -Komponenten eines Vektorfeldes $\vec{\phi}(x, y)$, dann ist diese Bedingung äquivalent zur Aussage, dass die z -Komponente der Rotation von $\vec{\phi}$ Null ist: $(\vec{\nabla} \times \vec{\phi})_z = 0$.

^(g)H. A. SCHWARZ, 1843–1921