

Thermodynamik

und

Statistische Physik

WS 22/23

I. Lesanovsky

# 1. Was ist Thermodynamik?

①

- Die Gesetze für die Bewegung von Teilchen sind durch die Gleichungen der Mechanik bzw. Quantenmechanik gegeben:  $m\ddot{\vec{x}} = \vec{F}$ ,  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H\psi$
- Makroskopische Objekte bestehen jedoch aus einer Vielzahl von Teilchen ( $\approx 6 \cdot 10^{23}$ ).
- Die (quanten-)mechanischen Bewegungsgleichungen können für so eine Situation nicht ausgewertet werden.

↳ Alternativer Ansatz: Behandlung großer Systeme erfolgt statistisch, d.h. wir machen Annahmen über die Wahrscheinlichkeit verschiedener Teilchenbahnen bzw. -zustände

- Aus dieser Perspektive interessiert man sich dann nicht mehr für Eigenschaften einzelner Teilchen (Ort, Impuls), sondern für makroskopische Größen, wie Druck, Energiemenge, Temperatur.

- Zwischen diesen Größen können mit Hilfe der Hauptsätze der Thermodynamik Beziehungen aufgestellt werden.

↳ Beispiel: ideale Gasgleichung

Volumen  $\xrightarrow{\quad}$

Druck  $\rightarrow p V = N k_B T$

↑  
Teilchen  
zahl

↑  
Temperatur

- Die Theorie der Thermodynamik wurde im 19. Jahrhundert entwickelt.
- Damals war sie phänomenologisch, d.h. ohne Bezug zu mikroskopischen Gesetzmäßigkeiten.

## + ② Ausdehnung von Gasen

- Boyle - Mariotte'sches Gesetz  $pV = \text{const}$   
bzw. Townley'sches Gesetz  
Robert Boyle (1627-1692)  
Richard Townley (1629-1707)  
Edme Mariotte (1620-1684)

- Gesetz von Gay-Lussac  $\frac{p}{T} = \text{const.}$   
Joseph Gay-Lussac  $\frac{V}{T} = \text{const}$   
(1778-1850)

- Für festen Druck und Temperatur befindet sich in einem bestimmten Volumen eines Gases dieselbe Anzahl von Molekülen.

Postulat von Amedeo Avogadro  
(1776-1856)

Mit Beginn des 20. Jahrhunderts  
 setzte sich die Erkenntnis durch,  
 dass Wärme, Temperatur oder  
 Druck mit der ungeordneten  
 Bewegung von Atomen im  
 Zusammenhang stehen.

(siehe Gastheorie von Boltzmann,  
 bzw. Theorie der Brownschen  
 Bewegung von Einstein)

Diese Erkenntnis führte zur  
 Entwicklung der statistischen Mechanik  
 mit der Einsicht, dass sich die  
 Beziehungen zwischen den o.g.  
 makroskopischen Größen aus der  
 mikroskopischen Struktur von  
 Vielteilchensystemen ableiten lassen.

+ (3)

- Entropie - Begriff (Welche Zustandsänderung sind)
- innerer Energie als Bewegung
- mikroskopische Theorie der Wärme

Rudolf Clausius (1822-1888)

- Statistische Begründung der Thermodynamik

Ludwig Boltzmann (1844-1906)

↳ statistische Auffassung der Entropie

- Verteilungsfunktion im Phasenraum

ist proportional zu:  $e^{-\beta H}$

Josiah Willard Gibbs (1839-1903)

↑ ↑  
 Temperatur bestimmt  
 Phasenraum

- Anknüpfung an die Quantenmechanik

↳ identische Teilchen

Statistische Physik

- mikroskopische Bewegungsgleichungen  
+  
Hypothese über die Besetzung von Zuständen

mathematische Statistik

mikroskopische Definitionen makroskopischer Größen

Thermodynamik

Beziehungen zwischen makroskopischen Größen

Aussagen über Materiezustände (fest, flüssig, gasförmig) und deren Umwandlung in einander

## 2 Mathematische Konzepte

⑤

### 2.1 Wahrscheinlichkeit

- Beispiel Würfel: „Die Wahrscheinlichkeit  $p$  mit einem Würfel eine 1 zu würfeln, ist  $p = 1/6$ .“
  - ↳ im Durchschnitt führt  $1/6$  aller Würfe zu einer 1
- Bei  $N$  Würfen erhält man  $N_i$ -mal das Ergebnis  $i$  (mit  $i = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$ )
- Die relative Häufigkeit des Ereignisses  $i$  ist dann gegeben durch  $\frac{N_i}{N}$ , wobei  $\sum_{i=1}^6 N_i = N$ .
- Im Grenzfall  $N \rightarrow \infty$  erhält man dann die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten des Ereignisses  $i$ :

$$p_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}$$



- In der Praxis ist  $N$  nicht unendlich, muss aber hinreichend groß sein (später mehr).
- Die Wahrscheinlichkeiten sind normiert: 
$$\sum_{i=1}^6 p_i = 1.$$
- Die Wahrscheinlichkeiten  $p_i$  können sowohl durch ein Zeitmittel (ein Würfel wird unter exakt gleichen Bedingungen  $N$ -mal geworfen) oder Ensemble-Mittel ( $N$  gleichartige Würfel werden geworfen) bestimmt werden.
- Für einen Würfel können die Wahrscheinlichkeiten  $p_i$  beliebig genau durch o.g. Messung bestimmt werden.
- Für einen idealen Würfel führt dies zu  $p_i = 1/6$ , d.h. jedes Ereignis  $i$  ist gleichwahrscheinlich.

Das bedeutet, dass man durch ⑦  
eine solche Messung bestimmen kann,  
ob ein idealer Würfel vorliegt.

In der statistischen Physik ist so eine  
Verifizierung typischerweise gar nicht  
möglich. Im Falle eines idealen Würfels  
trifft man daher die Annahme, dass  
alle Wahrscheinlichkeiten  $p_i$  gleich  
sind, nämlich  $1/6$ .

Dies ist die so genannte a priori-  
Hypothese, die allgemein lautet, dass  
in einem abgeschlossenen System alle  
Zustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit  
vorliegen / eintreten.

Diese Hypothese ist nicht überprüfbar,  
allerdings können die Folgerungen, die  
die statistische Physik aus dieser  
Hypothese ableitet, experimentell  
überprüft werden.

8

- Solche experimentellen Messgrößen könnten zum Beispiel die mittlere Energie eines Vielteilchensystems sein, oder auch die mittlere Augenzahl eines aus  $N$  Würfeln bestehenden Ensembles.

- Die Messgröße  $x$  nehme für jeden Zustand  $i$  den Wert  $x_i$  an.

Dann ist der Mittelwert gegeben durch

$$\bar{x} = \sum_i p_i x_i.$$

- Für Funktionen, die von der Messgröße abhängen, verallgemeinert sich dies

$$\text{zu } \overline{f(x)} = \sum_i p_i f(x_i).$$

- Um zu quantifizieren, wie stark die auf tretenden Werte  $x_i$  vom Mittelwert  $\bar{x}$  abweichen, definiert

man die Schwankung

9

$$\Delta x = \sqrt{(x - \bar{x})^2}$$

• Diese berechnet man via

$$\underbrace{(\Delta x)^2 = \sum_i p_i (x_i - \bar{x})^2}_{\text{Varianz}} = \sum_i p_i x_i^2 - 2\bar{x} \sum_i p_i x_i + \bar{x}^2 \sum_i p_i = \overline{x^2} - \bar{x}^2$$

• Für einen idealen Würfel erhält man demnach

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^6 p_i \cdot i = \frac{1}{6} (1+2+3+4+5+6) = \frac{7}{2}$$

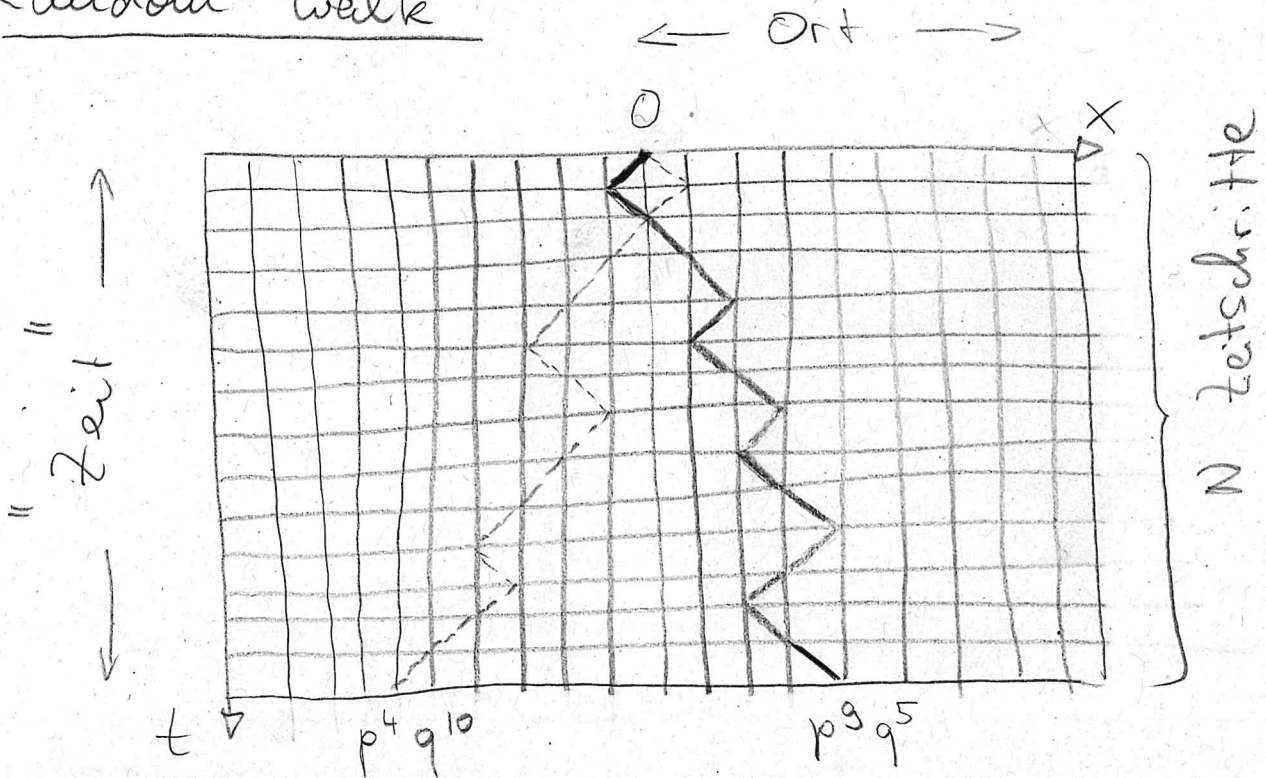
und

$$\overline{x^2} = \sum_{i=1}^6 p_i i^2 = \frac{1}{6} (1+4+9+16+25+36) = \frac{91}{6}$$

$$\hookrightarrow \Delta x = \sqrt{\overline{x^2} - \bar{x}^2} = \sqrt{\frac{35}{12}} \approx 1,7$$

## 2.2 Gesetz des großen Zahl

### Random walk



- Der "Walker" startet bei  $x=0$  und nimmt bei jedem Zeitschritt entweder einen Schritt nach rechts (mit Wahrscheinlichkeit  $p$ ) (positiv) oder nach links (mit Wahrsch.  $q$ ) (negativ).
- Erhaltung der Wahrscheinlichkeit bedingt:  $p + q = 1$
- Anzahl der positiven/negativen Schritte:  $n_+$ / $n_-$  mit  $n_+ + n_- = N$

• Ziel ist die Berechnung folgender Größen nach  $N$  Zeitschritten: (11)

1) Wahrscheinlichkeit  $P_N(m)$ , bei  $x = m = n_+ - n_-$  anzukommen.  
Das ist gleich der Wahrscheinlichkeit  $W_N(n)$  dafür, dass  $n = n_+$  Schritte nach rechts (positiv) ausgeführt wurden:  $P_N(m) = W_N(n)$ , mit  $m = n_+ - n_-$

$$\hookrightarrow \begin{cases} m = n - n_- \\ N = n + n_- \end{cases} \Rightarrow n = \frac{m + N}{2} \quad \text{bzw. } n = n_+$$

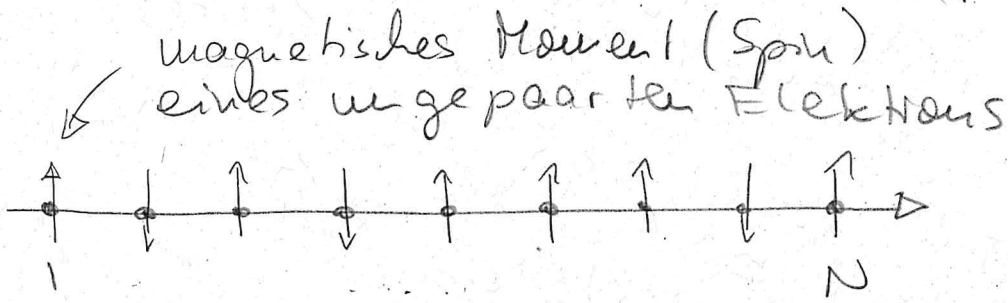
2) Mittelwerte  $\bar{m}$  und  $\bar{n}$ .

3) Schwankungsbreiten  $\Delta m$  und  $\Delta n$ .

4) Verteilungsfunktion (im Limes  $N \gg 1$ ).  
(Diese gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an einen festgelegten Wert für  $m$  bzw.  $n$  nach  $N$  Schritten zu erhalten.)

• Der Fandou walk ist kein rein akademisches Beispiel sondern hat eine Reihe von Anwendungen.

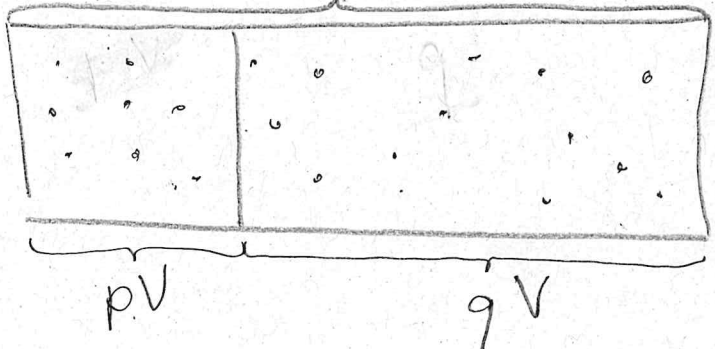
• Magnetisierung eines Kristalls:



Die Wahrscheinlichkeit für einen Spin im Zustand  $\uparrow$  ( $\downarrow$ ) zu sein, ist gegeben durch  $p$  ( $q$ ).

Die Wahrscheinlichkeit, dass  $n$  von  $N$  Spins im Zustand  $\uparrow$  sind, ist  $W_N(n)$ .

•  $N$  Gasatome in einem Volumen  $V$



Hier ist  $W_N(n)$  die Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich genau  $n$  Atome im linken Teilbereich aufhalten.

Berechnung der Wahrscheinlichkeitsverteilung  $W_N(n)$ :

(13)

- Die jeweiligen Schritte des random walk sind unabhängig voneinander. Die Wahrscheinlichkeit für den Weg  $(+, -, -, +, +)$  ist daher das Produkt aus den Einzelwahrscheinlichkeiten:

$$p_{+---++} = p q q p p = p^3 q^2$$

- Dieser Weg führt zu  $n = n_+ - n_- = 1$ , bzw.  $n = n_+ = 3$ .
- Es gibt allerdings noch andere Wege, z.B.  $(-, -, +, +, +)$ .
- Da diese Wege sich ausschließen, ergibt die Summe dieser Einzelwahrscheinlichkeiten die Gesamtwahrscheinlichkeit.
- Für unser Beispiel ( $N=5$ ) gibt es  $\frac{5!}{3! 2!} = 10$  Möglichkeiten effektiv einen Schritt nach rechts zu machen ( $n=1$ ).



• Damit ist die Wahrscheinlichkeit (14)  
auf irgendeinem Weg zu  $m=1$  zu  
gelangen:  $P_5(1) = W_5(3) = \frac{5!}{3!2!} p^3 q^2$ .

• Verallgemeinert man dieses Ergebnis  
auf einen Random walk aus

$N = n_+ + n_-$  Schritten, stellt man  
zunächst fest, dass es

$$\frac{N!}{n_+! n_-!} = \frac{N!}{n! (N-n)!} = \binom{N}{n} \text{ Möglichkeiten}$$

gibt effektiv  $n$  Schritte nach rechts  
zu machen.

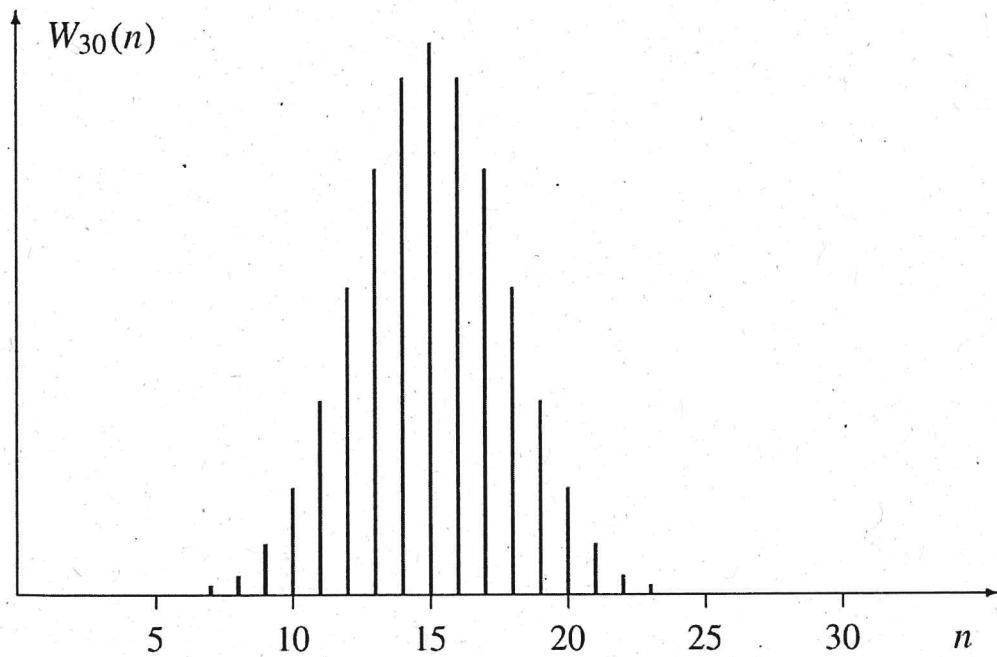
• Jeder Weg hat die Wahrscheinlichkeit

$$p_{n_+ n_-} = p^{n_+} q^{n_-}$$

• Daraus erhält man die Wahrscheinlichkeit

$$W_N(n) = \binom{N}{n} p^n q^{N-n}$$

• Mit der Ersetzung  $n = \frac{N+m}{2}$  erhält man  
die Wahrscheinlichkeit  $P_N(m)$ .



**Abbildung 2.3** Ein eindimensionaler random walk aus 30 Schritten enthält mit der Wahrscheinlichkeit  $W_{30}(n)$  gerade  $n$  positive Schritte. Für  $p = q = 1/2$  ist die Verteilung  $W_{30}(n)$  skizziert.

$P_5(1)$  ... Wahrscheinlichkeit nach 5 Schritten  
an Ort  $m=1$  zu sein

$W_5(3)$  ... Wahrscheinlichkeit nach 5 Schritten  
3 Schritte nach rechts gemacht zu haben

• Die Summe aller Wahrscheinlichkeiten  $W_N(n)$  ist 1 (Normierung). (15)

• Dies folgt aus

$$\sum_{n=0}^N W_N(n) = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} p^n q^{N-n} = (p+q)^N = 1^N = 1.$$

$(p+q)(p+q)\dots(p+q) \leftarrow N\text{-mal}$

• Die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $W_N(n)$  wird auch Binomialverteilung genannt.

• Der Mittelwert des random walk (mittlere Anzahl der Schritte nach rechts) berechnet sich via

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^N n \cdot W_N(n) = \sum_{n=0}^N n \binom{N}{n} p^n q^{N-n}$$

$$= \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} \underbrace{p \frac{\partial}{\partial p} p^n}_{n p^n} q^{N-n}$$

$$= p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} p^n q^{N-n} = p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N$$

$$= p N (p+q)^{N-1} = N p$$

Das Ergebnis ist recht intuitiv:

(16)

$\bar{n}$  ist die Anzahl der Schritte insgesamt, multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit nach rechts zu gehen.

Die Schwankung berechnet sich aus

$$\begin{aligned}\overline{n^2} &= \sum_{n=0}^N n^2 \binom{N}{n} p^n q^{N-n} = p \frac{\partial}{\partial p} p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} p^n q^{N-n} \\ &= p \frac{\partial}{\partial p} p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N = p \frac{\partial}{\partial p} p N (p+q)^{N-1} \\ &= pN + p^2 N(N-1) = pN + \underbrace{p^2 N^2}_{\overline{n^2}} - p^2 N \\ &= pN(1-p) + \overline{n^2} = Npq + \overline{n^2}\end{aligned}$$

$$\hookrightarrow \Delta n = \sqrt{\overline{n^2} - \overline{n}^2} = \sqrt{Npq}$$

Die relative Breite der Verteilung  $W_N(n)$

ist somit  $\frac{\Delta n}{\bar{n}} = \sqrt{\frac{q}{p}} \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$

- Für großes  $N$  wird die Verteilung 17 "scharf", d.h. die relative Breite / Schwankung geht gegen null.

- Dieser Sachverhalt nennt sich Gesetz der großen Zahl.

- Beispiel:  $N$  Gasatome im Volumen  $V$

- Nehmen wir an, dass es ca.

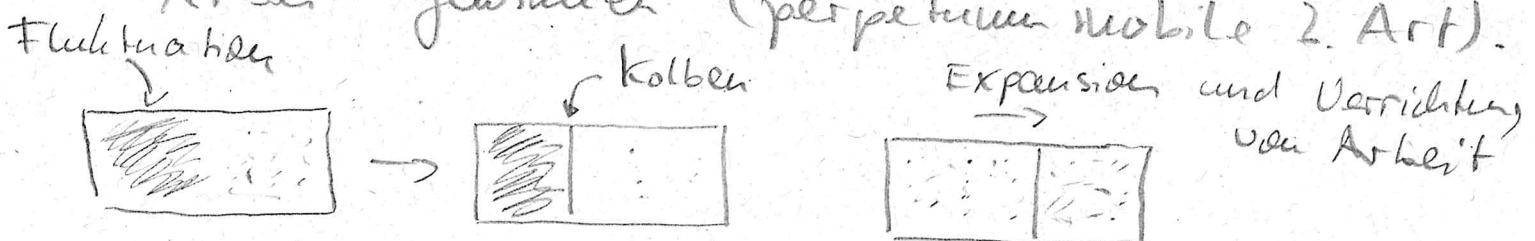
$N = 10^{24}$  Atome in dem Kasten gibt, und dass  $p = q = \frac{1}{2}$ ,

- Dann ist  $\Delta n = \sqrt{Npq} = 0.5 \cdot 10^{12}$

$$\hookrightarrow \frac{\Delta n}{\bar{n}} = 10^{-12}$$

↑ Die relative Abweichung vom Mittelwert  $\bar{n} = 0.5 \cdot 10^{24}$  ist extrem klein.

- Falls das nicht so wäre, könnte man aus den Fluktuationen der Teilchenzahl Arbeit gewinnen (perpetuum mobile 2. Art).



## 2.3 Normalverteilung

(18)

- Die Binomialverteilung  $W_N(n)$  ist für diskrete Werte definiert.
- Für großes  $N$  kann man  $\frac{n}{N}$  näherungsweise als kontinuierliche Variable betrachten.
- Wir zeigen nun, dass für diesen Fall  $W_N(n)$  durch eine Gaußverteilung (Normalverteilung) angenähert werden kann.
- Zunächst betrachten wir den natürlichen Logarithmus von

$$W_N(n) = \binom{N}{n} p^n q^{N-n}$$

$$\begin{aligned} \hookrightarrow \ln W_N(n) &= \ln N! - \ln n! - \ln (N-n)! \\ &\quad + n \ln p + (N-n) \ln q \end{aligned}$$

- Das Maximum von  $W_N(n)$ , liegt bei  $n = \bar{n} = Np$ , und da  $\ln$  eine monotone Funktion ist, ist auch  $\ln W_N(n)$  dort maximal.

Wir entwickeln nun  $\ln W_p(n)$  in eine Taylor-Reihe um dieses Maximum:

$$\ln W_p(n) = \ln W_p(\bar{n}) + \left. \frac{d \ln W_p(n)}{dn} \right|_{n=\bar{n}} (n-\bar{n}) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 \ln W_p(n)}{dn^2} \right|_{n=\bar{n}} (n-\bar{n})^2 + \dots$$

Unter Benutzung von

$$\frac{d \ln n!}{dn} \approx \frac{\ln(n+1)! - \ln n!}{1} = \ln(n+1) \approx \ln n$$

findet man (unter der Annahme, dass auch  $N-n \gg 1$ )

$$\frac{d \ln W_p(n)}{dn} = -\ln n + \ln(N-n) + \ln p - \ln q$$

Ausgewertet am Mittelwert  $\bar{n} = Np$ , ergibt dies

$$\left. \frac{d \ln W_p(n)}{dn} \right|_{n=\bar{n}} = -\ln \left[ \frac{Np}{N(1-p)} \right] + \ln \frac{p}{q} = 0$$

$\underbrace{\frac{Np}{N(1-p)}}_{\frac{p}{q}}$

$\ln W_p(n)$  hat Maximum bei  $n=\bar{n}$



- Für die 2. Ableitung findet man 20

$$\left. \frac{d^2 \ln W_N(n)}{dn^2} \right|_{n=\bar{n}} = -\frac{1}{\bar{n}} - \frac{1}{N-\bar{n}} = -\frac{1}{Npq} = -\frac{1}{(\Delta n)^2} < 0$$

- Die dritte Ableitung (benötigen wir zur Abschätzung des Fehlers der Näherung durch die Taylorentwicklung)

$$\text{ist } \left. \frac{d^3 \ln W_N(n)}{dn^3} \right|_{n=\bar{n}} = \frac{q^2 - p^2}{N^2 p^2 q^2}$$

- Damit erhalten wir (bis zur 2. Ordnung):

$$\ln W_N(n) \approx \ln W_N(\bar{n}) - \frac{1}{2} \frac{(n-\bar{n})^2}{(\Delta n)^2}$$

$$\text{bzw. } W_N(n) = W_N(\bar{n}) \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(n-\bar{n})^2}{(\Delta n)^2}\right)$$

- Der Vorfaktor lässt sich aus der Normierung bestimmen:

$$1 = \sum_{n=0}^N W_N(n) \approx \int_0^N dn W_N(n) \approx \int_{-\infty}^{\infty} dn W_N(n)$$

Übergang von  
diskreter zu  
kontinuierlicher  
Variable

Annahme, dass  $W_N(n)$   
schnell genug abfällt,  
sobald man vom  
Mittelwert abweicht.

$$\int_{-\infty}^{\infty} dn W_N(n) = W_N(\bar{n}) \int_{-\infty}^{\infty} dn \exp\left(-\frac{(n-\bar{n})^2}{2(\Delta n)^2}\right) = W_N(\bar{n}) \sqrt{2\pi} \Delta n$$

• Als Ergebnis erhalten wir die

$$W_N(n) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi} \Delta n} \exp\left(-\frac{(n-\bar{n})^2}{2(\Delta n)^2}\right)$$

• Zum Schluss ersetzen wir noch  $x = \frac{n}{N}$  und unter Beachtung, dass  $dx = \frac{1}{N} dn$ , erhalten wir die Normalverteilung:

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} \exp\left(-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}\right) \quad \sigma = \frac{\Delta n}{N} \text{ ist die Standardabweichung}$$

mit der Normierung  $\int_{-\infty}^{\infty} dx P(x) = 1$ .

• Zur Abschätzung der Gültigkeit der Normalverteilung betrachten wir das Verhältnis des 2. und 3. Taylor-Terms.

$$\left| \frac{\frac{d^3}{dn^3} \ln W_N(n) \Big|_{n=\bar{n}} (n-\bar{n})^3}{\frac{d^2}{dn^2} \ln W_N(n) \Big|_{n=\bar{n}} (n-\bar{n})^2} \right| \approx \frac{|n-\bar{n}|}{Npq} \ll 1$$

- Für Werte von  $n$ , die sich innerhalb von  $\sqrt{\text{Standardabweichungen}}$  um den Mittelwert  $\bar{n}$  befinden, gilt

$$|n - \bar{n}| < \sqrt{\Delta n} = \sqrt{Npq}, \text{ und demnach}$$

$$\frac{|n - \bar{n}|}{Npq} < \sqrt{\frac{1}{Npq}} \approx \frac{1}{\sqrt{Npq}}$$

- Wenn weder  $v$ ,  $p$  noch  $q$  mit  $N$  skalieren, und  $N \gg 1$ , ist die 3. Ordnung der Taylorreihe deutlich kleiner als die 2., und die Normalverteilung ist eine exzellente Näherung.

## 2.4 Zentraler Grenzwertsatz

(23)

- Oftmals ist man interessiert an der Statistik von Größen der Form  $x = \sum_{i=1}^N s_i$

Hier kann  $x$  z.B. die Gesamtenergie eines Systems bestehend aus  $N$  Teilchen sein, und  $s_i$  sind die Energien der jeweiligen einzelnen Teilchen.

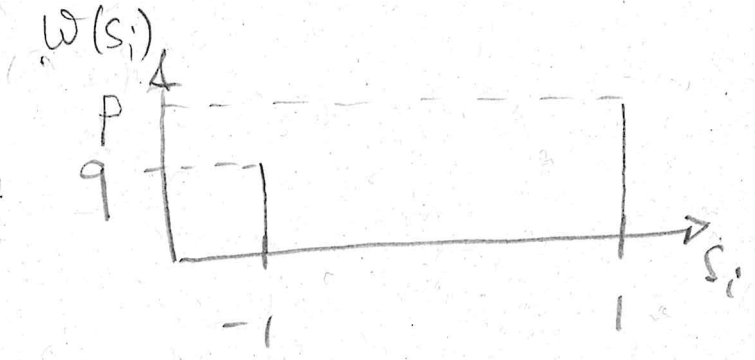
- Im Beispiel des random walks sind die  $s_i$  Zufallsvariablen, die den Wert  $\pm 1$  annehmen können, und  $x$  ist die zurückgelegte Wegstrecke.

- Die Frage, die wir jetzt stellen, ist "Was ist die Verteilungsfunktion der Größe  $x$ , wenn die Verteilungsfunktionen,  $w_i(s_i)$ , der Größen  $s_i$  bekannt sind?"

• Im Falle des random walk  
kette. wir zum Beispiel

Dirac  
δ-Funktion

$$\omega_i(s_i) = \omega(s_i) = p \delta(s_i - 1) + q \delta(s_i + 1)$$



- Wir setzen voraus, dass alle Zufallsgrößen  $s_i$  unabhängig voneinander sind.
- Der Mittelwert von  $X$  ist dann gegeben durch

$$\begin{aligned} \bar{X} &= \int_{-\infty}^{\infty} ds_1 \omega_1(s_1) \int_{-\infty}^{\infty} ds_2 \omega_2(s_2) \dots \int_{-\infty}^{\infty} ds_N \omega_N(s_N) \underbrace{\sum_{i=1}^N s_i}_X \\ &= \sum_{i=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} ds_i \omega_i(s_i) s_i = \sum_{i=1}^N \bar{s}_i \end{aligned}$$

Summe aller Mittelwerte  $\bar{s}_i$

• Die Schwankung folgt aus

$$(\Delta x)^2 = \int_{-\infty}^{\infty} ds_1 \omega_1(s_1) \cdot \int_{-\infty}^{\infty} ds_N \omega_N(s_N) \left( \sum_{i=1}^N (s_i - \bar{s}_i) \right)^2$$

$$= \int \dots \left( \sum_{i=1}^N (s_i - \bar{s}_i) \sum_{j=1}^N (s_j - \bar{s}_j) \right)$$

$$= \int \dots \left( \sum_{i=1}^N (s_i - \bar{s}_i)^2 + \sum_{i \neq j} \underbrace{(s_i - \bar{s}_i)} \underbrace{(s_j - \bar{s}_j)} \right)$$

Integration ergibt  $(\bar{s}_i - \bar{s}_j) (\bar{s}_j - \bar{s}_i) = 0$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} ds_1 \omega_1(s) \cdot \int_{-\infty}^{\infty} ds_N \omega_N(s_N) \sum_{i=1}^N (s_i - \bar{s}_i)^2$$

$$= \sum_{i=1}^N (\Delta s_i)^2 \quad \left. \vphantom{\sum} \right\} \begin{array}{l} \text{Summe aller} \\ \text{Schwankungsquadrate} \end{array}$$

• Somit gilt für die relative Breite der Verteilungsfunktion von  $x$ :

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\sqrt{\sum_i (\Delta s_i)^2}}{\sum_i \bar{s}_i} = \mathcal{O}\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right)$$

• Dies ist nochmals das Gesetz der großen Zahl.

• Die einzige Annahme ist, dass

$$\sum_i \bar{s}_i = \mathcal{O}(N) \quad \& \quad \sum_i (\Delta s_i)^2 = \mathcal{O}(N).$$

Der zentrale Grenzwertsatz

Sagt man aus, dass die Wahrscheinlichkeitsverteilung von  $x$  für hinreichend große  $N$  eine Normalverteilung ist:

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \Delta x} \exp\left(-\frac{(x - \bar{x})^2}{2(\Delta x)^2}\right)$$

Das kann man wie folgt zeigen (der Einfachheit halber nehmen wir an, dass  $w_i(s_i) = w(s_i)$ , d.h. alle  $s_i$  haben dieselbe Verteilungsfunktion)

$$P(x) = \int_{-\infty}^{\infty} ds_1 w(s_1) \dots \int_{-\infty}^{\infty} ds_N w(s_N) \underbrace{\delta\left(x - \sum_{i=1}^N s_i\right)}_{\substack{\text{Dirac} \\ \delta\text{-Funktion}}}$$

Für die  $\delta$ -Funktion benutzen wir die Darstellung (Fourierdarstellung)

$$\delta(y) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-iky}$$

Damit ist

$$\delta(x - \sum_i s_i) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-ikx} e^{ik \sum_j s_j}$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-ikx} \prod_j e^{iks_j}$$

$$\hookrightarrow P(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-ikx} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} ds_1 w(s_1) e^{iks_1} \dots \int_{-\infty}^{\infty} ds_N w(s_N) e^{iks_N}}_{W(k)}$$

← Fouriers trafo. von  $w(s)$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-ikx} [W(k)]^N$$

Im nächsten Schritt entwickeln wir  $W(k)$  für kleine  $k$ :

$$W(k) = \int_{-\infty}^{\infty} ds w(s) e^{iks} = 1 + ik \bar{s} - \frac{1}{2} k^2 \bar{s^2} - \frac{i}{6} k^3 \bar{s^3} + \dots$$

wobei  $\bar{s^n} = \int_{-\infty}^{\infty} ds s^n w(s)$  das sogenannte  $n$ -te Moment der Wahrscheinlichkeitsverteilung  $w(s)$  ist.



- Jetzt entwickeln wir  $\ln [W(k)]^N$  für kleine  $k$  und unter Benutzung von  $\ln(1+y) \approx y - y^2/2$  erhalten wir:

$$\ln [W(k)]^N \approx N \left( i k \bar{s} - \frac{1}{2} k^2 \bar{s}^2 - \frac{1}{2} (i k \bar{s})^2 + \dots \right)$$

$$= N \left( i k \bar{s} - \frac{1}{2} k^2 \Delta s^2 + \dots \right)$$

- Somit erhalten wir:

$$[W(k)]^N \approx \exp \left( i N \bar{s} k - \frac{N \Delta s^2}{2} k^2 \right)$$

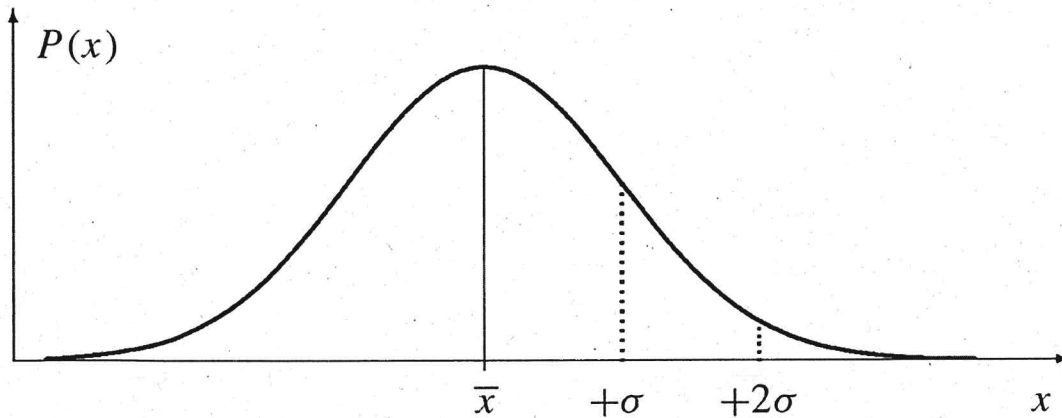
- Mit den Ersetzungen  $\bar{x} = N \bar{s}$  und  $(\Delta x)^2 = N (\Delta s)^2$  erhält man

$$P(x) \approx \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk \exp \left( -i(x-\bar{x})k - \frac{\Delta x^2}{2} k^2 \right)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi} \Delta x} \exp \left( -\frac{(x-\bar{x})^2}{2(\Delta x)^2} \right)$$

- Dieses Ergebnis ist gültig, wenn man die o.g. Taylorreihe nach der 2. Ordnung abbrechen kann.

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} \exp\left(-\frac{(x - \bar{x})^2}{2\sigma^2}\right) \quad \text{Normalverteilung} \quad (3.19)$$



**Abbildung 3.1** Die Normalverteilung (3.19) ist eine Gaußfunktion. Der Abfall vom zentralen Maximum bei  $\bar{x}$  ist durch  $P(\bar{x} \pm \sigma) \approx 0.6 P(\bar{x})$  gekennzeichnet.

• D.h.  $\left| \frac{\overline{s^3} k^3}{\overline{s^2} k^2} \right| \ll 1$

- Typische Werte von  $k$  liegen im Bereich von ein paar Standardabweichungen (wir sind nicht an atypischen / extremen Abweichungen interessiert).

$$\hookrightarrow k \sim \frac{1}{\Delta x} \sim \frac{1}{\sqrt{N} \Delta s}$$

• Daher  $\left| \frac{\overline{s^3} k^3}{\overline{s^2} k^2} \right| \sim \left| \frac{\overline{s^3}}{\overline{s^2} \Delta s} \right| \frac{1}{\sqrt{N}} \sim \frac{O(1)}{\sqrt{N}}$

- Hier haben wir angenommen, dass sich die Momente so verhalten, dass  $\overline{s^n} \sim (\Delta s)^n$ . Das muss nicht für jede Verteilungsfunktion  $w(s)$  der Fall sein!

Dies gilt es bei der Anwendung / Gültigkeit des zentralen Grenzwertsatzes zu beachten.

### 3 Grundelemente der statistischen Physik

#### 3.1 Grundlegendes Postulat

- Eine zentrale Rolle in der statistischen Physik spielt der Mikrozustand.
- Ein solcher Zustand beschreibt ein System auf mikroskopischer Ebene vollständig.
- Beispiel  $N$  Würfel

Mikrozustand  $\Gamma = (n_1, \dots, n_N)$

mit  $n_i \in \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$

↳ Der Mikrozustand enthält die Information welcher Würfel welche Anzahl von Augen aufweist.

- Analog gibt der Mikrozustand eines Vielteilchensystems an welches Teilchen sich in welchem Zustand befindet.
- Als Beispiel hierfür betrachten wir ein Ensemble von  $N$  Spins, die jeweils im Zustand  $\uparrow(\frac{1}{2})$  oder  $\downarrow(-\frac{1}{2})$  sein können.
- Damit ist  $r = \{s_1, \dots, s_N\}$  mit  $s_i \in \{\pm \frac{1}{2}\}$
- Gewissermaßen repräsentiert der Mikrozustand  $r$  die quantenmechanische Wellenfunktion:  $|r\rangle = |s_1\rangle \otimes |s_2\rangle \otimes \dots \otimes |s_N\rangle$ .
- Mit deren Hilfe können wir dann die Erwartungswerte von Observablen berechnen.
- Zum Beispiel ergibt sich die Gesamtenergie des Spinsystems (unter Vernachlässigung von Wechselwirkungen) in einem Magnetfeld der Stärke  $B$  aus dem Erwartungswert des Operators

# Bohrsches Magnetan

$$H = 2 \mu_B B \sum_{i=1}^N \sigma_z^i$$

↑  
Hermitoperator

Pauli z-Matrix  
 $\begin{cases} \sigma_z | \frac{1}{2} \rangle = \frac{1}{2} | \frac{1}{2} \rangle \\ \sigma_z | -\frac{1}{2} \rangle = -\frac{1}{2} | -\frac{1}{2} \rangle \end{cases}$

↑  
 $\mathbb{1} \otimes \mathbb{1} \otimes \dots \otimes \sigma_z \otimes \dots \otimes \mathbb{1}$  ← Einheitsmatrix  
 ↑  
 i-te Position

$$\hookrightarrow E_r = \langle r | H | r \rangle = 2 \mu_B B \sum_{i=1}^N \langle r | \sigma_z^i | r \rangle$$

$\langle s_1 | s_1 \rangle \langle s_2 | s_2 \rangle \dots \underbrace{\langle s_i | \sigma_z | s_i \rangle}_{s_i} \langle s_N | s_N \rangle$

$$= 2 \mu_B B \sum_{i=1}^N s_i$$

- Die Gesamtenergie ergibt sich demnach aus der Summe von Variablen, die die Werte  $\pm \frac{1}{2}$  annehmen können (siehe random walk).
- Unter der Annahme, dass die  $s_i$  zufällig verteilt sind (ausführliche Diskussion später), gilt für die Gesamtenergie der zentrale Grenzwertsatz.

In einem System der klassischen Mechanik wird ein Mikrozustand durch die (verallgemeinerten) Koordinaten und Impulse definiert.

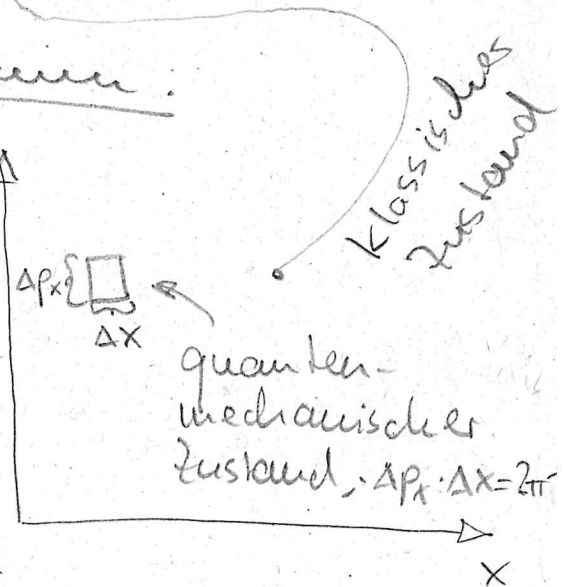
Für ein Gas aus  $N$  Teilchen ist demnach ein Mikrozustand gegeben

durch 
$$\Gamma = (\underbrace{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N}_{3N \text{ Koordinaten}}, \underbrace{\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N}_{3N \text{ Impulse}})$$

Solch ein klassisches Mikrozustand definiert einen Punkt im sogenannten Phasenraum.

Im Gegensatz zum o.g.  $P \times \Delta$  Spinsystem sind die  $\vec{r}_i$  und  $\vec{p}_i$  kontinuierlich, und daher sind die

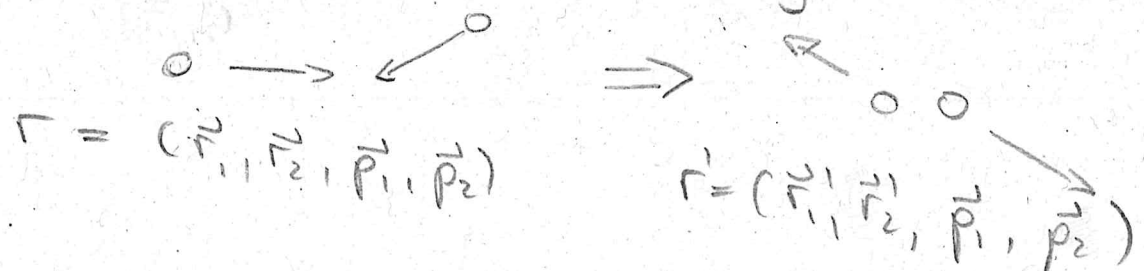
Phasenraumzustände nicht abzählbar.



- Man führt daher Phasenraumzellen mit Volumen  $(2\pi h)^{3N}$  ein. (in 1d:  $\Delta x \cdot \Delta p_x = 2\pi h$ ).
- Unterteilt man den Phasenraum mit Hilfe dieser Zellen, wird die Anzahl der Mikrozustände eines klassischen Vielteilchensystems abzählbar.
- Die Phasenraumzellen haben ihre Begründung in der Quantenmechanik ( $x$  und  $p_x$  können nicht gleichzeitig scharf bestimmt werden).
- Interessanterweise wurde dieses Konzept schon vor der Entwicklung der Quantenmechanik benutzt, ohne allerdings einen Wert für das Volumen der Phasenraumzellen anzugeben.
- Die Ergebnisse sind im klassischen Grenzfall nämlich nicht vom Wert dieses Volumens abhängig.
- Man muss nur annehmen, dass  
Anzahl der Mikrozustände  $\propto$  Phasenraumvolumen



- Im Allgemeinen ist es nicht möglich den genauen Mikrozustand zu kennen, in dem sich ein System befindet
- Üblicherweise ist das auch kein einzelner festgelegter Zustand, sondern das System durchläuft dynamisch alle ihm zugänglichen Mikrozustände
- D. h. dass Wechselwirkungen (z. B. Stöße) den Mikrozustand ständig ändern.



- Deshalb ist es sinnvoll sogenannte Makrozustände zu definieren, die angeben mit welcher Wahrscheinlichkeit  $P_r$  sich ein System im Mikrozustand  $r$  befindet:

Makrozustand:  $\{P_r\} = (P_1, P_2, P_3, \dots)$

Die Wahrscheinlichkeiten  $P_r$  können im Allgemeinen nicht bestimmt, bzw. gemessen werden. (Man kann sich hypothetische Szenarien vorstellen:  $N$  gleichartige Systeme, von denen sich  $N_r$  im Mikrozustand  $r$  befinden; dann  $P_r = \frac{N_r}{N}$ .)

Zur Bestimmung der  $P_r$  führt man daher in der statistischen Physik folgendes Grundlegendes Postulat ein:

Ein abgeschlossenes System im Gleichgewicht ist mit gleicher Wahrscheinlichkeit in jedem seiner zugänglichen Mikrozustände.

# Begriffserklärung

(37)

abgeschlossenes System = es findet kein Energie- und Teilchen-austausch mit der Umwelt statt

Gleichgewicht = das System ist in einem zeitunabhängigen Zustand, d.h. makroskopische Größen ändern sich nicht.

zugängliche Mikrozustände = alle Mikrozustände, die kompatibel mit vorgegebenen Werten von Erhaltungsgrößen, z.B. der Gesamtenergie, sind

• Als erstes Beispiel betrachten wir ein Spinsystem bestehend aus 4 Spins.

Die Energie sei eine Erhaltungsgröße und gegeben durch

$$E_r = -2\mu_B B (s_1 + s_2 + s_3 + s_4)$$

Wir legen fest, dass  $E = -2\mu_B B$ .

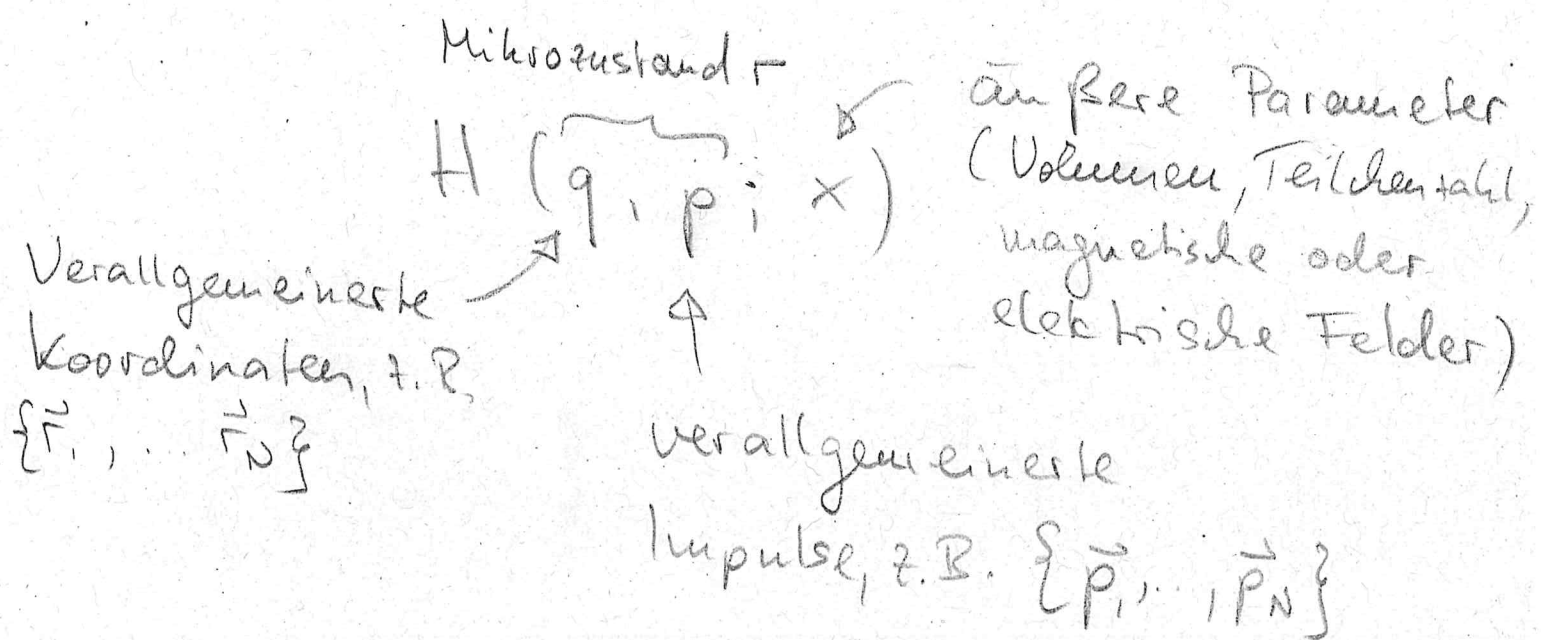
Dies lässt folgende Mikrozustände zu:

$$\Gamma \in \left\{ \underbrace{(\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow)}_{r_1}, \underbrace{(\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow)}_{r_2}, \underbrace{(\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow)}_{r_3}, \underbrace{(\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow)}_{r_4} \right\}$$

Nach dem grundlegenden Postulat sind all diese Zustände gleich wahrscheinlich, d.h.  $P_{r_1} = P_{r_2} = P_{r_3} = P_{r_4} = 1/4$ .

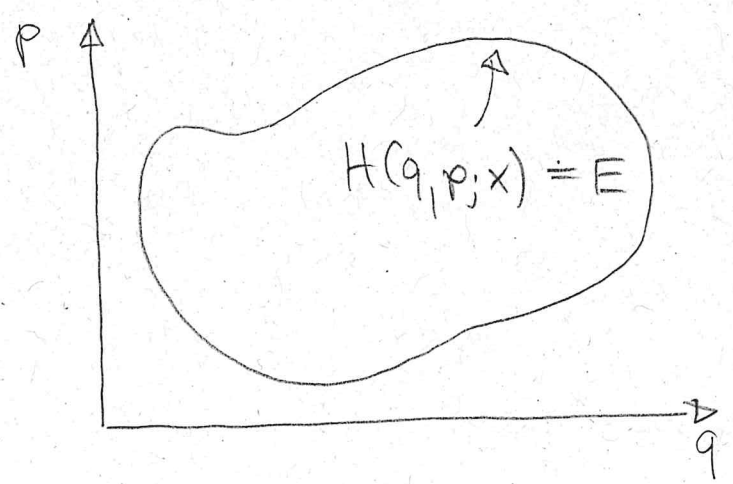
Zustände mit anderer Energie werden nach dem Postulat nicht besetzt, da das System abgeschlossen ist, d.h. Energie kann nicht mit der Umwelt ausgetauscht werden.

• Zur Bestimmung der Besetzungswahrscheinlichkeit der Mikrozustände eines (klassischen) Vielteilchensystems betrachten wir die allgemeine Hamiltonfunktion.



• Da für ein abgeschlossenes System die Energie  $E$  eine Erhaltungsgröße ist, werden nur Mikrozustände  $\Gamma = (q, p)$  angenommen, für die  $E = H(q, p; x)$  gilt.

• Im Phasenraum liegen diese auf einer "Fläche", bzw. Energieschale.



Die Anzahl der Zustände  $\Gamma$ , die auf dieser Schale liegen, ist

$$\Omega(E, x) = \sum_{\Gamma: E - \delta E \leq E_{\Gamma}(x) \leq E} 1$$

↙ gleiche Gewichtung aller erlaubten Zustände

nur Zustände mit Energie im Intervall  $[E - \delta E, E]$  werden gezählt

- Hierbei haben wir berücksichtigt, dass "die Energie nur mit einer endlichen Genauigkeit  $\delta E$  bestimmt werden kann".
- In der Praxis ist  $\delta E$  so klein zu wählen, dass die Ergebnisse nicht von dessen präziser Wahl abhängen.
- Die Größe  $\Omega(E, x)$  wird auch als (mikrokanonische) Zustandssumme bezeichnet. (Sie zählt die zugänglichen Mikrozustände ab.)

• Nach dem grundlegenden Postulat (41)  
sind  $\Omega(E, x)$  Zustände gleich-  
wahrscheinlich.

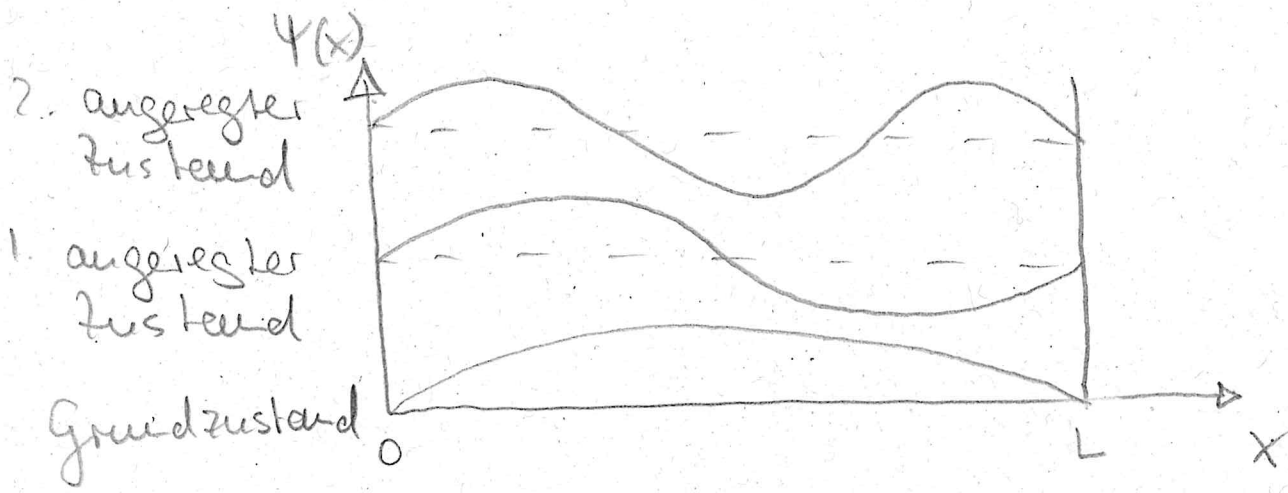
• Damit erhält man für die  
Wahrscheinlichkeiten des Makrozustandes:

$$P_r(E, x) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E, x)}, & E - \delta E \leq E_r(x) \leq E \\ & \text{(zugängliche Zustände)} \\ 0, & \text{sonst} \\ & \text{(nicht zugängliche Zustände)} \end{cases}$$

## 4. Zustandssumme des idealen Gases (42)

- Wir betrachten ein einatomiges, ideales ("nichtwechselwirkendes") Gas.
- Die relevanten externen Parameter sind die Teilchenzahl  $N$  und das Volumen  $V$ .
- Wir starten von der quantenmechanischen Beschreibung, gehen dann später aber zum klassischen Grenzfall über.
- Zunächst betrachten wir ein Teilchen in einem eindimensionalen Kasten der Länge  $L$ .
- Der Hamiltonoperator ist
$$H^{(1)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$
, wobei  $m$  die Masse des Teilchens ist.
- Die Beschränkung der Kastenlänge führt zu folgenden Randbedingungen für die Wellenfunktion:  $\psi(0) = \psi(L) = 0$ .





- Die Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung  $H^{(1)}\Psi = E\Psi$  mit den o.g. Randbedingungen führt auf die Energieeigenwerte  $E_n^{(1)} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2$ , die durch die Quantenzahl  $n$  parameterisiert sind.
- Verallgemeinert man dieses Ergebnis auf  $N$  Teilchen und 3 Dimensionen (wir nehmen für die folgende Rechnung an, dass  $L$  in allen 3 Raumrichtungen gleich ist), sieht man, dass die Mikrozustände des Systems folgendermaßen aussehen:

$$\Gamma = \left( \underbrace{n_1, n_2, n_3}_{\text{Quantenzahlen des 1. Teilchens (x, y, z-Richtung)}}, \underbrace{n_4, n_5, n_6, \dots}_{\text{Quantenzahlen des 2. Teilchens}}, n_{3N} \right)$$

Quantenzahlen  
des 1. Teilchens  
(x, y, z-Richtung)

- Damit ergibt sich für die Gesamtenergie folgender Ausdruck:

$$E_r(V, N) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \sum_{k=1}^{3N} n_k^2 = \frac{1}{2m} \sum_{k=1}^{3N} p_k^2$$

↑  
erlaubte  
Impulse

• Zur Bestimmung der Zustandssumme berechnen wir zunächst die Anzahl der Zustände mit Energie  $E_r(V, N) \leq E$ :

$$\phi(E, V, N) = \sum_{\Gamma: E_r(V, N) \leq E} 1$$

•  $\Omega(E, V, N)$  lässt sich dann bestimmen

$$\text{via } \Omega(E, V, N) = \phi(E, V, N) - \phi(E - \delta E, V, N)$$

$$\sum_{\Gamma: E_{\Gamma} \leq E} 1 = \sum_{n_1=1,2,\dots} \dots \sum_{n_{3N}=1,2,\dots} 1 \approx \frac{1}{2^{3N}} \underbrace{\int dn_1 \dots}_{E_{\Gamma} \leq E} \underbrace{\int dn_{3N}}_{E_{\Gamma} \leq E} 1$$

Die Ersetzung der Summen durch die Integrale ist erlaubt, wenn die Quantenzahlen  $n_k$  hinreichend große Werte annehmen. Für die Impulse bedeutet dies, dass  $p_k = \frac{\pi \hbar}{L} n_k \gg \frac{\hbar}{L}$  typischerweise erfüllt ist. Dies bezeichnet man als klassischen Grenzfall.

Unter Benutzung von  $p_k = \frac{\pi \hbar}{L} n_k$  und  $V=L^3$  können wir nun schreiben:

$$\Phi(E, V, N) = \frac{V^N}{(2\pi \hbar)^{3N}} \underbrace{\int dp_1 \dots \int dp_{3N}}_{\sum_k p_k^2 \leq 2mE} 1$$

$$= \frac{1}{(2\pi \hbar)^{3N}} \underbrace{\left( \text{Volumen im Ortsraum} \right) \times \left( \text{Volumen im Impulsraum} \right)}_{\text{Phasenraumvolumen}}$$

Die Integration über das Volumen 46  
im Impulsraum, ergibt das Volumen  
einer  $3N$ -dimensionalen Kugel mit  
radius  $\sqrt{2mE}$ .

$$\hookrightarrow \phi(E, V, N) = \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \underbrace{\frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{(\frac{3N}{2})!} (2mE)^{\frac{3N}{2}}}_{\text{Volumen im Impulsraum unter der Annahme, dass } 3N \text{ geradzahlig ist}}$$

Volumen im Impulsraum unter der Annahme, dass  $3N$  geradzahlig ist

• Zur Bestimmung der Zustandsdichte müssen wir nur noch  $\phi(E - \delta E, V, N)$  bestimmen.

• Dieses Volumen ist allerdings verschwindend klein im Vergleich mit  $\phi(E, V, N)$ .

$$\frac{\phi(E - \delta E, V, N)}{\phi(E, V, N)} = \frac{(E - \delta E)^{\frac{3N}{2}}}{E^{\frac{3N}{2}}} = \underbrace{\left(1 - \frac{\delta E}{E}\right)}_{< 1} \rightarrow 0, \text{ für } N \rightarrow \infty$$

$$\hookrightarrow \phi(E, V, N) - \phi(E - \delta E, V, N) \approx \phi(E, V, N)$$

Um die korrekte Zustandssumme  $\textcircled{47}$  zu erhalten, müssen wir noch beachten, dass gleichartige Atome ununterscheidbar sind.

Wir haben daher zu viele Zustände gezählt, und müssen das Ergebnis noch durch  $N!$  dividieren:

(z.B. die Zustände  $(5, 7, 6, 3, 2, 1)$  und  $(3, 2, 1, 5, 7, 6)$  sind identisch)

$$\hookrightarrow \Omega(E, V, N) = \frac{\phi(E, V, N)}{N!} = \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{(2mE)^{3N/2}}{N! \left(\frac{3N}{2}\right)!}$$

Für später benötigen wir den Logarithmus der Zustandssumme.

Mit Hilfe der Stirlingformel  $\ln N! \approx N \ln N - N$  berechnet sich dieser zu

$$\ln \Omega(E, V, N) = \text{const. } N + N \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} N \ln \frac{E}{V}$$

## 5. Der 1. Hauptsatz

- Der Mittelwert der Energie eines Systems bei gegebenen Wahrscheinlichkeiten  $P_r$  eines Makrozustandes, ist definiert durch

$$\bar{E}_r = \sum_r P_r E_r(x)$$

↙ äußere Parameter  
(schreiben wir nicht immer explizit aus)

- Für Gleichgewichtszustände, für die das grundlegende Postulat gilt, ist  $P_r = P_r(E)$ , und somit  $\bar{E}_r = E$ .
- Wir betrachten nun einen Prozess, der den Makrozustand  $r_1$  in den Makrozustand  $r_2$  überführt.
- Dann gilt für die Energieänderung

$$dE = E_2 - E_1 = \bar{E}_{r_1} - \bar{E}_{r_2}$$

↑ Wir nehmen an, dass sich beide Energien nur infinitesimal unterscheiden.

Der erste Hauptsatz besagt nun, 49

dass  $dE = \delta W + \delta Q$ .

- Hierbei ist  $\delta Q$  die beim Prozess auf das System übertragene Wärmemenge bei unveränderten äußeren Parametern ( $N, V$ ).
- Die Größe  $\delta W$  ist hingegen die am System geleistete Arbeit, d.h. die Energieänderung im System, die aufgrund der Veränderung externer Parameter erfolgt.
- Im Gegensatz zur Energie, Druck, Volumen, etc. sind Wärme und Arbeit keine Zustandsgrößen (Größen, die einen makroskopischen Zustand charakterisieren, unabhängig davon, wie das System dorthin gelangt ist).

- Wärme und Arbeit sind  
Statt dessen sogenannte Prozessgrößen,  
da sie vom "Weg" der Zustandsänderung  
abhängig sind.
- Um infinitesimale Änderungen zwischen  
Zustands- und Prozessgrößen zu  
unterscheiden, benutzt man die  
Symbole "d..." bzw. "δ..."



## 5.1 Quasistatischer Prozess

(51)

- Wir untersuchen nun, wie sich die Energie eines Systems bei einem sogenannten quasistatischen Prozess ändert.
- Für diesen gilt:
  - 1) Während einer Änderung des äußeren Parameter, bzw. bei Wärmezufuhr, stellt sich immer ein neuer Gleichgewichtszustand ein. D.h. das System durchläuft während des Prozesses eine Folge von Gleichgewichtszuständen.
  - 2) Die Änderung des äußeren Parameter  $x$  bewirkt keine Übergänge zwischen den Mikrozuständen. D.h. die Quantenzahlen der von Teilchen besetzten Zustände ändern sich nicht.

Um den Wärmeübertrag und die Arbeit bei einem quasistatischen Prozess zu identifizieren, betrachten wir die Änderung der Energie

$$dE = d \sum_r P_r E_r(x)$$

$$= \underbrace{\sum_r dP_r \cdot E_r}_{\text{Änderung der Wärmemenge, } \delta Q_{qs}} + \underbrace{\sum_r P_r \frac{\partial E_r}{\partial x} dx}_{\text{Verrichtete Arbeit aufgrund der Änderung von } x, \delta W_{qs}}$$

Änderung der Wärmemenge,  $\delta Q_{qs}$  (unabhängig von der Änderung von  $x$ , per Definition)

Verrichtete Arbeit aufgrund der Änderung von  $x$ ,  $\delta W_{qs}$

Somit können wir für die Energieänderung aufgrund der Änderung des externen Parameters schreiben:

$$\delta W_{qs} = \sum_r P_r \frac{\partial E_r}{\partial x} dx = \overbrace{\frac{\partial E_r}{\partial x}}^{\text{Mittelwert der Ableitung}} dx = -X dx$$

Die Größe  $X$  bezeichnet man als verallgemeinerte Kraft.

- Wenn z.B. der externe Parameter 53 das Volumen ist;  $x = V$ , dann ist die dazugehörige verallgemeinerte Kraft der Druck:  $X = p$ .

- Für mehrere externe Parameter gilt

$$\delta W_{qs} = - \sum_{i=1}^n X_i dx_i$$

### Bemerkungen:

- Wir werden später eine Beziehung zwischen den verallgemeinerten Kräften und der Zustandssumme  $\Omega(E, x)$  herstellen.
- „Quasistatisch“ heißt nicht unendlich langsam. Man muss lediglich verlangen, dass die typische Relaxationszeit des betrachteten Systems viel kürzer ist als die Zeitskala, auf der sich der Parameter  $x$  ändert.

Beispiel: Ensemble nichtwechselwirkender Spin 1/2 Teilchen

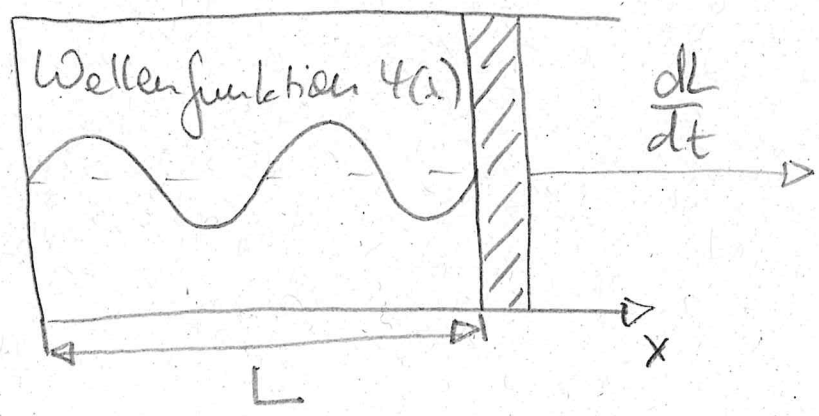
Gesamtenergie:  $E_T = -2\mu_B B \sum_{i=1}^N s_i$

Äußere Kraft:

$$X = - \frac{\partial E_T}{\partial B} = 2\mu_B \sum_i s_i = 2\mu_B N \overline{s_i}$$
$$= V \underbrace{\frac{N}{V} 2\mu_B \overline{s_i}} = VM$$

Magnetisierung pro Volumen, M

Beispiel: Mit Gas gefüllter Kasten, aus dem ein Kolben herausgezogen wird.



Quantenmechanische Rechnung:

Für die Energie eines Teilchens

$$\text{gilt: } \varepsilon = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left( \frac{1}{L_x^2} n_x^2 + \frac{1}{L_y^2} n_y^2 + \frac{1}{L_z^2} n_z^2 \right)$$

Hierbei sind  $n_j$  die Quantenzahlen und  $L_j$  die Länge des betrachteten Volumens der jeweiligen Raumrichtung ( $j = x, y, z$ ).

Wir legen fest, dass sich der Kolben in  $x$ -Richtung bewegt:  $L_x = L$

$$\hookrightarrow \frac{\partial \varepsilon}{\partial L} dL = -\frac{2}{L} \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \frac{n_x^2}{L^2} dL$$

} Nehmen implizit an, dass sich Besetzungszahlen nicht ändern.

$$\hookrightarrow \overline{\frac{\partial \varepsilon}{\partial L}} = -\frac{2}{L} \frac{\hbar^2 \pi^2 n_x^2}{2m L^2} = -\frac{2}{L} \overline{\varepsilon_x}$$

Da keine Raumrichtung bevorzugt ist, muss gelten

mittlere Energie der Teilchenbewegung in

$$\overline{\varepsilon_x} = \overline{\varepsilon_y} = \overline{\varepsilon_z} = \frac{1}{3} \overline{\varepsilon}, \text{ wobei } x\text{-Richtung}$$

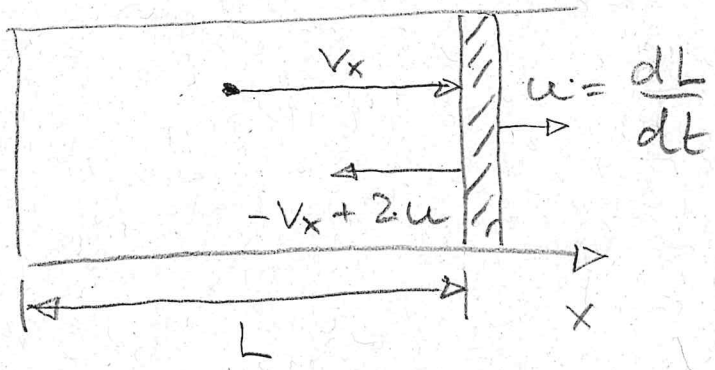
$\overline{\varepsilon}$  die mittlere Teilchenenergie ist.

- Für die mittlere Energie eines Systems aus  $N$  Teilchen ergibt sich damit:  $E = \bar{E} = N \bar{\epsilon} = 3N \bar{\epsilon}_x$ .
- Somit ergibt sich für die Arbeit im quasistatischen Fall:

$$\begin{aligned} \delta W_{qs} &= N \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial L} dL = -\frac{2}{L} N \bar{\epsilon}_x dL \\ &= -\frac{2}{3} \frac{E}{L} dL = -\frac{2}{3} \frac{E}{\underbrace{L L_y L_z}_V} \underbrace{L_y L_z dL}_{dV} \\ &= -\frac{2}{3} \frac{E}{V} dV = -p dV \end{aligned}$$

- Damit ist der Druck eines idealen Gases gegeben durch  $p = \frac{2}{3} \frac{E}{V}$ .
- Die Zeitabhängigkeit der Kolbenbewegung geht in diese Rechnung nicht ein.
- Diese führt zu nicht-quasistatischen Korrekturen.

Um dies zu untersuchen, führen wir eine klassische Betrachtung des Problems durch:



- Der Kolben bewege sich mit der Geschwindigkeit  $u = \frac{dL}{dt}$ .
- Bewegt sich nun ein Teilchen mit Geschwindigkeit  $v_x > 0$  auf den Kolben zu, wird es reflektiert:

$$v_x \quad \longrightarrow \quad v'_x = -v_x + 2u$$

Die Teilchenenergie ändert sich dabei um den Betrag:

$$\Delta E_x = \frac{1}{2} m (v_x - 2u)^2 - \frac{1}{2} m v_x^2 = -2m v_x u + 2m u^2$$

- Die Zeit, die zwischen 2 Kollisionen des Teilchens mit dem Kolben vergeht ist  $\Delta t \approx \frac{2L}{v_x}$  (unter der Annahme, dass sich der Kolben sehr langsam bewegt ( $u \Delta t \ll L$ )).
- In der Zeit hat sich der Kolben um die Länge  $\Delta L = u \Delta t$  bewegt.
  - $\hookrightarrow \frac{\Delta L}{u} \approx \frac{2L}{v_x} \rightarrow \frac{u}{v_x} = \frac{1}{2} \frac{\Delta L}{L}$
- Mit  $E_x = \frac{1}{2} m v_x^2$  folgt somit
 
$$\Delta E_x = -4 \frac{m v_x^2}{2} \frac{u}{v_x} + 4 \frac{m v_x^2}{2} \frac{u}{v_x} \cdot \frac{u}{v_x}$$

$$= E_x \left[ -2 \frac{\Delta L}{L} + 2 \frac{u}{v_x} \frac{\Delta L}{L} \right]$$
- Mit  $\bar{E}_x = \frac{1}{3} \bar{E}$  (mittlere Energie  $\bar{E}$  eines Teilchens verteilt sich gleichmäßig über alle Raumrichtungen) und der Verallgemeinerung auf  $N$  Teilchen erhält man für die Änderung der Gesamtenergie:



$$\Delta W = N \Delta \bar{\epsilon}_x = N \frac{\bar{\epsilon}}{3} \left[ -2 \frac{\Delta L}{L} + 2 \frac{u}{v_x} \frac{\Delta L}{L} \right]$$

Für infinitesimale Kolbenverschiebung, d.h.  $\Delta L \rightarrow dL$  und unter Einführung der mittleren Energie  $E = \bar{\epsilon} = N \bar{\epsilon}$ , sowie dem Volumen  $V = L L_y L_z$  &  $dV = dL L_y L_z$  erhält man:

$$\delta W = \underbrace{-\frac{2}{3} \frac{E}{V} dV}_{\delta W_{qs}} + \underbrace{\frac{2}{3} \frac{E}{V} \frac{u}{v_x} dV}_{\text{irreversibler Anteil}}$$

- Die klassische Rechnung liefert im q.s. Grenzfall  $\frac{u}{v_x} \rightarrow 0$  (Kolben bewegt sich viel langsamer als die Teilchen) dasselbe Ergebnis wie die quantenmechanische Rechnung.
- Darüber hinaus gibt es bei endlichem Verhältnis  $\frac{u}{v_x}$  einen sogenannten irreversiblen Beitrag zu  $\delta W$ .

Dieser entsteht durch einen (irreversiblen) Energieübertrag vom Kolben auf die Teilchen.

Da dieser Beitrag stets positiv ist, gilt:

$$\delta W \geq \delta W_{qs}$$

Dieses Ergebnis gilt allgemein für beliebige Prozesse, d.h. Prozesse können nicht nur zu einem Arbeitsübertrag durch die Änderung eines äußeren Parameters führen, sondern auch zur Übertragung von Wärme.

Beispiel: periodische Kolbenbewegung

$$L = L_0 + A \sin \omega t \quad (A \ll L_0)$$

$$u = \frac{dL}{dt} = A \omega \cos \omega t$$

wir benutzen nun

$$\Delta E = -2 E_x \frac{\Delta L}{L} + 2 E_x \frac{u}{v_x} \frac{\Delta L}{L}$$

im nächsten Schritt machen wir die Näherung  $\overline{\frac{E_x}{v_x}} \approx \frac{\overline{E_x}}{\overline{v}}$  mittlere Energie in x-Richtung

$$\overline{\frac{E_x}{v_x}} \approx \frac{\overline{E_x}}{\overline{v}} = \frac{E}{3} \frac{1}{\overline{v}}$$

mittlere Teilchengeschwindigkeit

als nächstes betrachten wir infinitesimale Energie- und Längenänderungen

$$\hookrightarrow \frac{dE}{E} = \underbrace{-\frac{2}{3} \frac{dL}{L}}_{\text{reversibel}} + \underbrace{\frac{2}{3} \frac{u}{\overline{v}} \frac{dL}{L}}_{\text{irreversibel}}$$

Integration dieser Gleichung von 0 bis  $\frac{2\pi}{\omega}$  liefert

$$\ln \left( \frac{E(\frac{2\pi}{\omega})}{E(0)} \right) = \underbrace{-\frac{2}{3} \ln \left( \frac{L(\frac{2\pi}{\omega})}{L(0)} \right)}_{\text{fällt weg, da } L(\frac{2\pi}{\omega}) = L(0)} + \frac{2}{3\overline{v}} \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} dt \frac{u(t)^2}{L(t)}$$

Annahme, dass die Energieänderung nach einer Oszillation klein ist:

$$E\left(\frac{2\pi}{\omega}\right) = E(0) + \Delta E$$

$$\hookrightarrow \ln\left(\frac{E\left(\frac{2\pi}{\omega}\right)}{E(0)}\right) = \ln\left(1 + \frac{\Delta E}{E(0)}\right) \approx \frac{\Delta E}{E(0)}$$

$$\hookrightarrow \frac{\Delta E}{E(0)} \approx \frac{2}{3\bar{U}} \int_0^{2\pi/\omega} dt \frac{A^2 \omega^2 \cos^2 \omega t}{L_0} = \frac{2\pi}{3} \frac{A\omega}{\bar{U}} \frac{A}{L_0}$$

Näherung:  $L(t) \approx L_0$   $\uparrow$   
irreversibler Energieübertrag des Kolbens auf das Gas nach einer Oszillation

um die Größenordnung abzuschätzen, setzen wir folgende Zahlen ein:

$$\bar{U} = 400 \frac{m}{s}, \quad A\omega = 0,2 \frac{m}{s}, \quad A = \frac{L_0}{10}$$

$$\hookrightarrow \frac{\Delta E}{E(0)} = \frac{2\pi}{3} \cdot \frac{1}{2000} \cdot \frac{1}{10} \approx 10^{-5}$$

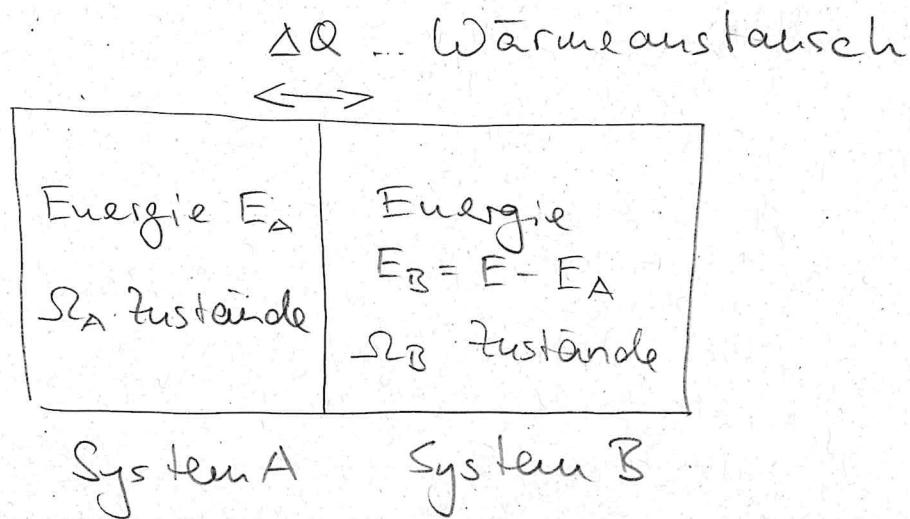
$\uparrow$   
relativer Energieübertrag auf das Gas nach einer Kolbenoszillation

$\hookrightarrow$  nach 100 Oszillationen erhöht sich die Energie des Gases um 1%

## 6. Entropie und Temperatur

(61)

Wir betrachten zwei Systeme A und B, die thermischen Kontakt haben:



- Das Gesamtsystem sei abgeschlossen, und somit sei die Gesamtenergie erhalten:  $E = E_A + E_B = \text{const}$ .
- Die Frage, die wir uns nun stellen, ist: Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit,  $W(E_A)$ , das System A die Energie  $E_A$  besitzt?
- Die Anzahl der Mikrozustände des Gesamtsystems ist gegeben durch  $\Omega_0(E)$ .

Die Anzahl der Mikrozustände der Systeme A und B, bei vorgegebener Energie  $E_A$  bzw.  $E_B = E - E_A$  ist gegeben durch  $\Omega_A(E_A)$  bzw.  $\Omega_B(E - E_A)$ .

Die Anzahl der Zustände des Gesamtsystems bei vorgegebenen Energien  $E_A, E_B$  ist demnach  $\Omega_A(E_A) \Omega_B(E - E_A)$ .

Jeder dieser Zustände wird mit Wahrscheinlichkeit  $\frac{1}{\Omega_0(E)}$  besetzt.

Somit ergibt sich

$$W(E_A) = \frac{\overbrace{\Omega_A(E_A) \Omega_B(E - E_A)}^{\text{Anzahl der Mikrozustände bei vorgegebener Energieaufteilung}}}{\underbrace{\Omega_0(E)}_{\text{Anzahl der Mikrozustände des Gesamtsystems bei vorgegebener Gesamtenergie}}}$$

Wahrscheinlichkeit, dass das System A Energie  $E_A$  hat

- Um die nachfolgende Berechnung etwas konkreter zu gestalten, gehen wir von folgender Energieabhängigkeit der Zustandssummen aus:

$$\Omega(E) = c E^{\gamma} f$$

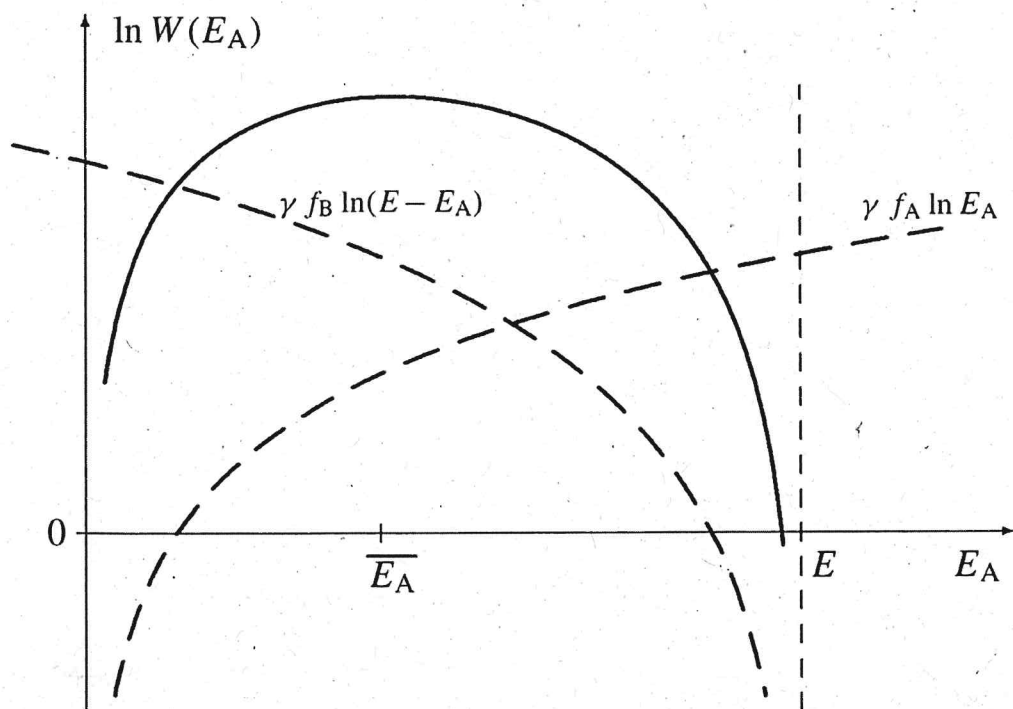
numerischer Faktor  $\rightarrow$   $\gamma$   $\leftarrow$  Anzahl der Freiheitsgrade des Systems  
 $\nearrow$   $c$   $\nwarrow$   $f$   
 Konstante

(Beim idealen Gas fanden wir z. B., dass  $\gamma = \frac{1}{2}$ ,  $f = 3N$ .)

• Damit ergibt sich:

$$\begin{aligned} \ln W(E_A) &= \ln \Omega_A(E_A) + \ln \Omega_B(E - E_A) - \ln \Omega_0(E) \\ &= \gamma f_A \ln E_A + \gamma f_B \ln(E - E_A) + \text{const} \end{aligned}$$

von  $E_A$  unabhängige  
Konstante  $\uparrow$



**Abbildung 9.2** Die Funktion  $\ln W(E_A)$  aus (9.4) hat im Definitionsbereich  $0 < E_A < E$  genau ein Maximum. In der Umgebung des Maximums kann sie durch eine Taylorreihe angenähert werden.



Die wahrscheinlichste Energie,  $\bar{E}_A$ , des Systems A ergibt sich nun aus dem Maximum der Funktion:

$$\frac{d \ln W(E_A)}{dE_A} = \frac{\gamma f_A}{E_A} - \frac{\gamma f_B}{E - E_A} \stackrel{!}{=} 0$$

↳ Daher gilt für das Maximum

$$\frac{\bar{E}_A}{f_A} = \frac{E - \bar{E}_A}{f_B} = \frac{\bar{E}_B}{f_B}$$

Im nächsten Schritt schätzen wir ab wie stark  $E_A$  um dieses Maximum fluktuiert.

Dazu entwickeln wir  $\ln W(E_A)$  um das Maximum in eine Taylor-Reihe:

$$\ln W(E_A) \approx \ln W(\bar{E}_A) - \frac{(E_A - \bar{E}_A)^2}{2(\Delta E_A)^2} + \dots$$

Hier bei ist die Schwankung  $\Delta E_A$  bestimmt durch:

$$\frac{1}{(\Delta E_A)^2} = - \frac{d^2 \ln W(E_A)}{dE_A^2} \Big|_{E_A = \bar{E}_A} = \frac{\gamma f_A}{\bar{E}_A^2} + \frac{\gamma f_B}{\bar{E}_B^2}$$

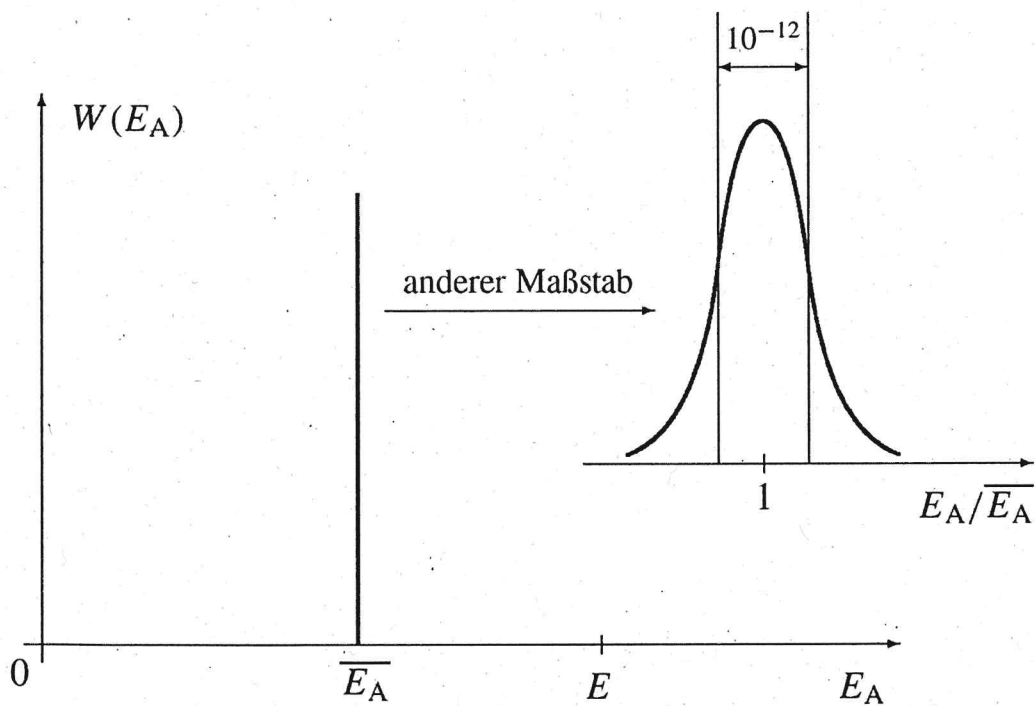
Um eine Vorstellung für die Größenordnung dieser Schwankung zu bekommen, schätzen wir ab

$$\Delta E_A = \left( \frac{\gamma f_A}{\bar{E}_A^2} + \frac{\gamma f_B}{\bar{E}_B^2} \right)^{-1/2} < \frac{\bar{E}_A}{\sqrt{\gamma f_A}}$$

Damit ergibt sich für die relative Schwankung:

$$\frac{\Delta E_A}{\bar{E}_A} < \frac{1}{\sqrt{\gamma f_A}} \sim 10^{-12}$$

↳ Die Schwankung ist extrem klein, was zeigt, dass fast alle Zustände des Systems A die Energie  $\bar{E}_A$  haben.



**Abbildung 9.3** Die Gaußfunktion  $W(E_A)$  ist so schmal, dass sie als Strich erscheint. Der vergrößert gezeichnete Ausschnitt (in anderem Maßstab) illustriert, dass die Breite tatsächlich viel kleiner als die gezeigte Strichstärke ist.

D.h., dass im Gleichgewichtszustand der thermisch gekoppelten Systeme gilt:

$$(i) \ln(\Omega_A(E_A) \Omega_B(E-E_A)) = \ln \Omega_A(E_A) + \ln \Omega_B(E-E_A) = \text{maximal}$$

Außerdem gilt, dass die mittlere Energie pro Freiheitsgrad beider Systeme gleich ist:

$$(ii) \frac{\bar{E}_A}{f_A} = \frac{\bar{E}_B}{f_B}$$

Wir können diese beiden Ergebnisse auch ausdrücken, indem wir folgende Größen definieren:

Entropie:  $S(E) = k_B \ln \Omega(E)$  ↙ Boltzmannkonstante

Temperatur:  $\frac{1}{T} = \frac{\partial S(E)}{\partial E}$

• Damit können wir schreiben:

$$(i) \quad \underbrace{S_A(E_A) + S_B(E - E_A)}_{\text{Gesamtentropie } S(E_A)} = \text{maximal}$$

↳ Bei Wärmeaustausch zwischen den beiden Teilsystemen stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, der die Gesamtentropie maximiert.

$$(ii) \quad \frac{\partial S_A(E_A)}{\partial E_A} - \frac{\partial S_B(E_B)}{\partial E_B} = 0 \rightarrow T_A = T_B$$

↳ Im Gleichgewicht sind die Temperaturen beider Teilsysteme gleich.

## Bemerkungen:

(68)

- Die Beziehung  $S = k_B \ln \Omega$  stellt die Verbindung zwischen der mikroskopischen Struktur eines Vielteilchensystems ( $\Omega$ ) und makroskopischen Messgrößen ( $S$  und  $T$ ) her. Das ist die zentrale Gleichung der statistischen Physik, aufgestellt 1877 von Boltzmann.
- Die Entropie ist additiv, da für zwei Teilsysteme gilt:  $\Omega = \Omega_A \Omega_B$   
 $\hookrightarrow S = k_B \ln \Omega = k_B \ln \Omega_A + k_B \ln \Omega_B = S_A + S_B$
- Die Entropie ist ein „Maß“ für die Unordnung“ eines Systems:  $S=0$  bedeutet, dass  $\Omega=1$ , d.h. das System ist einem festen Mikrozustand  $\rightarrow$  keine Unsicherheit / Unordnung.
- Die Temperatur gibt die „Energie pro Freiheitsgrad“ an:  
 $k_B T = \frac{1}{\beta} = \frac{E}{\delta f}$   
 $k_B$  ist der Umrechnungsfaktor zwischen Temperatur und Energiestufe:  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

- Die Temperatur ist (im Allgemeinen) größer gleich null, d.h. positiv. (69)

Z.B. ist für ein ideales Gas mit  $N$  Teilchen die Energie gegeben durch

$$E = N \underbrace{\frac{\overline{p^2}}{2m}}_{\substack{\text{mittlere} \\ \text{kinetische} \\ \text{Energie}}} \cdot \text{Da } \overline{p^2} > 0 \rightarrow T = \frac{E}{\underbrace{N \cdot \frac{3}{2} k_B}}_{= \gamma f}} > 0$$

Dies gilt z.B. nicht für Systeme, bei denen  $\Omega(E)$  keine monoton wachsende Funktion von  $E$  ist. Dort können auch (formal) negative Temperaturen auftreten.

## 6.1 Verallgemeinerte Kräfte

(70)

- Wir betrachten ein geschlossenes System (Energie  $E$ ), das weiterhin von externen Parametern  $x = \{x_1, x_2, \dots\}$  abhängt (z. B. Volumen).
- Die Entropie ist gegeben durch  $S(E, x)$ , und da  $E = \text{const.}$  hängt diese nur  $x$  ab.
- Wir untersuchen nun, wie sich die Entropie ändert, wenn die Parameter  $x$  variiert werden.
- Dazu betrachten wir die partielle Ableitung

$$\text{Ableitung} \quad \frac{\partial S}{\partial x} = k_B \frac{\partial \ln \Omega(E, x)}{\partial x}$$

(Der Übersichtlichkeit halber nehmen wir an es gäbe nur einen Parameter  $x = \{x\}$ .)

• Dann ist

$$\frac{\partial \ln \Omega(E, x)}{\partial x} = \frac{\ln \Omega(E, x+dx) - \ln \Omega(E, x)}{dx}$$



Zur Auswertung des Ausdrucks  
benutzen wir die Definition von  $\Omega$ :

$$\Omega(E, x+dx) = \sum_{\substack{\Gamma: E-dE \leq E_{\Gamma}(x+dx) \leq E \\ \text{Summe über alle} \\ \text{zugänglichen Mikro-} \\ \text{Zustände } \Gamma}} 1 = \sum_{\substack{\Gamma: E-dE \leq E_{\Gamma}+dE_{\Gamma} \leq E \\ \text{d}E_{\Gamma} = \frac{\partial E_{\Gamma}}{\partial x} dx}} 1$$

Die Änderung der Energie  $dE_{\Gamma}$  eines  
Mikrozustandes unter Variation von  $x$  ist  
eine fluktuierende Größe. Wir ersetzen  
diese durch ihren Mittelwert, da wir  
über sehr viele Mikrozustände summieren

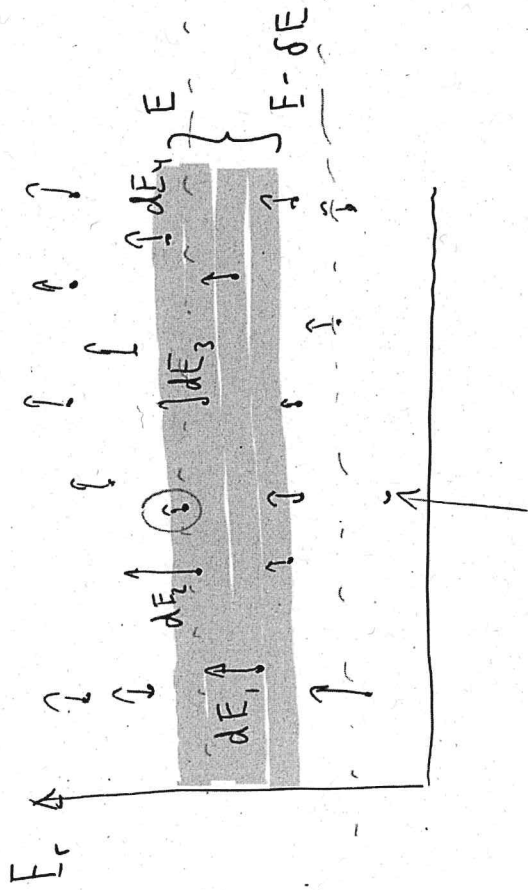
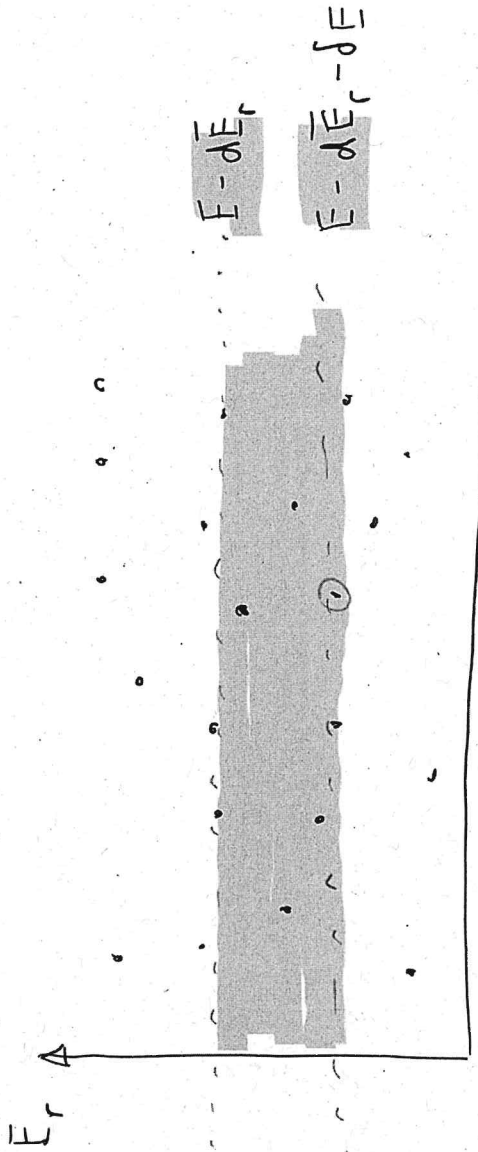
$$\hookrightarrow dE_{\Gamma} \rightarrow \overline{dE_{\Gamma}} = \frac{\partial \overline{E_{\Gamma}}}{\partial x} dx \left( = -X dx \right)$$

↑  
verallgemeinerte  
Kraft

Damit ergibt sich:

$$\Omega(E, x+dx) = \sum_{\Gamma: E-d\overline{E}_{\Gamma}-dE \leq E_{\Gamma} \leq E-d\overline{E}_{\Gamma}} 1$$

$$= \Omega(E-d\overline{E}_{\Gamma}, x)$$



Mikrozustände,  $r$

• Damit können wir schreiben:

(72)

$$\begin{aligned}\frac{\partial \ln \Omega(E, x)}{\partial x} &= - \frac{\ln \Omega(E - \overline{dE_r}, x) - \ln \Omega(E, x)}{\frac{dE_r}{X}} \\ &= \frac{\partial \ln \Omega(E, x)}{\partial E} X = \frac{1}{k_B T} X = \beta X.\end{aligned}$$

• Damit gilt folgender Zusammenhang zwischen der Entropie und den verallgem. Kräften:

$$X_i = k_B T \frac{\partial \ln \Omega(E, x)}{\partial x_i} = T \frac{\partial}{\partial x_i} S(E, x)$$

• Beispiel:

$$\text{Druck: } p = T \frac{\partial}{\partial V} S(E, V)$$

• Die Änderung der Entropie durch Variation eines externen Parameters führt zu einer „Kraft“, d.h. die Änderung der Entropie bestimmt ob und wieviel Arbeit durch eine Parameteränderung am System verrichtet wird.

## 6.2 Volumen- und Wärmeaustausch

73

- Wir betrachten nun den Fall, in dem der Parameter  $x$  eine Austauschgröße zwischen 2 Systemen beschreibt:

↳ zwei Systeme mit

Gesamtenergie:  $E = E_A + E_B = \text{const}$

und Volumen:  $V = V_A + V_B = \text{const}$

können Wärme und Volumen austauschen.

- Im Gleichgewicht ist die Gesamtentropie

$$\underbrace{S_A(E_A, V_A) + S_B(E - E_A, V - V_A)}_{= S(E_A, V_A)} = \text{maximal}$$

- Dies führt zu zwei Bedingungen:

$$\frac{\partial S}{\partial E_A} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} = 0$$

$$\frac{\partial S}{\partial V_A} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{p_A}{T_A} - \frac{p_B}{T_B} = 0$$

Damit gilt im Gleichgewicht:

$$p_A = p_B \quad \text{und} \quad T_A = T_B$$

Volumenaustausch  
(Druck gleicht sich aus)

Wärmeaustausch  
(Temperaturen gleichen sich an)

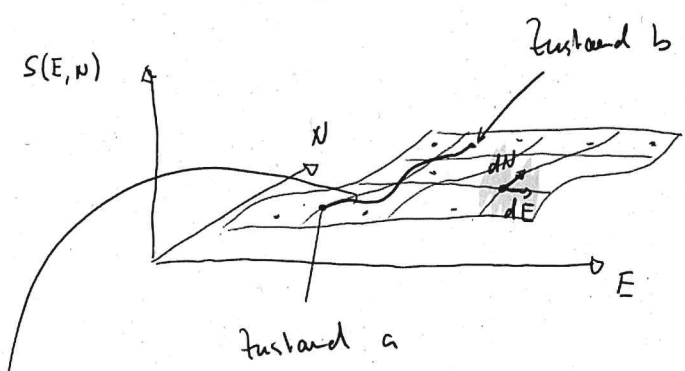
Allgemein ergibt sich:

$$X_{i,A} = X_{i,B} \quad \text{und} \quad T_A = T_B$$

Gleichgewicht bei  
"X<sub>i</sub>" - Austausch

Gleichgewicht bei  
Wärmeaustausch

(X<sub>i</sub> ist die zu  
x<sub>i</sub> gehörige Kraft)



Änderung der  
↓ Entropie

Wie verhält sich  $dS$   
als Funktion der Änderung  
externer Parameter, z.B.  $dE, dN, \dots$

Entropieänderung  
(quasi-stat. Prozess)

$$\Delta S = \int_a^b \frac{\delta Q_{qs}}{T}$$

## 7. 2. und 3. Hauptsatz

(75)

- Wir betrachten nun, wie sich die Entropie eines Gleichgewichtszustandes bei Variation der Energie oder externer Parametern ändert.
- Dazu bilden wir das vollständige Differential:

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\partial S(E, x)}{\partial E} dE + \sum_{i=1}^n \frac{\partial S(E, x)}{\partial x_i} dx_i \\ &= \frac{dE}{T} + \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{T} dx_i \end{aligned}$$

- Setzt man den ersten Hauptsatz,

$$dE = \delta Q + \delta W$$

und die Definition der quasistatischen

Arbeit,  $\delta W_{qs} = - \sum_{i=1}^n X_i dx_i$ , ein

erhält man:

$$dS = \frac{1}{T} (\delta Q + \delta W - \delta W_{qs})$$

Für einen quasistatischen Prozess erhält man demnach für die Entropieänderung:

$$dS = \frac{\delta Q_{qs}}{T}$$

Für allgemeine Prozesse gilt allerdings  $\delta W \geq \delta W_{qs}$ , und daher

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Dies ist der 2. Hauptsatz für ein offenes System, das mit der Umgebung die Wärme  $\delta Q$  austauscht.

Für ein geschlossenes System gilt  $dS \geq 0$ , d.h. das System strebt seinem Gleichgewichtszustand entgegen, in welchem die Entropie maximal ist.



## Formulierungen des 2. Hauptsatzes:

(76a)

- 1.) Clausius: Es gibt keinen thermodyn. Prozess, der nur darin besteht, dass Wärme von einem System mit der Temperatur  $T_<$  zu einem System mit  $T_> > T_<$  fließt.  
Hier wäre  $ds = \delta Q \left( \frac{1}{T_>} - \frac{1}{T_<} \right) < 0$ .
- 2.) Kelvin: Es gibt keinen Prozess, der nur darin besteht, dass Wärme in Arbeit umgewandelt wird. Ein Apparat, der so etwas schafft, nennt sich perpetuum mobile 2. Art.
- 3.) Carnot: Es gibt keine Wärmekraftmaschine, die effizienter ist als ein Carnot-Prozess ist.

- Für beliebige quasistatische Prozesse kann die Entropiezunahme mit Hilfe von  $dS = \frac{\delta Q_{qs}}{T}$  berechnet werden:

$$\Delta S = \int_a^b \frac{\delta Q_{qs}}{T}$$

$b \leftarrow$  Endzustand  
 $a \leftarrow$  Anfangszustand

- Konkret, betrachten wir einen q.s. Prozess, bei dem die Temperatur von  $T_a$  auf  $T_b$  erhöht wird.

- Die Wärmezufuhr  $\delta Q_{qs}$  kann mit Hilfe der Wärmekapazität,  $C$ , mit der Temperaturerhöhung,  $dT$ , in Beziehung gesetzt werden:

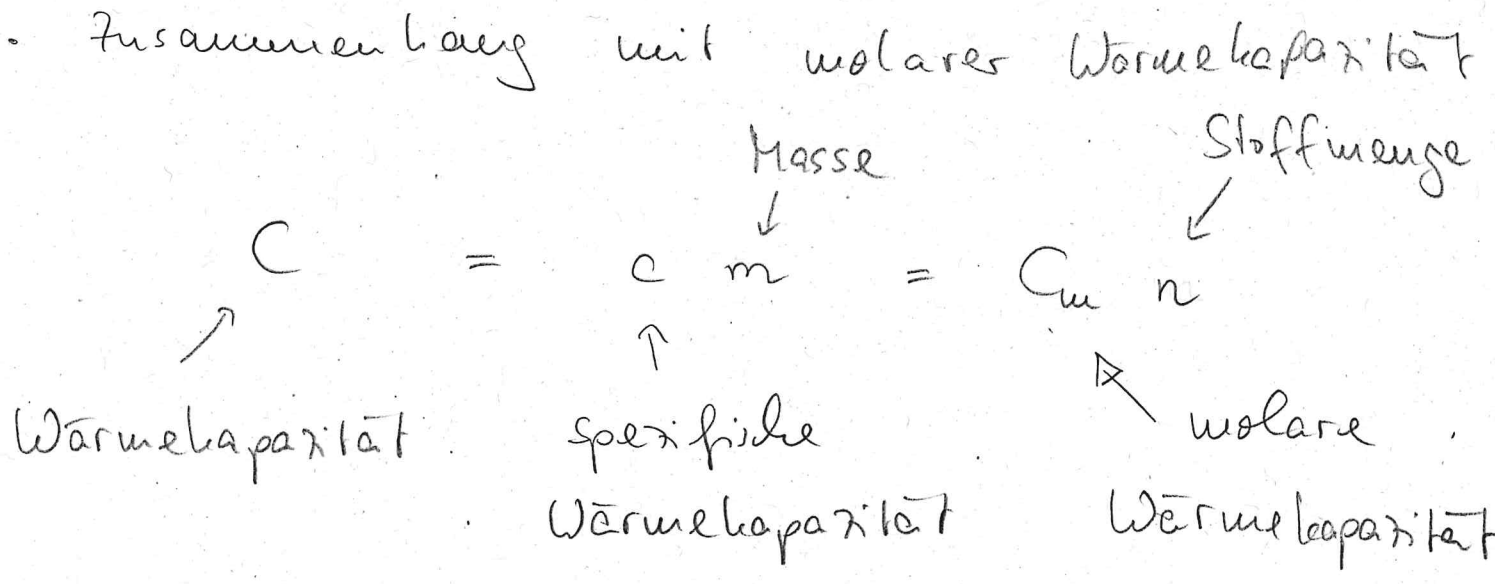
$$\delta Q_{qs} = C \, dT$$

$\uparrow$

Wir nehmen hier an, dass die Wärmekapazität nicht von  $T$  abhängt.

spezifische Wärme:  $c_p = \frac{C_p}{m}$  ← konstanter Druck  
↑ Masse

	$c_p$ [ $\frac{kJ}{kg K}$ ]
Wasserstoff	14,32
Wasser	4,184
Kupfer	0,382
Blei	0,129



Somit ist die Entropiezunahme

$$\Delta S = \int_a^b \frac{\delta Q_{qs}}{T} = \int_{T_a}^{T_b} \frac{C dT}{T} = C \ln \left( \frac{T_b}{T_a} \right)$$

Für Abschluss besprechen wir noch den 3. Hauptsatz, der eine Aussage darüber trifft, wie sich die Entropie im Grenzfalle  $T \rightarrow 0$  verhält.

Geltet man davon aus, dass ein Vielteilchensystem nur einen Grundzustand (Zustand niedrigster Energie,  $E_0$ ) So muss dieser bei  $T = 0$  eingenommen werden.

In diesem Fall ist die Zustandssumme

$$\lim_{E \rightarrow E_0} \Omega(E) = 1, \text{ und daher geht die}$$

Entropie gegen Null:

$$S \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 \quad \text{3. Hauptsatz (auch Nernstsches Theorem)}$$

### 3. Hauptsatz und "Frustration"

- es gibt Systeme, die selbst im Grundzustand eine endliche Entropie haben

- Beispiel: Spinsystem auf Dreiecksgitter

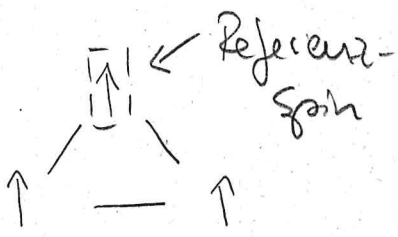
ferrromagnetisch

anti-ferrromagnetisch

- ↳ Spins minimieren Energie durch parallele Ausrichtung

- ↳ Spins minimieren Energie durch anti-parallele Ausrichtung

- ↳ Grundzustand



- alle Wechselwirkungsenergien sind minimal

- nicht alle Wechselwirkungsenergien können gleichzeitig minimiert werden

- ↳ Vielzahl gleichberechtigter Grundzustände
- ↳  $S > 0$

## 7.1 Reversible und irreversible Prozesse

79

- Nach dem 2. Hauptsatz ist die Entropieänderung eines geschlossenen Systems  $\geq 0$ .

↳ Wenn Entropie im Rahmen eines Prozesses ( $a \rightarrow b$ ) erzeugt wurde, kann diese nicht mehr vernichtet werden. Daher kann man nicht mehr zum ursprünglichen thermodynamischen Zustand zurückkehren. Solche Prozesse mit  $\Delta S = S_b - S_a > 0$  heißen irreversibel.

- Prozesse mit  $\Delta S = 0$  sind reversibel.

- Für offene Systeme benutzt man folgende Klassifikation:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{reversibel}$$

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad \text{irreversibel}$$

## Bemerkungen:

(80)

- In unserer Klassifikation sind die Begriffe "reversibel" und "quasistatisch" Synonym.
- In der Literatur werden diese Begriffe meistens nicht gleichgesetzt. Als Beispiel wird oftmals eine quasistatische Expansion eines Gases angeführt, bei der sich der Kolben durch Reibung erwärmt. Der Kolben ist dann ein extra Teilsystem, dessen Entropie sich vergrößert. Dieser Entropieausstieg,  $dS_K$ , muss dann natürlich berücksichtigt werden, so dass

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_K > \frac{\delta Q}{T} \rightarrow \text{irreversibel}$$

D.h. obwohl die Expansion des Gases quasistatisch ist, ist der Gesamtprozess irreversibel.

Ein reversibler Prozess (a → b) in einem offenen System ist ein Prozess, der auch in umgekehrter Richtung (b → a) ablaufen kann. Hier bei wird das Vorzeichen der Änderung externer Parameter umgekehrt (dx<sub>i</sub> → -dx<sub>i</sub>), was δW<sub>qs</sub> → -δW<sub>qs</sub> impliziert. Weiterhin ändert sich das Vorzeichen des Wärmeübertrags, so dass

$$\int_a^b \frac{\delta Q}{T} + \underbrace{\int_b^a \frac{\delta Q}{T}}_{-\int_a^b \frac{\delta Q}{T}} = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Als Beispiel für einen irreversiblen Vorgang betrachten wir eine Wasserflasche die in einem See gekühlt wird (Temperaturausgleich)

Durch Kontakt mit dem See wird die Wärmemenge ΔQ<sub>F</sub> = C<sub>F</sub> (T<sub>b</sub> - T<sub>a</sub>) von der Flasche aufgenommen.



↑  
 Wärmekapazität der Flasche  
 ↑      ↙  
 Endtemperatur      Anfangs-temperatur  
 T<sub>b</sub> < T<sub>a</sub>



- Im abgeschlossenen System "Flasche + See" (82) ist die Energie konstant. Da auch keine Arbeit verrichtet wird, gilt:

$$\Delta E = \Delta E_F + \Delta E_S = \Delta Q_F + \Delta Q_S = 0$$

$$\hookrightarrow \Delta Q_S = -\Delta Q_F$$

- Für die Temperaturänderung des Sees folgt daher:

$$|\Delta T_S| = \frac{|\Delta Q_S|}{C_S} = \frac{|\Delta Q_F|}{C_S} = \frac{C_F}{C_S} |T_b - T_a| \ll |T_b - T_a|$$

↑  
Wärmekapazität  
des Sees,  $C_S \gg C_F$

- Somit verändert sich die Temperatur  $T_S$  des Sees nicht:  $T_b = T_S$  (der See dient als Wärmebad)
- Für die Änderung der Entropien der beiden Teilsysteme erhält man:

$$\text{See: } \Delta S_S = \frac{\Delta Q_S}{T_b} = -\frac{\Delta Q_F}{T_b} = C_F \frac{T_a - T_b}{T_b}$$

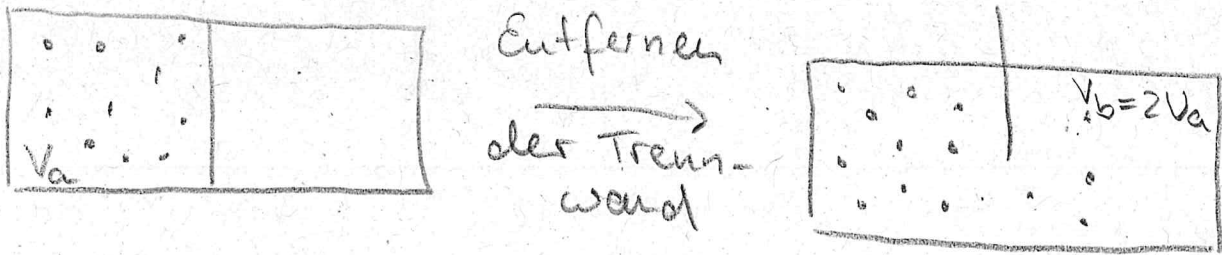
$$\text{Flasche: } \Delta S_F = \int_{T_a}^{T_b} \frac{C_F dT}{T} = C_F \ln \left( \frac{T_b}{T_a} \right)$$

• Änderung der Gesamtentropie:

$$\Delta S = \Delta S_S + \Delta S_F = C_F \underbrace{(z - 1 - \ln z)}_{> 0 \text{ für } z > 1} \text{ mit } z = \frac{T_a}{T_b}$$

↳  $\Delta S > 0$ : Die Wasserflasche wird gekühlt, aber die Entropie des Gesamtsystems nimmt zu.

• Als nächstes Beispiel betrachten wir die freie Expansion eines Gases:

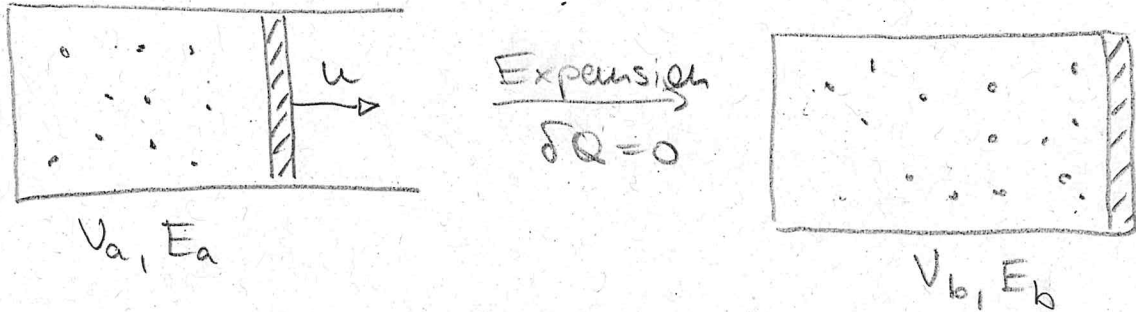


• Das System sei geschlossen,  $\delta Q = 0$ , und die Trennwand wird ohne verrichtung von Arbeit,  $\delta W = 0$ , entfernt.

• Da die Anzahl der Mikrozustände,  $\Omega \propto V^N$ , wird bei Verdopplung des Volumens:  $\Omega_b = 2^N \Omega_a$

↳  $\Delta S = k_B \ln \Omega_b - k_B \ln \Omega_a = k_B N \ln 2 > 0$ .

- Als letztes Beispiel betrachten wir die adiabatische Expansion eines Gases, im quasistatischen Grenzfall.



- "Adiabatisch" bedeutet  $\delta Q = 0$ .
- Daher ist  $dE = \delta W_{qs} = - \underbrace{\frac{2}{3} \frac{E}{V}}_p dV$ .
- Für das Differential der Entropie gilt

$$dS = k_B d \ln \Omega = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV$$

$$= -\frac{p}{T} dV + \frac{p}{T} dV = 0.$$

- Die Entropie ändert sich nicht.

↳ Die quasistatische adiabatische Expansion ist reversibel.

## 8. Thermodynamik

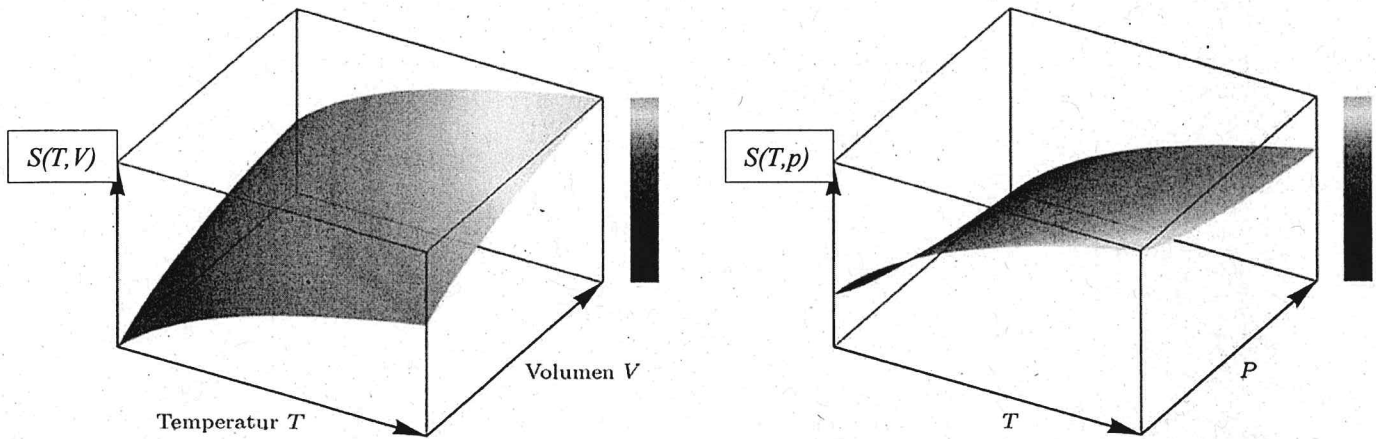
- In der Thermodynamik beschäftigt man sich mit makroskopischen Eigenschaften von Systemen, ohne sich auf die mikroskopische Struktur zu beziehen.
- Der Gleichgewichtszustand eines Systems ist durch Zustandsvariable festgelegt, z. B.  $(E, U, N)$  oder  $(T, U, N)$  oder  $(T, p, N)$  oder  $(S, U, N)$ .
- Als Zustandsgrößen bezeichnet man Größen, die eindeutige Funktionen der Zustandsvariablen sind,

$$f = f(T, p, N)$$

- Für homogene Systeme, die wir hier betrachten, ist eine Zustandsgröße intensiv bzw. extensiv, wenn für 2 Teilsysteme A und B folgendes gilt: es gilt:

$$f \text{ extensiv, wenn } f = f_A + f_B$$

$$f \text{ intensiv, wenn } f = f_A = f_B$$



**Abb. 3.1** Die Entropie eines idealen Gases, dargestellt *links* als Funktion der Temperatur  $T$  und des Volumens  $V$ , *rechts* als Funktion der Temperatur  $T$  und des Druckes  $P$ . Hier und in den ähnlichen Abb. 3.3, 3.4 und 3.5 ist die Farbskala beliebig gewählt und soll lediglich die Höhe der Fläche über der Grundebene andeuten

Beispiele:

extensiv

intensiv

(86)

Energie,

Masse,

Entropie,

Teilchenzahl,

Volumen

Energiedichte,

Dichte,

Temperatur,

Druck

- Zustandsgrößen können durch eine beliebige Kombination von Zustandsvariablen ausgedrückt werden, z. B.

$S(T, V)$  ... Entropie als Funktion von Temperatur und Volumen

$S(E, V)$  ... Entropie als Funktion von Energie und Volumen

Achtung: Die Notation ist nicht günstig, da  $S(T, V)$  und  $S(E, V)$  im Allgemeinen verschiedene Funktionen sind. D.h. man kann beim Übergang von  $S(T, N)$  zu  $S(E, N)$  nicht einfach nur das erste Argument ersetzen.

- Zur Untersuchung von thermodynamischen Prozessen sind wir daran interessiert, wie sich Zustandsgrößen als Funktionen der Zustandsvariablen ändern.
- Dazu betrachten wir vollständige Differentiale
- Für die Entropie gilt z.B. (wir nehmen an, dass es keine N-Abhängigkeit gibt)

$$dS = \frac{\partial S(E, V)}{\partial E} dE + \frac{\partial S(E, V)}{\partial V} dV = \frac{\partial S(T, V)}{\partial T} dT + \frac{\partial S(T, V)}{\partial V} dV$$

übliche Notation:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

Ableitung nach Zustandsvariable

festgehaltene Zustandsvariable (n)

Nun können wir mit Hilfe von:

$$dE = \delta Q_{qs} + \delta W_{qs}$$

1. Hauptsatz

$$T dS = \delta Q_{qs}$$

2. Hauptsatz

$$\delta W_{qs} = -p dV$$

für die Änderung der Entropie schreiben:

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV$$

- Der Koeffizientenvergleich mit dem vollständigen Differential führt dann zu:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V, \quad \frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_E$$

- Da  $dS$  ein vollständiges Differential ist, muss weiterhin gelten:

$$\left( \frac{\partial}{\partial V} \right)_E \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \left( \frac{\partial}{\partial E} \right)_V \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_E$$

$$\hookrightarrow \left( \frac{\partial \frac{1}{T}}{\partial V} \right)_E = \left( \frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial E} \right)_V \rightarrow \left( \frac{\partial \beta}{\partial V} \right)_E = \left( \frac{\partial \beta p}{\partial E} \right)_V$$

- Das ist nur ein Beispiel für die Relationen, die sich in der Thermodynamik ableiten lassen ohne explizit auf die mikroskopische Beschreibung einzugehen.



Auch die sogenannte Wärmekapazität (Verhältnis zwischen zugeführter Wärme und dem damit verbundenen Temperaturanstieg eines Systems) kann mit Hilfe einer partiellen Ableitung der Entropie bestimmt werden:

$$C_z = \left. \frac{\delta Q_{qs}}{dT} \right|_{z=const} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left. \frac{\Delta Q_{qs}}{\Delta T} \right|_z$$

↑  
Wärmekapazität bei festgehaltenem Parameter z (z.B. Druck oder Volumen)

Mit Hilfe der Entropieänderung können wir die zugeführte Wärmemenge schreiben als:  $\Delta Q_{qs} = T \Delta S$

$$\hookrightarrow C_z = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left. \frac{T \Delta S}{\Delta T} \right|_z = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_z$$

• Weitere partielle Ableitungen, die sich mit messbaren Materialkoeffizienten in Verbindung bringen lassen, sind z.B.

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{und} \quad \kappa = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Ausdehnungskoeffizient  
(Änderung des Volumens mit der Temperatur)

Kompressibilität  
(Änderung des Volumens mit dem Druck)

• Ausgehend von vollständiger Differenzieren der Zustandsgrößen, und mit Hilfe von Zustandsgleichungen (z.B.  $pV = Nk_B T$ ), ermöglicht die Thermodynamik die Aufstellung von Beziehungen zwischen Zustandsvariablen, Materialkoeffizienten und anderen Größen, wie z.B. Wärmekapazitäten.

# allgemeines Kurvenintegral und vollständiges / totales Differential

Kurvenintegral:

$$I(K) = \int_K (P(x,y) dx + Q(x,y) dy)$$

falls sich der Integrand schreiben

lässt, wie  $\left. \begin{array}{l} P(x,y) \\ Q(x,y) \end{array} \right\}$  Integrabilitäts-  
bedingung

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy,$$

findet man, dass das Integral  $I(K)$   
wegunabhängig ist:

- Parametrisierung der Kurve  $K$

$$x = x(t), \quad y = y(t) \quad \text{mit} \quad t_a \leq t \leq t_b$$

$$\begin{aligned} \hookrightarrow I(K) &= \int_K df = \int_{t_a}^{t_b} dt \left( \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial t} \right) \\ &= \int_{t_a}^{t_b} \frac{df}{dt} dt = \underbrace{f(x(t_b), y(t_b)) - f(x(t_a), y(t_a))}_{\text{Integral ist nur abhängig von Anfangs- und Endpunkt}} \end{aligned}$$

Integral ist nur abhängig  
von Anfangs- und Endpunkt

In diesem Zusammenhang sind folgende Beziehungen nutzbar:

(91)

- wenn  $df = \overbrace{\frac{\partial f}{\partial x}}^A dx + \overbrace{\frac{\partial f}{\partial y}}^B dy$  ein vollständiges Differential ist, gilt dass  $\oint df = 0$  (Integrationsweg-unabhängigkeit) und außerdem

$$\text{mit } A = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y, \quad B = \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \rightarrow \left( \frac{\partial A}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial B}{\partial x} \right)_y$$

$$\text{- es gilt (für } df=0) \quad \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_f = - \frac{\left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x}{\left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y}$$

$$\text{- es gilt (für } dy=0) \quad \left( \frac{\partial x}{\partial f} \right)_y = \frac{1}{\left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y}$$

• Zur Berechnung von Ableitungen bei fest gehaltenen Größen kann man nützliche Beziehungen auch mit Hilfe von Jacobi- bzw. Funktionaldeterminanten ableiten.

• Nehmen wir dazu 2 Funktionen  $g_1, g_2$ , die von den "Koordinaten"  $u_1, u_2$  abhängen. Letztere hängen wiederum von den Koordinaten  $x_1, x_2$  ab:

$$g_j = g_j [u_1(x_1, x_2), u_2(x_1, x_2)], \quad j=1, 2$$

• Zur Berechnung der Ableitungen nach  $x_i$  gilt dann die Kettenregel:

$$\frac{\partial g_m}{\partial x_n} = \frac{\partial g_m}{\partial u_1} \frac{\partial u_1}{\partial x_n} + \frac{\partial g_m}{\partial u_2} \frac{\partial u_2}{\partial x_n} \quad \text{bzw.}$$

in Matrixform:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial g_1}{\partial x_1} & \frac{\partial g_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial g_2}{\partial x_1} & \frac{\partial g_2}{\partial x_2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial g_1}{\partial u_1} & \frac{\partial g_1}{\partial u_2} \\ \frac{\partial g_2}{\partial u_1} & \frac{\partial g_2}{\partial u_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial u_1}{\partial x_1} & \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial u_2}{\partial x_1} & \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \end{pmatrix}$$

Führen wir nun die Determinante

$$\frac{\partial(g_1, g_2)}{\partial(x_1, x_2)} = \det \begin{pmatrix} \frac{\partial g_1}{\partial x_1} & \frac{\partial g_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial g_2}{\partial x_1} & \frac{\partial g_2}{\partial x_2} \end{pmatrix}, \text{ können wir}$$

mit Hilfe des Multiplikationssatzes für Determinanten schreiben

$$\frac{\partial(g_1, g_2)}{\partial(x_1, x_2)} = \frac{\partial(g_1, g_2)}{\partial(u_1, u_2)} \frac{\partial(u_1, u_2)}{\partial(x_1, x_2)}$$

Den Bezug zur Thermodynamik stellen wir her, indem wir feststellen, dass

$$\frac{\partial(g_1, x_2)}{\partial(x_1, x_2)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial g_1}{\partial x_1} & \frac{\partial g_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial x_2}{\partial x_1} & \frac{\partial x_2}{\partial x_2} \end{vmatrix} = \left( \frac{\partial g_1}{\partial x_1} \right)_{x_2}$$

$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_0 \quad \underbrace{\hspace{1.5cm}}_1$

Beispiel:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV$$

Anderung von S bzgl. E und V

• Wollen wir allerdings S konstant halten, können wir folgende Beziehung benutzen, um die Änderung der Energie mit dem Volumen zu berechnen:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial(E, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(E, S)}{\partial(E, V)} \underbrace{\frac{\partial(E, V)}{\partial(V, S)}}_{-1} = - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \quad (94)$$

Determinante ändert das Vorzeichen bei Spaltentausch  $\rightarrow - \frac{\partial(E, V)}{\partial(S, V)}$

- Dieselbe Beziehung ließe sich auch mit den Ausdrücken von Seite 91 ableiten.

# P. 1 Ideales Gas

95

- Als konkretes Beispiel betrachten wir ein ideales Gas.
- Wir setzen die (thermische) Zustandsgleichung als bekannt voraus:

$$p = \frac{k_B N T}{V} = \frac{\downarrow \text{Stoffmenge (in mol)}}{V} R T = \frac{R T}{\downarrow V}$$

allgemeine Gaskonstante  $\approx 8,3 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

molares Volumen (auf Stoffmenge bezogenes Volumen)

- Tatsächlich wurde ergibt sich diese Gleichung aufgrund zweier experimenteller Befunde:

i) Gesetz von Boyle-Mariotte  
(1627-1692) (~1620-1684)

$$pV = \text{const. bei } T = \text{const.}$$

ii) Gesetz von Gay-Lussac  
(1778-1850)

$$p \propto T \quad \text{bei } V = \text{const.}$$
$$V \propto T \quad \text{bei } p = \text{const.}$$



- Für einen quasistatischen Prozeß folgt (siehe Seite 87-88) für die Entropie.

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV$$

- Das vollständige Differential der Energie  $E(T, V)$  ist

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \quad \frac{p}{T}$$

$$\hookrightarrow dS = \underbrace{\frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V}_{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} dT + \underbrace{\left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \frac{pR}{V}\right]}_{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T} dV$$

- Für die gemischten Ableitung erhalten wir

$$\frac{\partial^2 S(T, V)}{\partial T \partial V} = \begin{cases} \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E(T, V)}{\partial V \partial T} \\ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E(T, V)}{\partial T \partial V} - \frac{1}{T^2} \frac{\partial E(T, V)}{\partial V} \end{cases}$$

- Da beide Ausdrücke gleich sein müssen,

gilt:  $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$

↳ Die Energie des idealen Gases ist daher unabhängig von  $V$  und kann geschrieben werden als:  $E = E(T, V) = E(T)$  (tatsächlich gilt  $E = \frac{3}{2} N k_B T$ ). (97)

- Als nächstes berechnen wir die Differenz zwischen den Wärmekapazitäten  $C_p$  und  $C_v$  eines idealen Gases.  $(C_z = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_z)$
- Für  $V = \text{const.}$  erhalten wir  $dE = T ds$
- Damit ist  $C_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v$  nur eine Funktion von  $T$ .
- Weiterhin erhalten wir für das Differential von  $S(T, V)$

$$ds = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v dT + \frac{p}{T} dV = \frac{C_v}{T} dT + \frac{\nu R}{V} dV$$

- Um  $C_p$  zu bestimmen, benutzen wir  $V = V(T, p) = \nu \frac{RT}{p}$  und bilden das vollständige Differential.

$$dV = \nu \frac{R}{p} dT - \nu \frac{RT}{p^2} dp$$

- Setzen wir dies in das Differential für  $dS$  ergibt sich:

(98)

$$dS = \left( \frac{C_V}{T} + \frac{V^2 R^2}{pV} \right) dT - \frac{V^2 R^2 T}{p^2 V} dp$$

ideale  
Gasgleichung  
=

$$\frac{C_V + \nu R}{T} dT - \frac{\nu R}{p} dp$$

- Hieraus können wir ablesen, dass

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = C_V + \nu R.$$

- Diese Beziehung lässt sich experimentell überprüfen.
- Absolute Werte für die Wärmekapazitäten können wir aus unserer vorherigen mikroskopischen Betrachtung des idealen Gases bestimmen. Mit  $E = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} \nu R T$  erhält man:  $C_V = \frac{3}{2} \nu R$  und  $C_p = \frac{5}{2} \nu R$ .

- Im Folgenden bestimmen wir die sogenannte Adiabaten-gleichung.
- Diese beschreibt Volumenänderungen des idealen Gases, die adiabatisch, d.h. ohne Wärmeaustausch, ablaufen. Formal bedeutet dies  $ds = \delta Q_{gs} = 0$ .
- Hier gilt demnach

$$0 = ds = \frac{C_v}{T} dT + \frac{\nu R}{V} dV$$

$$C_p - C_v = \nu R$$

↳

$$C_v \frac{dT}{T} + (C_p - C_v) \frac{dV}{V} = 0$$

- Mit der Abkürzung  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$  } Adiabaten-exponent  
führt die Integration dieser Gleichung zu  
$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{const.}$$

bzw.  $T V^{\gamma-1} = \text{const.}$

- Analog erhält man aus

$$0 = ds = \frac{C_v + \nu R}{T} dT - \frac{\nu R}{p} dp$$

die Gleichung  $T p^{\frac{1}{\gamma}-1} = \text{const.}$

- Elimination von  $T$  führt schließlich zu 100

$$pV^\gamma = \text{const.}$$

Gleichung einer  
Adiabate ( $\delta Q = 0$ )

- Vergleiche dazu

$$pV = \text{const.}$$

Gleichung einer  
Isotherme ( $dT = 0$ )

- Weiterhin betrachtet man auch  
Isochoren (konstantes Volumen) und  
Isobaren (konstanter Druck).

## 8.2 Thermodynamische Potentiale

- Thermodynamische Potentiale haben die Dimension einer Energie.
- Sie hängen von den Zustandsvariablen ab, z. B.  $(S, V)$ ,  $(T, V)$ ,  $(S, p)$  oder  $(T, p)$ .
- Der Begriff Potential rührt daher, dass Ableitungen der Potentiale nach einer Zustandsvariablen, die "treibende Kraft" für eine thermodynamische Zustandsänderung ergibt.

### Mechanik

$$F_x = - \frac{\partial U(x)}{\partial x}$$

Kraft

Ableitung  
des  
Potentials

### Thermodynamik

$$p = - \frac{\partial E(V)}{\partial V}$$

"Kraft", die  
zu einem  
Volumenaustausch führt

Wir definieren die folgenden vier thermodynamischen Potentiale:

Energie bzw. innere Energie :  $E$   
(S, V)

Freie Energie :  $F = E - TS$   
(T, V)

Enthalpie :  $H = E + pV$   
(S, p)

Freie Enthalpie, bzw. Gibbs-Potential :  $G = E - TS + pV$   
(T, p) ← „natürliche“ Variable

- Alle thermodynamischen Relationen können aus jedem Potential abgeleitet werden.
- Alle Potentiale sind extensive Größen.
- Der Unterschied zwischen den Potentialen ist, dass sie sich auf verschiedene Zustandsvariablen beziehen. Zum Beispiel ist  $E(S, V)$  eine Funktion der Entropie, während  $F(T, V)$  eine Funktion der Temperatur ist, die durch  $(\frac{\partial E}{\partial S})_V = T$  definiert ist.

• D.h. um von  $E(S, V)$  zur freien Energie  $F(T, V)$  zu gelangen, ersetzen wir  $S$  durch die neue Variable  $T$ , die als Ableitung des Potentials  $E$  nach  $S$  definiert ist. Dies ist eine so genannte Legendre Transformation.

• Um etwas besser zu verstehen, was die Legendre Transformation bewirkt, vernachlässigen wir die Volumenabhängigkeit von  $E$  und  $F$ .

• Das Differential der Energie ist dann

$$dE(S) = \frac{\partial E}{\partial S} dS, \text{ wobei } T = \frac{\partial E}{\partial S}$$

• Andererseits wollen wir von der freien Energie fordern, dass

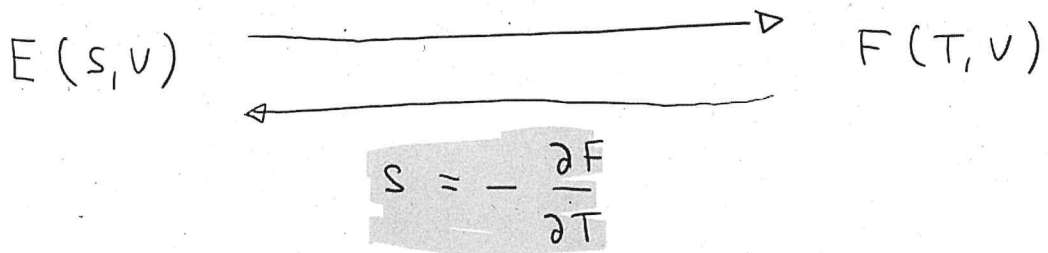
$$dF(T) = \frac{\partial F}{\partial T} dT = -S dT$$

↙ Minuszeichen ist konvention

•  $S$  ist gewissermaßen die „konjugierte Größe“ zur Temperatur, und es gilt:  $\frac{\partial F}{\partial T} = -S$ .



$$T = \frac{\partial E}{\partial S} \rightarrow dE = T dS$$



$$\begin{aligned}
 dF &= \boxed{-S} dT = T dS - S dT - T dS \\
 &= \frac{\partial F}{\partial T} = T dS - d(TS) \\
 &= dE - d(TS) = \underbrace{d(E - TS)}_F
 \end{aligned}$$

Legendre transformation

• Diese Festlegungen erlauben es uns zwischen  $T$  und  $S$  und  $F$  und  $E$  hin und her zu wechseln.

• Die Beziehung zwischen  $E$  und  $F$  erhalten wir mittels

$$\begin{aligned} dF &= -SdT = TdS - (TdS + SdT) \\ &= TdS - d(TS) = dE - d(TS) \end{aligned}$$

• Bis auf eine Konstante gilt damit

$$dF = d(E - TS)$$

• Für andere Paare konjugierter Variablen, z.B.  $(p, V)$ , kann die Transformation genauso durchgeführt werden.

Für die thermodynamischen Potentiale ergeben sich folgende Differentiale:

$$dE = T ds - p dV$$

$$dF = -S dT - p dV$$

$$dH = T ds + V dp$$

$$dG = -S dT + V dp$$

Die thermodynamischen Potentiale sind so konstruiert, dass in allen Fällen ihre partiellen Ableitungen einfache Zustandsgrößen ergeben:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial s}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -p; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p;$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial s}\right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

Aus den 2. gemischten Ableitungen (siehe Seite 88) erhält man die sogenannten Maxwell-Relationen:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = \frac{\partial}{\partial S} \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$$

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

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad \text{aus } dH$$

$$- \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{aus } dG$$

Aus der Kenntnis eines der thermodynamischen Potentiale können alle anderen Potentiale sowie die thermische und kalorische Zustandsgleichung bestimmt werden.

Beispiel: es sei  $E(S, V)$  bekannt

$$T = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = T(S, V) \xrightarrow[\text{nach } S]{\text{Auflösen}} S = S(T, V)$$

Einsetzen von S in E ergibt die kalorische Zustandsgleichung:

$$E = E(S(T, V), V) = E(T, V)$$

Die thermische Zustandsgleichung  $p = p(T, V)$

folgt aus 
$$p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = p(S, V) = p(S(T, V), V) = p(T, V)$$

Vollständige thermodynamische Information

Umgekehrt, kann man auch von experimentell zugänglichen Zustandsgleichungen ausgehen und darüber die Potentiale bestimmen.

Sind zum Beispiel die thermische Zustandsgleichung  $p(T, V)$  und die Wärmekapazität  $C_V(T, V_0)$  bei Volumen  $V_0$  bekannt, folgen hieraus alle thermodynamischen Relationen:

Mit Hilfe der Maxwellrelationen ergibt sich

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

• Hieraus kann  $C_v(T, V)$ , durch Integration bestimmt werden:

$$C_v(T, V) = C_v(T, V_0) + T \int_{V_0}^V dV' \frac{\partial^2 p(T, V')}{\partial T^2}$$

• Weiterhin gilt

Maxwell relation  
↙ ↘

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

und somit

$$dE = T dS - p dV = C_v dT + \left[ T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV$$

↑                    ↑            ↑  
experimentell zugängliche Größen

↳ Damit sind  $dE$  und  $dS$  bestimmt, was die Berechnung von  $S(T, V)$  und  $E(T, V)$  ermöglicht\*. Daraus erhält man durch Elimination von  $T$  das thermodynamische Potential  $E(S, V)$ .

\* siehe Fließbach, Theoretische Physik IV, 6. Auflage  
Seite 123-124

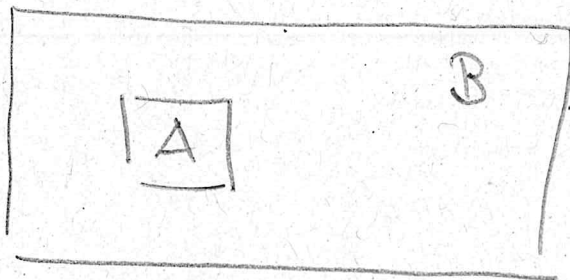
Für die thermodynamischen Potentiale gelten ähnlich wie "S = maximal im geschlossenen System" folgende

Extremalbedingungen:

$F = \text{minimal}$  bei gegebenen  $T, V$

$G = \text{minimal}$  bei gegebenen  $T, p$

Um dies zu sehen, betrachten wir ein abgeschlossenes System bestehend aus zwei Teilsystemen A und B.



Wir setzen voraus, dass A viel kleiner als B ist:

$$E_A \ll E = E_A + E_B$$

$$V_A \ll V = V_A + V_B$$

• Wenn nur Wärmeaustausch zugelassen ist, gilt  $S(E_A) = S_A(E_A, V_A) + S_B(E - E_A, V_B) = \text{maximal}$ .

• Da A "klein" ist, können wir  $S_B$  nach Potenzen von  $E_A$  entwickeln:

$$S = S_A + S_B(E, V_B) - \frac{\partial S_B(E_B, V_B)}{\partial E_B} E_A$$

$$= \text{const} + S_A - \frac{E_A}{T}, \text{ wobei } T = T_B$$

die Temperatur des Systems B ist.

• Aus  $S = \text{maximal}$  folgt dann für die freie Energie von System A:

$$F_A = E_A - TS_A = \text{minimal}$$

• Wenn auch Volumenaustausch zugelassen ist, führt eine analoge Betrachtung zu:

$$S = S_A + S_B(E, V) - \frac{\partial S_B(E_B, V_B)}{\partial E_B} E_A - \frac{\partial S_B(E_B, V_B)}{\partial V_B} V_A$$

$$= \text{const.} + S_A - \frac{E_A}{T} - \frac{pV_A}{T}$$

• Demnach ist die freie Enthalpie von System A

$$G_A = E_A - TS_A + pV_A \text{ minimal.}$$



## 8.3 Chemisches Potential

(111)

Das chemische Potential  $\mu$  ist die verallgemeinerte Kraft zur Teilchenzahl  $N$ .

Die verallgemeinerten Kräfte werden definiert durch die quasistatische Änderung der Arbeit

$$\delta W_{qs} = - \sum_{i=1}^n X_i dx_i ; \quad X_i = - \overline{\frac{\partial E_r}{\partial x_i}}$$

Für das chemische Potential gilt

$$-\mu = - \overline{\frac{\partial E_r}{\partial N}} \quad (\text{das Minuszeichen ist konventionell})$$

Für quasistatische Prozesse mit Volumen- und Teilchenzahländerung erhalten wir demnach:

$$dE = \underbrace{T ds}_{\delta Q_{qs}} - \underbrace{p dV + \mu dN}_{\delta W_{qs}}$$

$$E(S, V, N)$$

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -S \quad \uparrow \quad \downarrow \quad \frac{\partial E}{\partial S} = T$$

$$F(T, V, N) = E - TS$$

$$\frac{\partial J}{\partial \mu} = -N$$

$$\uparrow \quad \downarrow \quad \frac{\partial F}{\partial N} = \mu$$
$$J(T, V, \mu) = F - \mu N$$

$$dJ = d(F - \mu N)$$

$$= dF - Nd\mu - \mu dN$$

"  ~~$\mu dN$~~

$$\hookrightarrow dJ = -Nd\mu$$

$$\hookrightarrow \frac{\partial J}{\partial \mu} = -N$$

• Damit lässt sich ablesen, dass

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

↳ Das chemische Potential ist die Energie, die nötig ist um einem thermisch isolierten System ( $S = \text{const}$ ) ein Teilchen hinzuzufügen.

• Mit der Einführung des chemischen Potentials erhalten die Differentiale der therm. Potentiale einen weiteren Term:

$$dE = T dS - p dV + \mu dN$$

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN$$

$$dH = T dS + V dp + \mu dN$$

$$dG = -S dT + V dp + \mu dN$$

• Durch eine Legendre Transformation mit dem Term  $-\mu N$  kann zu jedem der Potentiale ein weiteres definiert werden, z.B. das großkanonische Potential

$$J = E - TS - \mu N = F - \mu N$$

• Das chemische Potential steht in besonders einfacher Beziehung zur freien Enthalpie,  $G(T, p, N)$ .

•  $G$  ist extensiv, d.h. die  $N$ -Abhängigkeit muss von der Form  $G(T, p, N) = N g(T, p)$  sein.

• Damit gilt 
$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, p} = g(T, p) = \frac{G}{N}$$

und somit ist die freie Enthalpie

$$G(T, p, N) = E - TS + pV = N \mu(T, p).$$

(für das großkanonische Potential ergibt sich dadurch  $J = -pV$ .)

• Letztlich können wir aus dem Differential der freien Enthalpie noch die sogenannte Duhem-Gibbs-Relation ableiten:

$$dG = N d\mu + \mu dN = -S dT + V dp + \mu dN$$

↳  $d\mu = -\frac{S}{N} dT + \frac{V}{N} dp$  Duhem-Gibbs Relation

- Im vorherigen Abschnitt hatten wir abgeleitet, dass bei vorgegebenem Druck  $p$  und Temperatur  $T$  das Gleichgewicht durch „ $G = \text{minimal}$ “ bestimmt wird.

- Damit gilt dann auch

$$\mu(T, p) = \text{minimal im Gleichgewicht.}$$

- Für zwei Systeme A und B, die Wärme, Volumen und Teilchen austauschen, betrachten wir abschließend den Druck, die Temperatur und das chemische Potential:

- Aus  $E = E_A + E_B = \text{const.}$ ,  $V = V_A + V_B = \text{const.}$ ,  $N = N_1 + N_2 = \text{const.}$  ergibt sich für die Entropie

$$S(E_A, V_A, N_A) = S_A(N_A, V_A, E_A) + S_B(E - E_A, V - V_A, N - N_A) = \text{maximal}$$

- Daher muss gelten:  $0 = \frac{\partial S}{\partial N_A} = \frac{\partial S_A}{\partial N_A} - \frac{\partial S_B}{\partial N_B} = \frac{\mu_A}{T_A} - \frac{\mu_B}{T_B}$

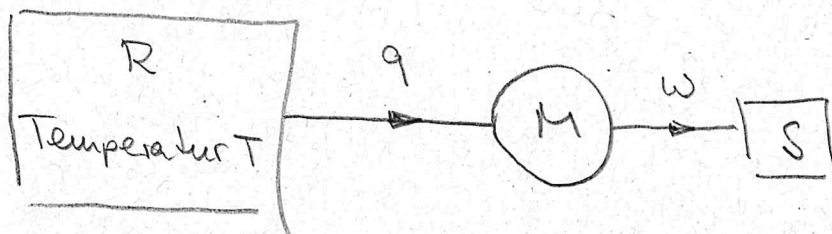
- Analog erhält man mit  $\frac{\partial S}{\partial E_A} = 0$  und  $\frac{\partial S}{\partial V_A} = 0$   
 $T_A = T_B$  bzw.  $\frac{p_A}{T_A} = \frac{p_B}{T_B}$

- Also gilt im Gleichgewicht

$$T_A = T_B, \quad p_A = p_B, \quad \mu_A = \mu_B$$

## 8.4 Wärmekraftmaschinen

- Wärmekraftmaschinen wandeln Wärme in Arbeit um.
- Wir betrachten Maschinen, die zyklisch arbeiten, d.h. sie kehren nach einer Zeitspanne wieder in ihren Ausgangszustand zurück.
- Eine ideale Wärmekraftmaschine wäre eine Maschine, die eine bestimmte Wärmemenge  $q$ , die einem Reservoir entnommen wird, komplett in Arbeit umwandelt.



Wärmereservoir

Maschine

Speicher (z.B. Feder, die zusammengedrückt wird)

Da die Maschine nach einem Zyklus wieder in ihren Ausgangszustand zurückkehrt, gilt für die Änderung ihrer Energie  $\Delta E_M = 0$

Nach dem ersten Hauptsatz ist

$$\Delta E_M = q - w = 0 \rightarrow q = w$$

$\uparrow$  entnommene Wärmemenge       $\leftarrow$  geleistete Arbeit

Betrachten wir nun die Änderung der Entropie. Es gilt allgemein:

$$\Delta S = \Delta S_R + \Delta S_M + \Delta S_S \geq 0$$

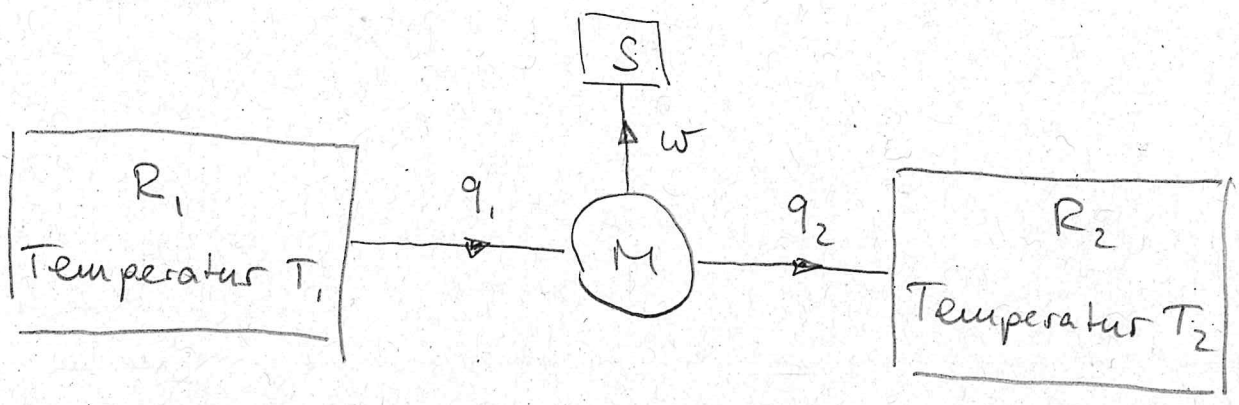
$\nearrow$   
 Entropieänderung des Reservoirs,  $\Delta S_R = -\frac{q}{T}$ , da Wärme abgegeben wurde

$\uparrow$   
 Entropieänderung der Maschine ( $\Delta S_M = 0$  laut Voraussetzung)

$\nwarrow$  Entropieänderung des Speichers,  $\Delta S_S \approx 0$ , da Anzahl der Freiheitsgrade sehr klein

$\hookrightarrow \Delta S < 0 \rightarrow$  eine solche Maschine, die auch Perpetuum Mobile 2. Art genannt wird, kann nicht realisiert werden  
 Widerspruch zum 2. Hauptsatz

Eine realisierbare Wärmekraftmaschine erzeugt Arbeit, indem sie die Tendenz der ungeordneten Energie zur Gleichverteilung ausnutzt: Wärme fließt von selbst von einem wärmeren System, Temperatur  $T_1$ , zum kälteren mit  $T_2$ .



Die Energieänderung nach einem Zyklus

is  $\Delta E_M = q_1 - q_2 - w = 0$ .

$\hookrightarrow w = q_1 - q_2$

Die Entropieänderung ist

$$\Delta S = \underbrace{\Delta S_{R_1}}_{-\frac{q_1}{T_1}} + \underbrace{\Delta S_{R_2}}_{\frac{q_2}{T_2}} + \underbrace{\Delta S_M}_0 + \underbrace{\Delta S_S}_{\approx 0} \geq 0$$

Damit ist

$$-\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} \geq 0 \quad \rightarrow \quad \frac{q_2}{q_1} \geq \frac{T_2}{T_1}$$



Der Wirkungsgrad einer solchen Maschine berechnet sich aus

$$\eta = \frac{\text{erzeugte Arbeit}}{\text{aufgewendete Wärme}} = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Damit ist  $\eta \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$  und der maximal

erreichbare Wirkungsgrad ist  $\eta_{\text{max}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

Das Standardbeispiel für einen Prozess, der diesen maximalen Wirkungsgrad erreicht, ist der Carnotprozess:

1. Gas expandiert quasistatisch von a nach b, in 2 Schritten

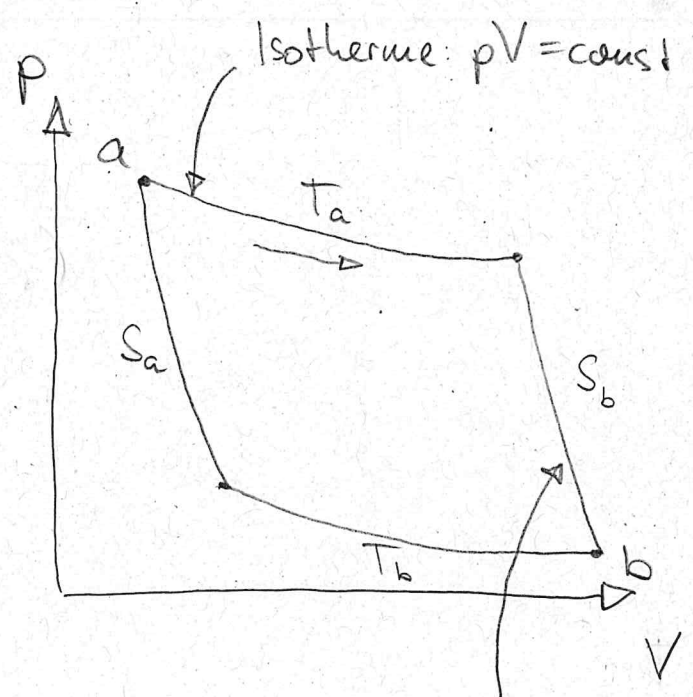
(i) isotherm:  $(T_a, S_a) \rightarrow (T_a, S_b)$

(ii) adiabatisch:  $(T_a, S_b) \rightarrow (T_b, S_b)$

2. Gas wird quasistatisch von b zurück nach a komprimiert, auch dies in 2 Schritten

(i) isotherm:  $(T_b, S_b) \rightarrow (T_b, S_a)$

(ii) adiabatisch:  $(T_b, S_a) \rightarrow (T_a, S_a)$



Adiabate:  
 $pV^\gamma = \text{const.}$

- Für die Entropieänderung des Gases ergibt sich

$$\Delta S_{\text{Gas}} = \frac{q_a}{T_a} - \frac{q_b}{T_b} = 0$$

- Die Änderung der Energie ist

$$\Delta E_{\text{Gas}} = q_a - q_b - w = 0$$

- Da alle Prozesse quasistatisch erfolgen, ist die geleistete Arbeit

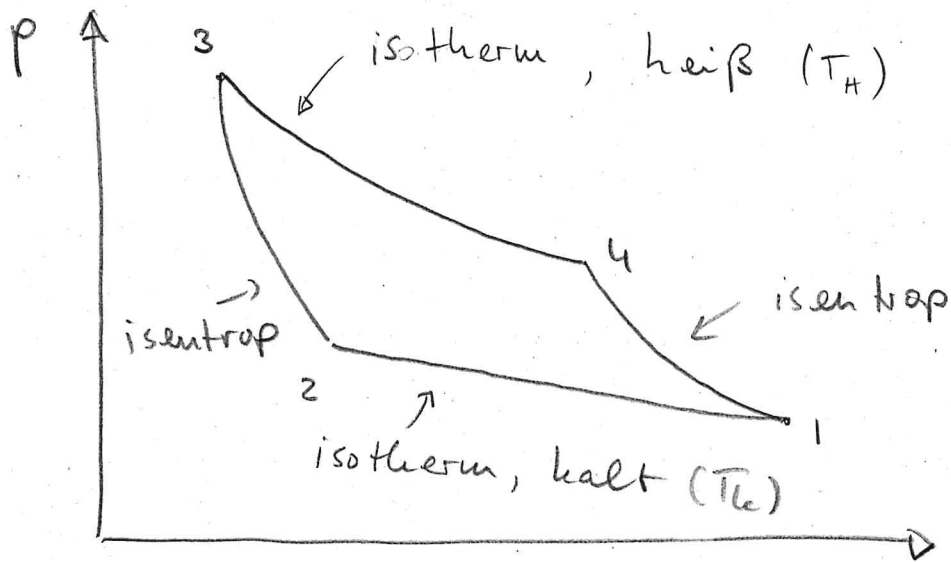
$$w = w_{\text{qs}} = \underbrace{\int p(V) dV}$$

Fläche, die im  $p$ - $V$ -Diagramm eingeschlossen wird

- Wirkungsgrad

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{w}{q_a} = \frac{T_a - T_b}{T_a} = \eta_{\text{max}}$$

# Carnot Prozess



isotherme Kompression (1 → 2):

• für ein ideales Gas ist bei  $T = \text{const}$   $dE = 0$

↳ Kompressionsarbeit wird komplett als Wärme abgeführt:

$$Q_{12} = \int_{S_1}^{S_2} T_k dS = T_k (S_2 - S_1) =$$

$$= -W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} NRT_k \frac{1}{V} dV = NRT_k \ln \frac{V_2}{V_1} < 0$$

isentrop Kompression (2 → 3):

• hier  $dS = \frac{dQ}{T} = 0$  und demnach gilt für die Änderung der inneren Energie

$$\Delta U_{23} = \int_{T_k}^{T_H} C_V dT = C_V (T_H - T_k) = W_{23} > 0$$

• verrichtete Arbeit:  $W_{23} = - \int_{V_2}^{V_3} p dV$

• isotherme Expansion (3→4):

$$Q_{34} = \int_{S_1}^{S_2} T_H ds = T_H (S_1 - S_2) = -W_{34} > 0$$

• isentrope Expansion (4→1):

$$\Delta U_{41} = \int_{T_H}^{T_K} C_V dT = C_V (T_K - T_H) = -\Delta U_{23} = W_{41}$$

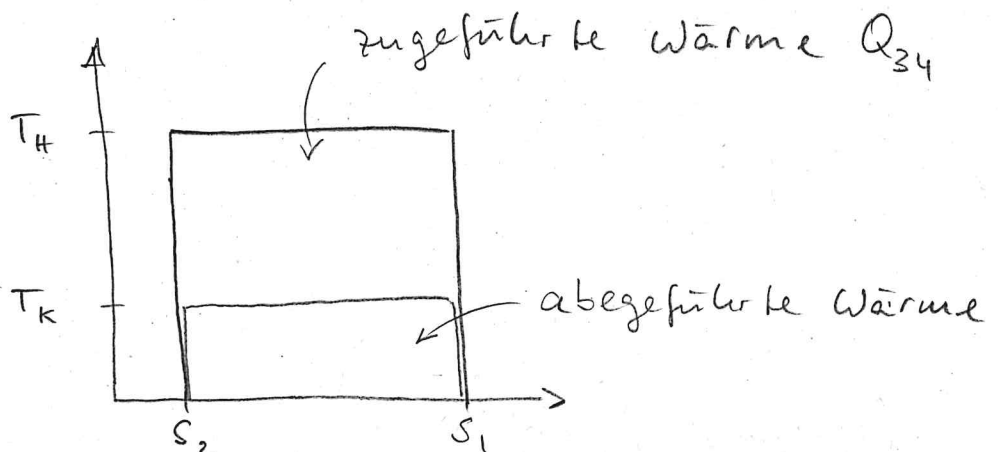
• Wirkungsgrad:

$$\eta = \frac{\text{abgeführte Arbeit}}{\text{zugeführte Wärme}} = \frac{|W_{34} + W_{12}|}{Q_{34}}$$

$$= \frac{|T_H (S_2 - S_1) + T_K (S_1 - S_2)|}{T_H (S_1 - S_2)} = \frac{|(T_H - T_K) (S_2 - S_1)|}{T_H (S_1 - S_2)}$$

$$= 1 - \frac{T_K}{T_H}$$

• S-T Diagramm



# 9. Statistische Ensembles

(120)

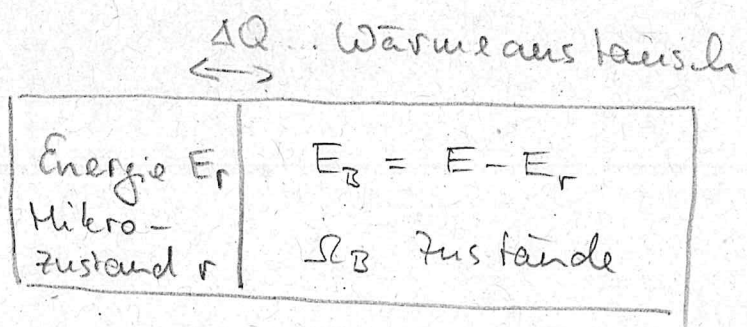
## 9.1 Zustandssummen

- Die mikrokanonische Zustandssumme  $\Omega(E, x)$  bestimmt den Gleichgewichtszustand bei vorgegebener Energie und externen Parametern  $x$ .
- Das grundlegende Postulat der statistischen Physik besagt, dass alle Mikrozustände gleichwahrscheinlich sind, mit

$$P_r(E, x) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E, x)} & \text{für } E - dE \leq E_r(x) \leq E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

- Diese Wahrscheinlichkeiten gehen von einer fest vorgegebenen Energie aus.
- Wir stellen jetzt die Frage, wie diese Wahrscheinlichkeiten aussehen, wenn stattdessen die Temperatur  $T$  vorgegeben wird.

- Das entsprechende statistische Ensemble  $P_r(T, x)$  heißt "kanonisch".
- Zur Bestimmung der Wahrscheinlichkeiten  $P_r(T, x)$  betrachten wir ein kleines System im Mikrozustand  $r$  und mit Energie  $E_r$ , das an ein großes System  $B$  (Wärmebad) gekoppelt ist.
- Die Gesamtenergie  $E = E_r + E_B$  sei erhalten:



• Die Wahrscheinlichkeit das kleine System im Mikrozustand  $r$  sich findet, ist dann

$$P_r \propto \frac{\Omega_B(E - E_r)}{\Omega(E)} = \frac{\text{Anzahl der Zustände im Wärmebad mit Energie } E - E_r}{\text{Anzahl der Zustände des Gesamtsystems}}$$

Da  $E_r \ll E$  können wir nach Potenzen von  $E_r$  entwickeln:

$$\begin{aligned} \ln \Omega_B(E - E_r) &= \ln \Omega_B(E) - \frac{\partial \ln \Omega_B(E)}{\partial E} E_r + \dots \\ &= \ln \Omega_B(E) - \beta E_r + \dots \end{aligned}$$

wobei  $\beta = \frac{1}{k_B T} = \frac{\partial \ln \Omega_B}{\partial E}$  die Temperatur des Wärmebades ist.

Damit ergibt sich

$$P_r(T, x) \propto \frac{\Omega_B(E - E_r(x))}{\Omega(E)} \propto \underbrace{e^{-\beta E_r(x)}}_{\text{sogenaunter Boltzmannfaktor}}$$

↑  
äußerer Parameter des (kleinen) Systems

Verlangen wir normierte Wahrscheinlichkeiten,  $\sum_r P_r(T, x) = 1$ , ergibt sich:

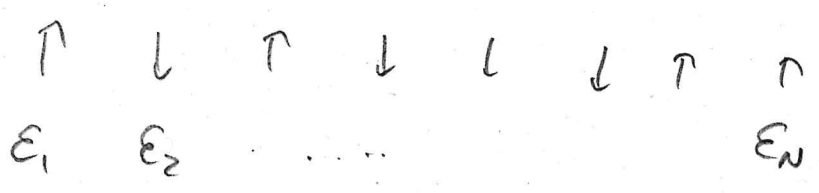
$$P_r(T, x) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r(x)}$$

mit der kanonischen Zustandssumme

$$Z = Z(T, x) = \sum_r e^{-\beta E_r(x)}$$

mikrokanonisch vs. kanonisch

- nicht-wechselwirkende Spins



• Gesamtenergie:  $E_r = \sum_n^N E_n^{(r)}$  ← Energie des n-ten Spins im Mikrozustand r

- im mikrokanonischen Ensemble wird die Gesamtenergie festgehalten

↳ Ziel: Finde alle Zustände r für die gilt  $E \leq E_r \leq E + \delta E!$   
 $\delta E \ll E$

- im kanonischen Ensemble wird die Temperatur T (mittlere Energie pro Freiheitsgrad) festgehalten

die Gesamtenergie ist daher unsharp

$$\begin{aligned}
 \langle E \rangle &= \sum_r E_r \frac{e^{-\beta E_r}}{Z} = \sum_r \sum_n^N E_n^{(r)} \frac{e^{-\beta E_r}}{Z} \\
 &= \sum_n \sum_r E_n^{(r)} \frac{e^{-\beta E_r}}{Z} = \sum_n \langle E_n \rangle \\
 &\qquad\qquad\qquad \uparrow \\
 &\qquad\qquad\qquad \text{mittlere Energie des n-ten Spins}
 \end{aligned}$$



unter der Annahme, dass alle Spins gleich sind (homogenes System), findet man

$$\langle E \rangle = N \langle \epsilon \rangle$$

für die Schwankung der Energie findet man

$$(\Delta E)^2 = \sum_n^N \langle \epsilon_n^2 - \langle \epsilon_n \rangle^2 \rangle = N (\Delta \epsilon)^2$$

↑  
Seite 25

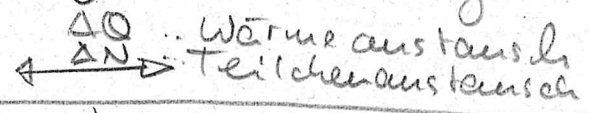
damit ergibt sich für die relative Schwankung

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \gg 1} 0$$

↳ im thermodynamischen Limes, d.h. für  $N \gg 1$  ist auch im kanonischen Ensemble die Energie scharf

hier liefern mikrokanonisches und kanonisches Ensemble dieselben Ergebnisse

Als nächstes betrachten wir eine Situation, in der nicht nur Wärme - sondern auch Teilchen austausch zwischen den beiden Teilsystemen zugelassen wird:



Energie $E_r$	$E_B = E - E_r$
Teilchenzahl $N_r$	$N_B = N - N_r$
Mikrozustand $r$	$\Omega_B$ Zustände

$N_r \ll N$   
 $E_r \ll E$

Damit gilt für die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines Mikrozustandes  $r$  mit Energie  $E_r$  und Teilchenzahl  $N_r$ :

$$P_r \propto \frac{\Omega_B(E - E_r, N - N_r)}{\Omega(E, N)}$$

Mit der Entwicklung

$$\ln \Omega_B(E - E_r, N - N_r) = \ln \Omega_B(E, N)$$

$-\beta\mu$ , chemische Potential

$$- \underbrace{\frac{\partial \ln \Omega_B}{\partial E}}_{\frac{1}{k_B T} = \beta} E_r - \underbrace{\frac{\partial \ln \Omega_B}{\partial N}}_{-\beta\mu} N_r +$$

gilt für die Wahrscheinlichkeiten

$$P_r(T, \mu, x) = \frac{1}{Y} e^{-\beta [E_r(N_r, x) - \mu N_r]}, \text{ wobei}$$

$Y = Y(T, \mu, x) = \sum_r e^{-\beta [E_r(N_r, x) - \mu N_r]}$  die großkanonische Zustandssumme ist.

- Diese hängt von der Temperatur  $T$ , dem chemischen Potential  $\mu$  und den externen Parametern  $x$  ab.
- Der Zusammenhang zwischen der kanonischen und großkanonischen Zustandssumme wird klar, wenn wir schreiben

$$Y(T, \mu, x) = \sum_{\{r\}} \sum_{N_r=0}^N \exp(-\beta [E_r(N_r, x) - \mu N_r])$$

$N \leftarrow$  Gesamtteilchenzahl

Annahme, dass  $\exp(\dots)$  hinreichend schnell abfällt, wenn  $N_r$  groß ist (nur Terme mit  $N_r \ll N$  tragen signifikant bei)

$$= \sum_{N_r=0}^{\infty} z(T, N_r, x) e^{\beta \mu N_r}$$

$\infty$  alle Quantenzahlen außer  $N_r$

$z = e^{\beta \mu}$  wird auch als Fugazität bezeichnet

kanonische Zustandssumme bei festem  $N$

Gewichtung der Teilchenzahlen mit chemischem Potential  $\mu$

Laplace - Transformieren