

### VIII.1.4 Dritter Hauptsatz

Laut dem dritten Hauptsatz strebt die thermodynamische Entropie im Limes  $T \rightarrow 0$  nach einem universellen Wert  $S_0$ . Da die Entropie in der klassischen Thermodynamik nur bis auf eine additive Konstante definiert ist, kann man dann  $S_0 = 0$  annehmen

Im Gegensatz zur thermodynamischen Entropie hängt die statistische Entropie  $S$  nicht von einer beliebigen additiven Konstante ab. Im Limes  $T \rightarrow 0$  bzw.  $\beta \rightarrow \infty$  gehen die (kanonischen) Besetzungswahrscheinlichkeiten der Energieniveaus

$$p_m = \frac{e^{-\beta E_m}}{\sum_m e^{-\beta E_m}} = \frac{e^{-\beta(E_m - E_0)}}{\sum_m e^{-\beta(E_m - E_0)}}$$

für alle angeregten Zustände ( $E_m > E_0$ ) nach 0. Währenddessen geht die Wahrscheinlichkeit  $p_0$  des tiefsten Energieniveaus nach  $1/g_0$ , wobei  $g_0$  den Entartungsgrad dieses Grundzustands bezeichnet. Wenn der Grundzustand nicht entartet ist, dann gilt sofort  $S \rightarrow 0$  für  $T \rightarrow 0$ , und der dritte Hauptsatz wird somit wiedergefunden.

Um den Fall entarteter Grundzustände genau zu behandeln, soll man sich daran erinnern, dass der dritte Hauptsatz sich auf Systeme im thermodynamischen Limes bezieht. Somit muss man zunächst den Limes eines unendlichen großen Volumens betrachten, dann den Grenzwert einer unendlich kleinen Temperatur, d.h.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \lim_{\mathcal{V} \rightarrow \infty} \frac{S}{\mathcal{V}}.$$

In der Natur geht dieser doppelte Limes immer nach 0, entsprechend dem dritten Hauptsatz, obwohl man Systeme theoretisch konzipieren kann, für die der Limes einen endlichen Wert annimmt.

**Bemerkung:** In der Statistischen Mechanik folgt der dritte Hauptsatz aus der Quantenmechanik. Tatsächlich ist  $S$  nicht-negativ nur für quantenmechanische Systeme, während die klassische Mechanik zu negativen statistischen Entropien führen kann. Bei sehr kleinen Temperatur ist die klassische Näherung aber keine gute Näherung.

## VIII.2 Thermodynamische Potentiale

In Kap. III wurden die thermodynamischen Potentiale eingeführt, die sich eignen, um Systeme mit unterschiedlichen Sätzen von „natürlichen“ Variablen zu beschreiben. In diesem Abschnitt

### VIII.2.1 Entropie als thermodynamisches Potential

Bei einem isolierten System sind die innere Energie  $U$ , das Volumen  $\mathcal{V}$ , die Teilchenzahl  $N$  und die weiteren Parameter  $\xi_a$  exakt bekannt.<sup>(28)</sup> Somit stellen diese Zustandsgrößen die natürlichen Variablen dar, um ein solches System zu charakterisieren. Das geeignete thermodynamische Potential für diese Variablen ist (thermodynamische) Entropie  $S(U, \mathcal{V}, N, \xi_a)$ , s. § III.1.3.

In der Statistischen Mechanik eines isolierten Systems ist die Entropie (VII.18) verknüpft mit der mikrokanonischen Zustandssumme:

$$S(U, \mathcal{V}, N, \xi_a) = k_B \ln W(U, \mathcal{V}, N, \xi_a). \quad (\text{VIII.16})$$

Diese Proportionalität zwischen zum einen dem thermodynamischen Potential, das für einen Satz von Zustandsvariablen geeignet ist, und zum anderen dem Logarithmus der Zustandssumme des statistisch-mechanischen Ensembles, das der Angabe dieser Variablen entspricht, wird hiernach allgemein gelten.

<sup>(28)</sup>Genauer ist die innere Energie  $U$  nur fast genau bekannt.

## VIII.2.2 Freie Energie

Sei jetzt ein System mit exakt bekannter Teilchenzahl  $N$  und exakt bekanntem Volumen  $\mathcal{V}$  im thermischen Kontakt mit einem Wärmebad bei der Temperatur  $T$ . Die letztere ersetzt dann die innere Energie  $U$  in der Rolle einer natürlichen Variablen für das System.

In der klassischen Thermodynamik wurde die freie Energie

$$F(T, \mathcal{V}, N, \xi_a) = U(S, \mathcal{V}, N, \xi_a) - TS \quad (\text{VIII.17a})$$

mit dem totalen Differential

$$dF = -S dT - \mathcal{P} d\mathcal{V} + \mu dN - \sum_a \mathcal{F}_a d\xi_a \quad (\text{VIII.17b})$$

eingeführt (§ III.2.2).

In der Statistischen Mechanik lautet die Entropie eines Ensembles im kanonischen Gleichgewicht

$$-S = k_B \sum_m p_m \ln p_m = k_B \sum_m p_m \left[ -\frac{E_m}{k_B T} - \ln Z_N(T, \mathcal{V}, \xi_a) \right] = -\frac{U}{T} - k_B \ln Z_N(T, \mathcal{V}, \xi_a),$$

wobei Gl. (VIII.5) und die Normierung der Wahrscheinlichkeit benutzt wurden. Daraus folgt

$$F(T, \mathcal{V}, N, \xi_a) = -k_B T \ln Z_N(T, \mathcal{V}, \xi_a), \quad (\text{VIII.18a})$$

ähnlich dem Zusammenhang (VIII.16) zwischen Entropie und mikrokanonischer Zustandssumme. Diese Gleichung lässt sich auch in der Form

$$Z_N(T, \mathcal{V}, \xi_a) = e^{-F(T, \mathcal{V}, N, \xi_a)/k_B T} = e^{-\beta F(T, \mathcal{V}, N, \xi_a)} \quad (\text{VIII.18b})$$

umschreiben.

## VIII.2.3 Großkanonisches Potential

Es seien zwei ursprünglich unabhängige Systeme  $\Sigma_A$  und  $\Sigma_B$ . Zu einem Zeitpunkt werden sie in Kontakt gebracht, so dass sie Wärme und Teilchen austauschen können. Dann erreicht das Gesamtsystem  $\Sigma_A + \Sigma_B$  einen neuen Gleichgewichtszustand: laut dem Ergebnis des § VIII.1.1 gleichen sich die Lagrange-Multiplikatoren  $\beta_A, \beta_B$  zu einem gemeinsamen  $\beta$  aus. Indem man die Systeme jetzt mithilfe des großkanonischen Ensembles beschreibt, findet man ähnlich, dass sich die Lagrange-Multiplikatoren  $\alpha_A, \alpha_B$  ausgleichen. Somit verallgemeinert sich hier der nullte Hauptsatz auf den Austausch von Teilchen. Dann misst  $\alpha$  die Fähigkeit eines Systems, Teilchen abzugeben, während  $\beta$  seine Fähigkeit misst, Wärme aufzunehmen.

Um Systeme mit genau bekannten Volumen  $\mathcal{V}$ , fluktuierender inneren Energie und fluktuierender Teilchenzahl wurde in § III.2.5 das *großkanonische Potential* eingeführt, dessen natürliche Variablen  $\mathcal{V}$ , die Temperatur  $T$  und das chemische Potential  $\mu$  sind:

$$\Omega(T, \mathcal{V}, \mu, \xi_a) = U(S, \mathcal{V}, N, \xi_a) - TS - \mu N = F(T, \mathcal{V}, N, \xi_a) - \mu N. \quad (\text{VIII.19a})$$

Dessen totales Differential lautet

$$d\Omega = -S dT - \mathcal{P} d\mathcal{V} - N d\mu - \sum_a \mathcal{F}_a d\xi_a, \quad (\text{VIII.19b})$$

Andererseits lautet in der Statistischen Mechanik die Gleichgewichtsentropie eines Systems im großkanonischen Ensemble

$$\begin{aligned} -S &= k_B \sum_m p_m \ln p_m = k_B \sum_m p_m \left[ -\frac{E_m}{k_B T} + \alpha N - \ln Z(T, \mathcal{V}, \alpha, \xi_a) \right] \\ &= -\frac{U}{T} + k_B \alpha \langle N \rangle - k_B \ln Z(T, \mathcal{V}, \alpha, \xi_a), \end{aligned}$$

mit der großkanonischen Zustandssumme  $Z(T, \mathcal{V}, \alpha, \xi_a)$ . Das Gleichsetzen

$$\mu = \frac{\alpha}{\beta} \quad (\text{VIII.20})$$

führt daher für das großkanonische Potential (VIII.19a) zur Gleichung

$$\Omega(T, \mathcal{V}, \mu, \xi_a) = -k_B T \ln Z(T, \mathcal{V}, \mu, \xi_a), \quad (\text{VIII.21a})$$

analog der Beziehung (VIII.18a) zwischen der freien Energie und der kanonischen Zustandssumme.

**Bemerkung:** Neben dem chemischen Potential führt man auch die *Fugazität*

$$z \equiv e^{\mu/k_B T} = e^{\beta\mu} \quad (\text{VIII.22})$$

ein. Mit deren Hilfe lautet beispielsweise der Zusammenhang zwischen kanonischer und großkanonischer Zustandssumme [vgl. Gl. (VII.26c)]

$$Z(T, \mathcal{V}, z) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T, \mathcal{V}), \quad (\text{VIII.23})$$

während sich die mittlere Teilchenzahl (VII.28) im großkanonischen Ensemble als

$$\langle N \rangle = z \frac{\partial \ln Z}{\partial z}(T, \mathcal{V}, z) \quad (\text{VIII.24})$$

umschreiben lässt.

### VIII.2.4 Freie Enthalpie

Sei zuletzt ein System mit fester Teilchenzahl im thermischen Kontakt mit einem Wärmebad bei der Temperatur  $T$  sowie mit einem „Druckreservoir“ beim Druck  $\mathcal{P}$ . Die natürlichen Variablen für dieses System sind  $(T, \mathcal{P}, N, \xi_a)$ .

Für solche Systeme ist das geeignete thermodynamische Potential die Gibbs *freie Enthalpie* (§ III.2.4)

$$G(T, \mathcal{P}, N, \xi_a) = U(S, \mathcal{V}, N, \xi_a) - TS + \mathcal{P}\mathcal{V} = F(T, \mathcal{V}, N, \xi_a) + \mathcal{P}\mathcal{V} \quad (\text{VIII.25a})$$

mit dem Differential

$$dG = -S dT + \mathcal{V} d\mathcal{P} + \mu dN - \sum_a \mathcal{F}_a d\xi_a. \quad (\text{VIII.25b})$$

Man kann zeigen, dass bis auf eine additive Konstante

$$G(T, \mathcal{P}, N, \xi_a) = -k_B T \ln Z_{ii}(T, \mathcal{P}, N, \xi_a) \quad (\text{VIII.26})$$

wobei  $Z_{ii}$  die isotherm-isobare Zustandssumme (VII.38b) ist. Dies gilt, vorausgesetzt der dem Volumen zugeordnete Lagrange-Multiplikator mit  $\beta$  mal dem Druck gleichgestellt ist, was dessen Bezeichnung in § VII.3.5 b im Nachhinein begründet.

**Bemerkung:** In der Thermodynamik wird noch die *Enthalpie* als eine Funktion

$$H(S, \mathcal{P}, N, \xi_a) = U(S, \mathcal{V}, N, \xi_a) + \mathcal{P}\mathcal{V} = G(T, \mathcal{P}, N, \xi_a) + TS \quad (\text{VIII.27})$$

mit der natürlichen Variablen  $(S, \mathcal{P}, N, \xi_a)$  definiert, entsprechend einem thermisch isolierten System mit fester Teilchenzahl im Kontakt mit einem Druckreservoir. Wie bei der inneren Energie entspricht die Enthalpie keinem statistisch-mechanischen Ensemble.

## VIII.2.5 Zusammenfassung

Variablen	Ensemble	Zustandssumme	Thermodynamisches Potential
$S, \mathcal{V}, N$	-	-	innere Energie $U$
$U, \mathcal{V}, N$	mikrokanonisch	$W(U, \mathcal{V}, N)$	Entropie $S = k_B \ln W$
$T, \mathcal{V}, N$	kanonisch	$Z_N(\beta, \mathcal{V})$	freie Energie $F = -k_B T \ln Z_N$
$T, \mathcal{V}, \mu$	großkanonisch	$Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha)$	großkanonisches Potential $\Omega = -k_B T \ln Z$
$S, \mathcal{P}, N$	-	-	Enthalpie $H$
$T, \mathcal{P}, N$	isotherm-isobar	$Z_{ii}(\beta, \mathcal{P}, N)$	freie Enthalpie $G = -k_B T \ln Z_{ii}$

**Tabelle VIII.1** – Thermodynamische Potentiale mit den zugehörigen natürlichen Zustandsvariablen und gegebenenfalls dem entsprechenden statistisch-mechanischen Ensemble mit dessen Zustandssumme.

## Literatur

- Feynman, *Mechanik* [33], Kap. 44.
- Fließbach, *Statistische Physik* [3], Kap. 7–13, 15, 17, 20 & 23.
- Huang, *Statistical Mechanics* [5], Kap. 1, 6.3 & 8.4.
- Nolting, *Thermodynamik* [34], Kap. 2, 3.1–3.3, 3.7 & 3.8 und *Statistische Physik* [9], Kap. 1.4.2, 1.5.2 & 2.5.
- Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics* [10], Kap. 2.6–2.11, 3 & 6.6.
- Schwabl, *Statistische Mechanik* [23], Kap. 2.4, 2.6.5, 2.7.3 & 3.1.