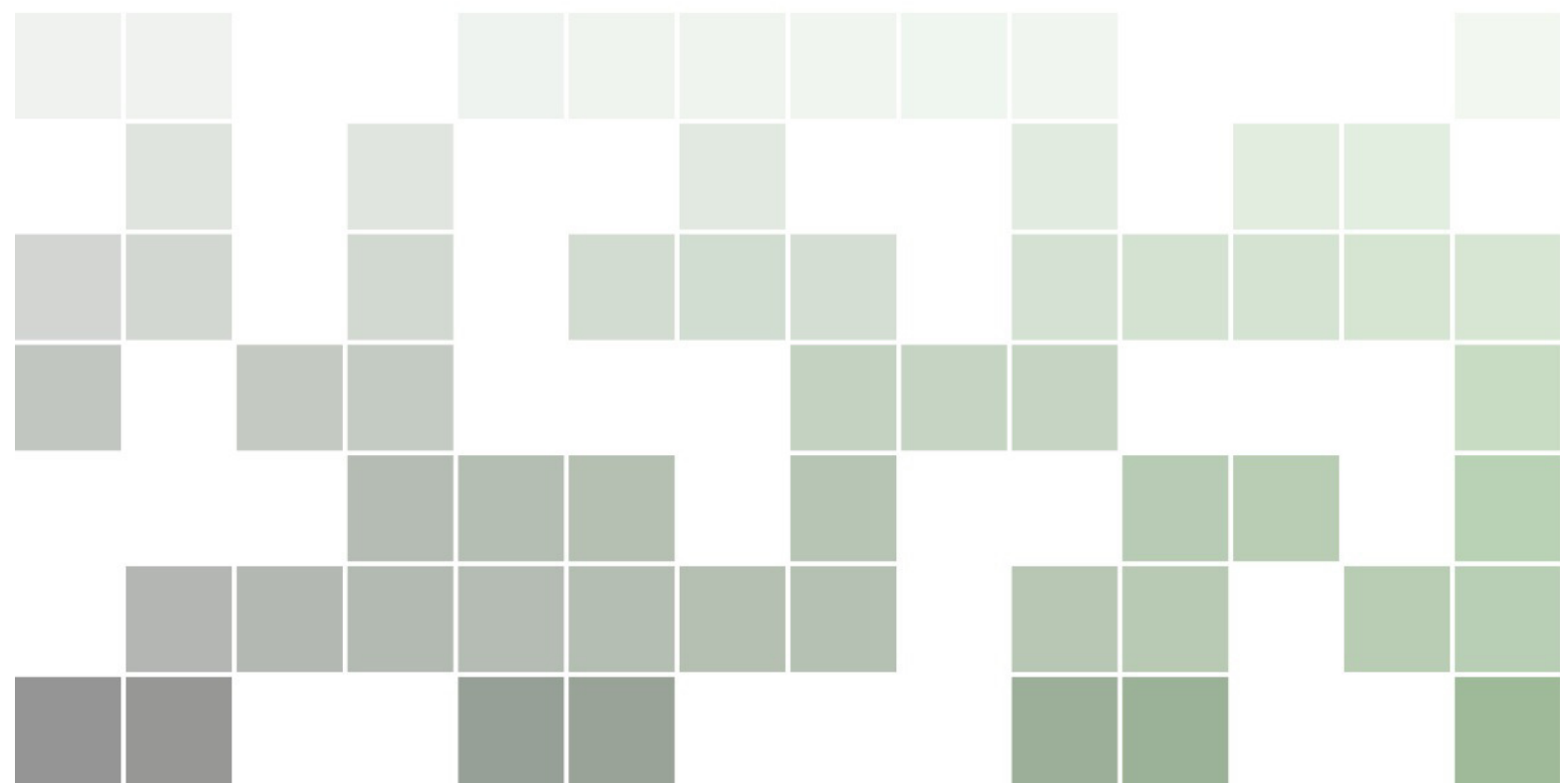


Statistische Physik

Nicolas Borghini

Version vom 12. November 2024



Nicolas Borghini

Universität Bielefeld, Fakultät für Physik

Homepage: <http://www.physik.uni-bielefeld.de/~borghini/>

Email: borghini at physik.uni-bielefeld.de

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
Thermodynamik des Gleichgewichts	5
I Grundbegriffe der Thermodynamik	5
I.1 Gegenstand der Thermodynamik	5
I.2 Thermodynamische Systeme	6
I.2.1 Definitionen	6
I.2.2 Zustand eines thermodynamischen Systems	7
I.2.3 Thermodynamisches Gleichgewicht	8
I.3 Wechselwirkung thermodynamischer Systeme	9
I.3.1 Definitionen, Notationen, Konvention	9
I.3.2 Thermische Wechselwirkungen; Nullter Hauptsatz, Temperatur	11
I.3.3 Mechanische Wechselwirkungen	12
I.3.4 Chemische Wechselwirkungen	15
I.3.5 Elektrische und magnetische Wechselwirkungen	15
II Thermodynamische Hauptsätze	17
II.1 Erster Hauptsatz	17
II.1.1 Innere Energie	17
II.1.2 Erste Beispiele	18
II.1.3 Thermodynamische Koeffizienten	20
II.1.4 Adiabatengleichungen	22
II.2 Zweiter Hauptsatz	24
II.2.1 Thermodynamische Entropie und Reversibilität	24
II.2.2 Wärmekraftmaschinen	26
II.2.3 Einfache Folgerungen aus den ersten beiden Hauptsätzen	30
II.3 Dritter Hauptsatz	32
III Thermodynamische Potentiale	33
III.1 Fundamentalgleichungen der Thermodynamik	34
III.1.1 Gibbs-Fundamentalgleichungen in Energiedarstellung	34
III.1.2 Gibbs–Duhem-Gleichung	35
III.1.3 Entropiedarstellung	35
III.2 Thermodynamische Potentiale	37
III.2.1 Konstruktion neuer Darstellungen durch Legendre-Transformationen	37
III.2.2 Freie Energie	38
III.2.3 Enthalpie	39
III.2.4 Freie Enthalpie	40
III.2.5 Großkanonisches Potential	41
III.2.6 Zusammenfassung	41
III.3 Partielle Ableitungen der thermodynamischen Potentialen	43
III.3.1 Ableitungen erster Ordnung	43
III.3.2 Ableitungen zweiter Ordnung	43

IV	Beispiele von einfachen Systemen.	.47
IV.1	Klassisches ideales Gas	47
IV.1.1	Allgemeines ideales Gas	47
IV.1.2	Einfaches ideales Gas	48
IV.1.3	Mehrkomponentiges ideales Gas	49
IV.2	Nicht-ideale Gase	50
IV.2.1	Virialentwicklung	50
IV.2.2	Van der Waals-Fluid	51
V	Thermodynamik der Phasenübergänge.	.54
V.1	Stabilität eines thermodynamischen Systems	54
V.1.1	Lokale Stabilität und globale Stabilität	54
V.1.2	Phasentrennung und Phasenübergang	56
V.1.3	Rolle der Fluktuationen	57
V.2	Phasenübergänge 1. Ordnung in Einkomponentensystemen	57
V.2.1	Beispiel: van der Waals-ähnliche Zustandsgleichung	58
V.2.2	Stetige und unstetige Größen bei Phasenübergängen 1. Ordnung	60
V.2.3	Phasendiagramm	62
V.3	Phasenübergänge 1. Ordnung in Mehrkomponentensystemen	65
V.4	Kontinuierliche Phasenübergänge	65
	Statistische Physik	.69
	Anhänge	.71
A	Einige nützliche Formeln	.71
B	Totales Differential	.72
C	Homogene Funktionen	.74
D	Legendre-Transformation	.75
D.1	Legendre-Transformation einer Funktion einer Variable	75
D.2	Legendre-Transformation einer Funktion mehrerer Variablen	76
E	Jacobi-Determinanten	.77
	Literaturverzeichnis	.79

Einleitung

Allgemeine Einleitung.
Notationen, Konventionen, usw.

Allgemeine Literaturhinweise

(in alphabetischer Ordnung)

- Blundell & Blundell, *Concepts in thermal physics* [1];
- Callen, *Thermodynamics* [2];
- Fließbach, *Lehrbuch zur theoretischen Physik IV. Statistische Physik* [3];
- Greiner, Neise & Stöcker *Thermodynamik und statistische Mechanik* [4];
- Huang, *Statistical Mechanics* [5];
- Toda, Kubo & Saitô, *Statistical physics I. Equilibrium statistical mechanics* [6];
- Landau & Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik. Band V: Statistische Physik, Teil 1* [7]
- Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik. Band 4/2: Thermodynamik* [8], *Band 6: Statistische Physik* [9].
- Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics* [10];

Erster Teil

**Thermodynamik des
Gleichgewichts**

KAPITEL I

Grundbegriffe der Thermodynamik

-
- I.1 Gegenstand der Thermodynamik 5
 - I.2 Thermodynamische Systeme 6
 - I.2.1 Definitionen 6
 - I.2.2 Zustand eines thermodynamischen Systems 7
 - I.2.3 Thermodynamisches Gleichgewicht 8
 - I.3 Wechselwirkung thermodynamischer Systeme 9
 - I.3.1 Definitionen, Notationen, Konvention 9
 - I.3.2 Thermische Wechselwirkungen; Nullter Hauptsatz, Temperatur 11
 - I.3.3 Mechanische Wechselwirkungen 12
 - I.3.4 Chemische Wechselwirkungen 15
 - I.3.5 Elektrische und magnetische Wechselwirkungen 15
-

In diesem Kapitel werden einige Grundbegriffe der (Gleichgewichts)Thermodynamik eingeführt, beginnend in Abschn. I.1 mit der Frage des Gegenstands der Thermodynamik und dem Unterschied zwischen dem klassischen Zugang — der in den ersten vier (oder fünf?) Kapiteln dieser Vorlesung behandelt wird — und dem statistischen Zugang, der den zweiten Teil der Vorlesung darstellt. Abschnitt I.2 befasst sich dann mit der Definition und der Charakterisierung von thermodynamischen Zuständen, und insbesondere mit Gleichgewichtszuständen. Schließlich werden in Abschn. I.3 die Wechselwirkungen zwischen einem thermodynamischen System und einem anderen physikalischen System untersucht. Insbesondere wird die in solchen Prozessen ausgetauschte Energie diskutiert.

Sei schon hier erwähnt, dass in diesem einleitenden Kapitel mehrmals Fachbegriffe vorkommen, die nicht sofort definiert werden. Dies wird aber in den nächsten Kapiteln stattfinden.

I.1 Gegenstand der Thermodynamik

Die Thermodynamik ist der Bereich der Physik, der sich allgemein mit dem Einfluss von Temperatur auf die Eigenschaften von physikalischen Systemen befasst. Sie setzt sich auch mit den Prozessen auseinander, bei denen Energie — insbesondere in Form von Wärme — ausgetauscht wird.

Man unterscheidet zwischen der *klassischen* oder *phänomenologischen Thermodynamik* und der *statistischen Thermodynamik*. In der ersteren, mit der wir uns in den ersten Kapiteln dieser Vorlesung beschäftigen werden, wird das System als „makroskopisch“ angesehen, indem die Details seiner (mikroskopischen) Struktur — wie, in einem klassischen Bild, die Positionen und Geschwindigkeiten seiner Bestandteile — ignoriert werden.

Die Bezeichnung „klassische Thermodynamik“ kann irreführend sein: hier steht nicht klassisch im Gegensatz zu relativistisch oder quantenmechanisch, sondern zu statistisch. Somit kann man ohne Widerspruch die klassische Thermodynamik eines relativistischen Quantensystems untersuchen.

Stattdessen geht man in der statistischen Thermodynamik von den relevanten mikroskopischen Freiheitsgraden aus, um das makroskopische Verhalten des Systems anhand statistischer Methoden herzuleiten.

Die phänomenologische Thermodynamik beruht auf nur ein paar grundlegenden Prinzipien, und ist in diesem Sinne sehr allgemein. Um Vorhersagen für bestimmte Stoffe machen zu können, müssen dann einige material-abhängige Eigenschaften (thermodynamische Koeffizienten, Zustandsgleichung...) präzisiert werden. Diese können aber nicht im Rahmen der klassischen Thermodynamik selber berechnet werden, sondern müssen aus anderswo — insbesondere aus empirischen Messungen, daher die Bezeichnung „phänomenologisch“ — gewonnen werden. Dagegen lassen sich diese makroskopischen Eigenschaften im Rahmen der statistischen Thermodynamik prinzipiell berechnen, wenn ein Modell für die mikroskopischen Freiheitsgrade und ihre Wechselwirkungen vorhanden ist.

I.2 Thermodynamische Systeme

I.2.1 Definitionen

Definition: Als *System* wird ein Teil des Universums bezeichnet, das — möglicherweise fiktiv — abgegrenzt ist vom Rest des Universums. Dieser Rest bildet dann die *Umgebung* des Systems, und wird als „außen“ betrachtet.

Unter *thermodynamischem System* versteht man dann ein System, das aus vielen Freiheitsgraden besteht, und dessen makroskopischen Eigenschaften von der Temperatur abhängen, wenn es im thermodynamischen Gleichgewicht (s. § I.2.3) ist.

Bemerkung: Selbstverständlich soll die Umgebung in der Praxis nur aus dem Teil des Universums bestehen, der mit dem System interagieren kann.

Je nach der Art der möglichen Wechselwirkungen zwischen dem System und seiner Umgebung definiert man:

- *Isolierte* (auch: *abgeschlossene*) *Systeme* tauschen weder Energie noch Materie mit ihrer Umgebung aus.
- Ein *geschlossenes System* kann Energie in Form von mechanischer Arbeit, Wärme oder elektromagnetischer Strahlung mit seiner Umgebung austauschen. Dagegen findet kein Austausch von Materie statt, und dementsprechend auch nicht der zugehörige Energieaustausch.
- Bei *offenen Systemen* können sowohl Energie als Materie die Grenzen des Systems passieren.

In diesen Definitionen bezeichnet „Materie“ alles, was Masse (im klassischen Sinne) hat. Somit bleibt in der nicht-relativistischen Thermodynamik die Masse von geschlossenen Systemen konstant. Hiernach wird anstatt von Materie oft von „Teilchen“ gesprochen, wobei der Begriff allgemein für Moleküle, Atome, Elementarteilchen, ... benutzt wird. Dann ist die Anzahl dieser Teilchen auch eine Erhaltungsgröße in geschlossenen Systemen.

Systeme, die elektrische Arbeit mit ihrer Umgebung austauschen können, werden manchmal als geschlossen betrachtet, obwohl ein Austausch von elektrischen Ladungsträgern stattfindet, so dass sie streng genommen offen sind.

Bei isolierten Systemen sind die Energie und die Teilchenzahl erhalten.

Bemerkung: Die elementaren Bausteine, die die relevanten Freiheitsgrade eines thermodynamischen Systems bilden, können auch „nicht-materieller Natur“ sein. Somit lässt sich die Thermodynamik von Photonen oder Phononen — die aus der Quantisierung des elektromagnetischen Feldes bzw. von den Schwingungsmoden eines Festkörpers resultieren — oder ähnlichen „elementaren Anregungen“ (eines quantisierten Feldes) untersuchen. In diesem Falle ist der Unterschied zwischen dem Austausch von Energie oder „Teilchen“ nicht klar definiert, so dass man (oft implizit) das System entweder als

isoliert oder offen modelliert, d.h. die Energie und die Teilchenzahl des Systems sind entweder beide konstant oder beide nicht erhalten.

I.2.2 Zustand eines thermodynamischen Systems

Um die Eigenschaften eines makroskopischen Systems zu charakterisieren, benutzt man Größen, die Aussagen über das System als ganzes erlauben, nicht über die unterliegenden mikroskopischen Freiheitsgrade. Solche (prinzipiell messbaren) physikalischen Größen werden *thermodynamische* (oder *makroskopische*) *Zustandsvariablen* oder *Zustandsgrößen*.

Beispiele solcher Zustandsgrößen sind allgemein die Temperatur T , die Teilchenzahl N (bzw. $\{N_a\}$, falls es mehrere Arten von „Teilchen“ gibt), die innere Energie U , die Entropie S , das chemische Potential μ (bzw. $\{\mu_a\}$ wenn es mehrere Teilchenarten gibt)... Bei Fluiden — Flüssigkeiten und Gasen — gibt es noch den Druck \mathcal{P} , das Volumen \mathcal{V} ... Bei deformierbaren Festkörpern wird die Deformation (relativ zu einem Referenzzustand) mithilfe eines Verzerrungstensors zweiter Stufe charakterisiert. Magnetische bzw. dielektrische Materialien werden noch durch die Magnetisierung \vec{M} bzw. die elektrische Polarisation \vec{P} und das äußere Magnetfeld (die magnetische Induktion) \vec{B} bzw. das äußere elektrische Feld \vec{E} berücksichtigt.

Ein makroskopischer Zustand, kurz *Makrozustand*, wird dann durch die Angabe eines Satzes von Werten für die (relevanten) Zustandsgrößen definiert.

Bemerkung: Man unterscheidet manchmal zwischen äußeren (Zustands)variablen — die dann oft als *Parameter* bezeichnet werden — und inneren Variablen. Dabei sind die äußeren Parameter solche, die dem System von außen vorgegeben sind (z.B. die Temperatur, wenn das System im thermischen Kontakt mit einem *Wärmebad* ist); die restlichen Zustandsgrößen sind dann die inneren Variablen. Offensichtlich hängt dieser Unterschied vom Problem unter Betrachtung ab.

Die Werte einiger Zustandsgrößen sind proportional zur Größe des Systems: Teilchenzahl und Volumen — N und \mathcal{V} sind eigentlich die natürlichen Maße für die Systemgröße —, sowie in manchen Fällen (s. aber die zweite Bemerkung unten) innere Energie, Magnetisierung (in einem homogenen Magnetfeld)... Solche Zustandsgrößen heißen *extensiv*.

Wiederum gibt es Zustandsgrößen, deren Wert nicht von der Materiemenge abhängt: Temperatur, Druck, äußeres Magnetfeld... Die werden *intensiv* genannt.

Bemerkungen:

* Neben den extensiven und intensiven Variablen gibt es auch Größen, die weder proportional noch unabhängig zur Systemgröße — bzw. zum Teilchenzahl N — sind. Beispielsweise wird der Wert der Oberfläche des Systems (oft) wie $N^{2/3}$ skalieren.

* Ob die innere Energie (und andere Zustandsgrößen) extensiv ist, hängt eigentlich von den unterliegenden Wechselwirkungen zwischen den mikroskopischen Freiheitsgraden ab. Bei *schwacher Kopplung* ist die Wechselwirkungsenergie zwischen „Teilchen“ vernachlässigbar klein gegenüber die restliche Energie (z.B. kinetische Energie). Dann wird die innere Energie U eine extensive Größe sein. Diese Annahme der schwachen Kopplung wird (oft stillschweigend) in dieser Vorlesung immer gemacht.

Die Annahme ist aber nicht immer gültig in realen Systemen. Insbesondere ist sie verletzt in einem System mit langreichweitigen und nicht abgeschirmten Wechselwirkungen, wie z.B. im Fall von astronomischen Körpern, die über Gravitationskräfte interagieren. In Systemen mit signifikanten Oberflächeneffekten — wie z.B. in der Physik von dünnen Filmen — wird die innere Energie auch nicht proportional zum Volumen sein.

Ein schwach gekoppeltes thermodynamisches System mit Volumen \mathcal{V} kann (zumindest gedanklich) in viel kleinere, identische (Teil)Systeme mit Volumina \mathcal{V}_i unterteilt werden, die sich noch als

thermodynamische System betrachten lassen. Das Gesamtsystem wird *homogen* genannt, wenn seine Eigenschaften „überall gleich“ sind: einerseits skalieren die extensiven Variablen X_i für die kleinen Systeme wie die Volumina, d.h. $X_i = (\mathcal{V}_i/\mathcal{V})X$ mit dem Wert X der Zustandsgröße im Gesamtsystem. Andererseits nehmen die intensiven Variablen in den kleinen Systemen die gleichen Werte an; z.B. haben alle Teilsysteme die gleiche Temperatur $T_i = T$ wie das große System. Sonst handelt es sich um ein *inhomogenes* System.

In einem inhomogenen thermodynamischen System können also die intensiven Zustandsvariablen ortsabhängig sein. Dementsprechend sollten sie durch Felder beschrieben werden, wie z.B. $T(\vec{r})$ — wobei man gerne die Ortsvariable \vec{r} als kontinuierlich betrachtet. Dann ist der thermodynamische Zustand des Systems durch die Angabe dieser Felder (und der lokalen Dichten der extensiven Variablen) charakterisiert.

1.2.3 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 in 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.

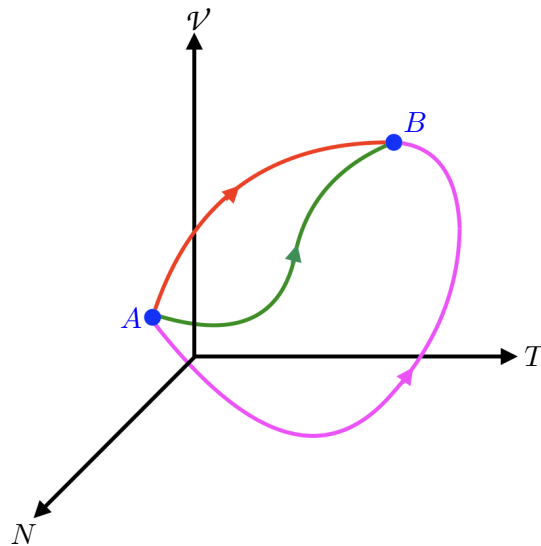


Abbildung I.1 – Mögliche Wege im Zustandsraum für endliche thermodynamische Prozesse zwischen den Zuständen A und B .

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:

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

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.

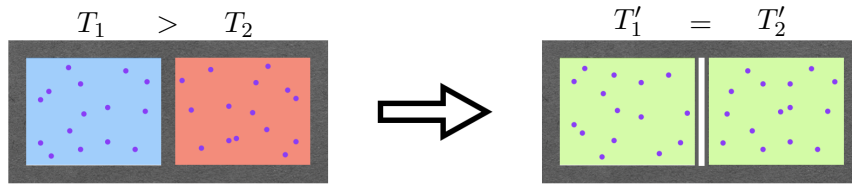


Abbildung I.2 – Temperaturengleich zwischen zwei Systemen im thermischen Kontakt.

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.

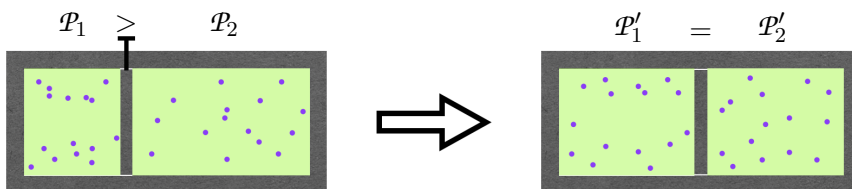


Abbildung I.3 – Druckausgleich zwischen zwei Systemen im mechanischen Kontakt.

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.

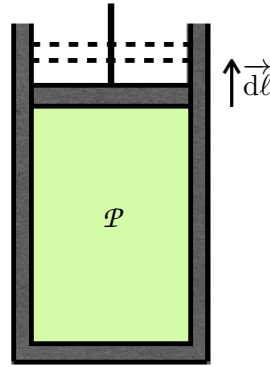


Abbildung I.4 – Zur Illustration der Arbeit der Druckkräfte.

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 $\vec{d\ell}$ 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

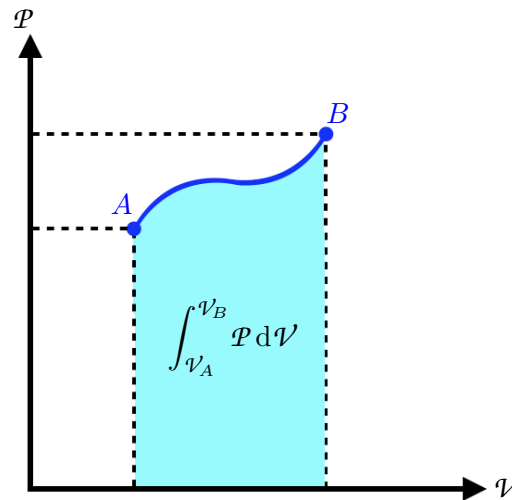


Abbildung I.5 – Darstellung des Integrals $\int_A^B P dV$ im P - V -Diagramm.

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.

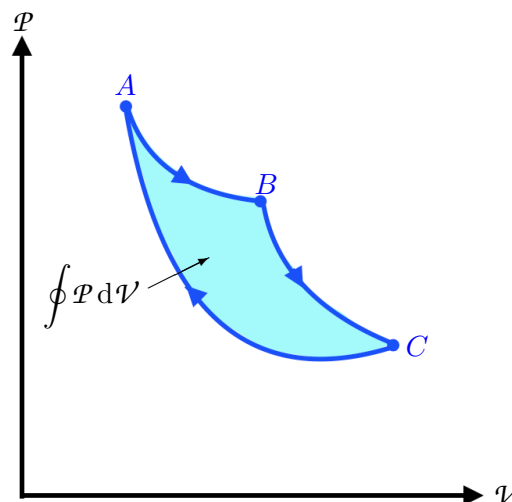


Abbildung I.6 – Zur Arbeit der Druckkräfte in einem Kreisprozess $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$. Hier ist $W_{\text{mech}} < 0$: das System leistet Arbeit.

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 .

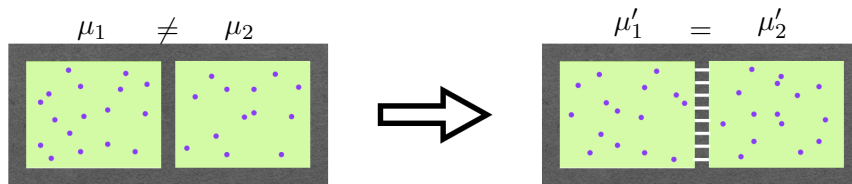


Abbildung I.7 – Chemischer Ausgleich zwischen zwei Systemen, die durch eine permeable Wand getrennt sind.

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: Die Ausdrücke (I.10) und (I.11) sehen offensichtlich ähnlich denen 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. 1.
- Nolting, *Thermodynamik* [8] Kap. 1.

KAPITEL II

Thermodynamische Hauptsätze

II.1	Erster Hauptsatz	17
II.1.1	Innere Energie	17
II.1.2	Erste Beispiele	18
II.1.3	Thermodynamische Koeffizienten	20
II.1.4	Adiabatengleichungen	22
II.2	Zweiter Hauptsatz	24
II.2.1	Thermodynamische Entropie und Reversibilität	24
II.2.2	Wärmekraftmaschinen	26
II.2.3	Einfache Folgerungen aus den ersten beiden Hauptsätzen	30
II.3	Dritter Hauptsatz	32

In diesem Kapitel wird die „historische“ Formulierung der phänomenologischen Thermodynamik, basierend auf ein paar Hauptsätzen, dargelegt. Der „Nullte Hauptsatz“, dessen Wichtigkeit für die Einführung des Begriffs der Temperatur lange nicht anerkannt blieb, wurde schon in § I.3.2 eingeführt. Hiernach werden die drei restliche Hauptsätze in Abschn. II.1 bis II.3 dargestellt und anhand von Beispielen illustriert.

In diesem Kapitel werden manche Ergebnisse am Beispiel des Modells des klassischen idealen Gases illustriert, das ausführlicher in Abschn. IV.1 dargestellt wird.

II.1 Erster Hauptsatz

Aus heutiger Sicht ist der sog. Erste Hauptsatz der Thermodynamik trivial und besagt „nur“, dass Energie in verschiedenen Formen — darunter Wärme — vorkommt, und eine Erhaltungsgröße ist. Als er allmählich aus experimentellen Ergebnissen kurz vor Mitte des 19. Jahrhunderts mehrfach durch Mayer^(a) (1841), Joule^(b) (1844) und Helmholtz^(c) (1847) entdeckt wurde, war Energieerhaltung aber noch keine wohl etablierte Tatsache. Bei der Formulierung des ersten Hauptsatzes spielt eine Zustandsgröße von thermodynamischen Systemen, die innere Energie, eine wichtige Rolle (§ II.1.1). In § II.1.2 werden ein paar erste Anwendungsbeispiele des Hauptsatzes vorgestellt. Aus dem Hauptsatz kann man mathematische Relationen zwischen einigen der Koeffizienten, die das Verhalten von (einfachen) Fluiden im thermodynamischen Gleichgewicht charakterisieren (§ II.1.3). Schließlich befasst sich § II.1.4 mit Systemänderungen ohne Wärmeaustausch.

II.1.1 Innere Energie

Jedem thermodynamischen System — egal ob im Gleichgewicht oder nicht — kann man eine Zustandsgröße zuordnen, die *innere Energie* U . Für ein isoliertes makroskopisches System ist sie einfach gleich der Gesamtenergie E relativ zum Bezugssystem, in welchem das System ruht — so dass es keine globale kinetische Translations- oder Rotationsenergie gibt. Dank der Annahme eines

^(a)R. MAYER, 1814–1878 ^(b)J. P. JOULE, 1818–1889 ^(c)H. (von) HELMHOLTZ, 1821–1894

isolierten Systems trägt auch keine potentielle Energie in einem äußeren Potential zur Gesamtenergie bei.

Der physikalische Inhalt des *ersten Hauptsatzes der Thermodynamik* ist zweifach: zum einen handelt es sich um den allgemein geltenden *Energiesatz*; zum anderen wird Wärme als eine Energieform erklärt, die in diesem Energiesatz neben der üblichen mechanischen Arbeit berücksichtigt werden soll. In einer modernen Formulierung lautet der Hauptsatz:

Die innere Energie U eines isolierten Systems ist konstant.

Wenn ein nicht-isoliertes System mit fester Teilchenzahl eine von außen am System geleistete infinitesimale mechanische Arbeit δW sowie eine von außen zugeführte infinitesimale Wärme δQ empfängt, so ändert sich der Zustand des Systems in einen neuen Zustand. In dieser Änderung hängt die Summe

$$\delta W + \delta Q = dU$$

(II.1a)

nur von Anfangs- und Endzustand ab, während δW und δQ separat vom Prozess abhängen.

Für endliche zugeführte Arbeit W und Wärme Q , entsprechend einer Änderung des Zustands des Systems vom Anfangszustand A bis zum Endzustand B , wird Gl. (II.1a) zu

$$W + Q = U_B - U_A, \quad (\text{II.1b})$$

mit der inneren Energie U_A bzw. U_B des Systems im Anfangs- bzw. Endzustand.

Mikroskopisch gesehen besteht die innere Energie eines Systems aus einerseits den kinetischen Energien der „Teilchen“ relativ zum Schwerpunkt des Systems, und andererseits die (potentiellen) Wechselwirkungsenergien zwischen den Teilchen.

II.1.2 Erste Beispiele

In diesem und den zwei nächsten Abschnitten werden einkomponentige Fluide mit fester Teilchenzahl im thermodynamischen Gleichgewicht betrachtet, die sich vollständig durch zwei der drei Variablen T , \mathcal{V} , \mathcal{P} charakterisieren lassen.

Außer im § II.1.2b wird angenommen, dass das Fluid in seinen Änderungen im mechanischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung bleibt, so dass die an ihm geleistete Arbeit durch das Integral von $\delta W = -\mathcal{P} d\mathcal{V}$ [Eq. (I.7a)] gegeben ist.

II.1.2a Sonderfälle

Isochore Transformation

Eine Zustandsänderung bei konstantem Volumen wird *isochor* genannt.

In diesem Fall leisten die Druckkräfte keine Arbeit, $W = 0$ so dass der erste Hauptsatz (II.1b) zu

$$Q_{\mathcal{V}} = U_B - U_A, \quad (\text{II.2})$$

wobei das tiefgestellte \mathcal{V} geschrieben wurde, um an das konstante Volumen während der Transformation zu erinnern.

Isobare Transformation

Eine Transformation bei konstantem Druck heißt *isobar*.

In dem Fall lässt sich die elementare Arbeit $-\mathcal{P} d\mathcal{V}$ sofort zwischen dem Anfangs- und dem Endzustand integrieren: $W = -\mathcal{P}(\mathcal{V}_B - \mathcal{V}_A)$. Dementsprechend lautet der erste Hauptsatz (II.1b)

$$\mathcal{P}(\mathcal{V}_A - \mathcal{V}_B) + Q_{\mathcal{P}} = U_B - U_A, \quad (\text{II.3})$$

mit jetzt einem tiefgestellten \mathcal{P} für den konstanten Druck. Dies lässt sich sofort in der Form

$$Q_{\mathcal{P}} = U_B + \mathcal{P}\mathcal{V}_B - U_A - \mathcal{P}\mathcal{V}_A \tag{II.4}$$

umschreiben.

Jetzt kann man die Tatsache verwenden, dass der konstante Druck \mathcal{P} gleich sowohl dem Druck \mathcal{P}_A im Anfangszustand als jenem \mathcal{P}_B im Endzustand ist. Unter Einführung der *Enthalpie*

$$H \equiv U + \mathcal{P}\mathcal{V}, \tag{II.5}$$

die offensichtlich wie U , \mathcal{P} und \mathcal{V} eine Zustandsgröße ist, nimmt Gl. (II.4) die kürzere Form

$$Q_{\mathcal{P}} = H_B - H_A \tag{II.6}$$

an.

Bemerkung: Laut Gl. (II.2) und (II.6) hängt die in isochoren oder isobaren Änderungen ausgetauschte Wärme nur von den Endpunkten der Transformation ab.

Die Trajektorie im \mathcal{P} - \mathcal{V} -Diagramm ist aber wegen der Bedingung eines konstanten Volumens bzw. Drucks nicht ganz beliebig.

Kreisprozesse

Im Fall eines Kreisprozesses führt Gl. (II.1b) mit $A = B$ sofort zu

$$W + Q = 0, \tag{II.7}$$

d.h. die dem System zugeführten Arbeit und Wärme sind in Betrag gleich groß.

Bemerkungen:

* Für Gl. (II.7) ist die Annahme, dass das System im mechanischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung ist, irrelevant. Sie wird nur wichtig, wenn man versucht, die Arbeit W explizit zu berechnen (wie z.B. in § II.2.2 b).

* Aus $\Delta U = 0$ bei Kreisprozessen folgt, dass es keine periodisch arbeitende Maschine (Motor, Kühlschrank...) geben kann, die nur Energie abgibt — kein „Perpetuum mobile erster Art“: jede Maschine soll so viele Energie (egal ob Arbeit oder Wärme) der Umgebung entziehen, wie sie ihr abgibt.

II.1.2b Joule–Gay-Lussac-Versuch

Im zuerst (1807) von Gay-Lussac^(d) und später sorgfältiger (und genauer) von Joule^(e) (1845) durchgeführten Versuch kann sich ein Gas in ein vorher leeres Volumen ausdehnen, wie in Abb. II.1 vereinfacht dargestellt wird.

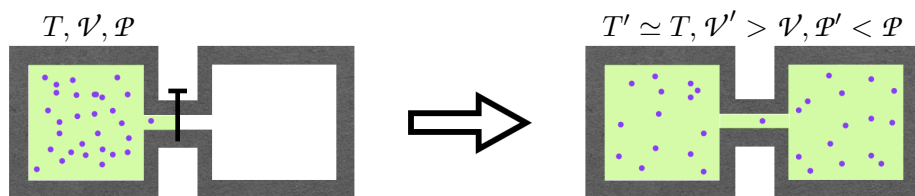


Abbildung II.1 – Darstellung der Ausdehnung eines Gases in ein leeres Volumen (Joule–Gay-Lussac-Versuch).

Im Anfangszustand befindet sich das Gas im thermodynamischen Gleichgewicht bei der Temperatur T in einem Behälter mit Volumen \mathcal{V} , der von einem zweiten getrennt ist, in dem Vakuum

^(d)L.-J. GAY-LUSSAC, 1778–1850 ^(e)J. P. JOULE, 1818–1889

herrscht. Die zwei Behälter (Gesamtvolumen \mathcal{V}') sind isoliert von der Umgebung. Die Hemmung zwischen den Behältern wird entfernt — die dabei am System geleistete Arbeit soll vernachlässigbar klein sein —, so dass sich das Gas in das ganze Volumen ausdehnen kann. Schnell erreicht es einen neuen Gleichgewichtszustand mit einer Temperatur T' , die (fast) die gleiche ist wie vor der Ausdehnung: $T' \simeq T$.

Um die genaue physikalische Bedeutung dieses Ergebnisses nachzuvollziehen, soll man den ersten Hauptsatz für die Zustandsänderung des Gases berücksichtigen. Zum einen ist die zugeführte Wärme per Annahme Null: eine solche Transformation mit $Q = 0$ heißt *adiabatisch*.

Zum anderen verschwindet ebenfalls die am Gas geleistete Arbeit, $W = 0$. Hier muss man vorsichtig sein und auf die Form (I.6) der infinitesimalen Arbeit: das Gas ist nämlich nicht im mechanischen Gleichgewicht mit dem Vakuum, das keine Kraft übt, im ursprünglich leeren Behälter. Dementsprechend muss man explizit den von außen geübten Druck \mathcal{P}_{ext} benutzen, der hier aber Null ist, woraus $W = 0$ folgt.

Insgesamt ergibt sich also $W + Q = 0$, d.h. die innere Energie des Gases ändert sich nicht im Prozess: $\Delta U = 0$.

Schreibt man jetzt U als Funktion der Zustandsvariablen T und \mathcal{V} — in der Transformation bleibt die Teilchenzahl erhalten —, und demzufolge das totale Differential

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathcal{V}, N} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}} \right)_{T, N} d\mathcal{V}, \quad (\text{II.8})$$

so bedeutet $\Delta U = 0$ bei (fast) konstanter Temperatur und fester Teilchenzahl, dass die innere Energie nicht — eigentlich, sehr wenig — vom Volumen \mathcal{V} abhängt, d.h. U kann nur von T und N abhängen.

Im Modell des idealen Gases (s. Abschn. IV.1) wird postuliert, dass sich U als Funktion von nur T und N ausdrücken lässt.

Bemerkung: Die Zustandsänderung des Gases im Joule–Gay-Lussac-Versuch ist offensichtlich irreversibel!

II.1.3 Thermodynamische Koeffizienten

Zur Berechnung der in Prozessen ausgetauschte Wärme werden verschiedene Koeffizienten eingeführt, die von der untersuchten Substanz abhängen. Dabei kann man unterscheiden zwischen den *Wärmekapazitäten*, die die bei einer Temperaturänderung (und in Abwesenheit von Phasenübergang) ausgetauschte Wärme charakterisieren, und den Koeffizienten zur Beschreibung der Wärme, die bei der Änderung einer anderen Zustandsvariable — insbesondere Volumen oder Druck — unter konstanter Temperatur auftritt.

Wir nehmen wieder als Beispiel ein einfaches Fluid mit fester Teilchenzahl N , das sich mit zwei Variablen unter T , \mathcal{V} , \mathcal{P} vollständig beschreiben lässt. Sei δQ die infinitesimale Wärme, die bei einer quasi-statischen Änderung vom Gleichgewichtszustand $(\mathcal{P}, \mathcal{V}, T)$ in den infinitesimal benachbarten Zustand $(\mathcal{P}+d\mathcal{P}, \mathcal{V}+d\mathcal{V}, T+dT)$ ausgetauscht wird. Abhängig vom verwendeten Satz unabhängiger Variablen nimmt δQ unterschiedliche Formen an:

- Variablen T und \mathcal{V} : $\delta Q = C_{\mathcal{V}} dT + L_T^{\mathcal{V}} d\mathcal{V}$, (II.9a)

- Variablen T und \mathcal{P} : $\delta Q = C_{\mathcal{P}} dT + L_T^{\mathcal{P}} d\mathcal{P}$, (II.9b)

- Variablen \mathcal{P} und \mathcal{V} : $\delta Q = \lambda_{\mathcal{V}}^{\mathcal{P}} d\mathcal{P} + \lambda_{\mathcal{P}}^{\mathcal{V}} d\mathcal{V}$. (II.9c)

Wir werden annehmen, dass sich das Fluid während der Änderung ständig im mechanischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung befindet, so dass die an ihm geleistete Arbeit der (äußeren) Druckkräfte in der Form $\delta W = -\mathcal{P} d\mathcal{V}$ [Gl. (I.7a)] geschrieben werden kann.

Bemerkung: Die in Gl. (II.9) auftretenden Koeffizienten hängen generell vom (Anfangs)Zustand $(\mathcal{P}, \mathcal{V}, T, N)$ — wobei nur drei dieser Variablen unabhängig von einander sind — des Systems ab. Beispielsweise sollte man $C_{\mathcal{V}}(T, \mathcal{V}, N)$ schreiben, um genauer zu sein. Dies wird im Folgenden der Kürze halber nicht gemacht.

II.1.3a Wärmekapazitäten

In Gl. (II.9a) und (II.9b) sind $C_{\mathcal{V}}$ und $C_{\mathcal{P}}$ die *isochoren* und *isobaren Wärmekapazitäten*. Sie geben die infinitesimale Wärme an, die bei Änderung der Temperatur um dT bei konstantem Volumen oder Druck ausgetauscht wird.

$C_{\mathcal{V}}$ und $C_{\mathcal{P}}$ beschreiben ein System unabhängig von seiner „Größe“ (Teilchenzahl). Neben ihnen führt man auch die *molaren Wärmekapazitäten* $C_{\mathcal{V},\text{mol}}$, $C_{\mathcal{P},\text{mol}}$ und die *spezifischen Wärmekapazitäten* $c_{\mathcal{V}}$, $c_{\mathcal{P}}$ ein. Die Ersteren bzw. die Letzteren beziehen sich auf ein System mit einem Mol bzw. einem Kilogramm von Substanz. Wenn n und m die Molzahl (offiziell: *Stoffmenge*) und die Masse des Systems bezeichnen, gilt

$$C_{\mathcal{V}/\mathcal{P}} = n C_{\mathcal{V}/\mathcal{P},\text{mol}} = m c_{\mathcal{V}/\mathcal{P}}. \quad (\text{II.10})$$

Bemerkung: Die Relationen (II.10) sind weniger trivial, als sie aussehen. Sie setzen nämlich implizit die Extensivität der Wärmekapazitäten voraus, d.h., wie wir bald sehen werden, dass innere Energie und Enthalpie extensive Zustandsgrößen sind. Da dies in stark gekoppelten Systemen nicht unbedingt der Fall ist, verlieren die molaren und spezifischen Größen bei solchen Systemen an Sinn.

Setzt man den Ausdruck (II.9a) der infinitesimalen Wärme δQ in Variablen (T, \mathcal{V}) in den ersten Hauptsatz (II.1a) ein, so ergibt sich

$$dU = C_{\mathcal{V}} dT + (L_T^{\mathcal{V}} - \mathcal{P}) d\mathcal{V}. \quad (\text{II.11})$$

Die Identifizierung dieses Ausdrucks mit dem des totalen Differentials (II.8) der inneren Energie in Variablen (T, \mathcal{V}) führt sofort zu

$$C_{\mathcal{V}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathcal{V}, N}. \quad (\text{II.12})$$

Diese Formel kann auch als definierende Gleichung für die isochore Wärmekapazität genommen werden, insbesondere, wenn man aus einem Modell — möglicherweise für die unterliegende mikroskopische Physik — die innere Energie und deren Abhängigkeit von der Temperatur berechnet hat. Dann folgt die Form (II.9a) der ausgetauschten Wärme daraus (und aus dem ersten Hauptsatz). Die gleiche Anmerkung gilt auch für den Ausdruck (II.14) der isobaren Wärmekapazität und die Ausdrücke der Koeffizienten $L_T^{\mathcal{X}}$ im nächsten Paragraphen.

Wenn man die Variablen (T, \mathcal{P}) und dementsprechend den Ausdruck (II.9b) der infinitesimalen Wärme benutzt, ergibt der erste Hauptsatz

$$dU = C_{\mathcal{P}} dT + L_T^{\mathcal{P}} d\mathcal{P} - \mathcal{P} d\mathcal{V}.$$

Dabei ist das in der Arbeit auftretende Differential $d\mathcal{V}$ etwa ungünstig, so man stattdessen das Differential der Enthalpie betrachtet. Aus $dH = dU + \mathcal{P} d\mathcal{V} + \mathcal{V} d\mathcal{P}$ folgt

$$dH = C_{\mathcal{P}} dT + (L_T^{\mathcal{P}} + \mathcal{V}) d\mathcal{P} \quad (\text{II.13})$$

und nach Identifizierung mit den partiellen Ableitungen der Enthalpie erhält man

$$C_{\mathcal{P}} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{\mathcal{P}, N}. \quad (\text{II.14})$$

Mit den isochoren und isobaren Wärmekapazitäten definiert man den *adiabatischen Index*

$$\gamma \equiv \frac{C_{\mathcal{P}}}{C_{\mathcal{V}}}, \quad (\text{II.15})$$

der auch *AdiabateneXponent* genannt wird.

II.1.3b Andere Koeffizienten

Im Kontrast zu den Wärmekapazitäten geben die in Gl. (II.9) eingeführten Koeffizienten $L_T^{\mathcal{X}}$ die bei der Änderung $d\mathcal{X}$ der Zustandsvariable \mathcal{X} unter konstanter Temperatur aufgenommene *latente*

Wärme $L_T^X dX$ an. Bei den Koeffizienten $\lambda_{\mathcal{V}}^{\mathcal{P}}$ und $\lambda_{\mathcal{P}}^{\mathcal{V}}$ kann man nicht so einfach zwischen latenter und „sensibler“ Wärme unterscheiden — wobei die letztere die Wärme bezeichnet, die bei einer Temperaturänderung ausgetauscht wird —, denn Variationen von Volumen oder Druck können von einer Variation der Temperatur begleitet werden.

Aus der Identifizierung der Terme in $d\mathcal{V}$ im Differential (II.8) und in Gl. (II.11) folgert man

$$L_T^{\mathcal{V}} = \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}} \right)_{T,N} + \mathcal{P}, \quad (\text{II.16})$$

wobei \mathcal{P} über die thermische Zustandsgleichung des Systems als Funktion der Temperatur und des Volumens aufgefasst werden kann. Ähnlicher findet man

$$L_T^{\mathcal{P}} = \left(\frac{\partial H}{\partial \mathcal{P}} \right)_{T,N} - \mathcal{V}. \quad (\text{II.17})$$

Fasst man schließlich die innere Energie als Funktion der Variablen $(\mathcal{P}, \mathcal{V})$ auf und vergleicht man sein Differential mit der Form, die aus Gl. (II.9c) und dem ersten Hauptsatz mit der Arbeit $\delta W = -\mathcal{P} d\mathcal{V}$ folgt, so findet man

$$\lambda_{\mathcal{V}}^{\mathcal{P}} = \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{P}} \right)_{\mathcal{V},N} \quad \text{und} \quad \lambda_{\mathcal{P}}^{\mathcal{V}} = \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}} \right)_{\mathcal{P},N} + \mathcal{P}. \quad (\text{II.18})$$

II.1.3c Weitere Relationen

Die sechs in Gl. (II.9) eingeführten Koeffizienten sind nicht unabhängig von einander, weil Temperatur, Volumen und Druck eines einfachen Systems mit fester Teilchenzahl miteinander über die thermische Zustandsgleichung $f(\mathcal{P}, \mathcal{V}, T) = 0$ verknüpft sind. Dank der Letzteren kann man z.B. die Temperatur als Funktion von \mathcal{V} und \mathcal{P} schreiben, mit dem Differential

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{V}} \right)_{\mathcal{P},N} d\mathcal{V} + \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{P}} \right)_{\mathcal{V},N} d\mathcal{P}.$$

Dieses Differential kann dann in Gl. (II.9a) und (II.9b) eingesetzt werden: der Vergleich der resultierenden Gleichungen mit Gl. (II.9c) gibt dann

$$\lambda_{\mathcal{V}}^{\mathcal{P}} = C_{\mathcal{V}} \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{P}} \right)_{\mathcal{V},N}, \quad \lambda_{\mathcal{P}}^{\mathcal{V}} = C_{\mathcal{P}} \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{V}} \right)_{\mathcal{P},N} \quad (\text{II.19})$$

sowie

$$L_T^{\mathcal{V}} = (C_{\mathcal{P}} - C_{\mathcal{V}}) \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{V}} \right)_{\mathcal{P},N} \quad \text{und} \quad L_T^{\mathcal{P}} = (C_{\mathcal{V}} - C_{\mathcal{P}}) \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{P}} \right)_{\mathcal{V},N}. \quad (\text{II.20})$$

II.1.4 Adiabatangleichungen

Unter den speziellen Transformationen eines Systems gibt es noch die adiabatischen Zustandsänderung, bei denen definitionsgemäß keine Wärme ausgetauscht wird. Wenn das System — das hier ein einfaches Fluid sein wird — während der Änderung im mechanischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung bleibt, so dass $\delta W = -\mathcal{P} d\mathcal{V}$ gilt, definiert die Bedingung $\delta Q = 0$ neue Zusammenhänge zwischen den Variablen $(\mathcal{P}, \mathcal{V}, T)$, sogenannte *Adiabatangleichungen*.

Bemerkung: Die Bedingung des mechanischen Gleichgewichts ist wichtig! Zum Beispiel ist die Transformation des Gases im Joule–Gay–Lussac-Versuch (§ II.1.2 b) adiabatisch, aber nicht quasi-statisch, so dass das Gas während der Ausdehnung nicht im mechanischen Gleichgewicht mit seiner (leeren) Umgebung ist. In dem Fall gelten die hiernach hergeleiteten Adiabatangleichungen nicht.

Mit $\delta Q = 0$ und der angenommenen Form der Arbeit kommt

$$\delta W = -\mathcal{P} d\mathcal{V} = dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathcal{V},N} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}} \right)_{T,N} d\mathcal{V},$$

wobei die innere Energie als Funktion der Variablen T und \mathcal{V} betrachtet wird. Dies gibt sofort

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\mathcal{V},N} dT = -\left[\mathcal{P} + \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}}\right)_{T,N}\right] d\mathcal{V},$$

d.h. unter Einführung der isochoren Wärmekapazität (II.12)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{V}}\right)_{\text{ad.}} = -\frac{\mathcal{P} + (\partial U/\partial \mathcal{V})_{T,N}}{C_{\mathcal{V}}}. \quad (\text{II.21})$$

Dabei wurde die tiefgestellte Bezeichnung ad. benutzt, um an die Bedingung eines adiabatischen Prozesses zu erinnern.

Alternativ kann man von der infinitesimalen Änderung der Enthalpie ausgehen, die hier mit $\delta W = -\mathcal{P} d\mathcal{V}$ und $\delta Q = 0$ die Form $dH = \mathcal{V} d\mathcal{P}$ annimmt, und mit ähnlichen Schritten auf das Ergebnis

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{P}}\right)_{\text{ad.}} = \frac{\mathcal{V} - (\partial H/\partial \mathcal{P})_{T,N}}{C_{\mathcal{P}}} \quad (\text{II.22})$$

kommen. Diese Gleichungen (II.21) und (II.22) — sowie die daraus folgende Relation zwischen Druck und Volumen — werden *Adiabatengleichungen* genannt.

Bemerkung: Man muss auf den Unterschied zwischen diesen Adiabatengleichungen und Zustandsgleichungen achten: die Ersteren sind charakteristisch für (adiabatische quasi-statische) Prozesse, während die Letzteren Eigenschaften der Substanzen selber sind.

Adiabatengleichungen für das einfache klassische ideale Gas

Die allgemeine Relation (II.21) vereinfacht sich stark im Fall des einfachen klassischen Gases mit thermischer Zustandsgleichung $\mathcal{P}\mathcal{V} = nRT$ und innerer Energie $U = C_{\mathcal{V}}T$, wobei n die Molzahl ist — die hier konstant bleibt.

Dann verschwindet nämlich die partielle Ableitung der inneren Energie im Zähler von Gl. (II.21), die zu

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{V}}\right)_{\text{ad.}} = -\frac{nRT}{C_{\mathcal{V}}\mathcal{V}} \quad (\text{II.23})$$

wird. Aus der Enthalpie $H = U + \mathcal{P}\mathcal{V} = (C_{\mathcal{V}} + nR)T$ folgt dann die isobare Wärmekapazität [Gl. (II.12)] $C_{\mathcal{P}} = C_{\mathcal{V}} + nR$, so dass das Produkt nR durch die Differenz $C_{\mathcal{P}} - C_{\mathcal{V}}$ ersetzt werden kann:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{V}}\right)_{\text{ad.}} = -\frac{C_{\mathcal{P}} - C_{\mathcal{V}}}{C_{\mathcal{V}}} \frac{T}{\mathcal{V}} = -(\gamma - 1) \frac{T}{\mathcal{V}},$$

wobei der in Gl. (II.15) definierte Adiabatenexponent eingeführt wurde. Wenn γ unabhängig von der Temperatur ist — was im Modell des einfachen klassischen idealen Gases angenommen wird —, lässt sich die letztere Relation sofort integrieren und führt zur Adiabatengleichung

$$T\mathcal{V}^{\gamma-1} = \text{konst.} \quad (\text{II.24})$$

Jetzt kann man die thermische Zustandsgleichung benutzen, um das Volumen durch die Temperatur und den Druck auszudrücken. Daraus folgt die Adiabatengleichung in Variablen (T, \mathcal{P}) :

$$T^{\gamma} \mathcal{P}^{1-\gamma} = \text{konst.} \quad \text{oder äquivalent} \quad T \mathcal{P}^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{konst.} \quad (\text{II.25})$$

Dabei sind die zwei Konstanten unterschiedlich, und sie unterscheiden sich auch von der Konstante in Gl. (II.24).

Schließlich führt das Einsetzen von $\mathcal{P}\mathcal{V} \propto T$ in Gl. (II.24) zur Adiabatengleichung in Variablen $(\mathcal{P}, \mathcal{V})$, und zwar

$$\mathcal{P}\mathcal{V}^{\gamma} = \text{konst.}, \quad (\text{II.26})$$

deren Form die Bezeichnung „Adiabatenexponent“ von γ erklärt.

Bemerkungen:

* Die zweite Form der Adiabaten­gleichung in Gl. (II.25) ist jene, die „natürlich“ kommt, wenn man Gl. (II.22) als Ausgangspunkt der Herleitung nimmt.

* Die Adiabaten­gleichung (II.24) in Variablen (P, V) kann natürlich günstig im P - V -Diagramm dargestellt werden. Wegen $\gamma > 1$ ist die (negative) Steigung der *Adiabaten* $P \propto 1/V^\gamma$ durch einen gegebenen Punkt steiler als die Steigung der *Isotherme* $P \propto 1/V$ durch den gleichen Punkt.

II.2 Zweiter Hauptsatz

Laut dem ersten Hauptsatz sollen Wärme und Arbeit völlig äquivalent sein. Erfahrung zeigt aber, dass es nicht der Fall ist: alle Transformationen, in denen nur mechanische Arbeit ausgetauscht wird, sind immer reversibel. Dagegen kann Wärmeaustausch zur Irreversibilität von Transformationen führen. Das heißt, dass Arbeit und Wärme nicht ganz äquivalent sind. Dieser Unterschied wurde mehrmals „entdeckt“ und zu einem Grundprinzip erhoben, dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, der ihn mathematisch verdeutlicht. Hiernach wird zuerst eine mathematische Formulierung des Hauptsatzes eingeführt (§ II.2.1). Dann werden die historischen Formulierungen, basierend auf Kreisprozessen, diskutiert (§ II.2.2). Schließlich werden einige einfachen Folgerungen aus den ersten und zweiten Hauptsätzen in § II.2.3 dargelegt.

II.2.1 Thermodynamische Entropie und Reversibilität

In einer Formulierung der Thermodynamik, in der die Begriffe von Zustands- und Prozessgrößen vom Anfang an eingeführt werden, besagt der zweite Hauptsatz zum einen die Existenz von zwei „neuen“ Zustandsgrößen, die im ersten (und im nullten) Hauptsatz keine Rolle spielen, die absolute Temperatur und die thermodynamische Entropie. Zum anderen gibt der Hauptsatz den Zusammenhang zwischen der Änderung der Entropie und der ausgetauschten Wärme bei einer infinitesimalen Zustandsänderung an, und macht damit den Unterschied zwischen reversiblen und irreversiblen Prozessen deutlich:

Einem System im thermodynamischen Gleichgewicht können zwei Zustandsgrößen zugeordnet werden, die *absolute (thermodynamische) Temperatur* T und die *thermodynamische Entropie* S . In einer infinitesimalen reversiblen Zustandsänderung, wobei das System eine Folge von Gleichgewichtszuständen durchläuft, indem es Arbeit und Wärme mit dem Außen austauscht, gilt

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (\text{II.27a})$$

mit der durch das System empfangenen Wärme δQ .

Für jede andere Transformation zwischen denselben beiden Zuständen ist

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{II.27b})$$

und die Transformation ist *irreversibel*.

Für einen Kreisprozess C , bei dem das System Wärmemengen Q_1, Q_2, \dots mit Wärmebädern⁽⁷⁾ mit absoluten Temperaturen $T_1^{(B)}, T_2^{(B)}, \dots$ austauscht, besagt dieser Hauptsatz, dass

$$\sum_a \frac{Q_a}{T_a^{(B)}} \equiv \oint_C \frac{\delta Q}{T^{(B)}} \leq 0, \quad (\text{II.28})$$

⁽⁷⁾Der Begriff des Wärmebads wird in der Einleitung des § II.2.2 präzisiert.

wobei der das Gleichheitszeichen nur bei reversiblen Kreisprozessen gilt. Dieses Ergebnis wird manchmal *Clausius*^(f)-*Ungleichung* genannt.

Bemerkungen:

* Im Rahmen des zweiten Hauptsatzes wird die thermodynamische Entropie S nur bis auf eine beliebige additive Konstante definiert. Diese wird durch den dritten Hauptsatz bestimmt.

* In Lehrbüchern wird die bei reversiblen Prozessen ausgetauschte Wärme oft mit δQ_{rev} bezeichnet.

* In Gl. (II.28) handelt es sich bei der Temperatur wirklich um die der sukzessiven Wärmebäder, mit den das System im thermischen Kontakt ist. Tatsächlich kann das System in der Transformation Nichtgleichgewichtszustände durchlaufen, deren Temperatur nicht definiert ist.

Anders ausgedrückt sagt der zweite Hauptsatz (II.27), dass unter allen möglichen Prozessen, die von einem ersten Gleichgewichtszustand mit Temperatur T in einen infinitesimal benachbarten Gleichgewichtszustand führen, der reversible Prozess ist jener, der die ausgetauschte Wärme maximal macht: für alle Transformationen gilt $\delta Q \leq T dS$, mit der Gleichung nur bei reversiblen Prozessen. Demzufolge ist die in einer Transformation zwischen den beiden benachbarten Gleichgewichtszuständen ausgetauschte Arbeit $\delta W = dU - \delta Q$ [Gl. (II.1a)] minimal beim reversiblen Prozess: $\delta W \geq dU - T dS$.

Insbesondere führt $\delta Q = 0$ zu $dS \geq 0$: bei adiabatischen Prozessen kann die Entropie nur wachsen, oder konstant bleiben — dann heißt die Transformation *isentropisch* —, falls die Zustandsänderung reversibel ist. Dies gilt besonders für isolierte Systeme: ihre Entropie kann nur zunehmen (oder konstant bleiben):

$$dS \geq 0 \text{ bei Änderungen in isolierten Systemen.} \quad (\text{II.29})$$

Thermodynamische Temperatur

Streng genommen sollte die Bezeichnung „Temperatur“ für die in der Formulierung (II.27) eingeführte Größe T begründet werden.

Betrachte man zu diesem Zweck zwei Systeme Σ_1 und Σ_2 , die Energie nur in der Form von Wärme austauschen können, wobei Σ_1 das wärmere ist: $\Theta_1 \geq \Theta_2$, wobei Θ eine über den nullten Hauptsatz (und die Richtung des Wärmeaustauschs) bestimmte Temperaturskala ist.

Um sicherzustellen, dass die Temperatur jedes Systems während des Prozesses (fast) konstant bleibt, soll der Austausch infinitesimal klein. Dank den Annahmen über die relativen Temperaturen gelten bei einem Wärmeaustausch

$$\delta Q_1 \leq 0 \quad , \quad \delta Q_2 \geq 0 \quad , \quad \delta Q_1 + \delta Q_2 = 0,$$

wobei wir auch angenommen haben, dass das Gesamtsystem aus Σ_1 und Σ_2 isoliert ist. Dank dieser Annahme kann die Entropie des Gesamtsystems während des Prozesses nicht abnehmen: $dS_{1+2} \geq 0$ [Gl. (II.29)]. Unter der zusätzlichen Annahme, dass die Gesamtentropie gleich die Summe aus den Entropien von Σ_1 und Σ_2 — d.h. dass die Entropie additiv ist —, gilt also

$$dS_1 + dS_2 \geq 0 \quad (\text{II.30})$$

wobei die Gleichheit genau dann vorkommt, wenn die Änderung reversibel ist.

Im Fall $\delta Q_2 = -\delta Q_1 > 0$ darf man diese Ungleichung durch δQ_2 teilen:

$$\frac{dS_2}{\delta Q_2} \geq \frac{dS_1}{\delta Q_1}.$$

Außer bei sehr besonderen Systemen sind beide Terme dieser Ungleichung im Allgemeinen positiv, so dass man auch

$$\frac{\delta Q_1}{dS_1} \geq \frac{\delta Q_2}{dS_2} > 0 \quad (\text{II.31})$$

schreiben kann.

^(f)R. CLAUSIUS, 1822–1888

Ist der (in diesem Fall „virtuelle“) Wärmeaustausch reversibel, so dass $dS_1 + dS_2 = 0$ in Gl. (II.30), wird Gl. (II.31) zu $\delta Q_1/dS_1 = \delta Q_2/dS_2$, d.h. die über $\delta Q = T dS$ [Gl. (II.27a)] definierte Größe T nimmt den gleichen Wert in beiden Systemen an. Wiederum ergibt Gl. (II.31) bei einem irreversiblen Austausch $T_1 \equiv \delta Q_1/dS_1 > T_2 \equiv \delta Q_2/dS_2$. Dies zeigt, dass sich T wie eine Temperatur verhält.

Bemerkungen:

* Im Nachhinein sieht man auch, dass die Existenz einer Ordnungsrelation bei Temperaturen eine Folgerung des zweiten Hauptsatzes ist.

* Die Wahl der Einheit für die Temperatur, die im SI-System eine Basisgröße ist, bestimmt die Einheit der thermodynamischen Entropie: im SI-System ist die Einheit das J K^{-1} .

II.2.2 Wärmekraftmaschinen

Die historisch ersten Formulierungen des zweiten Hauptsatzes bezogen sich auf Wärmekraftmaschinen, in denen Systeme — hauptsächlich Gase — idealisierte thermodynamische Kreisprozesse durchlaufen. Die einfachsten dieser Prozesse bestehen aus Schritten, die selber einfach sind: isochore, isobare, isotherme, oder adiabatisch.

Um eine *isotherme* Zustandsänderung — also bei konstanter Temperatur des Systems — zu realisieren, wird das Gas in thermischen Kontakt mit einem *Wärmebad* gebracht. Definitionsgemäß kann ein solches *Reservoir* Wärme mit einem System austauschen, ohne dabei signifikant seine Temperatur ändern: somit bestimmt es auch die Temperatur des in Kontakt gebrachten Systems.

Wie der Namen es sagt, soll eine Wärmekraftmaschine Wärme aus einem warmen Reservoir — das hiernach bei der Temperatur T_1 sein wird — entnehmen, um Arbeit zu produzieren, d.h. der Umgebung abzugeben. Man kann den Wirkungsgrad einer solchen Maschine bzw. des entsprechenden idealisierten Kreisprozesses definieren, und schon mithilfe des ersten Hauptsatzes einen Ausdruck dafür herleiten (§ II.2.2 a). Die erste Formulierung des zweiten Hauptsatzes war die Aussage, dass dieser Wirkungsgrad bei Maschinen mit zwei Wärmebädern einen bestimmten Wert nicht übersteigen kann, der auch in einfachen Kreisprozessen erreicht werden kann (§ II.2.2 b). In § II.2.2 c werden weitere historische Formulierungen des Hauptsatzes dargelegt, die sich auch auf Wärmekraftmaschinen beziehen.

Bemerkung: Eine Wärmekraftmaschine soll Wärme in Arbeit umwandeln, d.h. insgesamt wird ihr Wärme zugeführt ($Q > 0$) und leistet sie Arbeit ($W < 0$). Dagegen sind $W > 0$ und $Q < 0$ bei *Wärmepumpen* oder *Kühlmaschinen*: sie empfangen Arbeit, und geben Wärme ab.

II.2.2 a Wirkungsgrad

Betrachte man einen Kreisprozess, bei dem das System sukzessiv im thermischen Kontakt mit zwei Wärmereservoirs ist: ein warmes Reservoir bei der Temperatur T_1 , dem das System eine Wärme $Q_1 > 0$ entzieht; und kaltes Reservoir mit Temperatur T_2 , mit dem das System eine Wärme Q_2 austauscht. Allgemein wird Q_2 vom System abgegeben: $Q_2 < 0$.

Falls es mehr als zwei Wärmebäder — oder allgemeiner Wärmequellen, die nicht bei konstanter Temperatur arbeiten — gibt, soll im Folgenden Q_1 bzw. Q_2 für die gesamte Wärme stehen, die dem System zugeführt bzw. vom System entzogen wird.

Sei W die beim Kreisprozess ausgetauschte Arbeit. Für eine Wärmekraftmaschine sollte das System Arbeit leisten, d.h. $W < 0$. Dann wird der *Wirkungsgrad* des Prozesses definiert durch

$$\eta \equiv \frac{\text{die vom System geleistete Arbeit: } -W}{\text{die dem System vom wärmeren Bad abgegebene Wärme: } Q_1}. \quad (\text{II.32})$$

Dabei ist $-W$ die von der Umgebung empfangene Arbeit, die man auch „nutzbare Arbeit“ nennt.

Da sich die innere Energie des Systems in einem Kreisprozess insgesamt nicht ändert, $\Delta U = 0$, lautet der erste Hauptsatz hier $W + Q_1 + Q_2 = 0$ (vgl. § II.1.2 a), woraus $-W = Q_1 + Q_2$ folgt.

Unter Berücksichtigung von $Q_2 < 0$, d.h. $Q_2 = -|Q_2|$, kommt

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}. \quad (\text{II.33})$$

Wie man sieht, könnte dieser Wirkungsgrad rein mathematisch gleich 1 für $Q_2 = 0$ sein, d.h. falls das System keine Wärme abgeben könnte, sondern nur die ganze aufgenommene Wärme in Arbeit umwandeln könnte. Eine der Formulierungen des zweiten Hauptsatzes ist gerade das Ausschließen dieser Möglichkeit, wie wir hiernach sehen werden.

II.2.2b Carnot-Prozess

Beim *Carnot*^(g)-Prozess handelt es sich um einen Kreisprozess, der aus vier sukzessiven reversiblen quasi-statischen Prozessen besteht, die in Abb. II.2 im \mathcal{P} - \mathcal{V} -Diagramm dargestellt werden.⁽⁸⁾ Zuerst kommt eine isotherme Ausdehnung (oder *Entspannung*) bei einer Temperatur T_1 von einem Anfangszustand A in einen Zustand B . Dann dehnt sich das Gas adiabatisch von B in einen Zustand C aus: mit der Adiabaten Gleichung (II.26) mit $\gamma > 1$ findet man, dass die Temperatur T_2 im Zustand C kleiner als T_1 ist. Danach wird das Gas wieder komprimiert, bei der festen Temperatur T_2 , bis es einen Zustand D erreicht, der so gewählt ist, dass eine letzte adiabatische Kompression von D nach A zurückführt.

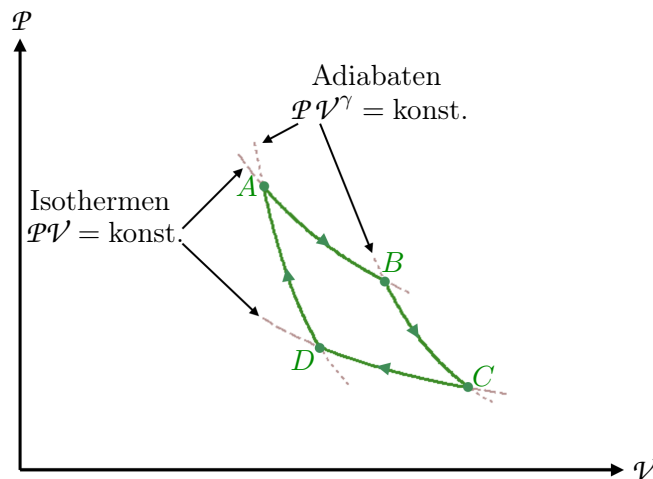


Abbildung II.2 – Darstellung eines Carnot-Kreisprozesses im \mathcal{P} - \mathcal{V} -Diagramm.

Hier gibt es ein warmes Reservoir bei der Temperatur T_1 und ein kaltes bei T_2 . Dank der Annahme einer quasi-statischen Ausdehnung oder Kompression ist das Gas auch im mechanischen Gleichgewicht mit diesen Reservoiren. Wie man dann auf dem \mathcal{P} - \mathcal{V} -Diagramm II.2 erkennt, wird das Gas auch Arbeit mit ihnen austauschen.

In den Schritten $B \rightarrow C$ und $D \rightarrow A$ wird dagegen das Gas von den Wärmereservoirs entfernt. Es wird aber noch angenommen, dass es mechanische Arbeit seiner Umgebung abgeben ($B \rightarrow C$) oder entziehen ($D \rightarrow A$) kann. Wieder werden wir hier mechanisches Gleichgewicht mit der Umgebung annehmen, sonst wären die Prozesse nicht reversibel.

Berechnung des Wirkungsgrads

Bei den adiabatischen Prozessen $B \rightarrow C$ und $D \rightarrow A$ tauscht das System keine Wärme aus. Sei $Q_1 > 0$ die Wärme, die vom warmen Reservoir beim Prozess $A \rightarrow B$ empfangen wird, und $Q_2 < 0$ die Wärme, die dem kalten Reservoir beim Prozess $C \rightarrow D$ abgegeben wird.

⁽⁸⁾Für die adiabatischen Prozesse $B \rightarrow C$ und $D \rightarrow A$ wurde $\gamma = 4$ angenommen, was für ein klassisches ideales Gas unrealistisch ist. Somit unterscheiden sich die Steigungen der Adiabaten deutlich von denen der Isothermen, was mit $\gamma = \frac{5}{3}$ oder $\frac{7}{5}$ nicht der Fall wäre.

^(g)S. CARNOT, 1796–1832

Dank der Annahme der Reversibilität kann man die Form (II.27a) des zweiten Hauptsatzes bei jedem Schritt verwenden. Mit der konstanten Temperatur T_1 beim Prozess $A \rightarrow B$ lässt sich $\delta Q = T_1 dS$ sofort zu $Q_1 = T_1(S_B - S_A)$ integrieren. Ähnlich kommt $Q_2 = T_2(S_D - S_C)$ für den isothermen Schritt $C \rightarrow D$. Bei den adiabatischen reversiblen Prozessen führt $dS = \delta Q/T = 0$ zu $S_C = S_B$ und $S_D = S_A$. Insgesamt findet man also

$$Q_1 = T_1(S_B - S_A) \quad \text{und} \quad Q_2 = -T_2(S_B - S_A), \quad (\text{II.34})$$

entsprechend einer geleisteten Arbeit $W = -Q_1 - Q_2 = (T_2 - T_1)(S_B - S_A)$. Somit lautet der Wirkungsgrad (II.33) des reversiblen Carnot-Prozesses

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (\text{II.35})$$

Alternativ kann man bei jedem Prozessschritt die Arbeit berechnen, indem man annimmt, dass das Gas ein einfaches klassisches ideales Gas ist. Hiernach bezeichnet n die Molzahl des Gases. Beim isothermen Prozess $A \rightarrow B$ bei der Temperatur T_1 kann man zuerst schreiben

$$\delta W = -P d\mathcal{V} = -\frac{nRT_1}{\mathcal{V}} d\mathcal{V}$$

wobei die erste Gleichung die Annahme des mechanischen Gleichgewicht benutzt. Diese infinitesimale Arbeit lässt sich sofort vom Anfangszustand A bis zum Endzustand B integrieren, dass es sich hier einfach um ein Integral über \mathcal{V} handelt:

$$W_{A \rightarrow B} = -nRT_1 \ln \frac{\mathcal{V}_B}{\mathcal{V}_A}. \quad (\text{II.36})$$

Ähnlich findet man $W_{C \rightarrow D} = -nRT_2 \ln(\mathcal{V}_D/\mathcal{V}_C)$ für die beim isothermen Prozess $C \rightarrow D$ ausgetauschte Arbeit.

Da die innere Energie eines klassischen idealen Gases mit fester Teilchenzahl nur von seiner Temperatur abhängt, verschwindet die Variation ΔU der inneren Energie bei isothermen Änderungen. Aus dem ersten Hauptsatz ist dann die Summe aus Arbeit und Wärme Null bei solchen Prozessen. Somit geben die gerade berechneten Arbeiten $W_{A \rightarrow B}$ und $W_{C \rightarrow D}$ Auskunft über die entsprechenden ausgetauschten Wärmemengen:

$$Q_1 = -W_{A \rightarrow B} = nRT_1 \ln \frac{\mathcal{V}_B}{\mathcal{V}_A} \quad \text{und} \quad Q_2 = -W_{C \rightarrow D} = nRT_2 \ln \frac{\mathcal{V}_D}{\mathcal{V}_C}. \quad (\text{II.37})$$

Dabei kann der Ausdruck von Q_2 umgeschrieben werden. Die Transformationen $B \rightarrow C$ und $D \rightarrow A$ sind nämlich adiabatisch, so dass laut der Adiabatengleichung (II.24) die Gleichungen

$$T_B \mathcal{V}_B^{\gamma-1} = T_C \mathcal{V}_C^{\gamma-1} \quad \text{und} \quad T_D \mathcal{V}_D^{\gamma-1} = T_A \mathcal{V}_A^{\gamma-1}$$

gelten, wobei γ den adiabatischen Index des Gases bezeichnet. Mit einerseits $T_A = T_B = T_1$ und andererseits $T_C = T_D = T_2$ ergibt sich schnell

$$\frac{\mathcal{V}_D}{\mathcal{V}_C} = \frac{\mathcal{V}_A}{\mathcal{V}_B}.$$

Das Einsetzen in Gl. (II.36) führt dann zu $Q_2 = nRT_2 \ln(\mathcal{V}_A/\mathcal{V}_B) = -nRT_2 \ln(\mathcal{V}_B/\mathcal{V}_A)$ und damit zum Wirkungsgrad

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (\text{II.38})$$

Dieses Ergebnis sieht auf erster Sicht sehr ähnlich der Gl. (II.35) aus. Diese Ähnlichkeit ist aber den Notationen geschuldet, in denen schon ein nicht-triviales Ergebnis versteckt ist. In Gl. (II.35) bezeichnet T die thermodynamische Temperatur, die in der Formulierung (II.27) des zweiten Hauptsatzes eingeführt wurde. Dagegen steht T in Gl. (II.38) für die Temperatur $T^{(G)}$, die in der für das ideale Gas angenommene thermischen Zustandsgleichung auftaucht.

Es ist zuerst nicht klar, ob es einen einfachen Zusammenhang zwischen den beiden Temperaturskalen T und $T^{(G)}$ gibt. Eigentlich *zeigt* die Übereinstimmung zwischen den Ausdrücken (II.35) und (II.38) des Wirkungsgrads, dass die ideale Gastemperatur $T^{(G)}$ proportional zur thermodynamischen Temperatur ist. Danach darf man annehmen, dass der Proportionalitätsfaktor gleich 1 ist.

Irreversibler Carnot-Prozess

Nehmen wir jetzt an, dass die isothermen und adiabatischen Prozesse, die durch die gleichen Zustände A, B, C, D durchlaufen, beliebig — d.h. nicht unbedingt reversibel — sind. Dann führt die Ungleichung $\delta Q \leq T dS$ für die isothermen Schritte $A \rightarrow B$ und $C \rightarrow D$ zu

$$Q_1 \leq T_1(S_B - S_A) \quad \text{und} \quad Q_2 \leq T_2(S_D - S_C) = -T_2(S_B - S_A). \quad (\text{II.39})$$

Da Q_1 positiv und Q_2 negativ ist, lassen sich diese Ungleichungen äquivalent als

$$\frac{1}{Q_1} \geq \frac{1}{T_1(S_B - S_A)} \quad \text{und} \quad |Q_2| \geq T_2(S_B - S_A)$$

umschreiben. Jetzt sind alle Terme in diesen Ungleichungen positiv, so dass sie sich leicht mit einander multiplizieren lassen, woraus

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} \geq \frac{T_2(S_B - S_A)}{T_1(S_B - S_A)} = \frac{T_2}{T_1}$$

folgt, d.h.

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (\text{II.40})$$

Somit sieht man, dass der Wirkungsgrad eines irreversiblen Carnot-Prozesses immer kleiner sein wird, als jener (II.35) eines reversiblen Prozesses mit Reservoirs bei den gleichen Temperaturen.

II.2.2c Alternative Formulierungen des zweiten Hauptsatzes

Eine erste partielle Formulierung des zweiten Hauptsatzes geht auf Carnot (1824) zurück — und wird manchmal *Satz von Carnot* genannt. Er hat nämlich gezeigt, dass der nach ihm genannten Kreisprozess den höchsten Wirkungsgrad unter allen periodisch zwischen zwei Wärmebädern arbeitenden Maschinen hat. Zudem wird dieser maximale Wirkungsgrad nur bei Maschinen erreicht, die einen reversiblen Kreisprozess durchlaufen, er wird aber durch alle solchen Maschinen erreicht.

Bemerkungen:

* Dabei erlaubt die Einführung des maximalen Wirkungsgrades (II.35) die Definition der absoluten Temperatur jedes Wärmereservoirs. Den Begriff der Entropie gibt es bei Carnot aber noch nicht. In diesem Sinn erkennt man heute, dass die Behauptungen von Carnot „nur“ eine Folgerung des zweiten Hauptsatzes sind, obzwar sie den physikalischen Inhalt des Satzes bilden.

* Es gibt andere reversiblen Kreisprozesse mit nur zwei Wärmebädern, die den gleichen Wirkungsgrad wie beim Carnot-Prozess haben. Ein Beispiel ist der *Stirling*^(h)-Prozess, der aus zwei isothermen und zwei isochoren Transformationen besteht.

Dabei wird dem System während der isochoren Abkühlung bzw. Verdichtung Wärme zugeführt bzw. entfernt, im Gegensatz zu den adiabatischen Schritten beim Carnot-Prozess. Diese Wärmemengen kompensieren sich aber genau, so dass der Wirkungsgrad nur von den Temperaturen der isothermen Transformationen abhängt.

Die thermodynamische Entropie wurde durch Clausius eingeführt, der auch eine Version des zweiten Hauptsatzes (1850–1854) formuliert hat, laut der es keine periodisch arbeitende Wärmekraftmaschine gibt, die weiter nichts macht, als Wärme einem kälteren Wärmebad zu entnehmen und einem wärmeren Reservoir abzugeben.

^(h)R. STIRLING, 1790–1878

Dass die (infinitesimale) Clausius-Ungleichung $\delta Q \leq T dS$ äquivalent zur Formulierung von Clausius ist, wurde — im Fall $T > 0$ — schon oben gezeigt, als argumentiert wurde, dass T eine Temperaturskala ist.

Dann hat Thomson⁽ⁱ⁾ mehrere äquivalente Formulierungen des zweiten Hauptsatzes gegeben, die den Unterschied zwischen mechanischer Arbeit und Wärme betonen. Beispielsweise hat er 1851 die Unmöglichkeit einer periodisch arbeitenden Maschine erklärt, die Wärme mit einem einzigen Wärmebad austauscht und dabei Arbeit nach außen leistet — und dementsprechend kühler als das Wärmebad wird. Dies entspricht der Unmöglichkeit eines *perpetuum mobile zweiter Art*, das Wärme vollständig in Arbeit umwandeln würde. Diese Formulierung wird oft nach Kelvin und Planck^(j) genannt.

Man kann zeigen, dass diese Formulierungen äquivalent zu einander sind, und auch zur in § II.2.1 angegebenen Formulierung.

Die dem Autor bekannten Beweise sind oft Widerspruchsbeweise.

Nimmt man beispielsweise im Gegensatz zur Aussage von Clausius an, dass man eine Wärmemenge Q einem kalten Reservoir entziehen und einem wärmeren Reservoir zuführen könnte. Dann könnte man einen (reversiblen) Carnot-Kreisprozess verwenden, um Q — jetzt in der Rolle der dem warmen Wärmebad entzogenen Wärme Q_1 — in Arbeit W und dem kalten Reservoir abgegebene Wärme (Q_2) wieder umzuwandeln. Netto wäre Wärme in Arbeit umgewandelt worden, im Widerspruch zur Kelvin–Planck-Formulierung: aus der Richtigkeit der Letzteren folgt also die Richtigkeit der Aussage von Clausius.

Umgekehrt kann man die Existenz eines *perpetuum mobile zweiter Art* annehmen. Man könnte es dann anwenden, um einem ersten kalten Reservoir Wärme zu entziehen und in Arbeit umzuwandeln, die sich zur Erwärmung eines schon wärmeren Reservoirs benutzen ließe. Insgesamt wäre daher Wärme vom kälteren ins wärmere Bad übertragen worden, im Widerspruch zur Aussage von Clausius. Daher folgt die Richtigkeit der Kelvin–Planck-Formulierung aus jener der Clausius-Formulierung.

Um den Zusammenhang mit dem Satz von Carnot zu erhalten, sollte man zuerst die im Carnot-Prozess auftretenden Wärmen und Arbeit durch die dem warmen Reservoir entzogene Wärme $Q_1 > 0$ und den Wirkungsgrad η ausdrücken: $W = -\eta Q_1$ und $Q_2 = (\eta - 1)Q_1$. Betrachte man nun zwei Maschinen mit den gleichen Wärmebädern: eine (beliebige) erste Maschine mit Wirkungsgrad η_+ , und eine zweite reversible Carnot-Maschine mit Wirkungsgrad $\eta_- < \eta_+$. Ausgehend von einer zugeführten Wärme Q_1 kann die erstere eine Arbeit $|W| = \eta_+ Q_1$ leisten. Um die gleiche Arbeit zu leisten, muss die zweite Maschine eine Wärme $(\eta_+/\eta_-)Q_1$ dem warmen Reservoir entziehen, und dabei dem kalten Reservoir die Wärme $(\eta_- - 1)(\eta_+/\eta_-)Q_1 = (\eta_+ - \eta_+/\eta_-)Q_1$ abgeben. Lässt man jetzt die reversible Carnot-Maschine in der umgekehrten Richtung laufen, so kann sie die von der ersten Maschine geleistete Arbeit $|W|$ benutzen, um die Wärme $(\eta_+/\eta_- - \eta_+)Q_1$ ihrem kalten Wärmebad zu entziehen, und ihrem warmen Reservoir die Wärme $-(\eta_+/\eta_-)Q_1$ abzugeben. Insgesamt entzieht das System aus den beiden Maschinen eine Wärme $(\eta_+/\eta_- - \eta_+)Q_1 + (\eta_+ - 1)Q_1 = (\eta_+/\eta_- - 1)Q_1 > 0$ dem kalten Wärmebad, und gibt diese Wärme dem warmen Reservoir ab — im Widerspruch mit der Clausius-Formulierung. Daraus folgt, dass es keine Maschine mit einem höheren Wirkungsgrad als eine reversible Carnot-Maschine geben kann.

II.2.3 Einfache Folgerungen aus den ersten beiden Hauptsätzen

Bei reversiblen Prozessen ist ein System ständig im mechanischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung, so dass die Arbeit der Druckkräfte durch $\delta W = -P dV$ gegeben ist, während der zweite Hauptsatz die ausgetauschte Wärme mit der Änderung der Entropie verknüpft: $\delta Q = T dS$ [Gl. (II.27a)]. Insgesamt lautet dann der erste Hauptsatz (bei fester Teilchenzahl)

$$dU = T dS - P dV. \quad (\text{II.41})$$

⁽ⁱ⁾W. THOMSON lord KELVIN, 1824–1907 ^(j)M. PLANCK, 1858–1947

Äquivalent kommt nach einfachem Umschreiben

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{\mathcal{P}}{T} d\mathcal{V}. \quad (\text{II.42})$$

Daraus lassen sich einige Ergebnisse schnell folgern, die in den kommenden Paragraphen dargestellt werden.

II.2.3 a Beziehung zwischen innerer Energie und thermischer Zustandsgleichung

Wenn man dU in Gl. (II.42) durch das totale Differential $dU(T, \mathcal{V})$ der inneren Energie aufgefasst durch die Temperatur und das Volumen ersetzt, kommt

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathcal{V}, N} dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}} \right)_{T, N} + \mathcal{P} \right] d\mathcal{V}.$$

Da dS ein exaktes Differential ist, sind die Funktionen der Variablen (T, \mathcal{V}) , die die Differentiale dT und $d\mathcal{V}$ multiplizieren, miteinander verknüpft:

$$\frac{\partial}{\partial \mathcal{V}} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathcal{V}, N} \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}} \right)_{T, N} + \mathcal{P} \right] \right\}.$$

Die Berechnung dieser partiellen Ableitungen führt zur Beziehung

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}} \right)_{T, N} = T \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \right)_{\mathcal{V}, N} - \mathcal{P}. \quad (\text{II.43})$$

Daher findet man, dass die partielle Ableitung der inneren Energie nach dem Volumen nur von der thermischen Zustandsgleichung abhängt. Wenn die Letztere und die isochore Wärmekapazität sind, kann im Prinzip die innere Energie gefunden werden.

Beispielsweise ist für ein einfaches klassisches ideales Gas die isochore Wärmekapazität $C_{\mathcal{V}}$ konstant, unabhängig von der Temperatur. Mit der thermischen Zustandsgleichung $\mathcal{P}\mathcal{V} = nRT$ kommt dann

$$dU = C_{\mathcal{V}} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}} \right)_{T, N} d\mathcal{V} = C_{\mathcal{V}} dT + \left[T \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \right)_{\mathcal{V}, N} - \mathcal{P} \right] d\mathcal{V} = C_{\mathcal{V}} dT$$

wegen der partiellen Ableitung $(\partial \mathcal{P} / \partial T)_{\mathcal{V}, N} = nR / \mathcal{V} = \mathcal{P} / T$ — bei festen Volumen und Teilchenzahl ist der Druck eines klassischen idealen Gases proportional zur Temperatur. Somit findet man wieder $U = C_{\mathcal{V}} T$ (bis auf eine additive Konstante).

II.2.3 b Entropie des einfachen klassischen idealen Gases

Für ein einfaches klassisches ideales Gas ist die innere Energie proportional zur Temperatur, $U = C_{\mathcal{V}} T$, während der Druck über die Zustandsgleichung durch $\mathcal{P} = nRT / \mathcal{V}$ gegeben ist. Setzt man dann $dU = C_{\mathcal{V}} dT$ und \mathcal{P} in die Gl. (II.42) ein, so kommt

$$dS = C_{\mathcal{V}} \frac{dT}{T} + nR \frac{d\mathcal{V}}{\mathcal{V}},$$

die sich als das Differential der Funktion $S(T, \mathcal{V})$ interpretieren lässt. Dieses wird sofort integriert:

$$S(T, \mathcal{V}) = S(T_0, \mathcal{V}_0) + C_{\mathcal{V}} \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{\mathcal{V}}{\mathcal{V}_0} \quad (\text{II.44})$$

mit einer Integrationskonstante $S(T_0, \mathcal{V}_0)$.

Im Fall eines monoatomaren idealen Gases ist die isochore Wärmekapazität $C_{\mathcal{V}} = \frac{3}{2} nR$. Dann kann man den Ausdruck der Entropie umschreiben:

$$S(T, \mathcal{V}) = S(T_0, \mathcal{V}_0) + nR \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \frac{\mathcal{V}}{\mathcal{V}_0} \right]. \quad (\text{II.45})$$

Die Entropie nimmt mit Temperatur oder Volumen zu.

Mithilfe der Zustandsgleichung kann man das Produkt $T\mathcal{V}^{3/2}$ durch $T^{5/2} / \mathcal{P}$ ersetzen, um $S(T, \mathcal{P})$ zu erhalten: dann findet man, dass die Entropie bei fester Temperatur mit wachsendem Druck abnimmt.

Bemerkung: Beim idealen Gas ist die Entropie extensiv. Somit kann man raten, dass die Konstante $S(T_0, \mathcal{V}_0)$ proportional zur Molzahl n ist.

II.3 Dritter Hauptsatz

Wie beim zweiten Hauptsatz gibt es mehrere Formulierungen des dritten Hauptsatzes, die von mehr oder weniger allgemeiner Natur sind. Der physikalische Inhalt des dritten Hauptsatzes besteht darin, dass die thermodynamische Entropie eines Systems beim absoluten Nullpunkt $T \rightarrow 0$ nach einer wohldefinierten Konstante S_0 geht, die nicht von den charakteristischen intensiven Zustandsvariablen des Systems abhängt.

Bemerkung: Laut der Formulierung von Nernst^(k), auch nach ihm *Nernst-Theorem* genannt, ist der absolute Nullpunkt $T = 0$ unerreichbar. Das ist eine Folgerung der Unabhängigkeit von S_0 von den Parametern des Systems.

Da die Konstante universell ist, kann man $S_0 = 0$ wählen: somit ist die beliebige additive Konstante in der Definition der thermodynamischen Entropie festgelegt.

Literatur zum Kapitel II

- Fließbach, *Statistische Physik* [3] Teil III, Kap. 18–19.
- Greiner, Neise & Stöcker *Thermodynamik und statistische Mechanik* [4], Kap. 2.
- Nolting, *Thermodynamik* [8] Kap. 2.

^(k)W. NERNST, 1864–1941

KAPITEL III

Thermodynamische Potentiale

III.1	Fundamentalgleichungen der Thermodynamik	34
III.1.1	Gibbs-Fundamentalgleichungen in Energiedarstellung	34
III.1.2	Gibbs–Duhem-Gleichung	35
III.1.3	Entropiedarstellung	35
III.2	Thermodynamische Potentiale	37
III.2.1	Konstruktion neuer Darstellungen durch Legendre-Transformationen	37
III.2.2	Freie Energie	38
III.2.3	Enthalpie	39
III.2.4	Freie Enthalpie	40
III.2.5	Großkanonisches Potential	41
III.2.6	Zusammenfassung	41
III.3	Partielle Ableitungen der thermodynamischen Potentialen	43
III.3.1	Ableitungen erster Ordnung	43
III.3.2	Ableitungen zweiter Ordnung	43

Eine wichtige Methode der Thermodynamik beruht auf den sog. *thermodynamischen Potentialen*. Dabei handelt es sich um Zustandsfunktionen, entsprechend (bei schwach gekoppelten Systemen) extensiven Größen, die im thermodynamischen Gleichgewicht extremal sind. Die Variablen dieser Funktionen sind unabhängige Zustandsgrößen, wobei jedem Potential ein Satz von „natürlichen“ Variablen zugeordnet wird. Je nach den physikalischen Bedingungen sind unterschiedliche Zustandsvariablen relevant, um das System zu beschreiben. Dementsprechend muss man dann das betreffende thermodynamische Potential benutzen.

Bei isolierten Systemen ist der thermodynamische Gleichgewichtszustand vollständig durch die Angabe extensiver Variablen beschrieben: Entropie, innere Energie, Volumen, Teilchenzahl. . . Demzufolge sind für solche Systeme entweder die innere Energie oder die Entropie die passenden thermodynamischen Potentiale, und die üblichen intensiven Zustandsgrößen lassen sich einfach unter Nutzung der ersten zwei Hauptsätze als Ableitungen dieser Potentiale nach den anderen extensiven Zustandsgrößen erkennen (Abschn. III.1).

Bei der Beschreibung von Systemen, die Wärme, Arbeit oder Teilchen mit einem Reservoir austauschen können, lohnt sich eine andere Wahl von Variablen, z.B. mit der Temperatur oder dem Druck. Dementsprechend werden zusätzliche thermodynamische Potentiale eingeführt (Abschn. III.2).

Schließlich befasst sich Abschn. III.3 mit den partiellen Ableitungen der thermodynamischen Potentiale nach ihren Zustandsvariablen. Diese beschreiben Gleichgewichtseigenschaften des Systems mit einfachen physikalischen Bedeutungen.

III.1 Fundamentalgleichungen der Thermodynamik

Wie im Kap. II betrachten wir in diesem Abschnitt einfache einkomponentige thermodynamische Systeme, die sich vollständig durch nur drei unabhängige Zustandsvariablen charakterisieren lassen: z.B. Volumen, Temperatur und Teilchenzahl, wobei die Temperatur zuerst äquivalent durch die Entropie (§ III.1.1 und III.1.2) oder die innere Energie (§ III.1.3) ersetzt werden kann. Die Verallgemeinerung auf Systemen mit mehr notwendigen Zustandsvariablen wird im Abschn. III.2 dargelegt.

III.1.1 Gibbs-Fundamentalgleichungen in Energiedarstellung

Setzt man die reversiblen Ausdrücke $\delta W_{\text{mech}} = -P d\mathcal{V}$ und $\delta Q = T dS$ von mechanischer Arbeit und Wärme in den ersten Hauptsatz ein, in dem wir jetzt auch die chemische Arbeit (I.8) für ein einkomponentiges System berücksichtigen, so ergibt sich

$$dU = T dS - P d\mathcal{V} + \mu dN. \quad (\text{III.1})$$

Diese Beziehung wird *Gibbs⁽¹⁾-Fundamentalgleichung* (in Energiedarstellung) genannt.

Dabei wird das Differential der inneren Energie U des Systems durch die Differentiale der Entropie S , des Volumens \mathcal{V} und der Teilchenzahl N ausgedrückt. Bei schwach gekoppelten Systemen sind alle diese Zustandsgrößen extensiv, was uns hiernach erlauben wird, diese Fundamentalgleichung zu integrieren.

Trotz der Ähnlichkeit zwischen der differentiellen Form (II.1a) des ersten Hauptsatzes und der Fundamentalgleichung (III.1) unterscheiden sie sich wesentlich. Die Erstere ist eine Bilanzgleichung für die innere Energie bei einer infinitesimalen Zustandsänderung, und bezieht sich auf Prozessgrößen. Dagegen handelt es sich bei der Letzteren um den Ausdruck des totalen Differentials einer Zustandsgröße, ausgedrückt durch einen vollständigen Satz von Zustandsvariablen (S, \mathcal{V}, N). Die Koeffizienten der Differentiale der Letzteren sind dann die partiellen Ableitungen der Funktion $U(S, \mathcal{V}, N)$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{\mathcal{V}, N}, \quad -P = \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}} \right)_{S, N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, \mathcal{V}}. \quad (\text{III.2})$$

Bemerkungen:

* In einer alternativen Formulierung der klassischen Thermodynamik, die die extensiven Zustandsgrößen (bei schwach gekoppelten Systemen) zuerst einführt, dienen die Relationen (III.2) als definierende Gleichungen für die Größen T , P und μ .

* Die Paaren von Zustandsgrößen (S, T) , $(\mathcal{V}, -P)$, (N, μ) werden *konjugierte Variablen* (in der Energiedarstellung) genannt. Dabei ist die eine extensiv, die andere intensiv (s. auch unten).

Die Differentialform (III.1) stellt das totale Differential von $U(S, \mathcal{V}, N)$ dar. Da alle auftretenden Zustandsgrößen — die Funktion und ihre Variablen — extensiv sind, hängen sie alle linear von der Teilchenzahl N ab. Dies bedeutet, dass für jede positive Zahl λ

$$U(\lambda S, \lambda \mathcal{V}, \lambda N) = \lambda U(S, \mathcal{V}, N). \quad (\text{III.3})$$

Mathematisch gesehen ist daher U eine *homogene Funktion ersten Grades* ihrer Variablen.⁽¹⁾ Wiederum sind ihre partiellen Ableitungen (III.2) homogene Funktion vom Grad 0, d.h. sie ändern sich nicht, wenn alle extensiven Zustandsgrößen durch den gleichen Faktor multipliziert werden, z.B.

$$T(\lambda S, \lambda \mathcal{V}, \lambda N) = T(S, \mathcal{V}, N). \quad (\text{III.4})$$

⁽¹⁾Die Definition und einige Eigenschaften von homogenen Funktionen sind in Anhang C zu finden.

⁽¹⁾J. W. GIBBS, 1839–1903

Genauer kann man sich schnell überzeugen, dass die Temperatur, aufgefasst durch die extensiven Variablen S, \mathcal{V}, N , keine beliebige Funktion der drei Variablen sein kann, sondern nur von den zwei „intensiven“ Verhältnissen S/N und \mathcal{V}/N abhängt:

$$T(\lambda S, \lambda \mathcal{V}, \lambda N) = T\left(\frac{S}{N}, \frac{\mathcal{V}}{N}\right). \quad (\text{III.5})$$

Das gleiche gilt natürlich auch für den Druck \mathcal{P} und das chemische Potential μ , die ebenfalls partielle Ableitungen der inneren Energie $U(S, \mathcal{V}, N)$ sind.

Da $U(S, \mathcal{V}, N)$ homogen ist, kann man den Satz von Euler^(m) für homogene Funktionen (C.2) anwenden, um U durch ihre partiellen Ableitungen und Variablen auszudrücken:

$$U(S, \mathcal{V}, N) = TS - \mathcal{P}\mathcal{V} + \mu N. \quad (\text{III.6})$$

Diese Gleichung ist die *integrale Formulierung der Fundamentalgleichung in Energiedarstellung*, oder manchmal *Euler-Gleichung für die innere Energie*.

Bemerkung: Dass sich die Differentialform (III.1) so einfach integrieren lässt, ist nicht trivial, weil die Koeffizienten T, \mathcal{P}, μ der Differentiale $dS, d\mathcal{V}, dN$ selber Funktionen von (S, \mathcal{V}, N) sind, wie an den Gl. (III.2) erkennbar ist. Das wichtige Argument hier ist die Homogenität (III.3) der Funktion $U(S, \mathcal{V}, N)$, die auf der Extensivität der Zustandsgrößen basiert, d.h. letztendlich wird das Argument durch die Physik geprägt.

III.1.2 Gibbs–Duhem-Gleichung

Lässt man alle Zustandsgrößen — die extensiven und die intensiven — in der Fundamentalgleichung (III.6) infinitesimal variieren, so kommt mithilfe der Produktregel

$$dU = T dS + S dT - \mathcal{P} d\mathcal{V} - \mathcal{V} d\mathcal{P} + \mu dN + N d\mu.$$

Nach Abziehen der differentiellen Fundamentalgleichung (III.1) ergibt sich dann

$$S dT - \mathcal{V} d\mathcal{P} + N d\mu = 0. \quad (\text{III.7})$$

Diese *Gibbs–Duhem*⁽ⁿ⁾-Gleichung genannte Beziehung zeigt, dass die intensiven Zustandsgrößen T, \mathcal{P}, μ nicht voneinander unabhängig sein können.

III.1.3 Entropiedarstellung

Anstatt wie bisher in diesem Abschnitt in der sog. Energiedarstellung zu arbeiten, mit der inneren Energie als Funktion anderer Zustandsvariablen, kann man die Thermodynamik in Entropiedarstellung formulieren, in der die Zustandsgröße, die die gesamte Information über das System enthält, jetzt die Entropie ist.

III.1.3a Gibbs-Fundamentalgleichungen in Entropiedarstellung

Zuerst kann man aus Gl. (III.1) sofort die *Gibbs-Fundamentalgleichung in Entropiedarstellung*

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{\mathcal{P}}{T} d\mathcal{V} - \frac{\mu}{T} dN, \quad (\text{III.8})$$

folgern, die das Differential der Funktion $S(U, \mathcal{V}, N)$ darstellt. Dies zeigt, dass die passenden Variablen jetzt (U, \mathcal{V}, N) sind. Aus der Differentialform folgert man die Beziehungen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{\mathcal{V}, N} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{V}}\right)_{U, N} = \frac{\mathcal{P}}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U, \mathcal{V}} = -\frac{\mu}{T}. \quad (\text{III.9})$$

^(m)L. EULER, 1707–1783 ⁽ⁿ⁾P. DUHEM, 1861–1916

Wie im § III.1.1 lässt sich die Differentialform (III.8) anhand der gleichen Argumentation integrieren. Dies führt zur integralen Form

$$S(U, \mathcal{V}, N) = \frac{U}{T} + \frac{\mathcal{P}\mathcal{V}}{T} - \frac{\mu N}{T}. \quad (\text{III.10})$$

der Fundamentalgleichung in Entropiedarstellung, die natürlich äquivalent zur Gl. (III.6) ist.

Schließlich könnte man aus der Fundamentalgleichung (III.8) und dem totalen Differential von Gl. (III.10) eine Gibbs–Duhem–Gleichung in Entropiedarstellung herleiten, die zeigt, dass die in Gl. (III.9) angegebenen konjugierten intensiven Variablen nicht voneinander unabhängig sind.

Bemerkung: Wie in der Energiedarstellung besteht jedes Paar $(U, 1/T)$, $(\mathcal{V}, \mathcal{P}/T)$, $(N, \mu/T)$ von konjugierten Variablen aus einer extensiven (U, \mathcal{V}, N) und einer intensiven $(T, \mathcal{P}, \mu$ bzw. ihre Kehrwerte und Verhältnisse) Größe.

III.1.3b Entropie als thermodynamisches Potential

In einem isolierten thermodynamischen System sind die innere Energie U , das Volumen \mathcal{V} und die Teilchenzahl N exakt bekannt. Somit stellen diese Zustandsgrößen die „natürlichen Variablen“ dar, um ein solches System zu charakterisieren. Die geeignete (Zustands)Funktion dieser Variablen, die die ganze Information über das System enthält, das sog. *thermodynamische Potential* für diese Variablen, ist selbstverständlich die thermodynamische Entropie $S(U, \mathcal{V}, N)$.

In der Darlegung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik wurde schon erwähnt, dass die Entropie eines isolierten Systems bei (spontanen) Änderungen nur zunehmen kann [Gl. (II.29)]. Genauer nimmt sie zu ($dS > 0$), bis sie einen (Gleichgewichts)Zustand erreicht, in dem sie maximal ist ($dS = 0$).

Bemerkung: Bei isolierten Systemen kann man auch zeigen, dass die innere Energie im thermodynamischen Gleichgewichtszustand ebenfalls extremal — wie aus der Fundamentalgleichung (III.1) mit $dS = 0$, $d\mathcal{V} = 0$ und $dN = 0$ folgt —, in diesem Fall aber minimal ist. Dementsprechend könnte auch U als thermodynamisches Potential betrachtet werden, dessen Extremum beim Gleichgewichtszustand auftritt. In der Praxis ist die innere Energie aber weniger interessant, weil unter ihren Variablen die Entropie ziemlich unterschiedlicher Natur als die anderen ist.⁽²⁾ Eigentlich werden wir sehen, dass sich U in keinem statistisch-mechanischen Ensemble einfach erhalten lässt.

III.1.3c Mathematische Eigenschaften der Entropie

In der klassischen Thermodynamik nimmt man an, dass die Entropie $S(U, \mathcal{V}, N)$ eine überall differenzierbare Funktion ihrer Variablen ist.

Bemerkung: Die Differenzierbarkeit der Entropie bezüglich der extensiven Zustandsgrößen U, \mathcal{V}, N bedeutet aber nicht, dass S differenzierbar in den intensiven Zustandsvariablen ist.

Unter der Annahme der Extensivität der Entropie kann man zeigen, dass $S(U, \mathcal{V}, N)$ eine konkave Funktion ihrer Variablen ist.

Betrachte man dazu ein isoliertes System Σ , das ursprünglich aus zwei getrennten Teilsystemen Σ_1 (innere Energie U'_1 , Volumen \mathcal{V}'_1 , Teilchenzahl N_1) und Σ_2 (innere Energie U'_2 , Volumen \mathcal{V}'_2 , Teilchenzahl N_2) aus derselben Substanz besteht. Die Entropie des Gesamtsystems ist dann

$$S(U'_1, \mathcal{V}'_1, N_1) + S(U'_2, \mathcal{V}'_2, N_2),$$

wobei die Zustandsfunktion $S(U, \mathcal{V}, N)$ charakteristisch für die Substanz ist.

⁽²⁾Unter den extensiven Größen S, U, \mathcal{V} und N lassen sich die drei letzteren mit *physikalischen Symmetrien* assoziieren [11], und zwar jeweils mit der Zeitinvarianz, der (verletzten) Translationsinvarianz und der Eichinvarianz. Dagegen entspricht die Entropie keiner solchen Symmetrie.

Nach Entfernung — ohne Zufuhr von Wärme oder Leistung von Arbeit — der Grenze zwischen den beiden Systemen wird Σ nach einem neuen Gleichgewichtszustand mit innerer Energie $U'_1 + U'_2$, Volumen $\mathcal{V}'_1 + \mathcal{V}'_2$ und Teilchenzahl $N'_1 + N'_2$ streben. Dabei nimmt infolge des zweiten Hauptsatzes die thermodynamische Entropie zu:

$$S(U'_1 + U'_2, \mathcal{V}'_1 + \mathcal{V}'_2, N'_1 + N'_2) \geq S(U'_1, \mathcal{V}'_1, N_1) + S(U'_2, \mathcal{V}'_2, N_2). \quad (\text{III.11})$$

Für jeden Wert von U_1 und U_2 , \mathcal{V}_1 und \mathcal{V}_2 , N_1 und N_2 , und für jedes $0 \leq \lambda \leq 1$ kann man $U'_1 \equiv \lambda U_1$, $U'_2 \equiv (1 - \lambda)U_2$, $\mathcal{V}'_1 \equiv \lambda \mathcal{V}_1$, $\mathcal{V}'_2 \equiv (1 - \lambda)\mathcal{V}_2$ und $N'_1 \equiv \lambda N_1$, $N'_2 \equiv (1 - \lambda)N_2$ definieren. Dann wird Gl. (III.11) zu

$$S(\lambda U_1 + (1 - \lambda)U_2, \lambda \mathcal{V}_1 + (1 - \lambda)\mathcal{V}_2, \lambda N_1 + (1 - \lambda)N_2) \geq S(\lambda U_1, \lambda \mathcal{V}_1, \lambda N_1) + S((1 - \lambda)U_2, (1 - \lambda)\mathcal{V}_2, (1 - \lambda)N_2).$$

Unter Verwendung der Homogenität von $S(U, \mathcal{V}, N)$ ergibt sich somit

$$S(\lambda U_1 + (1 - \lambda)U_2, \lambda \mathcal{V}_1 + (1 - \lambda)\mathcal{V}_2, \lambda N_1 + (1 - \lambda)N_2) \geq \lambda S(U_1, \mathcal{V}_1, N_1) + (1 - \lambda)S(U_2, \mathcal{V}_2, N_2) \quad (\text{III.12})$$

für alle $U_1, U_2, \mathcal{V}_1, \mathcal{V}_2, N_1, N_2$ und alle $0 \leq \lambda \leq 1$. Diese Ungleichung bedeutet, dass die Entropie *konkav* in ihren natürlichen Variablen U, \mathcal{V}, N ist.

III.2 Thermodynamische Potentiale

In diesem Abschnitt werden extensive Zustandsgrößen eingeführt — die freie Energie (§ III.2.2), die freie Enthalpie (§ III.2.4), das großkanonische Potential (§ III.2.5) — oder neu diskutiert — die Enthalpie (§ III.2.3) —, die wie die innere Energie und die Entropie im Abschn. III.1 die Rolle des thermodynamischen Potentials unter gegebenen Bedingungen spielen können.

Der Allgemeinheit halber wird hiernach nicht mehr angenommen, dass sich der Gleichgewichtszustand des Systems nur durch innere Energie (oder Entropie), Volumen und Teilchenzahl charakterisieren lässt, sondern auch durch weitere zusätzliche extensive Zustandsvariablen $\{\xi_a\}$, mit konjugierten intensiven Variablen $\{\mathcal{F}_a\}$. Dementsprechend nimmt die Fundamentalgleichung in Energie-darstellung (III.1) die Form

$$dU(S, \mathcal{V}, N, \{\xi_a\}) = T dS - \mathcal{P} d\mathcal{V} + \mu dN + \sum_a \mathcal{F}_a d\xi_a \quad (\text{III.13})$$

an.

III.2.1 Konstruktion neuer Darstellungen durch Legendre-Transformationen

Sei eine *extensive* Zustandsgröße Y , die den Gleichgewichtszustand eines thermodynamischen Systems vollständig charakterisiert. In der entsprechenden Y -Darstellung lautet die integrale Form der Fundamentalgleichung der Thermodynamik $Y = Y(X, \dots)$, wobei X eine der „natürlichen“ Zustandsvariablen von Y ist. Der Kürze halber werden die anderen Variablen nicht geschrieben.

Um eine neue Darstellung zu erhalten, für welche die zu X konjugierte Variable $P = (\partial Y / \partial X)$ (bei fest gehaltenen anderen Variablen) eine natürliche Variable bildet, soll man die Legendre^(o)-Transformierte von Y bezüglich X betrachten (s. Anhang D). Dementsprechend definiert man konventionell die Zustandsgröße

$$Z(P, \dots) \equiv Y(X(P, \dots), \dots) - X(P, \dots)P,$$

wobei angenommen wird, dass die Abbildung $X \mapsto P(X, \dots)$ bijektiv und damit invertierbar mit der Umkehrfunktion $P \mapsto X(P, \dots)$ ist. Die Gleichung $Z = Z(P, \dots)$ ist dann die Fundamentalgleichung in Z -Darstellung.

^(o)A.-M. LEGENDRE, 1752–1833

Umgekehrt kann man einfach von der Z - zur Y -Darstellung übergehen, und zwar (mit verkürzter Notation):

$$\begin{aligned} Y\text{-Darstellung: } Y(X) = Z + PX \quad \text{d.h.} \quad \frac{\partial Y}{\partial X} = P \\ Z\text{-Darstellung: } Z(P) = Y - XP \quad \text{d.h.} \quad \frac{\partial Z}{\partial P} = -X \end{aligned} \quad (\text{III.14})$$

Dank den Eigenschaften der Legendre-Transformation erhält man somit zwei äquivalente Darstellungen ohne Informationsverlust. Wenn die Zustandsvariable X extensiv ist, dann ist P intensiv, und umgekehrt: durch die Konstruktion findet man also *alternative Darstellungen*, deren natürliche Variablen intensiv oder extensiv sein können, während alle natürlichen Variablen der Energie- und Entropiedarstellungen des Abschn. III.1 extensiv sind. Natürlich kann man auch Legendre-Transformationen bezüglich mehrerer Variablen betrachten, um weitere Darstellungen zu erhalten.

Sei allgemein eine „Grunddarstellung“ — innere Energie oder Entropie — mit der Fundamentalggleichung $Y = Y(X_1, \dots, X_s)$ mit extensiven Variablen $\{X_j\}$. Dies entspricht dem Differential $dY = P_1 dX_1 + \dots + P_s dX_s$, wobei die Zustandsgrößen $P_j = (\partial Y / \partial X_j)_{\{X_k\}_{k \neq j}}$ intensiv sind. Möchte man eine Darstellung mit den natürlichen Variablen $P_1, \dots, P_r, X_{r+1}, \dots, X_s$ benutzen, so ist die neue Fundamentalggleichung gegeben durch

$$Z(P_1, \dots, P_r, X_{r+1}, \dots, X_s) \equiv Y - P_1 X_1 - \dots - P_r X_r, \quad (\text{III.15a})$$

mit dem Differential

$$\begin{aligned} dZ &= dY - d(P_1 X_1 + \dots + P_r X_r) \\ &= -X_1 dP_1 - \dots - X_r dP_r + P_{r+1} dX_{r+1} + \dots + P_s dX_s. \end{aligned} \quad (\text{III.15b})$$

Dann gelten in der neuen Darstellung

$$P_j = \left(\frac{\partial Z}{\partial X_j} \right)_{\{P_l\}, \{X_k\}_{k \neq j}} \quad \text{und} \quad -X_j = \left(\frac{\partial Z}{\partial P_j} \right)_{\{P_l\}_{l \neq j}, \{X_k\}}. \quad (\text{III.15c})$$

In den folgenden Paragraphen werden Beispiele dieser Konstruktion dargelegt.

III.2.2 Freie Energie

Wenn ein thermodynamisches System mit exakt bekannter Teilchenzahl N und Volumen \mathcal{V} im thermischen Gleichgewicht mit einem Wärmebad ist, mit dem es Wärme austauschen kann, ist seine innere Energie U keine „gute“ Variable mehr, weil sie variieren kann. Dagegen legt das Wärmereservoir die Temperatur T des Systems fest. Somit ersetzt die Letztere U in der Rolle der natürlichen Variablen für das System.

Dementsprechend führt man in der Thermodynamik die *freie Energie* (auch *Helmholtz-Potential* oder *Helmholtz-Energie*)

$$F(T, \mathcal{V}, N, \xi_a) = U(S, \mathcal{V}, N, \xi_a) - TS \quad (\text{III.16a})$$

ein. Da T die partielle Ableitung der inneren Energie U nach der Entropie S ist, s. Gl. (III.2), ist F die Legendre-Transformierte von U bezüglich S .

Aus der Fundamentalggleichung (III.13) und der Definition (III.16a) folgt sofort das Differential der freien Energie:

$$dF = -S dT - \mathcal{P} d\mathcal{V} + \mu dN + \sum_a \mathcal{F}_a d\xi_a. \quad (\text{III.16b})$$

Auf diesem Differential liest man die partiellen Ableitungen der freien Energie nach ihren natürlichen Variablen:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\mathcal{V}, N, \xi_a} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{V}} \right)_{T, N, \xi_a} = -\mathcal{P}, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, \mathcal{V}, \xi_a} = \mu, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial \xi_a} \right)_{T, \mathcal{V}, N, \xi_{b \neq a}} = \mathcal{F}_a. \quad (\text{III.16c})$$

Da F eine Funktion von T, \mathcal{V}, N und den $\{\xi_a\}$ ist, stellt die zweite dieser Ableitungen einen Zusammenhang zwischen Druck, Temperatur, Volumen und Teilchenzahl — oder genauer zwischen den intensiven Größen \mathcal{P}, T und Teilchendichte $n = N/\mathcal{V}$ — dar, d.h. es handelt sich um die thermische Zustandsgleichung des Systems (s. § IV.1.2 für ein Beispiel).

Extremalprinzip

Das Differential (III.16b) zeigt, dass die freie Energie F eines (geschlossenen) Systems mit festen T, \mathcal{V}, N und $\{\xi_a\}$ im thermodynamischen Gleichgewicht extremal ist: $dF = 0$. Genauer ist die freie Energie im Gleichgewichtszustand minimal.

Betrachtet man infinitesimale Prozesse, bei denen T, \mathcal{V}, N und die $\{\xi_a\}$ fest bleiben, so dass das System Energie nur in der Form von Wärme austauschen kann, so lautet der erste Hauptsatz (II.1a) $dU = \delta Q$. Mit der differentiellen Clausius-Ungleichung $\delta Q \leq T dS$ ergibt dies $dU \leq T dS$, d.h.

$$dU - T dS \leq 0.$$

Bei festen T, \mathcal{V}, N und die $\{\xi_a\}$ ist der Term auf der linken Seite dieser Ungleichung genau gleich dF . Somit sieht man, dass die freie Energie bei spontanen Prozessen in Systemen mit festen T, \mathcal{V}, N und die $\{\xi_a\}$ nur abnehmen kann: $dF \leq 0$. Somit stellt der thermodynamische Gleichgewichtszustand ein Minimum von F dar. \square

Freie Energie und maximale Arbeit

Unter Nutzung der Clausius-Ungleichung $\delta Q \leq T dS$ gibt der erste Hauptsatz (II.1a) bei einer beliebigen infinitesimalen Änderung $dU \leq T dS + \delta W$, oder äquivalent

$$\delta W \geq dU - T dS. \quad (\text{III.17})$$

Bei isothermen Änderungen gilt wegen $dT = 0$

$$dF = d(U - TS) = dU - T dS,$$

d.h. der Term auf der rechten Seite der Ungleichung (III.17) ist genau die Variation der freien Energie in solchen Änderungen: $\delta W \geq dF$. Somit ist die vom System dem Außen geleistete Arbeit bei isothermen Prozessen

$$-W \leq -\Delta F, \quad (\text{III.18})$$

wobei ΔF die Variation der freien Energie im Prozess ist. Das Negative der Änderung der freien Energie stellt also die maximale Arbeit dar, die vom System geleistet werden kann.

Bemerkungen:

- * Diese Eigenschaft erklärt die Bezeichnung „freie Energie“.
- * Die Gleichheit in der Ungleichung (III.18) gilt bei reversiblen Prozessen, bei denen $\delta Q = T dS$.

III.2.3 Enthalpie

In § II.1.2a wurde schon die *Enthalpie* in Gl. (II.5) definiert:

$$H(S, \mathcal{P}, N, \xi_a) \equiv U(S, \mathcal{V}, N, \xi_a) + \mathcal{P}\mathcal{V}, \quad (\text{III.19a})$$

entsprechend der Legendre-Transformierten der inneren Energie bezüglich des Volumens, da das Negative des Drucks die partielle Ableitung von U nach \mathcal{V} ist. Wegen ihrer Variablen $(S, \mathcal{P}, N, \xi_a)$ eignet sich die Enthalpie für die Beschreibung von geschlossenen und thermisch isolierten Systemen, die im Kontakt mit einem „Druckreservoir“ sind.

Aus dieser Definition und der Fundamentalgleichung (III.13) folgt das Differential

$$dH = T dS + \mathcal{V} d\mathcal{P} + \mu dN + \sum_a \mathcal{F}_a d\xi_a, \quad (\text{III.19b})$$

woraus sich die partiellen Ableitungen der Enthalpie nach ihren natürlichen Variablen folgern lassen:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{\mathcal{P}, N, \xi_a} = T \quad , \quad \left(\frac{\partial H}{\partial \mathcal{P}}\right)_{S, N, \xi_a} = \mathcal{V} \quad , \quad \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S, \mathcal{P}, \xi_a} = \mu \quad , \quad \left(\frac{\partial H}{\partial \xi_a}\right)_{S, \mathcal{P}, N, \xi_{b \neq a}} = \mathcal{F}_a. \quad (\text{III.19c})$$

Physikalisch ist die Enthalpie die geeignete Zustandsgröße zur Beschreibung der Wärmeaustausche eines Systems bei Prozessen unter konstantem Druck (sowie konstanten Teilchenzahl und $\{\xi_a\}$). Dies lässt sich insbesondere am Ausdruck (II.14) der isobaren Wärmekapazität als partieller Ableitung der Enthalpie nach der Temperatur erkennen.

Man kann zeigen, dass die Enthalpie eines (geschlossenen) Systems mit festen S , \mathcal{P} , N und $\{\xi_a\}$ im thermodynamischen Gleichgewichtszustand minimal ist.

III.2.4 Freie Enthalpie

Betrachte man jetzt ein System mit fester Teilchenzahl N (und $\{\xi_a\}$) im Kontakt mit einem Wärmebad bei der Temperatur T sowie mit einem Druckreservoir beim Druck \mathcal{P} . Die natürlichen Variablen für ein solches System sind $(T, \mathcal{P}, N, \xi_a)$.

Als thermodynamische Potential unter solchen Bedingungen wird die *freie Enthalpie*

$$G(T, \mathcal{P}, N, \xi_a) \equiv U(S, \mathcal{V}, N, \xi_a) - TS + \mathcal{P}\mathcal{V} \quad (\text{III.20a})$$

eingeführt, die auch *Gibbs-Energie* genannt wird. Das zugehörige Differential ist dann

$$dG = -S dT + \mathcal{V} d\mathcal{P} + \mu dN + \sum_a \mathcal{F}_a d\xi_a. \quad (\text{III.20b})$$

d.h. die partiellen Ableitungen der freien Enthalpie nach ihren natürlichen Variablen sind

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\mathcal{P}, N, \xi_a} = -S \quad , \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{P}}\right)_{T, N, \xi_a} = \mathcal{V} \quad , \quad \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T, \mathcal{P}, \xi_a} = \mu \quad , \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_a}\right)_{T, \mathcal{P}, N, \xi_{b \neq a}} = \mathcal{F}_a. \quad (\text{III.20c})$$

Offensichtlich gelten auch die Gleichungen

$$G(T, \mathcal{P}, N, \xi_a) = F(T, \mathcal{V}, N, \xi_a) + \mathcal{P}\mathcal{V} \quad (\text{III.21})$$

und

$$G(T, \mathcal{P}, N, \xi_a) = H(T, \mathcal{V}, N, \xi_a) - TS. \quad (\text{III.22})$$

Das heißt, dass die freie Enthalpie gesehen werden kann entweder als Legendre-Transformierte der freien Energie bezüglich des Volumens, oder als Legendre-Transformierte der Enthalpie bezüglich der Entropie, oder auch als Legendre-Transformierte der inneren Energie bezüglich der Entropie und des Volumens.

Wieder gilt ein Extremalprinzip: die freie Enthalpie eines Systems mit festen T , \mathcal{P} , N und $\{\xi_a\}$ ist minimal im thermodynamischen Gleichgewichtszustand.

Im besonderen Fall eines Systems bei dem die extensiven Variablen $\{\xi_a\}$ nicht vorhanden sind, wie z.B. für ein einkomponentiges nicht-magnetisierbares und nicht-polarisiertes Gas, hängt die freie Enthalpie G nur von einer einzigen extensiven Zustandsvariable, und zwar der Teilchenzahl N . Die einzige Möglichkeit dafür ist eine lineare Abhängigkeit zwischen G und N Variablen, wobei der Proportionalitätsfaktor durch die zugehörige partielle Ableitung gegeben ist:

$$G(T, \mathcal{P}, N) = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T, \mathcal{P}} N = \mu(T, \mathcal{P}, N) N. \quad (\text{III.23})$$

Dieses Ergebnis lässt sich auch aus der Definition (III.20a) der freien Enthalpie und der integralen Form (III.6) der Gibbs-Fundamentalgleichung in Energiedarstellung gewinnen. Laut der Gleichung ist das chemische Potential μ die freie Enthalpie pro Teilchen.

Gleichung (III.23) enthält auch Information über das chemische Potential: Als Ableitung einer extensiven Zustandsgrößen nach einer anderen extensiven Variable ist μ intensiv. Da es Funktion einer einzigen natürlichen Variablen (N) ist, kann es eigentlich nicht von jener abhängen, sondern nur von den intensiven Variablen T und \mathcal{P} :

$$\mu(T, \mathcal{P}, N) = \frac{G(T, \mathcal{P}, N)}{N} = \mu(T, \mathcal{P}). \quad (\text{III.24})$$

Diese Eigenschaft kann an den Beispielen des nächsten Kapitels geprüft werden.

III.2.5 Großkanonisches Potential

In diesem Paragraphen betrachten wir den Fall eines Systems mit bekanntem Volumen \mathcal{V} , das im Kontakt mit einem Wärmebad bei der Temperatur T steht, sowie mit einem Teilchenreservoir, mit dem es Teilchen austauschen kann. Somit ist die Teilchenzahl des Systems nicht exakt bekannt: im Gegensatz ist die dazu konjugierte Zustandsvariable, und zwar das *chemische Potential*, genau bekannt.

Für solche Systeme sind die natürlichen Variablen also $(T, \mathcal{V}, \mu, \xi_a)$. Dementsprechend definiert man eine Funktion dieser Zustandsvariablen, das *großkanonische Potential* — oder *Landau^(p)-Potential* —, durch⁽³⁾

$$\Omega(T, \mathcal{V}, \mu, \xi_a) = U(S, \mathcal{V}, N, \xi_a) - TS - \mu N. \quad (\text{III.25a})$$

Sein Differential lautet

$$d\Omega = -S dT - \mathcal{P} d\mathcal{V} - N d\mu + \sum_a \mathcal{F}_a d\xi_a, \quad (\text{III.25b})$$

woran sich die partiellen Ableitungen

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{\mathcal{V}, \mu, \xi_a} = -S, \quad \left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mathcal{V}}\right)_{T, \mu, \xi_a} = -\mathcal{P}, \quad \left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T, \mathcal{V}, \xi_a} = -N, \quad \left(\frac{\partial\Omega}{\partial\xi_a}\right)_{T, \mathcal{V}, \mu, \xi_{b \neq a}} = \mathcal{F}_a \quad (\text{III.25c})$$

ablesen lassen.

An der Definitionen (III.16a) und (III.25a) sieht man, dass sich das großkanonische Potential auch als

$$\Omega(T, \mathcal{V}, \mu, \xi_a) = F(T, \mathcal{V}, N, \xi_a) - \mu N. \quad (\text{III.26})$$

schreiben lässt. Somit kann Ω entweder als Legendre-Transformierte von U bezüglich S und N , oder als Legendre-Transformierte von F bezüglich N gesehen werden.

In einem System mit festen T , \mathcal{V} , μ und $\{\xi_a\}$ ist Ω minimal im thermodynamischen Gleichgewichtszustand.

Schließlich kann man in einem System, das durch die extensiven Variablen S (oder U), \mathcal{V} und N vollständig beschrieben ist, ähnliche Ergebnisse wie am Ende des § III.2.4 folgern. Da das großkanonische Potential Ω dann nur von der einzigen extensiven Zustandsvariable \mathcal{V} abhängt, soll es proportional dazu sein. Zum anderen hängt der Proportionalitätsfaktor, und zwar das Negative des Drucks, nicht vom Volumen ab:

$$\Omega(T, \mathcal{V}, \mu) = \left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mathcal{V}}\right)_{T, \mu} \mathcal{V} = -\mathcal{P}(T, \mu) \mathcal{V}. \quad (\text{III.27})$$

III.2.6 Zusammenfassung

III.2.6 a Definitionen

In der folgenden Tabelle werden die oben eingeführten thermodynamischen Potentiale mit ihren Definitionen und jeweiligen natürlichen Variablen aufgelistet.

⁽³⁾ Statt Ω wird das großkanonische Potential auch oft mit Φ_G bezeichnet.

^(p) L. D. LANDAU, 1908–1968

Thermodynamisches Potential	Definition	Variablen
Entropie	S	$U, \mathcal{V}, N, \{\xi_a\}$
innere Energie	U	$S, \mathcal{V}, N, \{\xi_a\}$
freie Energie	$F = U - TS$	$T, \mathcal{V}, N, \{\xi_a\}$
Enthalpie	$H = U + \mathcal{P}\mathcal{V}$	$S, \mathcal{P}, N, \{\xi_a\}$
freie Enthalpie	$G = U - TS + \mathcal{P}\mathcal{V}$	$T, \mathcal{P}, N, \{\xi_a\}$
großkanonisches Potential	$\Omega = U - TS - \mu N$	$T, \mathcal{V}, \mu, \{\xi_a\}$

Tabelle III.1 – Üblichste thermodynamische Potentiale mit den zugehörigen natürlichen Zustandsvariablen.

III.2.6 b Eigenschaften der thermodynamischen Potentiale

Alle thermodynamischen Potentiale der Tabelle III.1 sind extensive Größen, weil es sich um Summen von Produkten von intensiven und extensiven Zustandsgrößen handelt.

Außer der Entropie, die das Verhältnis aus einer Energie und einer Temperatur ist, haben alle anderen (U, F, G, H, Ω) die physikalische Dimension einer Energie — was eigentlich aus ihrer Konstruktion als Legendre-Transformierten der inneren Energie folgt.

Da die Entropie S konkav und differenzierbar in U, \mathcal{V}, N ist (§ III.1.3 c), so ist ihre Rückkehrfunktion die innere Energie U konvex und differenzierbar in S, \mathcal{V}, N .

Daraus folgen dank den Eigenschaften der Legendre-Transformation ähnliche Konvexitätseigenschaften für die thermodynamischen Potentiale. Allgemein sind somit F, G, H und Ω konvex und differenzierbar in ihren jeweiligen extensiven Variablen, sowie konkav aber nicht unbedingt überall differenzierbar in den intensiven Variablen.

Beispielsweise ist die freie Enthalpie $G(T, \mathcal{P}, N)$ konvex und differenzierbar in N — obwohl die Konvexität hier ziemlich bedeutungslos ist, s. Gl. (III.23) und (III.24) — und konkav in T und \mathcal{P} .

Bemerkung: Die Stellen, an denen ein thermodynamisches Potential nicht differenzierbar ist, entsprechen oft Phasenübergängen.

III.2.6 c Massieu- und Planck-Funktionen

Statt die innere Energie als Anfangspunkt zu nehmen, kann man in ähnlicher Weise von der Fundamentalgleichung in Entropiedarstellung $S = S(U, \mathcal{V}, N, \xi_a)$ ausgehen und zugehörige Legendre-transformierte Zustandsgrößen definieren. Dadurch lassen sich neue Darstellungen gewinnen, die seltener benutzt werden als die thermodynamischen Potentiale der Tabelle III.1.⁽⁴⁾

Die üblichsten dieser Funktionen sind die Legendre-Transformierten von S entweder bezüglich der inneren Energie U alleine, oder bezüglich U und des Volumens \mathcal{V} , und werden in der Tabelle III.2 angegeben.

Zustandsfunktion	Definition	Variablen
Massieu-Funktion ^(q)	$J = S - \frac{1}{T}U$	$\frac{1}{T}, \mathcal{V}, N, \{\xi_a\}$
Planck ^(r) -Funktion	$Y = S - \frac{1}{T} - \frac{\mathcal{P}}{T}\mathcal{V}$	$\frac{1}{T}, \frac{\mathcal{P}}{T}, N, \{\xi_a\}$

Tabelle III.2 – Massieu- und Planck-Funktionen.

⁽⁴⁾Diese Zustandsfunktionen können aber in der Statistischen Physik einfach gefunden werden.

^(q)F. MASSIEU, 1832–1896 ^(r)M. PLANCK, 1858–1947

Bemerkung: Man prüft einfach die Identitäten

$$J = -\frac{F}{T} \quad \text{und} \quad Y = -\frac{G}{T}.$$

Die natürlichen Variablen von J und F bzw. Y und G sind aber unterschiedlich.

III.3 Partielle Ableitungen der thermodynamischen Potentialen

In diesem Abschnitt wird der Kürze halber nur der Fall eines einfachen Systems bestehend aus einem einzigen Typ von Teilchen betrachtet, das durch die Angabe von nur drei extensiven Variablen S oder U , \mathcal{V} und N beschrieben werden kann.

III.3.1 Ableitungen erster Ordnung

Definitionsgemäß sind die Ableitungen erster Ordnung eines thermodynamischen Potentials nach seinen natürlichen Variablen die zugehörigen „konjugierten“ Zustandsvariablen. Wie wir in den Abschn. III.1 und III.2 gesehen haben, bestehen Paare von konjugierten Variablen aus einer extensiven und einer intensiven Variable, weil thermodynamische Potentiale selber extensiv sind.

Im besonderen Fall der Energiedarstellung — und gewissermaßen der Entropiedarstellung — sind die intensiven partiellen Ableitungen erster Ordnung genau die Zustandsgrößen, die sich beim Kontakt zwischen zwei Systemen im Gleichgewicht ausgleichen: Temperatur T (entsprechend dem nullten Hauptsatz), Druck \mathcal{P} und chemisches Potential μ .

Bemerkung: Diese Eigenschaft gilt nicht mehr im Fall weiterer charakteristischer extensiver Zustandsgrößen ξ_a , wie in der Bemerkung im § I.3.5 schon gesagt wurde.

Aus den angegebenen Ausdrücken der partiellen Ableitungen erster Ordnung der verschiedenen thermodynamischen Potentiale ergeben sich viele Identitäten wie z.B.

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\mathcal{V},N} = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\mathcal{P},N} = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{\mathcal{V},\mu}. \quad (\text{III.28})$$

[vgl. Gl. (III.16c), (III.20c) und (III.25c)]. Diese können benutzt werden, um Beziehungen zwischen thermodynamischen Koeffizienten zu finden.

III.3.2 Ableitungen zweiter Ordnung

Durch die zweifache Ableitung der thermodynamischen Potentialen nach ihren jeweiligen natürlichen Variablen ergeben sich Größen, die sog. *thermodynamischen Koeffizienten*, die die Antwort eines Systems auf Veränderungen seiner charakteristischen Zustandsgrößen beschreiben.⁽⁵⁾

Einige dieser Koeffizienten besitzen besondere Namen und werden in diesem Paragraphen eingeführt. In allen Fällen wird hiernach angenommen, dass die Teilchenzahl des Systems konstant bleibt, d.h. dass das System geschlossen ist.

III.3.2a Definitionen

Zum einen gibt es thermodynamische Koeffizienten zur Beschreibung der Antwort des Systems auf Temperatur- oder Druckveränderungen. Die üblichsten sind

- *Ausdehnungskoeffizient:* $\alpha \equiv \frac{1}{\mathcal{V}} \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial T}\right)_{\mathcal{P},N}$ (III.29a)

- *Spannungskoeffizient:* $\beta \equiv \frac{1}{\mathcal{P}} \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}\right)_{\mathcal{V},N}$ (III.29b)

⁽⁵⁾Genauer handelt es sich um die *Responsefunktionen* für die *lineare Antwort* des Systems, d.h. es wird angenommen, dass die Antwort proportional zur Ursache ist.

- *isotherme Kompressibilität*: $\kappa_T \equiv -\frac{1}{\mathcal{V}} \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathcal{P}} \right)_{T,N}$ (III.29c)

- *adiabatische Kompressibilität*: $\kappa_S \equiv -\frac{1}{\mathcal{V}} \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathcal{P}} \right)_{S,N}$. (III.29d)

Außerdem kommen die thermodynamischen Koeffizienten zur Charakterisierung der Antwort des Systems auf einen Wärmezufuhr, d.h. die uns schon in § II.1.3 begegneten Wärmekapazitäten:

- *isochore Wärmekapazität*: $C_{\mathcal{V}} \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathcal{V},N} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathcal{V},N}$ (III.29e)

- *isobare Wärmekapazität*: $C_{\mathcal{P}} \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathcal{P},N}$. (III.29f)

Diese Koeffizienten lassen sich mithilfe der thermodynamischen Potentiale umschreiben. Somit findet man beispielsweise

$$\alpha = \frac{1}{\mathcal{V}} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial \mathcal{P}} \right)_N \quad (III.30a)$$

$$\beta = -\frac{1}{\mathcal{P}} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial \mathcal{V}} \right)_N \quad (III.30b)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{\mathcal{V}} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \mathcal{P}^2} \right)_{T,N} \quad (III.30c)$$

$$\kappa_S = -\frac{1}{\mathcal{V}} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \mathcal{P}^2} \right)_{S,N} \quad (III.30d)$$

$$C_{\mathcal{V}} = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{\mathcal{V},N} \quad (III.30e)$$

$$C_{\mathcal{P}} = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{\mathcal{P},N} \quad (III.30f)$$

Dank der Konkavität der thermodynamischen Potentiale bezüglich der intensiven Zustandsvariablen \mathcal{P} und T sind die zwei Kompressibilitäten und die zwei Wärmekapazitäten positiv.

Diese automatisch erfüllten Bedingungen sind Beispiele der Forderungen, die aus dem *Prinzip von Le Chatelier*^(s) (oder *Prinzip von Le Chatelier–Braun*^(t), *Prinzip vom kleinsten Zwang*), die die Stabilität des Systems ausdrückt:

Wenn sich ein System in einem stabilen thermodynamischen Gleichgewichtszustand befindet, dann führen alle spontanen Änderungen seiner Zustandsgrößen zu Prozessen, die das System zu einem Gleichgewicht zurücktreiben. (III.31)

Somit beschreibt $\kappa_T, \kappa_S \geq 0$ die *mechanische Stabilität* des Systems: Dann erhöht sich der Druck bei einer Verringerung des Volumens: übt man äußere Druckkräfte auf ein System, so dass sich dessen Volumen verringert, dann wächst der Druck des Systems, um die äußeren Kräfte auszugleichen.

Zum anderen drücken $C_{\mathcal{V}}, C_{\mathcal{P}} \geq 0$ die *thermische Stabilität* des Systems aus: Wenn sich durch irgendeine Fluktuation die Temperatur des Systems erhöht, so dass es wärmer wird als seine Umgebung, gibt es dem Außen Wärme ab. Demzufolge nimmt laut dem ersten Hauptsatz seine innere Energie ab, was mit einer positiven Wärmekapazität zur Verminderung der Temperatur führt.

III.3.2b Beziehungen zwischen den zweiten Ableitungen

Sei \mathcal{G} ein beliebiges thermodynamisches Potential, dessen natürliche Variablen mit $\{\mathcal{X}_j\}$ für $1 \leq j \leq r+2$ bezeichnet werden. Die partiellen Ableitungen zweiter Ordnung von \mathcal{G} sind nicht unabhängig voneinander.

^(s)H. LE CHATELIER, 1850–1936 ^(t)F. BRAUN, 1850–1918

Da die Funktion von $r + 2$ Variablen abhängt, gibt es $(r + 2)^2$ zweiten Ableitungen. $r + 2$ davon sind des Typs $\partial^2 \mathcal{G} / \partial X_j^2$ und $(r + 1)(r + 2)$ sind gemischte Ableitungen, die gemäß dem Satz von Schwartz $(r + 1)(r + 2)/2$ sog. *Maxwell^(u)-Relationen*

$$\left(\frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial X_j \partial X_k} \right)_{\{X_l\}_{l \neq j, k}} = \left(\frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial X_k \partial X_j} \right)_{\{X_l\}_{l \neq j, k}} \quad \text{für } j \neq k \quad (\text{III.32})$$

genügen.

Außerdem sind die $r + 2$ partiellen Ableitungen erster Ordnung $\partial \mathcal{G} / \partial X_j$ homogene Funktion vom Grad 0, so dass ihre Ableitungen durch den Satz von Euler (C.2) verknüpft sind:

$$\sum_k X_k \frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial X_k \partial X_j} = 0, \quad (\text{III.33})$$

entsprechend $r + 2$ zusätzlichen Beziehungen.

Insgesamt gibt es somit nur $(r + 1)(r + 2)/2$ unabhängige Ableitungen zweiter Ordnung. Dementsprechend existieren oft Relationen zwischen thermodynamischen Koeffizienten. Es gibt auch Beziehungen zwischen Koeffizienten, die Ableitungen unterschiedlicher thermodynamischer Potentiale sind.

Beispielsweise lassen sich Beziehungen zwischen den thermodynamischen Koeffizienten (III.29) herleiten. Dabei erweist sich die Methode der Jacobi^(v)-Determinante (s. Anhang E) besonders günstig, um die partiellen Ableitungen unter verschiedenen Bedingungen auszudrücken.⁽⁶⁾

Die einfachste dieser Relationen ist

$$\alpha = \beta \kappa_T \mathcal{P}. \quad (\text{III.34})$$

Dies folgt aus $\alpha = \frac{1}{\mathcal{V}} \frac{\partial(\mathcal{V}, \mathcal{P})}{\partial(T, \mathcal{P})} = -\frac{1}{\mathcal{V}} \frac{\partial(\mathcal{V}, \mathcal{P})}{\partial(\mathcal{P}, T)} = -\frac{1}{\mathcal{V}} \frac{\partial(\mathcal{V}, \mathcal{P})}{\partial(\mathcal{V}, T)} \frac{d(\mathcal{V}, T)}{d(\mathcal{P}, T)}$. □

Die isobare und isochore Wärmekapazitäten hängen über die *Mayer-Gleichung* zusammen:

$$C_{\mathcal{P}} - C_{\mathcal{V}} = \frac{\alpha^2 T \mathcal{V}}{\kappa_T}. \quad (\text{III.35})$$

Aus dieser Beziehung und der Positivität der isothermen Kompressibilität und der isochoren Wärmekapazität folgt $C_{\mathcal{P}} > C_{\mathcal{V}} \geq 0$, und daher $\gamma > 1$ für den adiabatischen Index (II.15).

Beweis der Mayer-Gleichung: Mithilfe von Gl. (E.1a) wird Definition (III.29e) zu

$$C_{\mathcal{V}} = T \frac{\partial(S, \mathcal{V})}{\partial(T, \mathcal{V})} = T \frac{\partial(S, \mathcal{V})}{\partial(T, \mathcal{P})} \bigg/ \frac{\partial(T, \mathcal{V})}{\partial(T, \mathcal{P})} = -\frac{T}{\mathcal{V} \kappa_T} \frac{\partial(S, \mathcal{V})}{\partial(T, \mathcal{P})}.$$

Die Jacobi-Determinante im rechten Glied lautet

$$\frac{\partial(S, \mathcal{V})}{\partial(T, \mathcal{P})} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathcal{P}} \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathcal{P}} \right)_T - \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial T} \right)_{\mathcal{P}} \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{P}} \right)_T = -\frac{C_{\mathcal{P}}}{T} \mathcal{V} \kappa_T - \alpha \mathcal{V} \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{P}} \right)_T,$$

so dass

$$C_{\mathcal{V}} = C_{\mathcal{P}} + \frac{\alpha T}{\kappa_T} \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{P}} \right)_T.$$

Die partielle Ableitung in dieser Gleichung kann noch mithilfe von Gl. (E.1a) umgeschrieben werden:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{P}} \right)_T = \frac{\partial(S, T)}{\partial(\mathcal{P}, T)} = \frac{\partial(S, T)}{\partial(\mathcal{P}, S)} \frac{\partial(\mathcal{P}, S)}{\partial(\mathcal{P}, T)} = -\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{P}} \right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathcal{P}}.$$

Die Ableitung der Entropie im rechten Glied ist gleich $C_{\mathcal{P}}/T$. Für die andere kann man die Maxwell-Relation zwischen den zweiten Ableitungen der Enthalpie $H(S, \mathcal{P}, N)$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial \mathcal{P}} = \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{P}} \right)_S = \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial S} \right)_{\mathcal{P}}.$$

⁽⁶⁾Der Kürze halber wird die feste Teilchenzahl in den folgenden Beweisen nicht geschrieben.

^(u)J. C. MAXWELL, 1831–1879 ^(v)C. G. JACOBI, 1804–1851

benutzen. Mit Jacobi-Determinanten kommt

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{P}}\right)_S = \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial S}\right)_\mathcal{P} = \frac{\partial(\mathcal{V}, \mathcal{P})}{\partial(T, \mathcal{P})} \bigg/ \frac{\partial(S, \mathcal{P})}{\partial(T, \mathcal{P})} = \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial T}\right)_\mathcal{P} \bigg/ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\mathcal{P} = \frac{T\mathcal{V}\alpha}{C_\mathcal{P}},$$

woraus Gl. (III.35) schließlich folgt. \square

Ähnlich kann man eine analoge Beziehung für die Differenz der Wärmekapazitäten zeigen:

$$\kappa_T - \kappa_S = \frac{\alpha^2 T \mathcal{V}}{C_\mathcal{P}}. \quad (\text{III.36})$$

Dank der Positivität der isobaren Wärmekapazität gilt dann $\kappa_T > \kappa_S \geq 0$.

Gemäß den drei Beziehungen (III.34)–(III.36) sind (maximal) nur drei der sechs thermodynamischen Koeffizienten (III.29) unabhängig voneinander. Üblicherweise wählt man α , κ_T und $C_\mathcal{P}$.

Bemerkung: Der Vergleich der Gl. (III.35) und (III.36) liefert die Gleichung

$$\frac{C_\mathcal{P}}{C_\mathcal{V}} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}. \quad (\text{III.37})$$

wobei das erste Verhältnis genau die Definition (II.15) des adiabatischen Index γ ist. Diese Relation wird manchmal *Reech^(w)-Beziehung* genannt.

Literatur zum Kapitel III

- Fließbach, *Statistische Physik* [3] Teil III, Kap. 17.
- Greiner, Neise & Stöcker *Thermodynamik und statistische Mechanik* [4], Kap. 4.
- Nolting, *Thermodynamik* [8] Kap. 3.

^(w)F. REECH, 1805–1884

KAPITEL IV

Beispiele von einfachen Systemen

IV.1	Klassisches ideales Gas	47
IV.1.1	Allgemeines ideales Gas	47
IV.1.2	Einfaches ideales Gas	48
IV.1.3	Mehrkomponentiges ideales Gas	49
IV.2	Nicht-ideale Gase	50
IV.2.1	Virialentwicklung	50
IV.2.2	Van der Waals-Fluid	51

In diesem Kapitel wird die Thermodynamik einiger einfache Systeme dargestellt. Hier bezeichnet n die *Molzahl*, d.h. $n = N/\mathcal{N}_A$ mit der Avogadro^(x)-Konstante \mathcal{N}_A , die definitionsgemäß gleich $6,022\,140\,76 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ist. Dazu wird N *Molekülanzahl* statt Teilchenzahl genannt.

IV.1 Klassisches ideales Gas

Bei dem *idealen Gas* handelt es sich um ein Modell für reale Gase, das eine gute Beschreibung unter den üblichen Temperatur- und Druck-Bedingungen darstellt. Somit genügt ein ideales Gas den empirischen Gesetzen von Boyle^(y)–Mariotte^(z) (*Bei konstanter Temperatur ist der Druck umgekehrt proportional zum Volumen*) und von Avogadro (*Bei gleichem Druck und gleicher Temperatur enthalten gleiche Volumina von Gas gleich viele Moleküle*).

IV.1.1 Allgemeines ideales Gas

Das allgemeine ideale Gas wird durch die zwei Beziehungen

$$\begin{cases} \mathcal{P}\mathcal{V} = nRT \\ U = nf(T) \end{cases} \quad (\text{IV.1})$$

definiert, wobei $f(T)$ eine beliebige monoton wachsende Funktion der Temperatur alleine bezeichnet, während R eine *universelle* Konstante ist.

Aus diesen Definitionen folgen sofort der isobare Ausdehnungskoeffizient α [Gl. (III.29a)], der Spannungskoeffizient β [Gl. (III.29b)] und die isotherme Kompressibilität κ_T [Gl. (III.29c)]:

$$\alpha = \beta = \frac{1}{T} \quad \text{und} \quad \kappa_T = \frac{1}{\mathcal{P}}.$$

Somit prüft man, dass α , β und κ_T wieder die Beziehung (III.34) erfüllen. Dazu vereinfacht sich die Mayer-Gleichung (III.35) zu

$$C_{\mathcal{P}} - C_{\mathcal{V}} = nR. \quad (\text{IV.2})$$

Unabhängig von der Wahl der Funktion f in der Definition der inneren Energie lässt sich die Gibbs–Duhem-Gleichung in Energiedarstellung (III.7) $N d\mu = -S dT + \mathcal{V} d\mathcal{P}$ entlang einer Isother-

^(x)A. AVOGADRO, 1776–1856 ^(y)R. BOYLE, 1627–1691 ^(z)E. MARIOTTE, 1620–1684

me bei der Temperatur T einfach integrieren:

$$\mu(T, \mathcal{P}) = \mu(T, \mathcal{P}_0) + \int_{\mathcal{P}_0}^{\mathcal{P}} \frac{\mathcal{V}}{N} d\mathcal{P} = \mu(T, \mathcal{P}_0) + \frac{RT}{\mathcal{N}_A} \ln \frac{\mathcal{P}}{\mathcal{P}_0}.$$

Nach Multiplikation mit der Molekülanzahl N und unter Nutzung der Beziehung (III.23) zwischen dem chemischen Potential und der freien Enthalpie kommt

$$G(T, \mathcal{P}) = G(T, \mathcal{P}_0) + nRT \ln \frac{\mathcal{P}}{\mathcal{P}_0}.$$

Um die weiteren thermodynamischen Potentiale bestimmen zu können, muss die innere Energie besser präzisiert werden.

IV.1.2 Einfaches ideales Gas

Das Modell eines einfachen idealen Gases entspricht dem des allgemeinen idealen Gases mit einer zusätzlichen Bedingung, und zwar, dass die innere Energie U proportional zur Temperatur ist. Anders gesagt wird das einfache ideale Gas durch

$$\begin{cases} \mathcal{P}\mathcal{V} = nRT \\ U = ncRT \end{cases} \quad (\text{IV.3})$$

definiert, mit der *universellen Gaskonstante*⁽⁷⁾ $R \approx 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und einer dimensionslosen Konstante c , die von der Natur des Gases abhängt.

Aus diesen Definitionen kann man die Fundamentalgleichung in Entropiedarstellung $S(U, \mathcal{V}, n)$ herleiten, wobei die Molzahl n die Rolle der Molekülanzahl unter den extensiven Zustandsvariablen übernimmt. Als Anfangspunkt lohnt es sich, die Gibbs–Duhem–Gleichung in Entropiedarstellung

$$U d\left(\frac{1}{T}\right) + \mathcal{V} d\left(\frac{\mathcal{P}}{T}\right) - N d\left(\frac{\mu}{T}\right) = 0 \quad (\text{IV.4})$$

zu nehmen, die sich aus Gl. (III.8) und dem totalen Differential der Gl. (III.10) ableiten lässt. Unter Nutzung dieser Gleichung und der Definition (IV.3) ergibt sich

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = \frac{U}{N} d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\mathcal{V}}{N} d\left(\frac{\mathcal{P}}{T}\right) = \frac{cR}{\mathcal{N}_A} T d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{R}{\mathcal{N}_A} \frac{T}{\mathcal{P}} d\left(\frac{\mathcal{P}}{T}\right).$$

Unter vorübergehender Vernachlässigung der physikalischen Dimension von den Zustandsgrößen kommt

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = -\frac{cR}{\mathcal{N}_A} d(\ln T) - \frac{R}{\mathcal{N}_A} d\left(\ln \frac{T}{\mathcal{P}}\right) = -\frac{cR}{\mathcal{N}_A} d\left(\ln \frac{U}{N}\right) - \frac{R}{\mathcal{N}_A} d\left(\ln \frac{\mathcal{V}}{N}\right) = -\frac{R}{\mathcal{N}_A} d\left(\ln \frac{U^c \mathcal{V}}{N^{c+1}}\right).$$

Daraus folgt durch Integration von einem durch den Index 0 gekennzeichneten Bezugszustand bis einem beliebigen Zustand (U, \mathcal{V}, N)

$$\frac{\mu}{T} - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 = -\frac{R}{\mathcal{N}_A} \ln \left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^c \frac{\mathcal{V}}{\mathcal{V}_0} \left(\frac{N_0}{N}\right)^{c+1} \right]. \quad (\text{IV.5})$$

Dies ist die sog. *chemische Zustandsgleichung* für die intensive Zustandsgröße μ/T .

Mit der integralen Form (III.10) der Fundamentalgleichung in Entropiedarstellung ergibt sich dann

$$S(U, \mathcal{V}, n) = \frac{U}{T} + \frac{\mathcal{P}\mathcal{V}}{T} - \frac{\mu N}{T} = \frac{n}{n_0} S_0 + nR \ln \left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^c \frac{\mathcal{V}}{\mathcal{V}_0} \left(\frac{n_0}{n}\right)^{c+1} \right], \quad (\text{IV.6})$$

mit einer Konstante S_0 , die die Entropie des Bezugszustands darstellt.

⁽⁷⁾Seit 2019 gilt definitionsgemäß $R \equiv 8,31446261815324 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Diese Funktion ist stetig, differenzierbar und konkav in U, \mathcal{V}, N , entsprechend den in § III.1.3 c angegebenen Eigenschaften. Dagegen erfüllt diese Entropie nicht den dritten Hauptsatz: für $T \rightarrow 0$, d.h. gemäß Gl. (IV.3) wenn $U/n \rightarrow 0$, divergiert Gl. (IV.6): $S \rightarrow -\infty$. Da das klassische ideale Gas ein Modell ist, und sogar ein klassisches Modell, ist diese Verletzung des dritten Hauptsatzes kein wesentliches Problem und bedeutet nur, dass das Modell bei kleinen Temperatur nicht gültig ist.

Die Ableitung der Entropie (IV.6) nach dem Molekülanzahl liefert $-\mu/T$ in Abhängigkeit von U/N und \mathcal{V}/N , die mithilfe der Definitionen (IV.3) durch die Temperatur und den Druck ausgedrückt werden können. Somit erhält man

$$\mu(T, \mathcal{P}) = \mu(T, \mathcal{P}_0) + \frac{RT}{\mathcal{N}_A} \ln \frac{\mathcal{P}}{\mathcal{P}_0} \quad (\text{IV.7})$$

mit $\mu(T, \mathcal{P}_0) \equiv \frac{(c+1)RT}{\mathcal{N}_A} \left(1 - \ln \frac{T}{T_0}\right) - \frac{T}{N_0} S_0$, wobei S_0 implizit von \mathcal{P}_0 abhängt.

Man prüft mithilfe der Definitionen (IV.3), dass für den Bezugszustand gilt

$$N_0 \mu(T_0, \mathcal{P}_0) = n_0(c+1)RT_0 - T_0 S_0 = U_0 + \mathcal{P}_0 \mathcal{V}_0 - T_0 S_0 = G_0,$$

in Übereinstimmung mit der allgemeinen Beziehung (III.23).

Aus der Fundamentalgleichung (IV.6) können alle thermodynamischen Eigenschaften des einfachen idealen Gases hergeleitet werden. Setzt man z.B. die innere Energie (IV.3) in Gl. (IV.6) ein und leitet man nach T ab, so ergibt sich die isochore Wärmekapazität. Die Mayer-Gleichung (IV.2) gibt dann die isobare Wärmekapazität

$$C_{\mathcal{V}} = ncR \quad , \quad C_{\mathcal{P}} = n(c+1)R. \quad (\text{IV.8})$$

Somit sind die molaren Wärmekapazitäten $C_{\mathcal{V},\text{mol}} = cR$, $C_{\mathcal{P},\text{mol}} = (c+1)R$ konstant, unabhängig von T, \mathcal{P} oder \mathcal{V} .

Für monoatomare ideale Gase — was eine gute Näherung für Edelgase (He, Ne, Ar...) bei Temperaturen $10^2 \lesssim T \lesssim 10^4$ K darstellt⁽⁸⁾ — ist $c = \frac{3}{2}$. Für diatomare Gase wie O_2 oder NO gilt $c = \frac{5}{2}$ für $10^2 \lesssim T \lesssim 10^3$ K und $c = \frac{7}{2}$ für $10^3 \lesssim T \lesssim 10^4$ K.

IV.1.3 Mehrkomponentiges ideales Gas

Sei jetzt in einem Volumen \mathcal{V} ein Gemisch mehrerer einfacher idealer Gase mit jeweiligen Molekülanzahlen N_j bzw. Molzahlen n_j und molaren Wärmekapazitäten $C_{\mathcal{V},\text{mol},j} = c_j R$.

Man kann zeigen, dass die Fundamentalgleichung in Entropiedarstellung in der Form

$$S(U, \mathcal{V}, n_1, \dots, n_r) = \sum_{j=1}^r \frac{n_j}{n_0} S_{0,j} + \left(\sum_{j=1}^r n_j c_j \right) R \ln \frac{T}{T_0} + \sum_{j=1}^r n_j R \ln \left(\frac{\mathcal{V}}{\mathcal{V}_0} \frac{n_0}{n_j} \right), \quad (\text{IV.9a})$$

mit der inneren Energie

$$U = \left(\sum_{j=1}^r n_j c_j \right) RT \quad (\text{IV.9b})$$

umgeschrieben werden kann, wobei T die Rolle eines Parameters spielt, der sich mit der Temperatur des Gasgemisches gleichstellen lässt.

Der Vergleich dieser Gleichungen mit der Entropie (IV.6) eines einfachen idealen Gases zeigt, dass die Entropie des Gasgemisches gleich der Summe der Entropien der einzelnen Gase ist, wenn jedes Gas dasselbe Volumen bei derselben Temperatur alleine besetzt. Zudem ist die innere Energie des Gemisches gleich der Summe der inneren Energien der einfachen Gase bei derselben Temperatur.

⁽⁸⁾Bei tieferen Temperaturen nähert sich der Flüssigkeitszustand, während bei höheren Temperaturen die Atome ionisiert werden können, was zu einem *Plasma* führt.

Außerdem liefert die Ableitung der Beziehung (IV.9a) nach dem Volumen die Zustandsgleichung

$$\frac{\mathcal{P}}{T} = \sum_j n_j \frac{R}{\mathcal{V}}, \quad (\text{IV.10})$$

identisch der Zustandsgleichung eines einfachen idealen Gases. Ein ideales Gasgemisch verhält sich also wie ein einfaches ideales Gas, dessen Wärmekapazität durch die Summe der gewichteten Wärmekapazitäten der einzelnen Komponenten gegeben wird [Gl. (IV.9b)]:

$$c = \sum_{j=1}^r \frac{n_j}{n} c_j \quad \text{mit} \quad n = \sum_{j=1}^r n_j.$$

Schließlich findet man durch Ableitung der Entropie (IV.9a) nach N_j bei konstanter U , konstantem Volumen \mathcal{V} und konstanter $N_{k \neq j}$ das chemische Potential des j -ten einfachen Gases

$$\mu_j(T, \mathcal{P}) = \mu_j(T, \mathcal{P}_0) + \frac{RT}{\mathcal{N}_A} \ln \frac{\mathcal{P}_j}{\mathcal{P}_0},$$

ähnlich Gl. (IV.7) mit dem *partiellen Druck* (oder *Partialdruck*)

$$\mathcal{P}_j \equiv \frac{n_j}{n} \mathcal{P}$$

anstelle des Gesamtdrucks \mathcal{P} . Somit ist das chemische Potential eines Bestandteils eines idealen Gasgemisches gleich dem chemischen Potential, das dieser Bestandteil hat, wenn er sich alleine bei derselben Temperatur und unter dem partiellen Druck befindet.

Bemerkung: Offensichtlich ist die Summe aller partiellen Drücke gleich dem Gesamtdruck des Gemisches, entsprechend dem *Dalton^(aa)-Gesetz*.

IV.2 Nicht-ideale Gase

Während sich reale Gase im verdünnten Regime in guter Näherung als ideale Gase verhalten, treten bei höheren Dichten wichtigere Abweichungen vom Modell auf. In diesem Abschnitt wird zunächst eine allgemeine Parametrisierung für die Beschreibung der Eigenschaften solcher realen Gase dargestellt (§ IV.2.1). Dann wird in § (IV.2.2) das Modell des van der Waals^(ab)-Fluids eingeführt, das sowohl den gasförmigen als auch den flüssigen Zustand beschreiben kann.

IV.2.1 Virialentwicklung

Für ein beliebiges thermodynamisches System mit Volumen \mathcal{V} und Molzahl n wird das *molare Volumen* durch $v \equiv \mathcal{V}/n$ definiert. Mit dessen Hilfe lässt sich die Zustandsgleichung des klassischen idealen Gases als

$$\frac{\mathcal{P}}{T} = \frac{R}{v}$$

umschreiben.

Im Fall eines realen klassischen Gases wird die Zustandsgleichung als eine Entwicklung in Potenzen von $1/v$ geschrieben:

$$\frac{\mathcal{P}}{T} = \frac{R}{v} \left[1 + \frac{B_2(T)}{v} + \frac{B_3(T)}{v^2} + \dots \right]. \quad (\text{IV.11})$$

Diese Reihenentwicklung wird *Virialentwicklung* genannt und $B_2(T)$, $B_3(T)$... werden jeweils als zweiter, dritter... *Virialkoeffizient* bezeichnet. Diese Koeffizienten hängen von den mikroskopischen Wechselwirkungen zwischen der Gasmoleküle ab, können aber auf der makroskopischen Ebene phänomenologisch ermittelt werden.

^(aa)J. DALTON, 1766–1844 ^(ab)J. D. VAN DER WAALS, 1837–1923

IV.2.2 Van der Waals-Fluid

Anstatt die mechanische Zustandsgleichung durch eine Virialentwicklung zu bestimmen, wird sie manchmal in geschlossener Form angegeben. Dabei kann die entsprechende Gleichung mikroskopisch schlecht oder gar nicht begründet sein, obwohl sie eine gute makroskopische Beschreibung darstellt. Hier wird das durch van der Waals eingeführte einfache, jedoch fruchtbare Beispiel einer solchen Zustandsgleichung dargelegt.

IV.2.2 a Allgemeines van der Waals-Fluid

Die *van der Waals-Zustandsgleichung* für nicht-ideale Gase sowie für Flüssigkeiten, die zusammen als *Fluide* bezeichnet werden, lautet

$$\mathcal{P} = \frac{nRT}{\mathcal{V} - nb} - \frac{n^2 a}{\mathcal{V}^2} = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}. \quad (\text{IV.12})$$

Das „Kovolumen“ b entspricht dem (molaren) Volumen, das durch die einzelnen Moleküle besetzt wird, und stellt somit eine untere Schranke für das Volumen eines Mols des makroskopischen Systems dar: $v > b$. Außerdem beschreibt der „Binnendruck“ oder „Kohäsionsdruck“ a eine Verminderung (im Vergleich zum Fall eines idealen Gases) des Drucks, die durch anziehende Wechselwirkungen zwischen den Molekülen verursacht wird. Dabei sind a und b nicht universell, sondern hängen vom betrachteten Fluid ab.

Bemerkungen:

* Aus der Zustandsgleichung (IV.12) lassen sich die Virialkoeffizienten für das van der Waals-Fluid einfach herleiten:

$$B_2(T) = b - \frac{a}{RT}, \quad B_k(T) = b^{k-1} \text{ für } k \geq 3.$$

* Das Kovolumen b ist nicht unbedingt gleich \mathcal{N}_A mal dem Eigenvolumen eines Moleküls, sondern kann größer sein, wenn ein Molekül die Anwesenheit anderer Moleküle in sein Umgebung ausschließt.

Die Gleichung (IV.12) alleine reicht nicht aus, um das thermodynamische System vollständig zu beschreiben. Dazu ist noch die Angabe einer kalorischen Zustandsgleichung

$$\frac{1}{T} = f\left(\frac{U}{N}, \frac{\mathcal{V}}{N}\right) \quad (\text{IV.13})$$

nötig, um die Gibbs–Duhem-Gleichung (IV.4) ohne unbekannte Konstante integrieren zu können.

Die Funktion f kann nicht beliebig sein: um den Satz von Schwartz zu erfüllen, soll

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial \mathcal{V}}\right)_N = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \mathcal{V} \partial U}\right)_N \Leftrightarrow \left(\frac{\partial}{\partial U} \left[\frac{\mathcal{P}}{T}\right]\right)_{\mathcal{V}, N} = \left(\frac{\partial}{\partial \mathcal{V}} \left[\frac{1}{T}\right]\right)_{U, N}$$

gelten, d.h. indem nach dem Ersetzen von T durch $1/f(U/N, \mathcal{V}/N)$ in Gl. (IV.12)

$$-\frac{an^2}{\mathcal{V}^2} \left(\frac{\partial f}{\partial(U/N)}\right)_{\mathcal{V}/N} = \left(\frac{\partial f}{\partial(\mathcal{V}/N)}\right)_{U/N}.$$

Dazu soll f noch positiv sein.

IV.2.2 b Isothermen und Theorem der korrespondierenden Zustände

Abbildung IV.1 zeigt Isothermen $\mathcal{P}(v)$ der Zustandsgleichung (IV.12) für verschiedene Werte der Temperatur T . Für große T sind diese Isothermen monoton abnehmend und somit injektiv: einem gegebenen Druck \mathcal{P} entspricht nur ein einziger reeller Wert von v .

Dagegen sind die Isothermen unter einer Temperatur T_c nicht mehr monoton bzw. injektiv: unterschiedliche Werte des molaren Volumens entsprechen dem gleichen Druck. Tatsächlich lässt sich

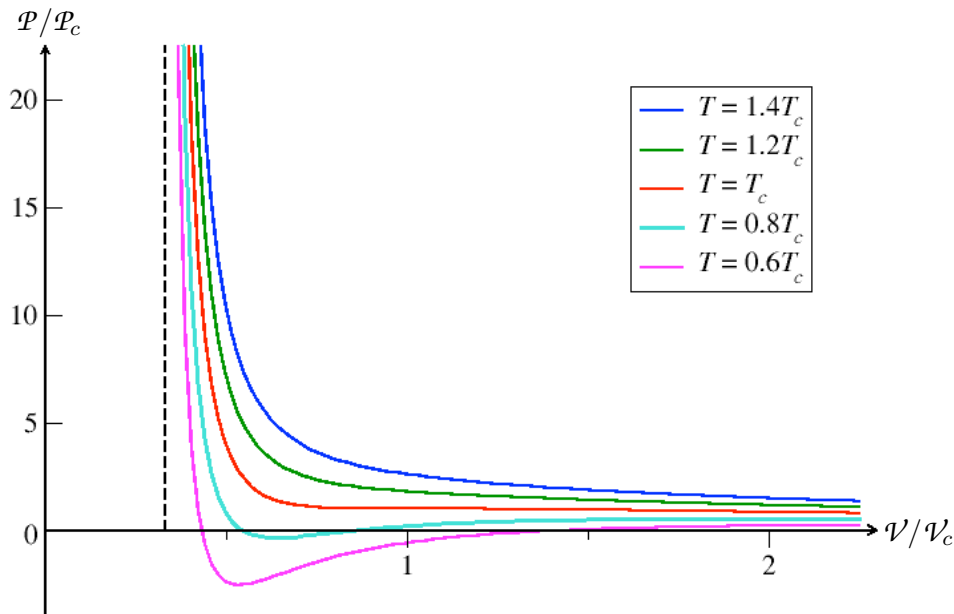


Abbildung IV.1 – Isothermen der van der Waals-Zustandsgleichung (IV.12).

die Zustandsgleichung (IV.12) als eine (reelle) polynomiale Gleichung 3. Grades in v umschreiben, die je nach den Werten von T und \mathcal{P} entweder eine reelle und zwei komplexe oder drei reelle Lösungen hat. Im Grenzfall zwischen diesen Möglichkeiten, entsprechend einer Temperatur T_c , hat die Gleichung $\mathcal{P} = \mathcal{P}(v)$ eine dreifache Nullstelle v_c , an der die erste und die zweite Ableitung von \mathcal{P} nach v verschwindet: bei v_c hat $\mathcal{P}(v)$ einen Wendepunkt mit einem verschwindenden Anstieg. Diese zwei Bedingungen führen zu den Werten

$$T_c = \frac{8a}{27bR} \quad \text{und} \quad v_c = 3b, \quad \text{und damit} \quad \mathcal{P}_c \equiv \mathcal{P}(T_c, v_c) = \frac{a}{27b^2}. \quad (\text{IV.14})$$

Diese Werte definieren den *kritischen Punkt*, dessen physikalische Bedeutung, sowie die der unterschiedlichen reellen Lösungen, in Kap. V diskutiert wird.

Mithilfe der kritischen Werten (IV.14) können dimensionslose *reduzierte Variablen* $T^* \equiv T/T_c$, $\mathcal{V}^* \equiv v/v_c$ und $\mathcal{P}^* \equiv \mathcal{P}/\mathcal{P}_c$ definiert werden. Die van der Waals-Gleichung (IV.12) lässt sich dann umschreiben als

$$\mathcal{P}^* = \frac{8T^*}{3\mathcal{V}^* - 1} - \frac{3}{(\mathcal{V}^*)^2}. \quad (\text{IV.15})$$

Im Gegensatz zur ursprünglichen thermischen Zustandsgleichung hängt die letztere Gleichung von keiner material-spezifischen Konstante ab. Somit verhalten sich die Zustände verschiedener Systeme ähnlich, wenn man deren Zustandsvariablen relativ zu den zugehörigen kritischen Größen betrachtet. Dieses Ergebnis bildet das sog. *Theorem der korrespondieren Zustände*.

Bemerkung: Für $T^* < 27/32$ bzw. $T < 27T_c/32$ kann der Druck \mathcal{P} negativ werden, entsprechend dem Vorherrschen der anziehenden Kräfte, d.h. des Terms mit dem Minus-Vorzeichen in Gl. (IV.12) oder (IV.15), gegenüber den abstoßenden Kräften.

IV.2.2c Einfaches van der Waals-Fluid

Die mechanische Zustandsgleichung des idealen Gases stellt den Limes $a \rightarrow 0$, $b \rightarrow 0$ der van der Waals-Gleichung (IV.12) dar. Der Vergleich von Gl. (IV.3) und (IV.13) zeigt, dass die kalorische Zustandsgleichung des einfachen idealen Gases der Wahl $f(U/N, \mathcal{V}/N) = ncR/U$ entspricht. In Analogie dazu wird das „einfache“ van der Waals-Fluid durch die Annahme

$$f\left(\frac{U}{N}, \frac{\mathcal{V}}{N}\right) = \frac{ncR}{U + n^2a/\mathcal{V}}$$

definiert. Somit lauten dessen Zustandsgleichungen in Entropiedarstellung

$$\begin{cases} \frac{1}{T} = \frac{ncR}{U + n^2a/\mathcal{V}} & \text{kalorische Zustandsgleichung} \\ \frac{\mathcal{P}}{T} = \frac{nR}{\mathcal{V} - nb} - \frac{n^3acR}{U\mathcal{V}^2 + n^2a\mathcal{V}} & \text{thermische Zustandsgleichung.} \end{cases} \quad (\text{IV.16})$$

Bemerkung: Das einfache van der Waals-Fluid wird manchmal (verwirrenderweise?) „ideales“ van der Waals-Fluid genannt.

Die Integration der Gibbs–Duhem-Gleichung in Entropiedarstellung mit diesen Funktionalformen der intensiven Zustandsgrößen führt zur Fundamentalgleichung

$$S(U, \mathcal{V}, n) = \frac{n}{n_0} S_0 + nR \ln \left[\left(\frac{U + n^2a/\mathcal{V}}{U_0 + n_0^2a/\mathcal{V}_0} \right)^c \left(\frac{\mathcal{V} - nb}{\mathcal{V}_0 - n_0b} \right) \left(\frac{n_0}{n} \right)^{c+1} \right],$$

wobei der tiefgestellte 0 einen Bezugszustand bezeichnet.

Die Inversion dieser Beziehung liefert die Energiedarstellung der Fundamentalgleichung

$$U(S, \mathcal{V}, n) = n \left(\frac{U_0}{n_0} + \frac{n_0a}{\mathcal{V}_0} \right) \left(\frac{\mathcal{V}_0/n_0 - b}{\mathcal{V}/n - b} \right)^{1/c} \exp \left[\frac{1}{cR} \left(\frac{S}{n} - \frac{S_0}{n_0} \right) \right] - \frac{n^2a}{\mathcal{V}}.$$

Aus der kalorischen Zustandsgleichung (IV.16) und dem Ausdruck der Entropie lässt sich auch die freie Energie herleiten

$$F(T, \mathcal{V}, n) = n \left(cR - \frac{S_0}{n_0} \right) T - \frac{n^2a}{\mathcal{V}} - nRT \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^c \left(\frac{\mathcal{V}/n - b}{\mathcal{V}_0/n_0 - b} \right) \right].$$

Darauf kann man $\mathcal{P}\mathcal{V}$ mithilfe des Ausdrucks (IV.12) des Drucks addieren, woraus die freie Enthalpie G als Funktion von T, \mathcal{V}, n folgt:

$$G(T, \mathcal{V}, n) = n \left[\left(c + \frac{\mathcal{V}}{\mathcal{V} - nb} \right) R - \frac{S_0}{n_0} \right] T - \frac{2n^2a}{\mathcal{V}} - nRT \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^c \left(\frac{\mathcal{V}/n - b}{\mathcal{V}_0/n_0 - b} \right) \right].$$

Dagegen ist es nicht möglich, einen analytischen Ausdruck für die freie Enthalpie in Abhängigkeit von deren natürlichen Variablen T, \mathcal{P}, n zu erhalten. Dies liegt daran, dass einer Temperatur und einem Druck, die kleiner sind als die kritischen Werte T_c und \mathcal{P}_c , mehr als ein physikalisch zulässiger Wert des Volumens assoziiert werden kann (Abb. IV.1). Somit ist $G(T, \mathcal{P}, n)$ für solche Werte von T, \mathcal{P} mehrwertig.

Literatur zum Kapitel IV

- Callen, *Thermodynamics and an introduction to Thermostatistics* [12], Kap. 13.
- Greiner, Neise & Stöcker *Thermodynamik und statistische Mechanik* [4], Kap. 1.7.
- Huang, *Statistical Mechanics* [5], Kap. 2.3.
- Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics* [10], Kap. 5.1–5.4.

KAPITEL V

Thermodynamik der Phasenübergänge

V.1	Stabilität eines thermodynamischen Systems	54
V.1.1	Lokale Stabilität und globale Stabilität	54
V.1.2	Phasentrennung und Phasenübergang	56
V.1.3	Rolle der Fluktuationen	57
V.2	Phasenübergänge 1. Ordnung in Einkomponentensystemen	57
V.2.1	Beispiel: van der Waals-ähnliche Zustandsgleichung	58
V.2.2	Stetige und unstetige Größen bei Phasenübergängen 1. Ordnung	60
V.2.3	Phasendiagramm	62
V.3	Phasenübergänge 1. Ordnung in Mehrkomponentensystemen	65
V.4	Kontinuierliche Phasenübergänge	65

Im § IV.2.2 wurde ein allgemeines Verhalten von Materialien am Beispiel des van der Waals-Fluids illustriert: bei gegebenen Werten der Molekülanzahl N (oder äquivalent der Molzahl n) und der intensiven Zustandsvariablen T und \mathcal{P} können das Volumen \mathcal{V} oder die freie Enthalpie G manchmal nicht eindeutig bestimmt sein. Dieses Kapitel befasst sich mit der physikalischen Bedeutung dieses Phänomens, und zwar der Existenz unterschiedlicher Phasen für das Material.

Zuerst wird in Abschn. V.1 die Stabilität von thermodynamischen Systemen unter der Veränderung von intensiven, von außen gesteuerten Zustandsgrößen diskutiert. Insbesondere wird die Möglichkeit, dass das thermodynamische Potential den gleichen Wert für zwei unterschiedliche Werte einer extensiven Zustandsgrößen annimmt, als Signal der Existenz zwei Phasen mit unterschiedlichen Eigenschaften anerkannt. Zwischen jenen Phasen kann dann ein Phasenübergang stattfinden. Je nachdem, ob einige extensiven Zustandsgrößen beim Übergang unstetig sind oder nicht, werden Phasenübergänge als erster Ordnung (Abschn. V.2 und V.3) oder kontinuierlich (Abschn. V.4) genannt, mit unterschiedlichen jeweiligen Eigenschaften.

V.1 Stabilität eines thermodynamischen Systems

Im vorigen Kapitel wurde ausgeführt, wie sich der thermodynamische Gleichgewichtszustand eines makroskopischen Systems durch ein Extremalprinzip charakterisieren lässt: Je nach den von außen vorgegebenen physikalischen Bedingungen ist das passende thermodynamische Potential (innere Energie, freie Energie, freie Enthalpie. . .) im Gleichgewicht minimal, während die Entropie maximal ist. Dieser Abschnitt befasst sich mit der Verschiebung des Gleichgewichtszustands, die aus einer Veränderung der von außen gesteuerten Zustandsvariablen des Systems folgt.

V.1.1 Lokale Stabilität und globale Stabilität

Ein thermodynamisches System sei beschrieben durch Zustandsvariablen X_1, X_2, \dots und das Potential \mathcal{G} , wobei X_1 extensiv und X_2 intensiv ist.⁽⁹⁾ Hiernach bleiben die nicht-spezifizierten Zustandsvariablen $X_{k \geq 3}$ fest, während X_2 die Rolle eines abstimmbaren „Kontrollparameters“ spielt:

⁽⁹⁾Im „natürlichsten“ Fall ist χ_2 konjugiert zu χ_1 , dies spielt aber hier keine Rolle.

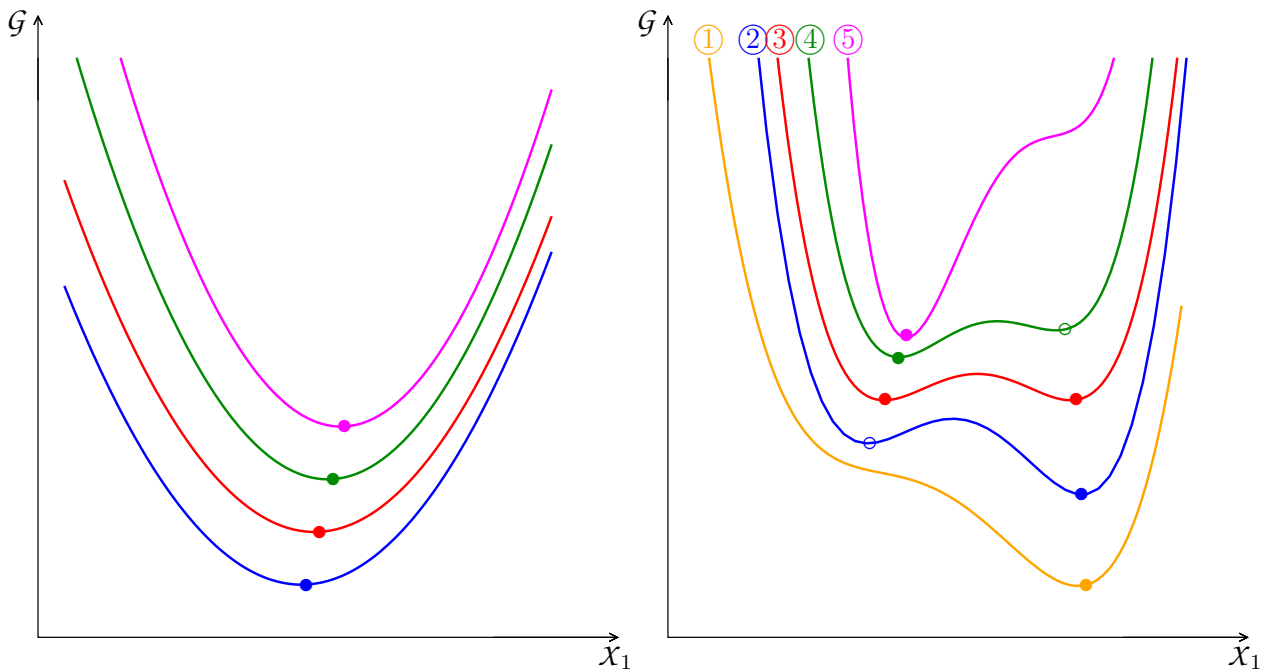


Abbildung V.1 – Schematische Darstellungen des Verlaufs des thermodynamischen Potentials eines Systems in Abhängigkeit einer dessen Variablen X_1 für verschiedene Werte einer anderen Variablen.

bei gegebener X_2 nimmt X_1 im Gleichgewicht den Wert $X_{1,\min}$ an, der das thermodynamische Potential \mathcal{G} minimiert. Dann führt eine Veränderung von X_2 üblicherweise zu einer entsprechenden Veränderung der Minimumstelle $X_{1,\min}$ von \mathcal{G} und somit zu einer Verschiebung des Gleichgewichtszustands.

Dieses Verhalten wird in Abb. V.1 veranschaulicht, die den Verlauf von \mathcal{G} in Abhängigkeit von X_1 für verschiedene Werte der Kontrollvariablen X_2 zeigt. Der linke Bereich der Abbildung zeigt den einfachsten Fall, in dem \mathcal{G} für alle Werte von X_2 , entsprechend den vier Kurven, überall konvex in X_1 ist: dann hat \mathcal{G} eine einzige Minimumstelle $X_{1,\min}$, die durch einen Punkt hervorgehoben wird, und den Gleichgewichtszustand bestimmt. Dazu verschiebt sich diese Minimumstelle $X_{1,\min}$ stetig, wenn X_2 kontinuierlich verändert wird.

Eine andere Möglichkeit wird im rechten Bereich der Abb. V.1 dargestellt: dort ist das thermodynamische Potential \mathcal{G} nicht überall konvex in X_1 . Je nach dem Wert der Kontrollvariable X_2 kann $\mathcal{G}(X_1)$ in diesem Fall eine oder mehrere Minimumstellen haben. Somit hat $\mathcal{G}(X_1)$ entweder ein einziges Minimum bei größerem bzw. kleinerem X_1 (Kurve ① bzw. ⑤), oder ein mit einem gefüllten Punkt dargestelltes *globales* Minimum bei größerem X_1 und ein *lokales* (ungefüllter Punkt) bei kleinerem X_1 (Kurve ②) oder umgekehrt (Kurve ④), oder gar zwei entartete Minima (Kurve ③).

Physikalisch bestimmt das globale Minimum des thermodynamischen Potentials den (absolut) stabilen Gleichgewichtszustand des Systems, in Übereinstimmung mit dem Extremalprinzip. Ein lokales Minimum von \mathcal{G} hingegen entspricht einem *metastabilen Zustand* des Systems. Dabei handelt es sich um einen Zustand, in dem das System möglicherweise lange (auf einer makroskopischen Zeitskala) bleiben kann, der aber nicht absolut stabil ist und in einen stabileren Zustand des Systems „zerfallen“ kann.

Bemerkung: Mathematisch lässt sich das Extremalprinzip zur Bestimmung des Gleichgewichts des Systems mithilfe der Beziehungen

$$\left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial X_1}\right)_{\{X_{k \neq 1}\}} = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial X_1^2}\right)_{\{X_{k \neq 1}\}} > 0$$

bestimmen. Dabei ist aber zu bemerken, dass solche Bedingungen nur Auskunft über die Existenz und Stelle eines *lokalen* Minimums geben, während der stabile Gleichgewichtszustand eines Systems durch das *globale* Minimum des thermodynamischen Potentials \mathcal{G} festgelegt wird. Die Ermittlung dieses globalen Minimums erfordert also die Kenntnis des ganzen Verhaltens von \mathcal{G} , was sich ziemlich aufwendig gestalten kann.

V.1.2 Phasentrennung und Phasenübergang

Dieses Paragraph befasst sich mit dem Verhalten eines einkomponentigen Systems beschrieben durch das thermodynamische Potential \mathcal{G} des rechten Bereichs der Abb. V.1, wenn die Kontrollvariable X_2 kontinuierlich vom Wert entsprechend dem Verlauf ① zu dem assoziiert mit der Kurve ⑤ verändert wird. Der Kürze halber werden die verschiedenen Werte der betrachteten Zustandsgrößen als $X_j(\textcircled{i})$ mit $j \in \{1, 2\}$ und $i \in \{1, \dots, 5\}$ geschrieben.

Beginnt man mit dem Wert $X_2(\textcircled{1})$, so wird der Gleichgewichtszustand des Systems durch das zugehörige Minimum von $\mathcal{G}(X_1)$ gegeben, d.h. die extensive Zustandsgröße $X_1(\textcircled{1})$ nimmt einen „großen“ Wert $X_{1,\min}$ an. Die Veränderung des Kontrollparameters X_2 bis zum Wert assoziiert mit Kurve ② führt zu einer Verschiebung des Gleichgewichts des Systems, und X_1 nimmt einen neuen, etwa kleineren Gleichgewichtswert $X_{1,\min}(\textcircled{2})$ an.

Wird die Kontrollvariable X_2 weiter in die gleiche Richtung verändert, so erreicht sie den Wert entsprechend der Kurve ③ und das System weist den zugehörigen großen Wert von X_1 aus, bei dem $\mathcal{G}(X_1)$ minimal ist. Jetzt wird aber möglich, dass sich das System spontan (mehr dazu in § V.1.3) in zwei Teile trennt, wobei ein Teilsystem durch den großen und das andere durch den kleineren Wert von X_1 charakterisiert ist, während alle andere intensiven Zustandsgrößen den gleichen Wert in beiden Teilsystemen annehmen. Dabei handelt es sich um eine *Phasentrennung* bzw. ein *Phasengleichgewicht* und die stabilen Teilsysteme mit unterschiedlichen X_1 bilden unterschiedliche *Phasen* des Systems.

Schließlich wird bei weiteren Veränderungen von X_2 (Kurven ④ und ⑤) das Gleichgewicht des Systems so verschoben, dass die Variable X_1 jetzt einen kleinen Wert $X_{1,\min}$ hat.

Solange das globale Minimum des thermodynamischen Potentials nicht entartet ist, entspricht der stabile Zustand einem Ein-Phasen-System, das *homogen* ist — alle intensiven Größen sowie alle Dichten der extensiven Größen (Massendichte, Energiedichte...) nehmen den gleichen Wert im ganzen System an. Dagegen führt die Entartung von \mathcal{G} in Abb. V.1 rechts zur Entstehung eines stabilen *heterogenen* Zwei-Phasen-System, in dem die Dichten nicht überall den gleichen Wert annehmen.

Bemerkung: In der Praxis ist es auch oft möglich, ein thermodynamisches System als Ein-Phasen-System von Werten größer als dem (Schwellen)Wert für einen Phasenübergang zu Werten unterhalb der Schwelle — oder umgekehrt — zu steuern. Dabei erreicht das System einen metastabilen Zustand. Somit könnte man mit dem System von Abb. V.1 rechts im Gleichgewichtszustand $X_{1,\min}(\textcircled{5})$ anfangen und X_2 so variieren lassen, dass, wenn die Kontrollvariable den Wert $X_2(\textcircled{2})$ hat, das System noch den mit einem ungefüllten Kreis markierten Wert von X_1 annimmt, der dem lokalen Minimum der Kurve.

Beispiele dieses Phänomens sind die Unterkühlung einer Flüssigkeit, wobei deren Erstarrung nicht bei der „normalen“ Temperatur stattfindet, oder deren Siedeverzug, wobei die Flüssigkeit über die zugehörige Siedetemperatur erhitzt wird, ohne dass sich Dampfblasen bilden.

Klassifizierung der Phasenübergänge

In der gerade diskutierten kontinuierlichen Veränderung des Kontrollparameters X_2 ändert sich der Gleichgewichtswert $X_{1,\min}$ der Zustandsgröße X_1 stetig von ① bis ③ und dann von ③ bis ⑤. Bei dem Phasenübergang entsprechend Kurve ③ „springt“ $X_{1,\min}$ von einem großen zu einem kleinen Wert, d.h. $X_{1,\min}$ ist unstetig.

Allgemeiner finden *Phasenübergänge* in einem System dann statt, wenn das geeignete zugehörige thermodynamische Potential, betrachtet als Funktionen der intensiven Zustandsgrößen, keine analytische Funktion ist, so dass eine dessen Ableitungen von beliebiger Ordnung entweder einen Sprung aufweist oder sogar unendlich wird.

Wenn die Singularität bei einer Ableitung erster Ordnung des thermodynamischen Potentials auftritt, d.h. bei einer extensiven Zustandsgröße, dann handelt es sich immer um einen Sprung. Dabei spricht man von einem *Phasenübergang erster Ordnung*.

Beim Sprung koexistieren zwei (oder mehr) Phasen mit unterschiedlichen Werten der unstetigen extensiven Zustandsvariable. Dazu spiegelt sich die Diskontinuität in Sprünge der Entropie sowie anderer thermodynamischer Potentiale wider. Diesem Entropiesprung wird eine latente Wärme zugeordnet [s. Gl. (V.6)], so dass Phasenübergänge erster Ordnung auch als solche, die mit latenter Wärme verknüpft sind, charakterisiert werden können.

Die restlichen (thermodynamischen) Phasenübergänge werden als *kontinuierliche Phasenübergänge* bezeichnet.

Bemerkung: In der alten Klassifikation von Ehrenfest^(ac) [13] waren Phasenübergänge bezüglich des Verhaltens der partiellen Ableitungen der freien Enthalpie G eingeordnet: bei einem Phasenübergang n -ter Ordnung ist G und alle deren partiellen Ableitungen bis zur $n - 1$ -ten Ordnung stetig, während (mindestens) eine der n -ten Ableitungen unstetig ist.

Dabei wird die Singularität des thermodynamischen Potentials aber nicht präzise genug charakterisiert: insbesondere fallen divergente Ableitungen außerhalb des Rahmens.

V.1.3 Rolle der Fluktuationen

Wie wir in der Statistischen Physik sehen werden, ist die in den vorigen Paragraphen betrachtete extensive thermodynamische Zustandsgröße \mathcal{X}_1 in der Tat der Erwartungswert einer Observablen. Somit kann der Wert von \mathcal{X}_1 fluktuieren und der Gleichgewichtswert $\mathcal{X}_{1,\min}$ entspricht dem wahrscheinlichsten Wert.

Die Fluktuationen der Größe um diesen Gleichgewichtswert spielen eine wichtige physikalische Rolle. Somit folgt das Erreichen eines (neuen) Gleichgewichtszustands aus deren Existenz, die dem System „erlaubt“, unterschiedliche Parametersätze zu „probieren“, um das Minimum des thermodynamischen Potentials zu finden. Dies gilt insbesondere, wenn das System sich in einem metastabilen Zustand befindet. Dann sind es die Fluktuationen der thermodynamischen Zustandsgrößen, die den Zerfall in einen stabileren Zustand ermöglichen.

Wenn zwei (oder mehr) Minima des thermodynamischen Potentials entartet sind und das System in einem davon, also in einer einzigen Phase, präpariert wird, dann sind die Fluktuationen verantwortlich für die Entstehung von Bereichen, wo das System sich im anderen Minimum befindet, d.h. wo die andere Phase auftaucht.

Streng genommen können aber die Fluktuationen der thermodynamischen Größen und somit die Kinetik der Phasenübergänge nur im Rahmen der Statistischen Mechanik beschrieben werden.

V.2 Phasenübergänge 1. Ordnung in Einkomponentensystemen

Im Rest dieses Kapitels werden nur Phasenübergänge bei fester Molekülanzahl N betrachtet. Demzufolge können die extensiven Zustandsgrößen auf die (konstante) Molzahl n bezogen werden. Somit werden hiernach $\mathcal{V}, S, U, H, F, G, \mu$ durch die folgenden Größen ersetzt:

- molares Volumen: $v \equiv \frac{\mathcal{V}}{n}$
- molare Entropie: $s \equiv \frac{S}{n}$;

^(ac)P. EHRENFEST, 1880–1933

- molare innere Energie: $u \equiv \frac{U}{n}$;
- molare Enthalpie: $h \equiv \frac{H}{n}$;
- molare freie Energie: $f \equiv \frac{F}{n}$;
- chemisches Potential pro Mol:⁽¹⁰⁾ $\tilde{\mu} \equiv \mathcal{N}_A \mu = \frac{G}{n}$.

Das Letztere ist auch die *molare freie Enthalpie*, wie durch die zweite Gleichheit gezeigt wird. Diese Variablen sind alle intensiv, deren Natur unterscheidet sich aber von der von intensiven Zustandsvariablen wie T oder \mathcal{P} , die konjugiert zu extensiven Zustandsgrößen sind und in jedem Punkt des Systems definiert sind.

V.2.1 Beispiel: van der Waals-ähnliche Zustandsgleichung

Zur Illustration betrachtet man in diesem Paragraphen ein einkomponentiges einfaches Fluid, beschrieben durch eine mechanische Zustandsgleichung $\mathcal{P}(v)$ mit einem kritischen Punkt $(T_c, \mathcal{P}_c, v_c)$ ähnlich jenem der van der Waals-Gleichung (IV.12). Für Temperaturen $T < T_c$ ist der Druck eine nicht-monotone Funktion des molaren Volumens, deshalb existieren Werte von \mathcal{P} , denen drei unterschiedliche Werte von v zugeordnet werden können, wie in Abb. V.2 dargestellt ist.

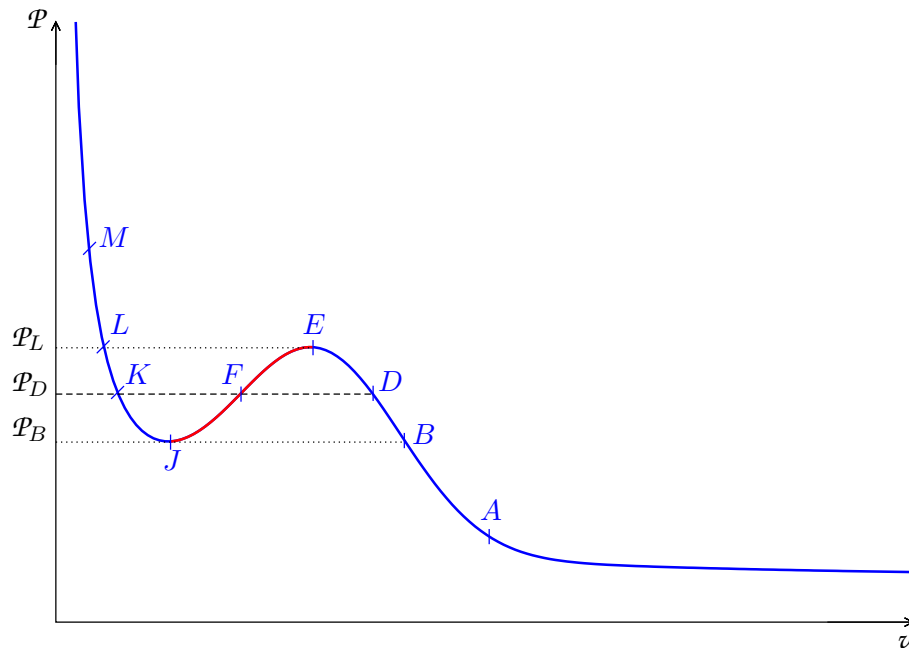


Abbildung V.2 – Isotherme einer van der Waals-ähnlichen Zustandsgleichung unterhalb der kritischen Temperatur.

Man sieht sofort, dass zwischen den Punkten J und E auf der Isotherme die Kompressibilität

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 \tilde{\mu}}{\partial \mathcal{P}^2} \right)_{T,n} = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial \mathcal{P}} \right)_{T,n}$$

des Systems negativ ist. Dies kennzeichnet ein grundsätzlich mechanisch instabiles System, so dass die entsprechenden Werte des molaren Volumens — in der Abbildung in rot markiert — bei der Temperatur nicht realisiert werden können.

Umgekehrt stellt die Positivität von κ_T nur eine notwendige Bedingung für die Stabilität des Systems dar, sie ist aber nicht ausreichend. Um die relative Stabilität des Systems der Abbildung V.2 genauer zu diskutieren, muss man die molare freie Enthalpie $\tilde{\mu}(T, \mathcal{P})$ bei der betrachteten Tem-

⁽¹⁰⁾Oft wird das chemische Potential vom Anfang an als eine molare Größe definiert, insbesondere in der Chemie.

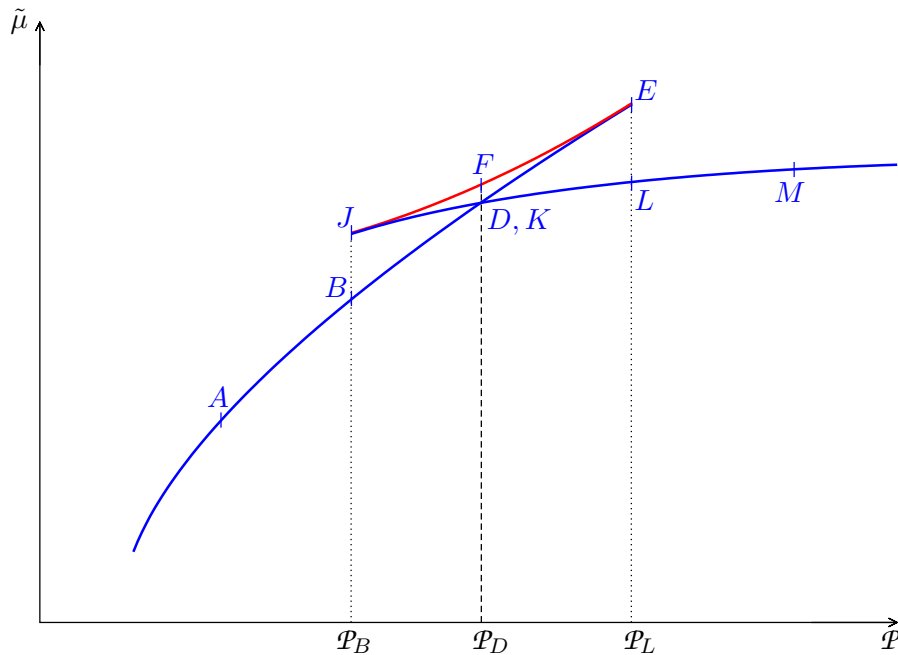


Abbildung V.3 – Molare freie Enthalpie entlang einer Isotherme unterhalb der kritischen Temperatur für eine van der Waals-ähnliche Zustandsgleichung.

peratur genauer untersuchen. Diese lässt sich aus der Gibbs–Duhem-Gleichung für molare Größen $d\tilde{\mu} = -s(T, \mathcal{P}) dT + v(T, \mathcal{P}) d\mathcal{P}$ herleiten:

$$\tilde{\mu}(T, \mathcal{P}) = \int v(T, \mathcal{P}) d\mathcal{P} + \phi(T), \quad (\text{V.1})$$

wobei $\phi(T)$ eine Funktion der Temperatur alleine bezeichnet, die entlang einer Isotherme nur die Rolle einer unwesentlichen Konstante spielt. Der Verlauf von $\tilde{\mu}(\mathcal{P})$ wird in Abb. V.3 dargestellt. Darauf lässt sich wieder erkennen, dass das System entlang des konvexen Zweigs JE instabil ist.

Außerdem schneiden sich die konkaven Zweige AE und JM in der $(\tilde{\mu}, \mathcal{P})$ -Ebene in einem einzigen Punkt $D = K$, in dem der Druck definitionsgemäß einen eindeutig definierten Wert annimmt. In der (\mathcal{P}, v) -Ebene (Abb. V.2) unterscheiden sich aber diese Punkte, entsprechend unterschiedlichen Werten $v_D > v_K$ des molaren Volumens. Gemäß der Diskussion des § V.1.2 kann bei diesen Punkten D und K ein Phasenübergang 1. Ordnung stattfinden, so dass das Fluid als Ein-Phasen-System zwischen D und K nicht absolut stabil ist.

Somit kann man auf der Isotherme der Abb. V.2–V.3 die folgenden Bereiche identifizieren:

- Für $\mathcal{P} < \mathcal{P}_B$ besteht das System aus einer stabilen einzigen Phase („Phase II“).
- Für $\mathcal{P}_B \leq \mathcal{P} < \mathcal{P}_D$:
 - zwischen B und D ist das einphasige System stabil, in der Phase II;
 - zwischen F und J ist das System wegen $\kappa_T < 0$ instabil;
 - zwischen J und K kann das System als metastabiles Ein-Phasen-System in der bei hohen Drücken stabilen „Phase I“ existieren.
- Für $\mathcal{P} = \mathcal{P}_D$ tritt der Phasenübergang auf: der stabile Zustand entspricht einem zweiphasigen System, wobei der relative Anteil der Phasen durch das durch äußere Bedingungen festgelegte molare Volumen bestimmt ist, s. § V.2.2 a.
- Für $\mathcal{P}_D < \mathcal{P} \leq \mathcal{P}_L$:
 - zwischen D und E kann das System als metastabiles Ein-Phasen-System aus Phase II existieren;

- zwischen E und F ist das System instabil ($\kappa_T < 0$);
 - zwischen K und L ist das System in der Form einer einzigen Phase (I) stabil.
- Für $\mathcal{P} > \mathcal{P}_L$ ist das Ein-Phasen-System in der Phase I stabil.

Die oben als „I“ bzw. „II“ bezeichnete Phase ist diejenige mit einem kleineren bzw. größeren molaren Volumen, d.h. mit einer größeren bzw. kleineren Massendichte. Auf Abb. V.2 sieht man zudem, dass der Betrag der Steigung der Isotherme $\mathcal{P}(v)$ deutlich größer in Phase I als in Phase II ist. Daraus folgt, dass die isotherme Kompressibilität κ_T kleiner in Phase I ist. In Zusammenfassung lässt sich Phase I bzw. II durch eine große bzw. kleine Massendichte und eine kleine bzw. große Kompressibilität charakterisieren: Phase I entspricht einer Flüssigkeit und Phase II einem Gas. Somit beschreibt die Kurve zwischen K und J eine *überhitzte Flüssigkeit*, während die Strecke zwischen D und E ein *unterkühltes Gas* modelliert.

Bemerkung: Die sog. *Maxwell-Konstruktion* besteht darin, die „theoretische“⁽¹¹⁾ Isotherme $\mathcal{P}(v)$ der Abb. V.2 zwischen den Punkten D und K durch eine gerade Strecke, entsprechend den „unter normalen Umständen“ [14] physikalisch realisierten Zuständen, zu ersetzen.

Dabei ist aber zu bemerken, dass diese Konstruktion nicht nur die instabilen, sondern auch die ebenfalls physikalisch realisierten metastabilen Zustände weglässt. Außerdem beschreibt die so erhaltene Zustandsgleichung je nach dem Wert vom molaren Volumen v entweder ein einphasiges oder ein zweiphasiges System.

Bestimmung des Phasenübergangsdrucks

Um den Druck $\mathcal{P}_D = \mathcal{P}_K$ beim Phasenübergang für die Temperatur T entsprechend Abb. V.2 und V.3 genau zu bestimmen, soll man nur die definierende Beziehung

$$\tilde{\mu}_I(T, \mathcal{P}_D) = \tilde{\mu}_{II}(T, \mathcal{P}_K) \quad (\text{V.2})$$

benutzen, wobei $\tilde{\mu}_a$ das molare chemische Potential in Phase a bezeichnet. Mit Gl. (V.1) und unter Nutzung von kurzen Schreibweisen kommt

$$\begin{aligned} 0 &= \tilde{\mu}_K - \tilde{\mu}_D = \int_D^K v(T, \mathcal{P}) d\mathcal{P} = \int_D^E v d\mathcal{P} + \int_E^F v d\mathcal{P} + \int_F^J v d\mathcal{P} + \int_J^K v d\mathcal{P} \\ &= \left[\int_D^E v d\mathcal{P} - \int_F^E v d\mathcal{P} \right] - \left[\int_J^F v d\mathcal{P} - \int_J^K v d\mathcal{P} \right]. \end{aligned}$$

Geometrisch entspricht der erste Term in eckigen Klammern der Fläche \mathcal{A}_1 des Bereichs abgegrenzt durch den Kurvenbogen DEF und die gerade Strecke FD , während der zweite geklammerte Term gleich der Fläche \mathcal{A}_2 des durch KJF und FK abgegrenzten Bereichs ist (s. Abb. V.4). Somit gilt die Gleichheit

$$\mathcal{A}_1 = \mathcal{A}_2,$$

die als *Maxwell-Flächenregel* [14] bezeichnet wird.

V.2.2 Stetige und unstetige Größen bei Phasenübergängen 1. Ordnung

Allgemein sind die intensiven Zustandsvariablen (Temperatur, Druck, chemisches Potential) bei einem Phasenübergang erster Ordnung kontinuierlich — sie nehmen denselben Wert in allen koexistierenden Phasen an —, während die extensiven Größen⁽¹²⁾ unstetig sein können.

⁽¹¹⁾In der Praxis kann die Zustandsgleichung $\mathcal{P}(T, v)$ entweder aus einem theoretischen Modell hergeleitet werden oder aus experimentellen Daten extrapoliert werden.

⁽¹²⁾Genauer gesagt, die auf die Molanzahl bezogenen extensiven Größen.

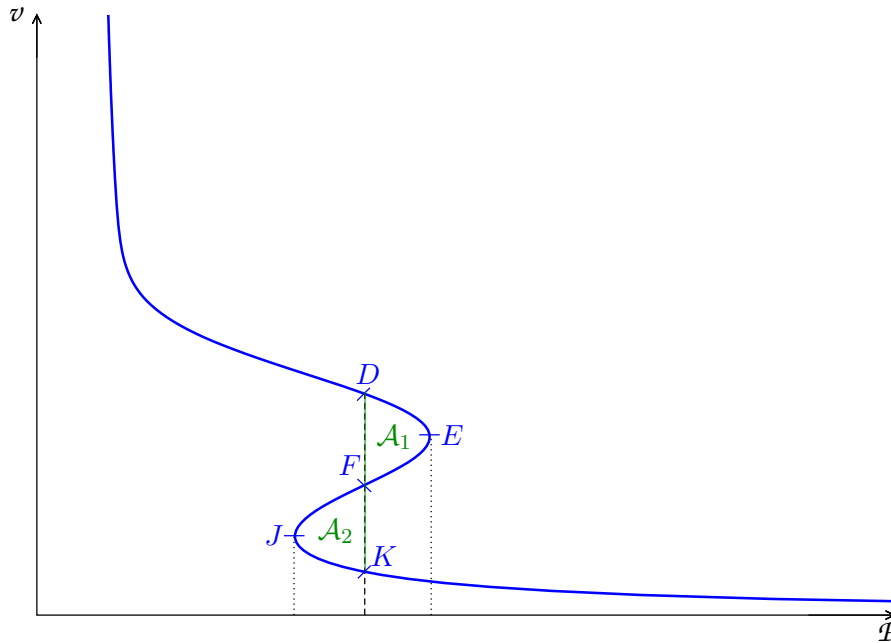


Abbildung V.4 – Isotherme einer van der Waals-ähnlichen Zustandsgleichung unterhalb der kritischen Temperatur in der (v, P) -Ebene.

Die Sprünge der Letzteren beim Phasenübergang sind aber nicht unabhängig voneinander, sondern können alle in Abhängigkeit von nur zwei davon ausgedrückt werden, z.B. mithilfe der Sprünge des molaren Volumens v und der Entropie pro Mol s .

In Folgenden wird der Fall einer Substanz untersucht, die sich in zwei Phasen I und II befinden kann, wobei der Übergang zwischen den Phasen erster Ordnung ist. Dabei wird angenommen, dass Phase I jene ist, die bei festem Druck bei den niedrigeren Temperaturen auftritt.

V.2.2a Sprung des Volumens

Bei einem Phasenübergang bei Temperatur T und Druck P unterscheiden sich die molaren Volumina v_I, v_{II} der Phasen. Diese Diskontinuität des molaren Volumens für die einphasige Form des Systems entspricht wegen der Gleichheit $v = (\partial \tilde{\mu} / \partial P)_T$ dem in Abb. V.3 dargestellten Knick der molaren freien Enthalpie beim Phasenübergangsdruck.

Hiernach wird die Differenz der molaren Volumina der reinen Phasen beim Übergang — der Sprung des molaren Volumens — als $\Delta v \equiv v_{II} - v_I$ bezeichnet.

Obwohl der Wert des molaren Volumens für ein stabiles einphasiges System einen Sprung beim Phasenübergang hat, jedoch springt das physikalische Volumen v eines Mols des Systems nicht von v_I nach v_{II} oder umgekehrt. Zwischen v_I und v_{II} kann v stetig variieren, indem ein Teil des Systems mit dem Stoffmengenanteil x_I sich in der Phase I befindet, während der Rest (Stoffmengenanteil $x_{II} = 1 - x_I$) in der Phase II ist. Dann lautet das molare Volumen des Systems

$$v = x_I v_I + x_{II} v_{II} = x_I v_I + (1 - x_I) v_{II}. \quad (\text{V.3})$$

Allgemeiner spaltet jede extensive Zustandsgröße beim Phasengleichgewicht ähnlich auf, wie z.B.

$$s = x_I s_I + x_{II} s_{II} = x_I s_I + (1 - x_I) s_{II}. \quad (\text{V.4})$$

In der Praxis wird oft das molare Volumen des Systems durch äußere Umstände bedingt, woraus der Stoffmengenanteil jeder Phase folgt. Somit lässt sich die erste Gleichheit von Gl. (V.3) als $(x_I + x_{II})v = x_I v_I + x_{II} v_{II}$ umschreiben, so dass

$$\frac{x_{II}}{x_I} = \frac{v_I - v}{v - v_{II}}. \quad (\text{V.5})$$

Diese Gleichung wird als *Hebelbeziehung* bezeichnet.

V.2.2b Sprung der Entropie

Neben dem molaren Volumen nimmt ebenfalls die molare Entropie s unterschiedliche Werte in den Phasen I und II an. Diesem Entropiesprung wird die (molare) *latente Wärme*

$$L_{I \rightarrow II} \equiv T(s_{II} - s_I) \quad (\text{V.6})$$

zugeordnet. $L_{I \rightarrow II}$ stellt die Energie dar, die dem System zugeführt werden soll, um ein Mol von Phase I in ein Mol von Phase II umzuwandeln.⁽¹³⁾ Natürlich gilt für die Phasenumwandlung in die umgekehrte Richtung $L_{II \rightarrow I} = -L_{I \rightarrow II}$.

Mit der Wahl von Phase I als jene, die bei niedrigeren Temperaturen stabil ist, gilt normalerweise $s_I < s_{II}$, so dass der Übergang von Phase I nach Phase II Energie erfordert: $L_{I \rightarrow II} > 0$. Dies ist insbesondere der Fall der *Schmelzwärme*, assoziiert mit dem Übergang von der festen nach der flüssigen Phase, und der *Verdampfungswärme* (Übergang Flüssigkeit nach Gas).

Im Rahmen der Statistischen Mechanik lässt sich $s_I < s_{II}$ daraus folgern, dass die bei niedrigeren Temperaturen stabile Phase I üblicherweise mehr geordnet als Phase II ist, so dass die fehlende Information über den Makrozustand in Phase I kleiner als in Phase II ist. Dieser höhere Ordnungsgrad entspricht oft einer Symmetrie, die in Phase I gebrochen aber in Phase II nicht gebrochen ist.

Beispielsweise ist eine Flüssigkeit (Phase II) symmetrisch unter beliebige Raumtranslationen, während ein Kristall (Phase I) nur unter Translationen um Vektoren proportional zu gewissen Grundvektoren invariant bleibt.

Bemerkung: Alternativ zur Klassifikation des § V.1.2 kann man die Phasenübergänge erster Ordnung definieren als solche, bei denen latente Wärme ausgetauscht wird.

V.2.2c Sprünge der anderen extensiven Zustandsgrößen. Thermodynamische Koeffizienten

Mithilfe von $[[v]] \equiv v_{II} - v_I$ und $[[s]] \equiv s_{II} - s_I = TL_{I \rightarrow II}$ lassen sich die mit $[[\cdot]]$ bezeichneten Sprünge der anderen extensiven Variablen einfach ausdrücken.

Beispielsweise ist der Sprung der inneren Energie pro Mol $u = Ts - \mathcal{P}v + \tilde{\mu}$ gegeben durch

$$[[u]] = T[[s]] - \mathcal{P}[[v]] + [[\tilde{\mu}]] = L_{I \rightarrow II} - \mathcal{P}[[v]],$$

weil das molare chemische Potential den gleichen Wert in den beiden Phasen annimmt [Gl. (V.2)]. Für die molare Enthalpie $h = \tilde{\mu} + Ts$ (vgl. Tabelle III.1) erhält man

$$[[h]] = T[[s]] = L_{I \rightarrow II},$$

d.h. die latente Wärme ist gleich dem Sprung der Enthalpie, deshalb sie auch *Umwandlungsenthalpie* genannt wird.⁽¹⁴⁾

Gleichzeitig mit der Diskontinuität der molaren Zustandsgrößen v und s bei einem Phasenübergang 1. Ordnung kommt die Divergenz verschiedener thermodynamischer Koeffizienten, die partielle Ableitungen von Volumen oder Entropie sind (s. § III.3.2), und zwar des Ausdehnungskoeffizienten α [Gl. (III.29a)], der Kompressibilitäten κ_T und κ_S [Gl. (III.29c) und (III.29d)] und der molaren Wärmekapazitäten $C_{v,\text{mol}}$ und $C_{p,\text{mol}}$ [Gl. (III.29e) und (III.29f)].

V.2.3 Phasendiagramm

Gemäß der Diskussion des § V.2.1 besteht die Isotherme im \mathcal{P} - v -Diagramm der Abb. V.2 aus drei unterschiedlichen Bereichen: links von K ist das System in der Form der Phase I, zwischen K

⁽¹³⁾In der älteren Literatur wird manchmal die latente Wärme mit dem umgekehrten Vorzeichen definiert. Dann ist L die Wärme, die beim Phasenübergang $L_{I \rightarrow II}$ freigesetzt wird.

⁽¹⁴⁾Dementsprechend findet man je nach Art des Phasenübergangs die Bezeichnungen *Schmelzenthalpie*, *Verdampfungsenthalpie*, *Sublimationsenthalpie*...

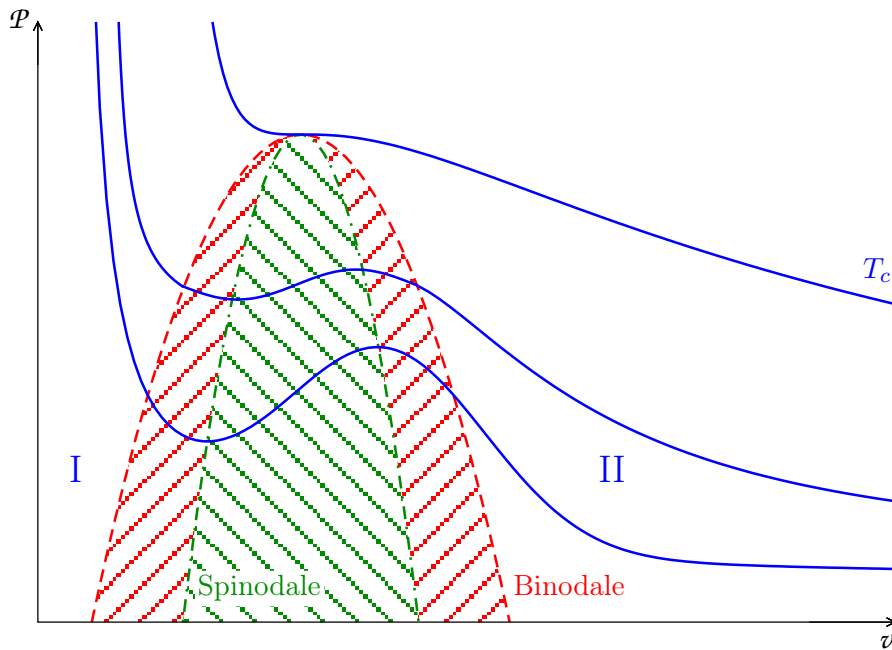


Abbildung V.5 – Binodale und Spinodale.

und D ist das System vorzugsweise in einem Zwei-Phasen-Zustand, rechts von D ist das System in Phase II.

Die Menge der Punkte K und D für die verschiedenen Isothermen bildet eine Kurve in der (P, v) -Ebene, die sog. *Binodale* oder *Koexistenzkurve*, die in Abb. V.5 dargestellt wird. Unterhalb der Binodale liegt der (Koexistenz-)Bereich, wo Phasengemische existieren können. Links davon ist Phase I, rechts ist Phase II. Man sieht sofort, dass es möglich ist, ohne Phasenübergang von einem Punkt in der Phase I zu einem Punkt in der Phase II oder umgekehrt zu gehen, indem man Zustandsänderungen mit variierender Temperatur betrachtet.

Dazu grenzen die Punkte J und E der Abb. V.2 eine Strecke ab, wo Ein-Phasen-Zustände wesentlich instabil sind. Die Menge dieser Punkte bildet in der (P, v) -Ebene die *Spinodale*, unterhalb davon Ein-Phasen-Zustände nicht existieren können. Oberhalb der Spinodale und unterhalb der Binodale sind Ein-Phasen-Systeme metastabil.

Die Binodale und die Spinodale berühren sich genau am kritischen Punkt (T_c, P_c, v_c) , wo der Volumensprung verschwindet.

In der (P, T) -Ebene, d.h. im üblichen *Phasendiagramm*⁽¹⁵⁾ bei Einkomponentensystemen, reduziert sich der Koexistenzbereich zu einer Koexistenzkurve $P(T)$, die am kritischen Punkt endet. Auf dieser Koexistenzkurve gilt [Gl. (V.2)]

$$\tilde{\mu}_I(T, P(T)) = \tilde{\mu}_{II}(T, P(T)).$$

Die Ableitung des molaren chemischen Potentials nach der Temperatur entlang der Koexistenzkurve lautet in jeder Phase

$$\frac{d\tilde{\mu}_a}{dT} = \frac{\partial \tilde{\mu}_a}{\partial T} + \frac{\partial \tilde{\mu}_a}{\partial P} \frac{dP}{dT}$$

mit $a = I$ oder II . Dabei können die partiellen Ableitungen von $\tilde{\mu}_a$ aus der (molaren) Gibbs–Duhem–Gleichung $d\tilde{\mu}_a = v_a dP - s_a dT$ gelesen werden.

Insgesamt folgt also aus den letzten zwei Gleichungen

$$\frac{d\tilde{\mu}_I}{dT} = \frac{d\tilde{\mu}_{II}}{dT} \quad \Leftrightarrow \quad -s_I + v_I \frac{dP}{dT} = -s_{II} + v_{II} \frac{dP}{dT}.$$

⁽¹⁵⁾In der Kernphysik bezeichnet man als Phasendiagramm die (T, μ) - oder die (T, n) -Ebene, wobei n die Dichte einer erhaltenen (Quanten)Zahl ist.

Die letztere Gleichung lässt sich in der Form der *Clausius–Clapeyron*^(ad)-Gleichung umschreiben:

$$\frac{d\mathcal{P}}{dT} = \frac{s_{\text{II}} - s_{\text{I}}}{v_{\text{II}} - v_{\text{I}}} = \frac{L_{\text{I} \rightarrow \text{II}}}{T(v_{\text{II}} - v_{\text{I}})}, \quad (\text{V.7})$$

die die Steigung der Koexistenzkurve $\mathcal{P}(T)$ zwischen Phase I und II gibt.

Wenn I die Phase bezeichnet, die bei niedrigeren Temperaturen auftritt bzw. die kleinere molare Entropie besitzt, dann ist die latente Wärme $L_{\text{I} \rightarrow \text{II}}$ positiv. Für die meisten Substanzen gilt $v_{\text{I}} < v_{\text{II}}$, so dass die Steigung $d\mathcal{P}/dT$ positiv ist.

Eine wichtige Ausnahme ist Wasser, dessen flüssige Phase dichter als die feste ist. Weitere Beispiele jener *Dichteanomalie* sind Silicium, Gallium, Germanium oder Plutonium.

Abbildung V.6 zeigt schematische vereinfachte Phasendiagramme für eine einfache Substanz ohne (links) und eine mit (rechts) Dichteanomalie. Dabei werden nur die drei klassischen *Aggregatzustände* (fest, flüssig, gasförmig) dargestellt — in der Tat entspricht der feste Zustand oft verschiedenen Phasen mit unterschiedlichen kristallinen Strukturen, während bei sehr tiefen Temperatur einige gasförmige Substanzen zu einem Bose–Einstein-Kondensat übergehen können.

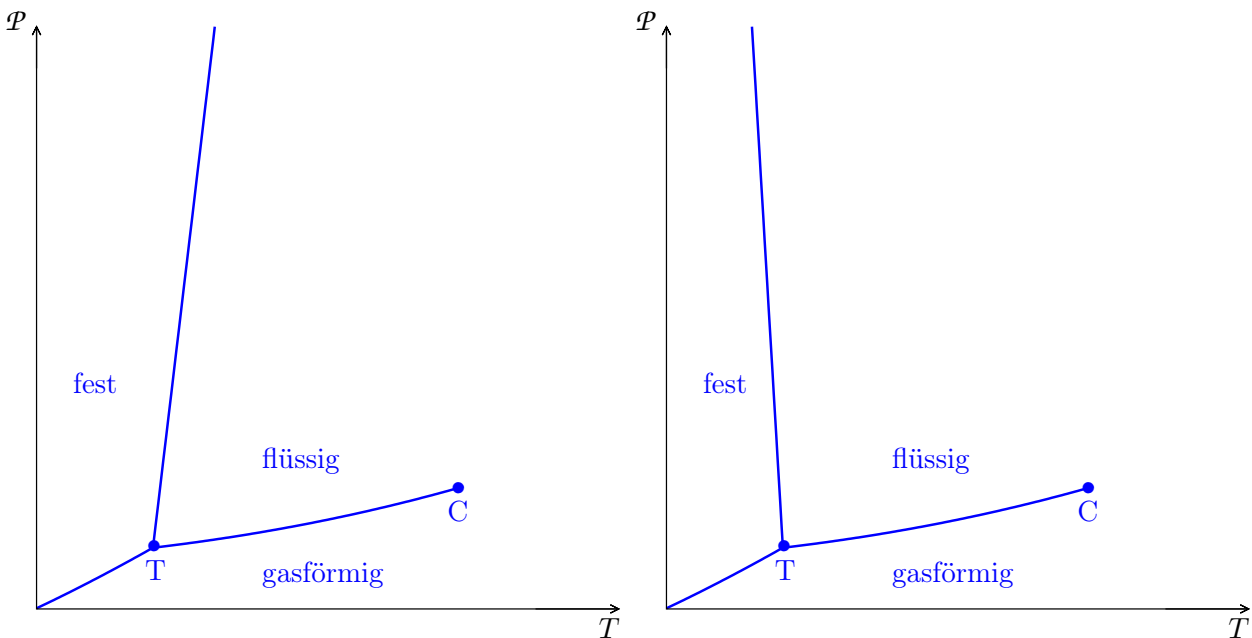


Abbildung V.6 – Phasendiagramm für eine Substanz ohne (links) und mit (rechts) Dichteanomalie.

Die Phasengrenzen zwischen Festkörper und Flüssigkeit, Flüssigkeit und Gas, und Festkörper und Gas werden jeweils *Schmelz-*, *Verdampfungs-* (oder auch *Siedepunkts-*) und *Sublimationskurve* genannt. Die drei Koexistenzkurven treffen sich in einem einzigen Punkt T, dem *Tripelpunkt*, wo die drei Phasen koexistieren können. Dazu endet die Verdampfungskurve am kritischen Punkt C: oberhalb dieses Punkts können Flüssigkeit und Gas nicht mehr voneinander unterschieden werden, so dass man stattdessen von einem *überkritischen Fluid* spricht. Schließlich kann man bemerken, dass die Sublimationskurve üblicherweise vom Tripelpunkt bis zum Nullpunkt geht [15].

Bemerkung: Das Phasendiagramm von Helium unterscheidet sich wesentlich vom typischen Fall: für $T \rightarrow 0$, $\mathcal{P} \rightarrow 0$ ist Helium weder fest noch gasförmig, sondern *suprafluid*, entsprechend einer quantenmechanischer Flüssigkeit mit verschwindender Entropie und Viskosität.

^(ad)E. CLAPEYRON, 1799–1834

V.3 Phasenübergänge 1. Ordnung in Mehrkomponentensystemen

In diesem Abschnitt betrachten wir jetzt ein thermodynamisches System bestehend aus r unabhängigen einfachen Komponenten — entsprechend unterschiedlichen nicht-magnetisierten und nicht-polarisierten Substanzen, die sich ineinander nicht umwandeln können — mit relativen Anteilen x_1, \dots, x_r . Alle diese Komponenten können sich in φ verschiedenen Phasen I, II... befinden. Insgesamt sind also $2 + r\varphi$ intensiven Variablen (T , \mathcal{P} und Anteil $x_{j,a}$ jeder Komponente j in der Phase a) nötig, um den Gleichgewichtszustand des Systems zu beschreiben.

Diese $2 + r\varphi$ Variablen sind aber nicht unabhängig voneinander. Erstens werden sie in jeder Phase durch die Bedingung $x_{1,a} + \dots + x_{r,a} = 1$ verknüpft, entsprechend φ Beziehungen. Dazu lässt sich für jede Komponente das Phasengleichgewicht (V.2) als die Gleichheit der chemischen Potentiale in den φ Phasen ausdrücken:

$$\tilde{\mu}_{j,I}(T, \mathcal{P}) = \tilde{\mu}_{j,II}(T, \mathcal{P}) = \dots = \tilde{\mu}_{j,\varphi}(T, \mathcal{P}) \quad \text{für } j = 1, \dots, r,$$

entsprechend $r(\varphi - 1)$ zusätzlichen Gleichungen zwischen den Variablen.

Somit bleiben nur

$$f = r + 2 - \varphi \quad (\text{V.8})$$

„freie“ Zustandsvariablen vorhanden: dieses Ergebnis bildet die *Gibbs-Phasenregel*.

Laut dieser Regel können nicht mehr als $\varphi = r + 2$ Phasen im Gleichgewicht koexistieren, weil $f \geq 0$ gelten muss. Beispielsweise gibt es für ein Einkomponentensystem ($r = 1$) nur drei Möglichkeiten:

- $\varphi = 1$ (einphasiges System): dann sind T und \mathcal{P} unabhängig.
- $\varphi = 2$: dann hängen T und \mathcal{P} zusammen: dies bestimmt eine Koexistenzlinie in der (\mathcal{P}, T) -Ebene (Phasendiagramm), deren Steigung durch die Clausius–Clapeyron-Gleichung (V.7) gegeben ist.
- $\varphi = 3$: es gibt keine freie Variable, d.h. T und \mathcal{P} können nur einen Wert annehmen, entsprechend einem einzigen Punkt im Phasendiagramm, dem Tripelpunkt.

V.4 Kontinuierliche Phasenübergänge

In Abschn. V.2 wurde erwähnt, dass sich am Endpunkt der Flüssigkeit-Gas Koexistenzkurve der kritische Punkt befindet, der am Beispiel des van der Waals-Fluids schon im § IV.2.2 b identifiziert wurde.

An diesem Punkt ist der Phasenübergang zwischen den flüssigen und gasförmigen Zuständen nicht mehr erster Ordnung, weil der Volumensprung dort verschwindet, woraus gemäß der Clausius–Clapeyron-Gleichung (V.7) folgt, dass der Entropiesprung und damit die latente Wärme ebenfalls null sind. Der Phasenübergang wird also kontinuierlich.

Experimentell findet man, dass verschiedene thermodynamische Größen in der Nähe des kritischen Punkts Potenzgesetzen genügen, die vom Pfad im (T, \mathcal{P}, v) -Raum abhängen:

$$\bullet \text{ für } v = v_c, T > T_c: \quad C_{\mathcal{P},\text{mol}} \propto (T - T_c)^{-\alpha}, \quad \kappa_T \propto (T - T_c)^{-\gamma} \quad (\text{V.9a})$$

$$\bullet \text{ für } v = v_{\text{Fl.}} \text{ oder } v_{\text{Gas}}, T < T_c: \quad C_{\mathcal{P},\text{mol}} \propto (T_c - T)^{-\alpha}, \quad \kappa_T \propto (T_c - T)^{-\gamma} \quad (\text{V.9b})$$

$$\bullet \text{ für } T \leq T_c: \quad v_{\text{Gas}} - v_{\text{Fl.}} \propto (T_c - T)^\beta \quad (\text{V.9c})$$

$$\bullet \text{ für } T = T_c: \quad (\mathcal{P} - \mathcal{P}_c) \propto |v - v_c|^\delta \quad (\text{V.9d})$$

Die Exponenten $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ dieser Potenzgesetze, die dank der Wahl der Vorzeichen in Gl. (V.9) alle positiv sind, werden *kritische Exponenten* genannt.

Bemerkung: Die hier definierten kritischen Exponenten α, β, γ sollen nicht mit den thermodynamischen Koeffizienten α und β [Gl. (III.29a) und (III.29b)] oder mit dem adiabatischen Index γ [Gl. (II.15)] verwechselt werden.

Laut Gl. (V.9a)–(V.9b) beschreiben die Exponenten α und γ das Verhalten von thermodynamischen Koeffizienten entweder entlang der Isochore $v = v_c$ für $T > T_c$ oder entlang der Binodale $v = v_{\text{Fl}}$ (links von v_c) oder $v = v_{\text{Gas}}$ (rechts von v_c) für $T < T_c$,⁽¹⁶⁾. Als T nach T_c geht, divergieren $C_{\mathcal{F},\text{mol}}$ und κ_T , wie aus § V.2.2c zu erwarten war.

Das Potenzgesetz (V.9c) gibt das Verhalten von $v_{\text{Gas}} - v_{\text{Fl}}$ in der Nähe des kritischen Punkts. Dabei handelt es sich um eine Größe, die nur dann definiert ist, wenn Gas und Flüssigkeit vorhanden sind. Konventionell wird $v_{\text{Gas}} - v_{\text{Fl}}$ als Null im überkritischen Fluid angenommen. Eine derartige Größe, deren Verschwinden bzw. spontanes Auftreten den Phasenübergang kündigt, wird *Ordnungsparameter* genannt.

Im Fall des Flüssigkeit-Gas-Übergang ist die Bedeutung des Ordnungsparameters in der hochtemperatur-Phase nur konventionell. In anderen Systemen ist der Ordnungsparameter sinnvoll in den beiden Phasen definiert, wie z.B. die Magnetisierung in magnetischen Substanzen auf den beiden Seiten des entsprechenden Ferromagnet-Paramagnet-Übergangs. In der Phase, wo der Phasenparameter normalerweise verschwindet, kann die Anwendung einer äußeren Quelle zur Entstehung eines nicht-verschwindenden Ordnungsparameters führen. Die kritischen Exponenten α, β, γ werden in Abwesenheit einer solchen Quelle definiert. Dagegen beschreibt δ das Verhalten des Ordnungsparameters in Abhängigkeit dessen Quelle längs der kritischen Isotherme.

Experimentelle Messungen sowie die theoretische Behandlung unterschiedlicher Modelle führen zur *Universalitätshypothese*, dass die kritischen Exponenten fast universell sind, d.h. hängen nur von der räumlichen Dimension des Systems, dessen Spindimensionalität, und der Reichweite der Wechselwirkungen im System ab [16].

Literatur zum Kapitel V

- Callen, *Thermodynamics and an introduction to Thermostatistics* [12], Kap. 13.
- Fließbach, *Statistische Physik* [3] Teil VI.
- Greiner, Neise & Stöcker *Thermodynamik und statistische Mechanik* [4], Kap. 3.
- Huang, *Statistical Mechanics* [5], Kap. 2.1.
- Nolting, *Thermodynamik* [8] Kap. 4.
- Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics* [10], Kap. 8.5–8.6.

⁽¹⁶⁾Zur Beschreibung des Verhaltens entlang der Binodale für $T < T_c$ werden manchmal Koeffizienten α', γ' eingeführt, die experimentell mit den für $T > T_c$ definierten α, γ übereinstimmen.

Zweiter Teil
Statistische Physik

Anhänge

ANHANG A

Einige nützliche Formeln

- Gaußsche Integrale: für $a \in \mathbb{C}$, $\operatorname{Re} a > 0$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad (\text{A.1a})$$

woraus durch n -malige Ableitung nach a

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}} \frac{(2n)!}{2^{2n} n!} \quad (\text{A.1b})$$

folgt.

Verwandte Integrale sind

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}} \frac{(2n)!}{2^{2n+1} n!}, \quad (\text{A.1c})$$

wie sich aus der Parität des Integrands aus Gl. (A.1b) folgern lässt, und

$$\int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}. \quad (\text{A.1d})$$

- Stirling-Formel

$$\ln n! = n(\ln n - 1) + \frac{1}{2} \ln n + \frac{1}{2} \ln 2\pi + \mathcal{O}\left(\frac{1}{n}\right), \quad (\text{A.2a})$$

d.h.

$$n! \sim \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n. \quad (\text{A.2b})$$

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. Differentialform von 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^(ae).

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: $(\vec{\nabla} \times \vec{\phi})_z = 0$.

^(ae)H. A. SCHWARZ, 1843–1921

ANHANG C

Homogene Funktionen

Definition: Eine reelle oder komplexe Funktion f von n reellen Variablen wird als (positiv) *homogen vom Grad k* bezeichnet, wenn für alle $x_1, \dots, x_n \in \mathbb{R}$ und alle positiven reellen Zahlen $\lambda > 0$ gilt

$$f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = \lambda^k f(x_1, \dots, x_n). \quad (\text{C.1})$$

k wird auch *Homogenitätsgrad* genannt.

Aus der Definition der (partiellen) Ableitung folgt sofort, dass wenn eine homogene Funktion f vom Grad k differenzierbar ist, dann ist jede partielle Ableitung $\partial f / \partial x_j$ homogen vom Grad $k - 1$.

Theorem (Satz von Euler): Eine stetig differenzierbare Funktion f ist homogen vom Grad k genau dann, wenn sie der Identität

$$x_1 \frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial x_1} + \dots + x_n \frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial x_n} = k f(\mathbf{x}) \quad (\text{C.2})$$

für alle x_1, \dots, x_n genügt, wobei die kürzere Notation $\mathbf{x} \equiv (x_1, \dots, x_n)$ benutzt wurde.

ANHANG D

Legendre-Transformation

D.1 Legendre-Transformation einer Funktion einer Variable

Sei $f(x)$ eine strikt konvexe reelle Funktion einer reellen Variable x auf einem Definitionsintervall \mathcal{I} , d.h. für alle $x_1, x_2 \in \mathcal{I}$ mit $x_1 \neq x_2$ und $\lambda \in]0, 1[$ gilt

$$f(\lambda x_1 + (1 - \lambda)x_2) < \lambda f(x_1) + (1 - \lambda)f(x_2). \quad (\text{D.1})$$

Sei zudem angenommen, dass f zweimal stetig differenzierbar ist.

Dann ist die erste Ableitung f' streng monoton wachsend und die zweite Ableitung $f''(x)$ dementsprechend nicht-negativ für alle $x \in \mathcal{I}$. Die Funktion y auf \mathcal{I} definiert durch $y(x) \equiv f'(x)$ für alle $x \in \mathcal{I}$ bildet bijektiv nach ihrer Wertemenge \mathcal{J} ab, und ist somit invertierbar. Hiernach wird die Umkehrfunktion als $x(y)$ bezeichnet.

Die *Legendre-Transformierte* der Funktion f ist eine Funktion g auf \mathcal{J} definiert für alle $y \in \mathcal{J}$ durch

$$g(y) \equiv yx(y) - f(x(y)). \quad (\text{D.2})$$

Da die Ableitung von g nach der Variable y gleich $x(y)$ ist, findet man, dass die Rücktransformierte von g genau f ist.

Die Rücktransformierte wird definiert durch $h(z) \equiv zy(z) - g(y(z))$ mit $z(y) \equiv g'(y)$. Die Anwendung der Kettenregel an Gl. (D.2) gibt

$$g'(y) = x(y) + yx'(y) - f'(x(y))x'(y) = x(y),$$

so dass $z(y) = x(y)$: die Rücktransformierte ist durch $h(x) = xy(x) - g(y(x)) = f(x)$ gegeben, wobei Gl. (D.2) benutzt wurde. \square

Zudem gelten Beziehungen zwischen den Ableitungen von f und g nach ihren jeweiligen Variablen ab der zweiten Ordnung, insbesondere

$$f''(x)g''(y(x)) = f''(x(y))g''(y) = 1 \quad (\text{D.3})$$

an den Punkten, wo $f''(x)$ positiv ist. Somit ist g ebenfalls konvex.

Bemerkungen:

* Falls f strikt konkav ist — d.h. wenn das Kleiner-als-Zeichen in Gl. (D.1) durch ein Größer-als-Zeichen ersetzt wird —, kann man auch die Legendre-Transformierte mit Gl. (D.2) definieren: g ist dann auch konkav.

* Hier wurde die Definition mit der in der Mathematik und der analytischen Mechanik üblichen Konvention $g(y) \equiv yx - f(x)$ dargelegt. In der Thermodynamik und der Statistischen Physik — und insbesondere in diesem Skript — nennt man oft „Legendre-Transformierte“ deren Negative $f(x) - yx$. Dann ist die Legendre-Transformierte g konkav bzw. konvex, wenn f konvex bzw. konkav ist.

D.2 Legendre-Transformation einer Funktion mehrerer Variablen

Sei jetzt eine Funktion $f(x_1, \dots, x_n, t_1, \dots, t_p)$ von $n + p$ reellen Variablen, mit

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_k} > 0$$

für alle $j, k = 1, \dots, n$ und in jedem Punkt des Definitionsbereich. Für jedes $j = 1, \dots, n$ wird eine Funktion y_j durch

$$y_j(\{x_i\}, \{t_k\}) \equiv \frac{\partial f}{\partial x_j}(\{x_i\}, \{t_k\})$$

definiert, wobei die Funktionen $x_i(\{y_j\}, \{t_k\})$ die Umkehrfunktionen bezeichnen.

Die Legendre-Transformierte g von f bezüglich der Variablen $\{x_i\}$ wird definiert durch

$$g(y_1, \dots, y_n, t_1, \dots, t_p) \equiv \sum_{j=1}^n y_j x_j - f(x_1, \dots, x_n, t_1, \dots, t_p), \quad (\text{D.4})$$

wobei die $(y_1, \dots, y_n, t_1, \dots, t_p)$ -Abhängigkeit der Funktionen x_i nicht geschrieben wurde. Hier auch ist die Rücktransformierte von g genau f .

Man sieht sofort, dass die ersten Ableitungen von f und g nach t_k negativ zueinander sind:

$$\frac{\partial g}{\partial t_j}(\{y_i\}, \{t_k\}) = -\frac{\partial f}{\partial t_j}(\{x_i\}, \{t_k\}) \quad (\text{D.5})$$

Für die zweiten Ableitungen von f und g nach ihren jeweiligen natürlichen Variablen ergeben sich mehrere Beziehungen

$$\delta_{ik} = \sum_{j=1}^n \frac{\partial^2 g}{\partial y_i \partial y_j} \frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_k} \quad (\text{D.6a})$$

analog zur Gl. (D.3), sowie

$$\frac{\partial^2 g}{\partial y_i \partial t_k} = \sum_{j=1}^n \frac{\partial^2 g}{\partial y_i \partial y_j} \frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial t_k}, \quad (\text{D.6b})$$

$$\frac{\partial^2 g}{\partial t_i \partial t_k} = \frac{\partial^2 f}{\partial t_i \partial t_k} + \sum_{j,l=1}^n \frac{\partial^2 f}{\partial t_i \partial x_j} \frac{\partial^2 g}{\partial y_j \partial y_l} \frac{\partial^2 f}{\partial x_l \partial t_k}. \quad (\text{D.6c})$$

Literatur zum Anhang D

- Greiner, Neise & Stöcker *Thermodynamik und statistische Mechanik* [4], Kap. 4.3.
- Nolting, *Analytische Mechanik* [17] Kap. 2.1.

ANHANG E

Jacobi-Determinanten

muss verbessert werden...

Wenn y_1, \dots, y_n Funktionen der n Variablen x_1, \dots, x_n sind, dann ist die Jacobi-Determinante für die Variablenänderung $\{x_j\} \rightarrow \{y_i\}$ durch

$$\frac{\partial(y_1, \dots, y_n)}{\partial(x_1, \dots, x_n)} \equiv \det \left(\frac{\partial y_i}{\partial x_j} \right)_{i,j=1, \dots, n} \quad (\text{E.1a})$$

definiert. Diese Determinanten genügen

$$\frac{\partial(y_1, \dots, y_n)}{\partial(x_1, \dots, x_n)} = \left[\frac{\partial(x_1, \dots, x_n)}{\partial(y_1, \dots, y_n)} \right]^{-1} = \frac{\partial(y_1, \dots, y_n)}{\partial(z_1, \dots, z_n)} \frac{d(z_1, \dots, z_n)}{\partial(x_1, \dots, x_n)}. \quad (\text{E.1b})$$

Dann gilt

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x_1} \right)_{x_2, \dots, x_n} = \frac{\partial(y, x_2, \dots, x_n)}{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)}. \quad (\text{E.2})$$

Literaturverzeichnis

- [1] S. J. Blundell, K. M. Blundell, *Concepts in thermal physics* (University Press, Oxford, 2006).
- [2] H. B. Callen, *Thermodynamics*, 1st Aufl. (John Wiley & sons, New York, 1960).
- [3] T. Fließbach, *Lehrbuch zur theoretischen Physik IV. Statistische Physik*, 6. Aufl. (Springer Spektrum, Berlin, 2018).
- [4] W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker, *Thermodynamik und Statistische Mechanik*, 2. Aufl. (Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 1993).
- [5] K. Huang, *Statistical Mechanics*, 2nd Aufl. (John Wiley & Sons, New York, 1987).
- [6] M. Toda, R. Kubo, N. Saitô, *Statistical physics I: Equilibrium statistical mechanics* (Springer, Berlin & Heidelberg, 1983).
- [7] L. Landau, E. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik. Band V: Statistische Physik, Teil 1*, 3. Aufl. (Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 1987).
- [8] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik. Band 4/2: Thermodynamik*, 9. Aufl. (Springer, Berlin & Heidelberg, 2016).
- [9] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik, Band 6: Statistische Physik*, 7. Aufl. (Springer, Berlin & Heidelberg, 2014).
- [10] F. Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics* (McGraw-Hill, New York, 1965).
- [11] H. Callen, *Found. Phys.* **4** (1974) 423–443.
- [12] H. B. Callen, *Thermodynamics and an introduction to Thermostatistics*, 2nd Aufl. (John Wiley & sons, New York, 1985).
- [13] P. Ehrenfest, *Proc. Roy. Acad. Amsterdam* **36** (1933) 153–157.
- [14] J. Clerk-Maxwell, *Nature* **11** (1875) 357–359.
- [15] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, *Eur. J. Phys.* **23** (2002) 205–212.
- [16] R. B. Griffiths, *Phys. Rev. Lett.* **24** (1970) 1479–1482.
- [17] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik. Band 2: Analytische Mechanik*, 7. Aufl. (Springer, Berlin & Heidelberg, 2006).