

# Thermodynamik & statistische Mechanik

FSU Jena - WS 2008/2009

- Notizen -

Stilianos Louca

14. Februar 2009

---

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Vorwort</b>	<b>5</b>
1.1	Was dies ist . . . . .	5
1.2	Verbesserungen . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Vorbetrachtung</b>	<b>6</b>
2.1	Terminologie . . . . .	6
2.1.1	Vollständiger Satz von Zustandsgrößen . . . . .	6
2.1.2	Gleichgewichtszustand . . . . .	6
2.1.3	Irreversibler Prozess . . . . .	6
2.1.4	Extensive Zustandsgrößen . . . . .	6
2.1.5	Intensive Zustandsgrößen . . . . .	6
2.1.6	Wärmebad . . . . .	6
2.1.7	Wechselwirkung mit Umgebung . . . . .	6
2.2	Nullte Hauptsatz der Thermodynamik . . . . .	6
<b>3</b>	<b>1. Hauptsatz</b>	<b>7</b>
3.1	Arbeitsterme . . . . .	7
3.1.1	Deformationsarbeit . . . . .	7
3.1.2	Volumenarbeit . . . . .	7
3.1.3	Magnetisierungsarbeit . . . . .	7
3.1.4	Polarisationsarbeit . . . . .	7
3.1.5	Allgemeiner Arbeitsterm . . . . .	7
3.1.6	Kalorische und Thermische Zustandgleichung . . . . .	8
3.2	Wärmekapazitäten . . . . .	8
3.2.1	Definition: Wärmekapazität . . . . .	8
3.2.2	Wärmekapazitäten von $pVT$ -Systemen . . . . .	8
3.3	Elementare Prozesse bei $pVT$ -Systemen . . . . .	8
3.3.1	Polytrophenprozess . . . . .	9
<b>4</b>	<b>2. Hauptsatz</b>	<b>10</b>
4.1	Kreisprozesse . . . . .	10
4.1.1	Definition: Wärmekraftmaschine, Kältemaschine, Wärmepumpe, Wirkungsgrad . . . . .	10
4.1.2	Der Carnot Prozess . . . . .	10
4.1.3	Stirling . . . . .	11
4.1.4	Diesel . . . . .	11
4.1.5	Otto . . . . .	12
4.2	Der 2. Hauptsatz . . . . .	12
4.2.1	Formulierung . . . . .	12
4.2.2	Folgerung für Kreisprozesse . . . . .	12
4.2.3	Folgerung für den Carnot-Prozess . . . . .	13

4.2.4	Aussage über Wärmepumpen und Kältemaschinen	13
4.3	Die Entropie	13
4.3.1	Definition: Entropie	13
4.3.2	Reversible Ersatzprozesse	13
4.4	Temperaturmessung	14
<b>5</b>	<b>Thermodynamische Potentiale</b>	<b>15</b>
5.1	Zustandsgleichungen	15
5.1.1	Die Gibbsche Fundamentalgleichung	15
5.1.2	Folgerung für die thermische und kalorische Zustandsgleichung	15
5.1.3	Zusammenhang zwischen kalorischen und thermischer Zustandsgleichung	15
5.1.4	Das Differential der Entropie $S = S(T, \mathbf{X}, \mathbf{N})$	16
5.2	Weitere Potentiale	16
5.2.1	Die Freie Energie $F(T, \mathbf{X}, \mathbf{N})$	16
5.2.2	Die Enthalpie $H(S, \mathbf{y}, \mathbf{N})$	16
5.2.3	Freie Enthalpie $G(T, \mathbf{y}, \mathbf{N})$	17
5.2.4	Großkanonisches Potential $\Omega(T, \mathbf{X}, \mu)$	17
5.3	Ableitungen der Potentiale	18
5.3.1	1. Ableitungen	18
5.3.2	Maxwell-Beziehungen	19
5.3.3	Das Guggenheimer-Quadrat	19
5.3.4	Helmholtz-Differentialgleichung	20
5.3.5	Gibbs-Differentialgleichung	20
5.3.6	Aussage über die Wärmekapazitäten	21
5.3.7	Aussage über die chemischen Potentiale	21
5.3.8	Darstellung von $U(S, \mathbf{X}, \mathbf{N})$	22
5.3.9	Folgerung für $G(T, \mathbf{y}, \mathbf{N})$ , $\Omega(T, \mathbf{X}, \mu)$	22
5.3.10	Aussage über extensive Zustandsgrößen $Z(T, \mathbf{y}, \mathbf{N})$	22
<b>6</b>	<b><math>pVT</math>-Systeme</b>	<b>23</b>
6.1	Thermodynamische Koeffizienten in $pVT$ -Systemen	23
6.1.1	Isotherme Kompressibilität	23
6.1.2	Adiabatische Kompressibilität	23
6.1.3	Ausdehnungskoeffizient	23
6.1.4	Isochore Druckkoeffizient	23
6.1.5	Zusammenhang der Kompressibilitäten und Druckkoeffizienten	23
6.2	Die Rolle der Freien Energie in $pVT$ -Systemen	23
6.2.1	Thermische Zustandsgleichung	23
6.2.2	Kalorische Zustandsgleichung	23
6.2.3	Wärmekapazitäten	24
6.2.4	Isotherme Kompressibilität	24
6.2.5	Isochorer Druckkoeffizient	24
6.3	Ideales Gas	24
6.3.1	Wärmekapazitäten	24
6.3.2	Entropie $S(T, V)$	24
6.3.3	Innere Energie $U(S, V)$	24
6.3.4	Freie Energie $F(T, V)$	24
6.3.5	Großkanonisches Potential	24
6.3.6	Chemisches Potential	24
6.4	Van der Waals Gas	25
6.4.1	Thermische Zustandsgleichung	25
6.4.2	Kalorische Zustandsgleichung	25
6.4.3	Innere Energie $U = U(S, V)$	25
6.4.4	Freie Energie $F(T, V)$	25
6.4.5	Phasenübergang Flüssig $\leftrightarrow$ Gasförmig	25
6.5	Photonengas	26
6.5.1	Definition: Photonengas	26
6.5.2	Kalorische Zustandsgleichung	27

6.5.3	Thermische Zustandsgleichung	27
6.5.4	Wärmekapazität	27
6.5.5	Entropie	27
6.5.6	Innere Energie in Potentialform	27
6.5.7	Freie Energie	27
<b>7</b>	<b>Homogene Mischungen</b>	<b>28</b>
7.1	Homogene Mischungen idealer Gase	28
7.1.1	Zustandsgleichungen	28
7.1.2	Mischungsentropie und freie Enthalpie	29
7.1.3	Tangentenregel in binären Mischungen	29
7.2	Reale Mischungen	30
7.2.1	Aktivitätskoeffizienten und Exzessgrößen	30
7.2.2	Verdünnte Lösungen	30
<b>8</b>	<b>Das Nernstsche Wärmetheorem</b>	<b>31</b>
8.1	Verhalten der Entropie am absoluten Nullpunkt	31
8.2	Zustandsgrößen für $T \rightarrow 0$	31
8.2.1	Arbeitsterme $y_i, X_i$	31
8.2.2	Wärmekapazitäten	31
8.2.3	Berechnung von $S(T, \mathbf{Z})$ aus $C_{\mathbf{Z}}(T, \mathbf{Z})$	31
<b>9</b>	<b>Gleichgewicht - Stabilität</b>	<b>32</b>
9.1	Stabilität Thermodynamischer Systeme	32
9.1.1	Abgeschlossene Systeme	32
9.1.2	Systeme mit $S, \mathbf{X} : \text{const}$	32
9.1.3	Systeme mit $T, \mathbf{X} : \text{const}$	32
9.1.4	Systeme mit $S, \mathbf{y} : \text{const}$	32
9.1.5	Systeme mit $T, \mathbf{y} : \text{const}$	33
9.2	Phasengleichgewicht in $pVT$ -Systemen	33
9.2.1	Zweiphasiges $pVT$ -System	33
9.2.2	Einphasiges $pVT$ -System	33
9.2.3	Gibbssche Phasenregel	34
9.2.4	Osmotischer Druck	34
9.2.5	Siedepunkterhöhung & Gefrierpunktniedrigung	34
9.2.6	Chemisches Gleichgewicht - Massenwirkungsgesetz	35
<b>10</b>	<b>Phasenübergänge bei einkomponentigen <math>pVT</math>-Systemen</b>	<b>37</b>
10.1	Phasenübergänge 1. Art	37
10.1.1	Grenzkurve und kritischer Punkt	37
10.1.2	Umwandlungswärme	37
10.2	Phasenübergänge höherer Ordnung	37
10.2.1	Klassifikation	37
10.2.2	Phasenübergang 2. Ordnung	38
10.2.3	Ordnungsparameter	38
<b>11</b>	<b>Klassische kinetische Gastheorie</b>	<b>39</b>
11.1	Zustandsgleichungen für ideales Gas	39
11.2	Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung	39
11.3	Die Boltzmann-Gleichung	39
11.3.1	Das H-Theorem	40
11.3.2	Verallgemeinerte Boltzmann-Gleichung	40

<b>12 Verteilungen im Phasenraum</b>	<b>41</b>
12.1 Grundlagen	41
12.1.1 Das Konzept der Wahrscheinlichkeitsdichte im Phasenraum	41
12.1.2 Das Liouville Theorem	41
12.1.3 Die Entropie allgemeiner Systeme mit Wahrscheinlichkeitsdichte	42
12.2 Abgeschlossene Systeme - Mikrokanonische Verteilung	42
12.2.1 Definition: Mikrokanonische Gesamtheit abgeschlossener Systeme	42
12.2.2 Prinzip der á priori Gleichwahrscheinlichkeit	42
12.2.3 Entropie in abgeschlossenen Systemen	42
12.3 Geschlossene Systeme - Kanonische Verteilung	43
12.3.1 Die kanonische Verteilung	43
12.3.2 Die freie Energie geschlossener Systeme	43
12.3.3 Zusammenhang kanonischer und mikrokanonischer Verteilung	43
12.3.4 Energieverteilung und Entropie	44
12.3.5 Der Virialsatz	44
12.3.6 Separierung der Wahrscheinlichkeiten	44
12.4 Der Paramagnetismus	45
12.5 Offene Systeme - Großkanonische Verteilung	45
12.5.1 Definition: Großkanonische Verteilung	45
12.5.2 Großkanonisches Potential und Entropie	46
12.5.3 Zusammenhang mit der kanonischen Verteilung	46
12.5.4 Mittlere Teilchenzahl	46
12.5.5 Mittlere Energie	46
<b>13 Anhang</b>	<b>47</b>
13.1 Nützliche Formeln aus der Analysis	47
13.1.1 Implizite Funktionen	47
13.1.2 Volumen einer Kugel	47
13.1.3 Stirlingsche Formel	47
13.2 Legendre Transformation	47
13.2.1 Definition: Legendre Transformation	47
13.3 Definitheit von Bilinearformen	48
13.3.1 Definition: Definitheit	48
13.3.2 Notwendige Bedingungen	48
13.3.3 Hinreichende Bedingungen	48
13.4 Extrema unter Nebenbedingungen	48
13.4.1 Notwendiges Kriterium für Extremum unter Nebenbedingung	48
13.4.2 Hinreichendes Kriterium für isoliertes, lokales Extremum	49
13.4.3 Spezialfall: Lineare Nebenbedingungen	49
13.5 Beweise thermodynamischer Relationen	49
13.5.1 Zusammenhang zwischen thermischer & kalorischer Zustandsgleichung	49

# 1 Vorwort

## 1.1 Was dies ist

Hierbei handelt es sich um eine Formelsammlung und grobe Notizen zum Thema *Thermodynamik & statistische Mechanik*. Ein Großteil des in diesem Dokument erscheinenden Stoffes wurde aus der entsprechenden Vorlesung von Prof. Schäfer, die an der FSU im WS 2008/2009 gehalten wurde, übernommen.

## 1.2 Verbesserungen

Ich werde immer mal diese Sammlung verbessern bzw. erweitern. Im Falle von Fehlern, ist mir Bescheid zu sagen das beste was du machen kannst, da so alle davon profitieren können. Wissen ist das einzige auf dieser Welt das vom Teilen mehr wird! Ich bin zu erreichen unter [stilianos.louca@apfel.uni-jena.de](mailto:stilianos.louca@apfel.uni-jena.de), ohne das *Obst*.

## 2 Vorbetrachtung

### 2.1 Terminologie

#### 2.1.1 Vollständiger Satz von Zustandsgrößen

Ein kleinstmöglicher Satz von Zustandsgrößen, der zur vollständigen Charakterisierung des Zustands eines thermodynamischen Systems notwendig ist, heißt *vollständiger Satz von Zustandsgrößen*. Die Zustandsgrößen des vollständigen Satzes heißen *unabhängige* Zustandsgrößen, alle anderen *abhängige Zustandsgrößen*. Die Anzahl der unabhängigen Zustandsgrößen heißt *Freiheitsgrad* des Systems.

#### 2.1.2 Gleichgewichtszustand

Nach hinreichend langer Zeit geht ein sich selbst überlassenes System in einen Gleichgewichtszustand über, den er von selbst nicht wieder verlässt. Dies ist eine Erfahrungstatsache (Grundpostulat) der Thermodynamik. Man unterscheidet zwischen *inneren* Gleichgewichtszustand (keine Wechselwirkung mit Umgebung) und *äußeren* Gleichgewichtszustand (unter Vorhandensein von Wechselwirkungen mit Umgebung).

#### 2.1.3 Irreversibler Prozess

Ein Prozess  $Z_1 \rightarrow Z_2$  heißt *irreversibel*, wenn bei jedem Prozess  $Z_2 \rightarrow Z_3 = Z_1$  in der Umgebung Veränderungen zurückbleiben. Ein Prozess heißt *reversibel*, wenn der Ausgangszustand des Systems  $Z_1$  ohne verbleibende Veränderungen in der Umgebung wiederhergestellt werden kann.

Im Grenzfall eines (idealisierten) reversiblen Prozesses, werden nur Gleichgewichtszustände durchlaufen (*quasistatischer* Ablauf), und zwar so langsam, dass die im System ablaufenden mikroskopischen Prozesse, die entsprechenden makroskopischen Zustände *einstellen* können.

#### 2.1.4 Extensive Zustandsgrößen

Größen die für materielle Systeme der Substanzmenge (Masse) der Phase, der sie zugeordnet sind, proportional sind.

#### 2.1.5 Intensive Zustandsgrößen

Größen, die unabhängig von der Substanzmenge der ihnen zugeordneten Phase sind. Der Quotient zweier extensiven Größen ist eine intensive Größe.

#### 2.1.6 Wärmebad

Kann man die Umgebung eines Systems  $S$  als ein derart großes System auffassen, dass sich seine Temperatur bei Entnahme einer endlichen Wärmemenge praktisch nicht ändert, so sagt man,  $S$  befinde sich in einem *Wärmebad* (*Wärmereservoir*).

#### 2.1.7 Wechselwirkung mit Umgebung

Je nach Wechselwirkung des Systems mit der Umgebung, unterscheidet man zwischen:

- **Offenes System:** Energieaustausch und Stoffaustausch mit Umgebung.
- **Geschlossenes System:** Energieaustausch, aber kein Stoffaustausch.
- **Thermisch (adiabatisch) isoliertes System:** Kein Wärme- und Stoffaustausch.
- **Abgeschlossenes System:** Kein Energieaustausch und kein Stoffaustausch.

## 2.2 Nullte Hauptsatz der Thermodynamik

Für jedes thermodynamische System existiert eine intensive (skalare) Zustandsgröße, die Temperatur genannt wird. Ihre Gleichheit ist notwendige und hinreichende Voraussetzung für das thermische Gleichgewicht zweier Systeme.

Zwei Systeme, die sich im thermischen Gleichgewicht mit einem dritten System befinden, sind auch untereinander im thermischen Gleichgewicht, haben also die gleiche Temperatur.

### 3 1. Hauptsatz

Jedes thermodynamische System besitzt eine extensive (skalare) Zustandsgröße  $U$ , die *innere Energie*. Sie wächst durch Zufuhr von Arbeit ( $\delta W$ ) und Wärme ( $\delta Q$ ):

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1)$$

**Folgerung:** Es ist unmöglich, ein *perpetuum mobile 1. Art* zu konstruieren, d.h. eine periodisch arbeitende Maschine, die Arbeit abgibt, ohne Energie in irgendeiner Form aufzunehmen.

#### 3.1 Arbeitsterme

##### 3.1.1 Deformationsarbeit

Für homogene Medien ist die massenspezifische Arbeit gegeben durch

$$\delta w = (\nabla \cdot \sigma) \cdot d\mathbf{s} + \sigma * d\varepsilon \quad , \quad \sigma * \varepsilon := \sigma_{nl} \varepsilon_{nl}$$

mit dem elastischen Spannungstensor  $\sigma$  und dem Deformationstensor

$$\varepsilon_{nl}(x_k) = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial s_l}{\partial x_n} + \frac{\partial s_n}{\partial x_l} - \frac{\partial s_k}{\partial x_l} \frac{\partial s_k}{\partial x_n} \right)$$

wobei  $\mathbf{s}(x)$  die *Verschiebung* der Massenpunkte an der Stelle  $x$  ist.

##### 3.1.2 Volumenarbeit

Für homogene und isotrope Medien ist

$$\delta W = -p dV$$

mit der Volumenänderungsform  $dV$  und dem Druck im Medium  $p$ .

##### 3.1.3 Magnetisierungsarbeit

Die Ummagnetisierungsarbeit (pro Volumeneinheit), die bei einer Änderung der Magnetisierung  $\mathbf{M}$  im Magnetfeld  $\mathbf{H}$  durchgeführt wird, ist gegeben durch die Form

$$\delta w = \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}$$

##### 3.1.4 Polarisationsarbeit

Auf die Volumeneinheit bezogene Arbeit, die bei einer Polarisationsänderung im elektrischen Feld geleistet wird:

$$\delta w = \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P}$$

mit der Polarisierung  $\mathbf{P}$  im elektrischen Feld  $\mathbf{E}$ .

##### 3.1.5 Allgemeiner Arbeitsterm

Allgemeine Erfahrung zeigt, dass  $\delta W$  bei reversiblen Zustandsänderungen folgende Gestalt besitzt:

$$\delta W = - \sum_i y_i dX_i \quad (2)$$

mit den extensiven Zustandsgrößen  $X_i$  und intensiven Zustandsgrößen  $y_i$  (verallgemeinerte Kräfte).

### 3.1.6 Kalorische und Thermische Zustandsgleichung

Kalorische Zustandsgleichung verknüpft innere Energie mit den Zustandsgrößen  $X_i$  (vgl. Arbeitsterm 2) und Temperatur  $T$ :

$$U = U(T, \mathbf{X})$$

Thermische Zustandsgleichungen verknüpfen Temperatur mit den  $y, \mathbf{X}$ :

$$y_i = y_i(T, \mathbf{X})$$

(vgl. Abschnitt 5.1.2).

**Speziell** für ideales Gas:  
Kalorische (Gay-Lussac):

$$U(T, V) = \underbrace{C_V}_{\text{const}} T + \text{const} \quad , \quad C_V : \text{const}$$

Thermische (Boyle-Mariotte):

$$pV = NkT$$

## 3.2 Wärmekapazitäten

### 3.2.1 Definition: Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität  $C_{z_1, \dots, z_n}$  ist definiert über

$$\delta Q = C_{z_1, \dots, z_n} dT$$

mit der dem System zugeführten Wärme  $\delta Q$  unter Konstanthaltung des Satzes  $z_1, \dots, z_n$ .

### 3.2.2 Wärmekapazitäten von $pVT$ -Systemen

Volumenspezifische Wärmekapazität:

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N}$$

Druckspezifische Wärmekapazität:

$$C_p = C_V + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, N} + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, N}$$

## 3.3 Elementare Prozesse bei $pVT$ -Systemen

Wichtige Kategorien von Prozessen:

- Isothermer Prozess:  $T : \text{const}$
- Isochorer Prozess:  $V : \text{const}$
- Isobarer Prozess:  $p : \text{const}$
- Polytroper Prozess:  $C : \text{const}$  mit  $\delta Q = C dT$ . Speziell adiabatischer:  $C = 0$



### 3.3.1 Polytropenprozess

Differentialgleichung in  $T = T(V)$  bei konstanter Teilchenzahl:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{C_p - C_V}{C - C_V} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$$

In  $p = p(V)$  analog:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \frac{dp}{dV} = - \frac{C_p - C}{C_V - C} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$$

**Speziell:** Beim adiabatischen Prozess ( $C = 0$ ) eines idealen Gases gelten die Beziehungen:

$$pV^\delta : \text{const}, \quad TV^{\delta-1} : \text{const}, \quad p^{(1-\delta)/\delta} T : \text{const}$$

mit dem Adiabatenkoeffizienten

$$\delta := \frac{C_p}{C_V}$$

## 4 2. Hauptsatz

### 4.1 Kreisprozesse

#### 4.1.1 Definition: Wärmekraftmaschine, Kältemaschine, Wärmepumpe, Wirkungsgrad

Ein Kreisprozess, der einer kälteren Umgebung Wärme entzieht ( $Q_+$ ) und unter Verrichtung von Arbeit am System, einer wärmeren Umgebung Wärme ( $-Q_-$ ) zuführt, heißt *Wärmepumpe* bzw. *Kühlmaschine*. Je nach Verwendungszweck der Maschine definiert man den Wirkungsgrad:

$$\eta_{\text{heat}} = -\frac{Q_-}{W} \quad \text{für Wärmepumpen}$$

$$\eta_{\text{cool}} = \frac{Q_+}{W} \quad \text{für Kühlmaschinen}$$

Ein zwischen zwei Wärmereservoirs arbeitender, mit Abgabe von Arbeit  $-W$  nach außen verbundener, Kreisprozess heißt *Wärmekraftmaschine*. Sein Wirkungsgrad ist definiert als

$$\eta_{\text{work}} = \frac{-W}{Q_+}$$

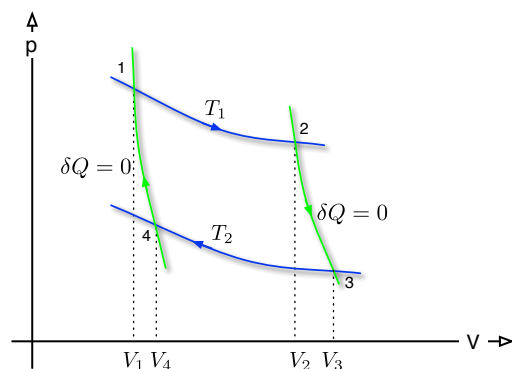
mit der dem System direkt zugeführten Wärme  $Q_+$ .

#### 4.1.2 Der Carnot Prozess

Reversibler, zwischen zwei Wärmebädern (Temperaturen  $T_1 > T_2$ ) laufender Kreisprozess. Bei einem Umlauf wird dem Wärmebad  $T_1$  die Wärmemenge  $Q_1$  entnommen und dem Wärmebad  $T_2$  die Wärme  $-Q_2$  zugeführt. Die Energiedifferenz  $Q_1 + Q_2$  wird als Arbeit nach außen abgegeben.

Speziell in einem  $pVT$ -System, kann der Carnot-Prozess durch folgende Schritte realisiert werden:

1. Isotherme Expansion ( $T = T_1 : \text{const}$ )
2. Adiabatische Expansion ( $T_1 \mapsto T_2$ )
3. Isotherme Kompression ( $T = T_2 : \text{const}$ )
4. Adiabatische Kompression ( $T_2 \mapsto T_1$ )



**Abbildung 1:**  $pV$ -Diagramm eines Carnot-Prozesses für ein  $pVT$ -System.

Die gesamte vom System (an die Umgebung) errichtete Arbeit  $-W$  ist gegeben durch

$$-W = (T_1 - T_2) \cdot (S_2 - S_1)$$

Der Wirkungsgrad  $\eta_c$  des Prozesses ergibt sich als

$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

### Bemerkungen:

- Der Wirkungsgrad gibt den Anteil der zugeführten Wärme, der in Arbeit umgewandelt wird, an. Der Rest wird als Wärme wieder abgegeben.

- Zu erkennen ist:

$$\left| \frac{Q_1}{Q_2} \right| = \frac{T_1}{T_2}$$

(vgl. Abschnitt 4.2.2).

- Als reversibler Kreisprozess, kann der Carnot-Prozess auch umgekehrt ablaufen (Wärmepumpe bzw. Kältemaschine).

### 4.1.3 Stirling

Besteht aus zwei Isothermen und zwei Isochoren:

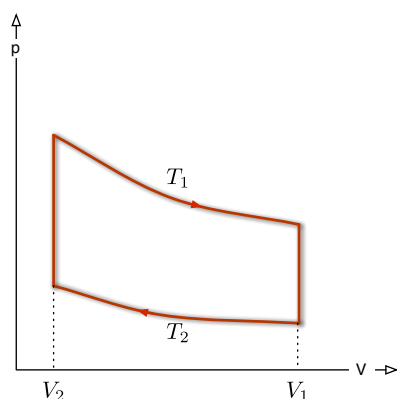


Abbildung 2: Stirlingscher Kreisprozess im  $pV$ -Diagramm.

Wirkungsgrad für reversiblen Prozess:

$$\eta_s = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

### 4.1.4 Diesel

Besteht aus zwei Adiabaten, einer Isochoren und einer Adiabaten:

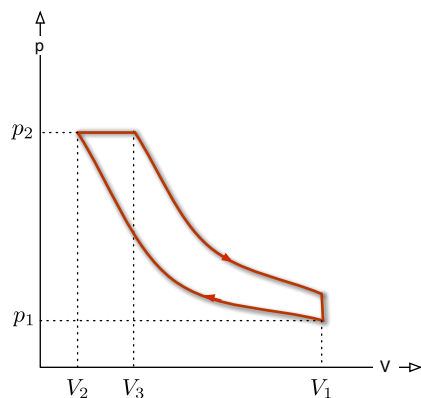


Abbildung 3: Dieselscher Kreisprozess im  $pV$ -Diagramm.

Wirkungsgrad für reversiblen Prozess:

$$\eta_d = 1 - \frac{1}{\kappa \varepsilon^{\kappa-1}} \cdot \frac{\varphi^\kappa - 1}{\varphi - 1}$$

mit

$$\varphi := \frac{V_3}{V_1}, \quad \varepsilon = \frac{V_1}{V_2}$$

und Adiabatenexponent  $\kappa = \frac{C_P}{C_V}$ .

#### 4.1.5 Otto

Besteht aus zwei Isochoren und zwei Adiabaten:

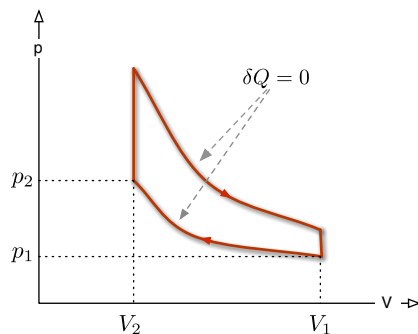


Abbildung 4: Otto Kreisprozess im  $pV$ -Diagramm.

Wirkungsgrad für reversiblen Prozess:

$$\eta_o = 1 - \varepsilon^{1-\kappa}$$

mit dem *Verdichtungsverhältnis*

$$\varepsilon = \frac{V_1}{V_2}$$

und Adiabatenexponent  $\kappa = \frac{C_P}{C_V}$ .

## 4.2 Der 2. Hauptsatz

### 4.2.1 Formulierung

Es ist unmöglich, ein *perpetuum mobile 2. Art* zu konstruieren, d.h eine periodisch arbeitende Maschine, die weiter nichts als Arbeitsleistung und Abkühlung eines Reservoirs bewirkt.

Äquivalente Formulierung (Clausius): Es ist unmöglich eine periodisch arbeitende Maschine zu konstruieren, die nichts weiter bewirkt als Entnahme von Wärme aus einem Reservoir und Zuführen der gleichen Wärmemenge in ein Reservoir höherer Temperatur.

### 4.2.2 Folgerung für Kreisprozesse

Für jeden reversiblen Kreisprozess gilt:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

(Clausiuscher Wärmesummensatz). Im Falle eines irreversiblen Kreisprozesses gilt

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

### 4.2.3 Folgerung für den Carnot-Prozess

Für zwischen zwei Temperaturen  $T_1, T_2$  arbeitende Wärmekraftmaschinen, gilt:

$$\eta \leq \eta_{\text{rev}} \leq \eta_c$$

mit dem allgemeinen Wirkungsgrad  $\eta$ , dem Wirkungsgrad bei reversibler Prozessführung  $\eta_{\text{rev}}$  und dem Carnot-Wirkungsgrad  $\eta_c$ .

### 4.2.4 Aussage über Wärmepumpen und Kältemaschinen

Für alle zwischen zwei Temperaturen  $T_1 > T_2$  arbeitenden Wärmepumpen gilt:

$$\eta_{\text{heat}} \leq \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

Analog für Kältemaschinen:

$$\eta_{\text{cool}} \leq \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

Im Grenzfall reversibler Prozessführung gelten die Gleichheitszeichen.

## 4.3 Die Entropie

### 4.3.1 Definition: Entropie

Jedes thermodynamische System besitzt eine extensive (skalare) Zustandsgröße  $S$ , die *Entropie*. Ihre Änderung bei **reversiblen** Zustandsänderungen (eines nicht abgeschlossenen Systems) berechnet man, indem man die zugeführte Wärmemenge  $\delta Q$  durch die Temperatur  $T$  dividiert. In Formeln:

$$dS = dS_{\text{rev}} + dS_{\text{irr}}$$

mit

$$dS_{\text{rev}} = \frac{\delta Q}{T}, \quad dS_{\text{irr}} \geq 0$$

**Bemerkungen:**

- Bei abgeschlossenen Systemen ( $\delta Q = 0$ ) gilt stets

$$dS \geq 0$$

- Bei irreversiblen Prozessen abgeschlossener Systeme ist sogar

$$dS > 0$$

- Bei reversiblen Prozessen abgeschlossener Systeme analog

$$dS = 0$$

- Da die Entropie differenziell definiert wurde, ist sie nur bis auf eine additive Konstante bestimmt.

### 4.3.2 Reversible Ersatzprozesse

Die Entropieänderung bei einem irreversiblen Prozess zwischen zwei Zuständen  $Z_1, Z_2$  kann berechnet werden, indem ein beliebiger reversibler Prozess  $Z_1 \xrightarrow{\text{rev}} Z_2$  betrachtet wird. Mit  $dS = \delta Q/T$  folgt dann für den reversiblen Ersatzprozess

$$dU = T dS - p dV \Leftrightarrow dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV \Leftrightarrow S = S(U, V)$$

(vgl. Gibbs Fundamentalgleichung Abschnitt 5.1.1).

## 4.4 Temperaturmessung

Thermische und kalorische Zustandsgleichung sind für ein  $pVT$ -System nicht unabhängig von einander vorgebar. Es gilt

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

Gesucht ist eine Beziehung zwischen einer empirisch festgelegten Temperatur  $\tilde{T}$  und der thermodynamischen Temperatur  $T$ . Dabei seien  $p, U$  als Funktionen von  $V, \tilde{T}$  bekannt. Es ergibt sich die Differentialgleichung

$$\frac{dT}{d\tilde{T}} = T \cdot \frac{\left( \frac{\partial p}{\partial \tilde{T}} \right)_V}{p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\tilde{T}}}$$

mit der Lösung

$$\ln \left[ \frac{T}{T_0} \right] = \int_{\tilde{T}_0}^{\tilde{T}} \frac{\left( \frac{\partial p}{\partial \tilde{T}} \right)_V}{p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\tilde{T}}} d\tilde{T}'$$

Als Bezugspunkt  $T_0 = T(\tilde{T}_0)$  kann der Tripelpunkt des Wassers  $T_0 = 273.16$  K gewählt werden, wobei dort  $\tilde{T}_0$  gemessen werden muss.

# 5 Thermodynamische Potentiale

## 5.1 Zustandsgleichungen

### 5.1.1 Die Gibbsche Fundamentalgleichung

Für reversible Zustandsänderungen gilt

$$dU = T dS - \sum_i y_i dX_i + \sum_i \mu_i dN_i$$

wobei die intensiven Größen  $y_i$  und extensiven Größen  $X_i$  gemäß Gleichung 2 gegeben sind. Die skalaren Zustandsvariablen  $\mu_i$  sind die so genannten *chemischen Potentiale*, gegeben durch

$$\mu_i = \mu_i(S, \mathbf{X}, \mathbf{N}) := \left( \frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, \mathbf{X}, N_{j \neq i}}$$

mit der Teilchenzahl  $N_i$  der  $i$ -ten Teilchensorte.

#### Bemerkung:

- Als Quotienten extensiver Zustandsgrößen, sind die chemischen Potentiale intensive Zustandsgrößen.
- Durch Umformung erhält man

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{1}{T} \sum_i y_i dX_i - \frac{1}{T} \sum_i \mu_i dN_i$$

- Die Gibbsche Fundamentalgleichung, (bzw.  $U = U(S, \mathbf{X}, \mathbf{N})$ ) enthält die gesamte Information über ein physikalisches System.  $U(S, \mathbf{X}, \mathbf{N})$  wird daher *thermodynamisches Potential* genannt.

### 5.1.2 Folgerung für die thermische und kalorische Zustandsgleichung

Aus der inneren Energie  $U = U(S, \mathbf{X}, \mathbf{N})$  erhält man über die Gibbsche Fundamentalgleichung kalorische und thermische Zustandsgleichungen:

$$T = T(S, \mathbf{X}, \mathbf{N}) = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{\mathbf{X}, \mathbf{N}} \Rightarrow S = S(T, \mathbf{X}, \mathbf{N}) \Rightarrow U = U(T, \mathbf{X}, \mathbf{N})$$

$$y_i = \underbrace{y_i(S, \mathbf{X}, \mathbf{N})}_{y_i(S(T, \mathbf{X}, \mathbf{N}), \mathbf{X}, \mathbf{N})} = - \left( \frac{\partial U}{\partial X_i} \right)_{S, X_{j \neq i}, \mathbf{N}} \Rightarrow y_i = y_i(T, \mathbf{X}, \mathbf{N})$$

Die Anzahl der thermischen Zustandsgleichungen  $y_i = y_i(T, \mathbf{X}, \mathbf{N})$  ist somit insbesondere durch die Anzahl der Arbeitsterme in der Gibbschen Fundamentalgleichung festgelegt.

### 5.1.3 Zusammenhang zwischen kalorischen und thermischer Zustandsgleichung

Aus der Gibbschen Fundamentalgleichung lässt sich zeigen (siehe Anhang 13.5.1):

$$T \left( \frac{\partial y_i}{\partial T} \right)_{\mathbf{X}, \mathbf{N}} = \left( \frac{\partial U}{\partial X_i} \right)_{T, X_{j \neq i}, \mathbf{N}} + y_i \quad (3)$$

Somit kann insbesondere (für festes  $\mathbf{N}$ ) die kalorische Zustandsgleichung aus den thermischen Zustandsgleichungen und der Temperaturabhängigkeit der inneren Energie erhalten werden.

### 5.1.4 Das Differential der Entropie $S = S(T, \mathbf{X}, \mathbf{N})$

Das Differential  $dS$  besitzt die Darstellung

$$dS = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathbf{X}, \mathbf{N}} dT + \sum_i \left( \frac{\partial y_i}{\partial T} \right)_{\mathbf{X}, \mathbf{N}} dX_i - \frac{1}{T} \sum_i \mu_i dN_i \quad (4)$$

Insbesondere gilt

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathbf{X}, \mathbf{N}} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathbf{X}, \mathbf{N}} \quad (5)$$

und

$$\left( \frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{T, X_{j \neq i}, \mathbf{N}} = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial X_i} \right)_{T, X_{j \neq i}, \mathbf{N}} + y_i \right]$$

## 5.2 Weitere Potentiale

Über Legendre Transformationen von  $U = U(S, \mathbf{X}, \mathbf{N})$  lassen sich weitere, die gleiche Information enthaltende, Potentiale definieren, jeweils abhängig von ihren *natürlichen* Variablen. Die im folgenden angegebenen Potentiale sind ebenfalls extensive, eindeutige Zustandsfunktionen (Einheit: Energie)

### 5.2.1 Die Freie Energie $F(T, \mathbf{X}, \mathbf{N})$

Legendre Transformation von  $U(S, \mathbf{X}, \mathbf{N})$  nach der Variablen  $S$  liefert das Potential

$$U^*(T, \mathbf{X}, \mathbf{N}) =: -F(T, \mathbf{X}, \mathbf{N})$$

in den Variablen  $T, \mathbf{X}, \mathbf{N}$ , das heißt es ist

$$F = U - TS$$

(vgl. Darstellung 17 der Legendre Transformation). Man nennt das Potential  $F$  *freie Energie*. Per Konstruktion

$$dF = -S dT - \sum_i y_i dX_i + \sum_i \mu_i dN_i \quad (6)$$

### 5.2.2 Die Enthalpie $H(S, \mathbf{y}, \mathbf{N})$

Legendre Transformation von  $U(S, \mathbf{X}, \mathbf{N})$  nach  $\mathbf{X}$  liefert das Potential

$$U^*(S, -\mathbf{y}, \mathbf{N}) =: -H(S, \mathbf{y}, \mathbf{N})$$

in den Variablen  $S, \mathbf{y}, \mathbf{N}$ , das heißt

$$H = U + \sum_i y_i X_i$$

Per Konstruktion

$$dH = T dS + \sum_i X_i dy_i + \sum_i \mu_i dN_i$$

Man nennt das Potential  $H$  *Enthalpie*.

**Speziell** für  $pVT$ -Systeme ( $X = V, y = p$ ):

$$H = U + pV$$



### 5.2.3 Freie Enthalpie $G(T, \mathbf{y}, \mathbf{N})$

Legendre Transformation von  $F(T, \mathbf{X}, \mathbf{N})$  nach  $\mathbf{X}$  liefert die *Freie Enthalpie*

$$F^*(T, -\mathbf{y}, \mathbf{N}) =: -G(T, \mathbf{y}, \mathbf{N})$$

in den Variablen  $T, \mathbf{y}, \mathbf{N}$ , also

$$G = U - TS + \sum_i y_i X_i$$

Per Konstruktion

$$dG = -S dT + \sum_i X_i dy_i + \sum_i \mu_i dN_i$$

**Speziell** für  $pVT$ -Systeme

$$G = U + pV - TS$$

### 5.2.4 Großkanonisches Potential $\Omega(T, \mathbf{X}, \boldsymbol{\mu})$

Legendre Transformation von  $F(T, \mathbf{X}, \mathbf{N})$  nach  $\mathbf{N}$  liefert das *Großkanonische Potential*

$$F^*(T, \mathbf{X}, \boldsymbol{\mu}) =: -\Omega(T, \mathbf{X}, \boldsymbol{\mu})$$

in den Variablen  $T, \mathbf{X}, \boldsymbol{\mu}$ , also

$$\Omega = U - TS - \sum_i \mu_i N_i$$

Per Konstruktion

$$d\Omega = -S dT - \sum_i y_i dX_i - \sum_i N_i d\mu_i$$

## 5.3 Ableitungen der Potentiale

### 5.3.1 1. Ableitungen

Aus den oben eingeführten Potentialen kann man ablesen:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{\mathbf{x}, \mathbf{N}} = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{\mathbf{y}, \mathbf{N}}$$

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\mathbf{x}, \mathbf{N}} = \frac{1}{y_i} \left( \frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{U, X_{j \neq i}, \mathbf{N}}$$

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left( \frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, \mathbf{x}, N_{j \neq i}} = -T \left( \frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{U, \mathbf{x}, N_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, \mathbf{x}, N_{j \neq i}} \\ &= \left( \frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S, \mathbf{y}, N_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, \mathbf{y}, N_{j \neq i}} \end{aligned}$$

$$X_i = \left( \frac{\partial H}{\partial y_i} \right)_{S, y_{j \neq i}, \mathbf{N}} = \left( \frac{\partial G}{\partial y_i} \right)_{T, y_{j \neq i}, \mathbf{N}}$$

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\mathbf{x}, \mathbf{N}} = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{\mathbf{y}, \mathbf{N}} = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\mathbf{x}, \boldsymbol{\mu}}$$

$$y_i = - \left( \frac{\partial U}{\partial X_i} \right)_{S, X_{j \neq i}, \mathbf{N}} = T \left( \frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{U, X_{j \neq i}, \mathbf{N}} = - \left( \frac{\partial F}{\partial X_i} \right)_{T, X_{j \neq i}, \mathbf{N}} = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial X_i} \right)_{T, X_{j \neq i}, \boldsymbol{\mu}}$$

$$N_i = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu_i} \right)_{T, \mathbf{x}, \mu_{j \neq i}}$$

### 5.3.2 Maxwell-Beziehungen

Durch 2 mal Differenzieren erhält man aus den Potentialen mit dem Satz von Schwarz unter anderem:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X_i}\right)_{S, X_{j \neq i}, \mathbf{N}} = - \left(\frac{\partial y_i}{\partial S}\right)_{\mathbf{X}, \mathbf{N}}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial y_i}\right)_{S, X_{j \neq i}, \mathbf{N}} = \left(\frac{\partial X_i}{\partial S}\right)_{y_i, X_{j \neq i}, \mathbf{N}}$$

$$\left(\frac{\partial y_j}{\partial X_i}\right)_{S, X_{k \neq i}, \mathbf{N}} = \left(\frac{\partial y_i}{\partial X_j}\right)_{S, X_{k \neq i}, \mathbf{N}}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X_i}\right)_{T, X_{j \neq i}, \mathbf{N}} = \left(\frac{\partial y_i}{\partial T}\right)_{\mathbf{X}, \mathbf{N}}$$

$$\left(\frac{\partial y_j}{\partial X_i}\right)_{T, X_{k \neq i}, \mathbf{N}} = \left(\frac{\partial y_i}{\partial X_j}\right)_{T, X_{k \neq j}, \mathbf{N}}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial y_i}\right)_{T, X_{j \neq i}, \mathbf{N}} = - \left(\frac{\partial X_i}{\partial T}\right)_{y_i, X_{j \neq i}, \mathbf{N}}$$

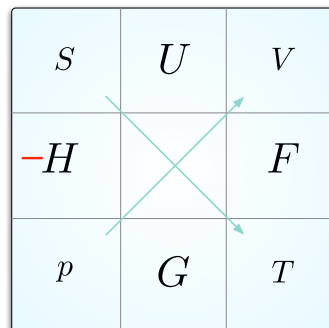
$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j}\right)_{T, \mathbf{X}, N_{k \neq j}} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial N_i}\right)_{T, \mathbf{X}, N_{k \neq i}}$$

$$\left(\frac{\partial N_i}{\partial X_j}\right)_{T, X_{k \neq j}, \boldsymbol{\mu}} = - \left(\frac{\partial y_j}{\partial \mu_i}\right)_{T, \mathbf{X}, \mu_{k \neq i}}$$

$$\left(\frac{\partial N_i}{\partial T}\right)_{\mathbf{X}, \boldsymbol{\mu}} = \left(\frac{\partial S}{\partial \mu_i}\right)_{T, \mathbf{X}, \mu_{k \neq i}}$$

### 5.3.3 Das Guggenheimer-Quadrat

Guggenheimer Quadrat als Merkhilfe der wichtigsten Potentiale und Maxwell-Beziehungen für feste  $\mathbf{N}$  und  $X = V, y = p$ .



**Abbildung 5:** Guggenheimer Quadrat

- Natürliche Variablen der Potentiale  $U, F, G, H$  gegeben als nächste Nachbarn im Quadrat.

- Differentieller Ausdruck für Potentiale  $U, F, G, H$  ergibt sich durch Differentialformen der natürlichen Variablen, jeweils mit dem diagonal-gegenüberliegenden Ausdruck als Vorfaktor und Pfeilrichtung als Vorzeichen.

Beispiel:

$$dU = T dS - p dV$$

- Durch Wahl zweier horizontaler oder vertikaler, gegenüber liegenden, Kanten des Quadrats und Wahl einer Anfangsseite (links bzw. oben oder rechts bzw. unten) ergibt sich Maxwell-Beziehung wie folgt:

Jede Kante bildet eine Seite der Gleichung, wobei die *erste* Größe im Zähler, die *letzte* Größe im Nenner der Ableitung zu finden sind. Im Spezialfall dass  $S, p$  auf der einen Seite der Gleichung sind, ist die Ableitung mit einem '·' zu versehen. Konstant gehaltene Variable findet sich jeweils im Nenner der anderen Ableitung.

Beispiel: Linke und rechte Kante ergeben (mit Wahl der Reihenfolge oben→unten) die Maxwell-Beziehung

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

- Regeln können Verallgemeinert werden:  $V \rightarrow \mathbf{X}, p \rightarrow \mathbf{y}$ .
- Merkgel für Quadrat: **V**iele **F**rauen **T**ragen **G**erne **p**rivat **H**eiße **S**exy **U**nterwäsche.

### 5.3.4 Helmholtz-Differentialgleichung

Per Konstruktion erfüllt die Freie Energie  $F(T, \mathbf{X}, \mathbf{N})$  die *Helmholtz-Differentialgleichung*

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

mit der Lösung

$$F = -T \int \frac{U}{T^2} dT + f_F(\mathbf{X}, \mathbf{N})$$

**Speziell** für  $pVT$ -Systeme

$$F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, \mathbf{N}} = U \tag{7}$$

### 5.3.5 Gibbs-Differentialgleichung

Per Konstruktion erfüllt die freie Enthalpie  $G(T, \mathbf{y}, \mathbf{N})$  die *Gibbs-Differentialgleichung*

$$G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\mathbf{y}, \mathbf{N}} = H, \quad H = H(T, \mathbf{y}, \mathbf{N})$$

mit der Lösung

$$G = -T \int \frac{H}{T^2} dT + f_G(\mathbf{y}, \mathbf{N})$$

**Speziell** für  $pVT$ -Systeme

$$G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, \mathbf{N}} = H$$

### 5.3.6 Aussage über die Wärmekapazitäten

Aus Gl. 4 und  $C dT = T dS$  folgen die speziellen Wärmekapazitäten

$$C_{\mathbf{X},\mathbf{N}} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathbf{X},\mathbf{N}}$$

$$C_{\mathbf{y},\mathbf{N}} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{\mathbf{y},\mathbf{N}} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathbf{X},\mathbf{N}} + T \sum_i \left( \frac{\partial y_i}{\partial T} \right)_{\mathbf{X},\mathbf{N}} \left( \frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_{\mathbf{y},\mathbf{N}}$$

und allgemeiner

$$C_{\mathbf{Z},\mathbf{N}} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathbf{Z},\mathbf{N}} \quad (8)$$

für vollständigen Satz  $T, \mathbf{N}, \mathbf{Z}$ .

### 5.3.7 Aussage über die chemischen Potentiale

Die chemischen Potentiale seien als Funktionen von  $T, \mathbf{y}$  und  $\mathbf{N}$  gegeben. Als intensive Größen erfüllen sie

$$\mu_i(T, \mathbf{y}, \lambda \mathbf{N}) = \mu_i(T, \mathbf{y}, \mathbf{N})$$

Nach dem Eulerschen Satz<sup>1</sup> gilt also

$$\sum_i N_i \left( \frac{\partial \mu_j}{\partial N_i} \right)_{T, \mathbf{y}, N_{k \neq i}} = 0 \quad \forall j \quad (9)$$

und nach einer Maxwell-Beziehung

$$\sum_i N_i \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \right)_{T, \mathbf{y}, N_{k \neq j}} = 0 \quad \forall j \quad (10)$$

(Gibbs-Margule Relation).

**Bemerkung:** Besteht das System aus  $n$  Teilchensorten, jedoch aus einer konstanten Gesamtteilchenzahl

$$N := \sum_{i=1}^n N_i : \text{const}$$

so sind die  $N_i$  nicht mehr unabhängig: Lediglich die ersten  $(n-1)$  werden zur Beschreibung der Teilchenzahlen benötigt. Führt man die *modifizierten* chemischen Potentiale  $\mu'_i$  in den Variablen  $N_1, \dots, N_{n-1}$  ( $T, \mathbf{y}$  fest gehalten) ein:

$$\mu'_i(N_1, \dots, N_{n-1}) := \mu_i \left( N_1, \dots, N_{n-1}, N - \sum_{j=1}^{n-1} N_j \right)$$

so sind die  $\mu'_i$  **nicht** mehr 0-homogen, insbesondere gilt auch Gl. 9 nicht mehr. Doch Gl. 10 gilt noch in einer modifizierten Form:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n N_i \left( \frac{\partial \mu'_i}{\partial N_j} \right)_{N_{k \neq j}} &= \sum_{i=1}^n N_i \left[ \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \right)_{N_{k \neq j}} - \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial N_n} \right)_{N_{k \neq n}} \right] \\ &= \underbrace{\sum_{i=1}^n N_i \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \right)_{N_{k \neq j}}}_0 - \underbrace{\sum_{i=1}^n N_i \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial N_n} \right)_{N_{k \neq n}}}_0 \\ &= 0 \quad \forall j < n \end{aligned}$$

<sup>1</sup>Für  $n$ -homogene Funktion  $f(\mathbf{x})$  ist  $\mathbf{x} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} = n f(\mathbf{x})$

### 5.3.8 Darstellung von $U(S, \mathbf{X}, \mathbf{N})$

Vergrößern wir alle Stoffmengen (Teilchenzahlen) um einen Faktor  $\lambda$ , so vergrößert sich die innere Energie ebenfalls um diesen Faktor. Nehmen wir an, dass die  $X_i$  ebenfalls extensive Zustandsgrößen sind muss gelten

$$U(\lambda S, \lambda \mathbf{X}, \lambda \mathbf{N}) = \lambda U(S, \mathbf{X}, \mathbf{N})$$

das heißt  $U(S, \mathbf{X}, \mathbf{N})$  ist 1-homogen. Nach dem Eulerschen Satz folgt dann zusammen mit der Gibbsschen Fundamentalgleichung:

$$U = TS - \sum_i y_i X_i + \sum_i \mu_i N_i \quad (11)$$

### 5.3.9 Folgerung für $G(T, \mathbf{y}, \mathbf{N})$ , $\Omega(T, \mathbf{X}, \boldsymbol{\mu})$

Aus Darstellung 11 folgt unmittelbar

$$G = \sum_i \mu_i N_i \quad (12)$$

und

$$\Omega = - \sum_i y_i X_i$$

### 5.3.10 Aussage über extensive Zustandsgrößen $Z(T, \mathbf{y}, \mathbf{N})$

Da  $Z$  1-homogen in  $\mathbf{N}$  ist und folglich die partiellen spezifischen Größen

$$\tilde{z}_i := \left( \frac{\partial Z}{\partial N_i} \right)_{T, \mathbf{y}, N_{j \neq i}}$$

0-homogen in  $\mathbf{N}$  sind, folgt nach Euler

$$Z(T, \mathbf{y}, \mathbf{N}) = \sum_i \tilde{z}_i N_i$$

bzw.

$$\sum_i N_i \left( \frac{\partial \tilde{z}_j}{\partial N_i} \right)_{T, \mathbf{y}, N_{k \neq i}} = 0$$

und nach Schwarz

$$\sum_i N_i \left( \frac{\partial \tilde{z}_i}{\partial N_j} \right)_{T, \mathbf{y}, N_{k \neq j}} = 0 \quad (13)$$

**Bemerkung:** Besteht das System aus einer konstanten gesamt-Teilchenzahl  $N$ , so bleibt mit der Einführung von

$$\tilde{z}'_k(N_1, \dots, N_{n-1}) := \tilde{z}_k \left( N_1, \dots, N_{n-1}, N - \sum_{j=1}^{n-1} N_j \right)$$

analog zu Abschnitt 5.3.7 nur noch Gl. 13 erhalten.

## 6 $pVT$ -Systeme

### 6.1 Thermodynamische Koeffizienten in $pVT$ -Systemen

Betrachten ein  $pVT$ -System mit festen Teilchenzahlen  $\mathbf{N}$ .

#### 6.1.1 Isotherme Kompressibilität

$$\kappa_T := -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

#### 6.1.2 Adiabatische Kompressibilität

$$\kappa_S := -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S$$

#### 6.1.3 Ausdehnungskoeffizient

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

#### 6.1.4 Isochore Druckkoeffizient

$$\beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

#### 6.1.5 Zusammenhang der Kompressibilitäten und Druckkoeffizienten

Es gilt

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{C_p}{C_V}$$

$$\alpha = \beta \kappa_T p$$

$$C_p - C_V = VT \frac{\alpha^2}{\kappa_T} = VT p^2 \beta^2 \kappa_T$$

## 6.2 Die Rolle der Freien Energie in $pVT$ -Systemen

Gegeben sei  $F(T, V, \mathbf{N})$  für ein  $pVT$ -System. Zu berechnen sind die wichtigsten Zustandsgrößen aus  $F$ .

### 6.2.1 Thermische Zustandsgleichung

Ergibt sich direkt aus Gl. 6 gemäß

$$p(T, V, \mathbf{N}) = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, \mathbf{N}}$$

### 6.2.2 Kalorische Zustandsgleichung

Ergibt sich aus DGL 7 gemäß

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

### 6.2.3 Wärmekapazitäten

Volumenspezifische:

$$C_{V,\mathbf{N}} \stackrel{(5)}{=} T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,\mathbf{N}} = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,\mathbf{N}}$$

Druckspezifische:

$$C_{p,\mathbf{N}} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,\mathbf{N}} = C_V + T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \right)^2 / \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{T,\mathbf{N}}$$

### 6.2.4 Isotherme Kompressibilität

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

### 6.2.5 Isochorer Druckkoeffizient

$$\beta = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} / \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,\mathbf{N}}$$

## 6.3 Ideales Gas

Es sei  $\mathbf{N} = N : \text{const.}$

### 6.3.1 Wärmekapazitäten

$$C_V : \text{const} , C_p - C_V = Nk$$

### 6.3.2 Entropie $S(T, V)$

$$S = S_0 + C_V \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + Nk \ln \left( \frac{V}{V_0} \right)$$

### 6.3.3 Innere Energie $U(S, V)$

$$U = U_0 + C_V T_0 \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{Nk}{C_V}} e^{(S-S_0)/C_V} - 1 \right]$$

### 6.3.4 Freie Energie $F(T, V)$

$$F = C_V(T - T_0) + U_0 - C_V T \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + NkT \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) - TS_0$$

Statistische Ermittlung:

$$F = -NkT \left\{ 1 + \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right\}$$

### 6.3.5 Großkanonisches Potential

$$\Omega = -kTV \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu}{kT}}$$

### 6.3.6 Chemisches Potential

$$\mu = kT \ln \left[ \frac{N}{V} \left( \frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$$



## 6.4 Van der Waals Gas

### 6.4.1 Thermische Zustandsgleichung

Thermische Zustandsgleichung: Reine Interpolationsformel für *reale* Gase:

$$\left(p + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb) = NkT \quad , \quad a, b > 0$$

mit Eigenvolumen-Korrektur  $Nb$  und Druck-Korrektur  $aN^2/V^2$  (gegenseitige Anziehung der Teilchen).

**Bemerkungen:**

- In Extremalbereichen (z.B. flüssige Phase) müssen die Parameter  $a, b$  für verschiedene Temperatur- und Dichtebereiche entsprechend angepasst werden.
- Mit den *kritischen* Werten (vgl. Abschnitt 6.4.5)

$$\bar{v}_c := 3b \quad , \quad p_c := \frac{a}{27b^2} \quad , \quad kT_c := \frac{8a}{27b} \quad (14)$$

und den *skalierten* Zustandsgrößen

$$\bar{\mathcal{V}} := \frac{\bar{v}}{\bar{v}_c} \quad , \quad \bar{\mathcal{P}} := \frac{p}{p_c} \quad , \quad \bar{\mathcal{T}} := \frac{T}{T_c} \quad , \quad \bar{v} := \frac{V}{N}$$

ergibt sich äquivalente, von den  $a, b$  unabhängige, Formulierung

$$\left(\bar{\mathcal{P}} + \frac{3}{\bar{\mathcal{V}}^2}\right)(3\bar{\mathcal{V}} - 1) = 8\bar{\mathcal{T}}$$

### 6.4.2 Kalorische Zustandsgleichung

Unter Annahme einer nahezu konstanten Wärmekapazität  $C_V$ :

$$U = U_0 + C_V(T - T_0) - aN^2 \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0}\right)$$

### 6.4.3 Innere Energie $U = U(S, V)$

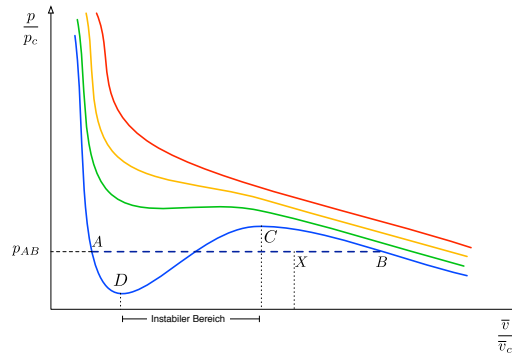
$$U = U_0 + C_V T_0 \left[ \left(\frac{V - Nb}{V_0 - Nb}\right)^{-Nk/C_V} e^{(S - S_0)/C_V} - 1 \right] - \frac{aN^2}{V_0} \left(\frac{V_0}{V} - 1\right)$$

### 6.4.4 Freie Energie $F(T, V)$

$$F = C_V(T - T_0) - aN^2 \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0}\right) + U_0 - T \left[ C_V \ln \frac{T}{T_0} + Nk \ln \frac{V - Nb}{V_0 - Nb} + S_0 \right]$$

### 6.4.5 Phasenübergang Flüssig ↔ Gasförmig

Nach thermischer Zustandsgleichung existieren für festes  $T$  für jeden Druck  $p$  entweder 1 oder 3. Lösungen in  $\bar{v}$ . In letzterem Fall existiert ein Zustandsbereich (Abschnitt der entsprechenden Isotherme) mit  $\kappa_T < 0$ , was einer Instabilität des Zustandes entspricht (siehe Abb. 6). Dieser Bereich (der praktisch nicht existiert) entspricht quasi dem Übergangsbereich zwischen flüssiger und gasförmiger Phase.



**Abbildung 6:** Isothermen des Van der Waals Gases.

In der Natur wird erfahrungsgemäß von rechts nur der Punkt  $B$  und von links der Punkt  $A$  erreicht: Im Bereich dazwischen befindet sich das System in einer gemischten Phase, mit  $N_f$  Teilchen in der flüssigen und  $N_g$  in der Gasförmigen Phase, dabei bleibt der Druck konstant. Das System bewegt sich also zwischen  $A$  und  $B$  *effektiv* auf der modifizierten Isotherme  $p = p_{AB} : \text{const}$  (Punkt  $X$  in Abb. 6). Die Lage der Geraden  $AB$  wird durch die Maxwell-Regel bestimmt:

*Die beiden Flächen in der Abbildung, die durch die van der Waals-Isotherme und die Gerade  $AB$  begrenzt werden, müssen gleich sein.*

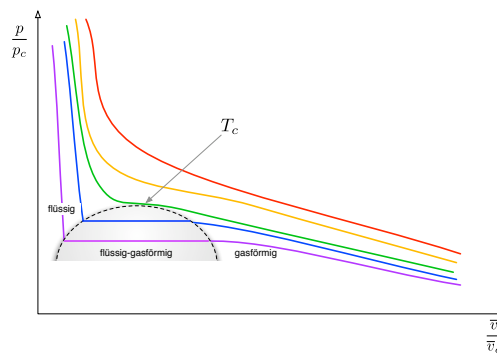
(Folgerung des 2. Hauptsatzes). Die relativen Teilchenzahlen  $\bar{n}_f := N_f/N$ ,  $\bar{n}_g := N_g/N$  ergeben sich über

$$\bar{v} = \bar{n}_g \bar{v}_g + \bar{n}_f \bar{v}_f$$

als

$$\bar{n}_g = \frac{\bar{v} - \bar{v}_f}{\bar{v}_g - \bar{v}_f}, \quad \bar{n}_f = \frac{\bar{v}_g - \bar{v}}{\bar{v}_g - \bar{v}_f}$$

mit den Gas- bzw. Flüssig-spezifischen Volumina  $\bar{v}_g := \bar{v}_B$ ,  $\bar{v}_f := \bar{v}_A$ , und entsprechen den Abschnitten  $AX$  bzw.  $XB$ . Mit steigender Temperatur geht  $B$  in  $A$  über, die Isotherme hat für ein bestimmtes  $T_c$  in  $A$  lediglich einen Sattelpunkt, für  $T > T_c$  nur einen Wendepunkt, und es findet kein Phasenübergang mehr statt. Diese kritische Temperatur  $T_c$ , sowie der dazugehörige Druck  $p_c$  und kritisches spezifisches Volumen  $\bar{v}_c$  ergeben sich gemäß Gl. 14.



**Abbildung 7:** Effektive Isothermen des Van der Waals Gases.

## 6.5 Photonengas

### 6.5.1 Definition: Photonengas

Das in einem Resonator (Volumen  $V$ ), mit perfekt reflektierenden Wänden, eingeschlossene elektromagnetische Strahlungsfeld (auch Hohlraumstrahlung oder Strahlung eines schwarzen Körpers genannt).

### 6.5.2 Kalorische Zustandsgleichung

$$U = \frac{4\sigma}{c}T^4V$$

mit der Stefan-Boltzmann-Konstante  $\sigma$ .

### 6.5.3 Thermische Zustandsgleichung

$$p = \frac{4\sigma}{3c}T^4$$

### 6.5.4 Wärmekapazität

$$C_V = \frac{16\sigma}{c}T^3V$$

### 6.5.5 Entropie

$$S = \frac{16\sigma}{3c}T^3V$$

### 6.5.6 Innere Energie in Potentialform

$$U = \frac{4\sigma}{c}V \left( \frac{3cS}{16\sigma V} \right)^{4/3}$$

### 6.5.7 Freie Energie

$$F = -\frac{4\sigma}{3c}T^4V$$

## 7 Homogene Mischungen

**Notation:** Führen die spezifischen Zustandsgrößen des Systems bzw. dessen Komponenten ein:

$$\bar{n}_i := \frac{N_i}{N}, \quad \bar{v}_i := \frac{V_i}{N_i}, \quad N := \sum_i N_i, \quad \bar{v} := \frac{V}{N}$$

mit den Teilchenzahlen  $N_i$  und dem entsprechend eingenommenen Volumina  $V_i$ . Analog schreiben wir auch für die Potentiale

$$\bar{s} := \frac{S}{N}, \quad \bar{s}_i := \frac{S_i}{N_i}, \quad \bar{u} := \frac{U}{N}, \quad \bar{u}_i := \frac{U_i}{N_i}, \dots$$

Als Funktionen von  $T, p, N_i$  (vor der Mischung) sind die Potentiale  $U_i, S_i, H_i, F_i, G_i$  einzelner Komponenten 1-homogen in  $N_i$ , das heißt z.B.

$$S_i(T, p, N_i) = N_i \underbrace{S_i(T, p, 1)}_{\bar{s}_i} = N_i \cdot \bar{s}_i(T, p)$$

Analog sind  $U, S, H, F, G$  als Funktionen von  $T, p, \mathbf{N}$  1-homogen in  $\mathbf{N}$ :

$$S(T, p, \mathbf{N}) = N \cdot \underbrace{S(T, p, \bar{\mathbf{n}})}_{\bar{s}} \Rightarrow \bar{s} = \bar{s}(T, p, \bar{\mathbf{n}})$$

### 7.1 Homogene Mischungen idealer Gase

Thermodynamische Potentiale eines Gemisches idealer Gase sind gleich der Summen der Potentiale der einzelnen zu dem Gemisch gehörenden Gase, als wären die anderen Gase nicht vorhanden, und jedes Gas hätte das Volumen des ganzen Gemisches. Dabei sei die Temperatur stets für alle gleich.

#### 7.1.1 Zustandsgleichungen

**Echte Mischung:** Alle Komponenten nehmen das gleiche Volumen an. Für die aus  $N_i$  Teilchen bestehende Komponente des Gemisches gilt die thermische Zustandsgleichung

$$p_i V = N_i k T \Rightarrow p_i \bar{v}_i = k T$$

mit dem so genannten *Partialdruck*  $p_i = \bar{n}_i p$ , wobei gilt:

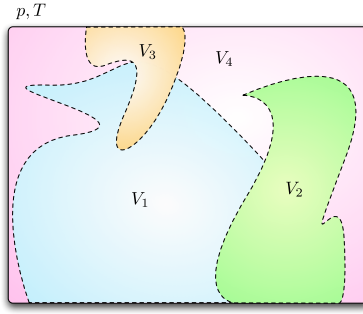
$$\sum_i p_i = p$$

**Unechte Mischung:** Alle Komponenten stehen unter gleichem Druck, sie nehmen demnach unterschiedliche Volumina ein:

$$p V_i = N_i k T \Leftrightarrow \bar{v}_i = \bar{v}$$

wobei natürlich gilt:

$$\sum_i V_i = V$$



**Abbildung 8:** Unechte Mischung idealer Gase. Alle Komponenten besitzen den gleichen Druck und Temperatur, nehmen jedoch unterschiedliche Volumina ein.

**Bemerke:** In beiden Fällen gilt stets

$$pV = NkT$$

das heißt ein Gemisch idealer Gase verhält sich wie ein einziges ideales Gas.

### 7.1.2 Mischungsentropie und freie Enthalpie

Betrachten den Übergang eines (unechten) Gemisches (unterschiedlicher) idealer Gase in den Zustand der echten Mischung. Das System sei abgeschlossen, so dass insbesondere Temperatur und Druck gleich bleiben. Die Entropieänderung (*Mischungsentropie*) setzt sich additiv aus den Entropieänderungen der einzelnen Komponenten zusammen<sup>2</sup> und ist gegeben durch

$$\Delta S = -Nk \sum_i \bar{n}_i \ln \bar{n}_i \geq 0$$

Die spezifische freie Enthalpie des Systems ergibt sich gemäß

$$\bar{g}(T, p, \bar{\mathbf{n}}) = \bar{u} - T\bar{s} + p\bar{v} = \sum_i \bar{n}_i \cdot \underbrace{\left[ \underbrace{\bar{u}_i + p\bar{v}_i - T\bar{s}_i(T, p)}_{\bar{g}_i(T, p)} + kT \ln \bar{n}_i \right]}_{\bar{g}_i(T, p, \bar{n}_i)} = \sum_i \bar{n}_i \tilde{g}_i(T, p, \bar{n}_i)$$

mit der spezifischen freien Enthalpie  $\bar{g}_i(T, p)$  der  $i$ -ten Komponente vor der Mischung und den partiellen spezifischen freien Enthalpien  $\tilde{g}_i$  (vgl. 5.3.10). Vergleich mit Darstellung 12 liefert für das chemische Potential der  $i$ -ten Komponente in der Mischung

$$\mu_i(T, p, \bar{n}_i) = \underbrace{\bar{g}_i(T, p)}_{\substack{\mu_i(T, p) \\ \text{vor der} \\ \text{Mischung}}} + kT \ln \bar{n}_i$$

**Bemerke:** Die chemischen Potentiale  $\mu_i$  (bzw. die partiellen spezifischen freien Enthalpien  $\tilde{g}_i$ ) hängen in einer idealen Mischung idealer Gase (abgesehen von  $T, p$ ) **nur** von der relativen Konzentration  $\bar{n}_i$  ab.

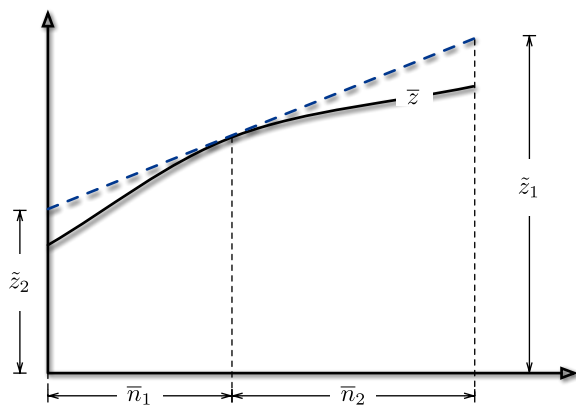
### 7.1.3 Tangentenregel in binären Mischungen

Betrachten eine binäre Mischung idealer Gase bei fester Temperatur  $T$  und Druck  $p$ . Zu bestimmen seien die partiellen spezifischen Größen  $\tilde{z}_i = \tilde{z}_i(T, p, \bar{\mathbf{n}})$  der extensiven Größe  $Z$  (Beispiel: innere Energie  $Z = U$ ). Aus Gl. 13 und  $N_1 + N_2 = N : \text{const}$  folgen die Beziehungen

$$\bar{z} = \frac{\partial \bar{z}}{\partial \bar{n}_1} \cdot \bar{n}_1 + \tilde{z}_2 \quad , \quad \bar{z} = \frac{\partial \bar{z}}{\partial \bar{n}_1} \cdot (\bar{n}_1 - 1) + \tilde{z}_1$$

<sup>2</sup>Bemerke dass hier die Unterscheidbarkeit der Teilchen vorausgesetzt wurde. Handelt es sich um gleiche Teilchensorten, so können diese nicht mehr als *unabhängige, parallel existierende* Systeme betrachtet werden. Insbesondere ergibt sich dann  $\Delta S = 0$ .

Ist nun  $\bar{z} = \bar{z}(\bar{n}_1)$  bekannt, so ergeben sich  $\tilde{z}_1(\bar{n}_1)$  und  $\tilde{z}_2(\bar{n}_1)$  jeweils als Ordinaten der Schnittpunkte der Tangente an  $\bar{z}(\bar{n}_1)$ , mit den Geraden  $\bar{n}_1 = 1$  und  $\bar{n}_1 = 0$ .



1

**Abbildung 9:** Zur Bestimmung von  $\tilde{z}_i$  bei binären Mischungen mit der Tangentenregel.

## 7.2 Reale Mischungen

### 7.2.1 Aktivitätskoeffizienten und Exzessgrößen

Bei Mischungen realer Gase sind im allgemeinen die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten nicht zu vernachlässigen, insbesondere sind die chemischen Potentiale nun auch abhängig von den restlichen Konzentrationen. Im Falle einer nicht zu großen Abweichung von der idealen Mischung, gilt näherungsweise

$$\mu_i(T, p, \bar{\mathbf{n}}) = \underbrace{\bar{g}_i(T, p)}_{\substack{\mu_i(T, p) \\ \text{vor der} \\ \text{Mischung}}} + kT \ln \bar{n}_i + kT \ln f_i$$

mit den *Aktivitätskoeffizienten*<sup>3</sup>  $f_i(T, p, \bar{\mathbf{n}})$ . Die Differenzen

$$\mu_i^E := \mu_i - \mu_i^{\text{ideal}} = kT \ln f_i$$

heißen *chemische Exzesspotentiale*. Allgemein nennt man für eine beliebige extensive Zustandsgröße  $Z(T, p, \mathbf{N})$  die Differenz  $\bar{z} - \bar{z}^{\text{ideal}} =: \bar{z}^E$  *spezifische Exzessgröße*. Speziell ist die spezifische freie Exzessenthalpie gerade

$$\bar{g}^E = kT \sum_i \bar{n}_i \ln f_i$$

Im Falle binärer Mischungen wird häufig eine Entwicklung von  $\bar{g}^E/(\bar{n}_1 \bar{n}_2)$  vorgenommen:

$$\frac{\bar{g}^E}{\bar{n}_1 \bar{n}_2} = kT \sum_j A_j (\bar{n}_1 - \bar{n}_2)^j$$

### 7.2.2 Verdünnte Lösungen

Überwiegt die Konzentration einer Stoffkomponente die Konzentrationen aller anderen Komponenten, das heißt  $\bar{n}_1 \gg \bar{n}_{i>1}$  so gilt näherungsweise  $f_1 \approx 1$  und für die restlichen  $f_{i>1} \approx B_i : \text{const}$  mit den Lösungsmittelabhängigen Koeffizienten  $B_i$ . Man erhält so

$$\mu_i(T, p, \bar{\mathbf{n}}_i) \stackrel{i>1}{\approx} \bar{g}_i(T, p) + kT \ln B_i + kT \ln \bar{n}_i$$

<sup>3</sup>Die Terme  $\bar{n}_i f_i$  heißen *Aktivitäten*.

## 8 Das Nernstsche Wärmeththeorem

### 8.1 Verhalten der Entropie am absoluten Nullpunkt

Betrachten die Entropie als Funktion der Temperatur  $T$  und der Zustandsvariablen  $Z_1, Z_2, \dots$ . Dann besagt das Nernstsche Wärmeththeorem:

*Bei Annäherung der Temperatur  $T$  an den absoluten Nullpunkt ( $T \rightarrow 0$ ) hört die Entropie eines beliebigen Gleichgewichtsystems auf, von irgendwelchen anderen thermodynamischen Zustandsgrößen  $Z_k$  abzuhängen, und nimmt einen konstanten Wert an.*

In Formeln:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0 \quad , \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial Z_k} \right)_{T, Z_{j \neq k}} = 0$$

Äquivalent dazu ist die Aussage:

*Der absolute Nullpunkt ist nicht erreichbar.*

### 8.2 Zustandsgrößen für $T \rightarrow 0$

#### 8.2.1 Arbeitsterme $y_i, X_i$

Es lässt sich zeigen

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_{\mathbf{y}, \mathbf{N}} = 0 = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial y_i}{\partial T} \right)_{\mathbf{x}, \mathbf{N}}$$

und allgemeiner sogar

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial Z_k}{\partial T} \right)_{Z_{j \neq k}, \mathbf{N}} = 0$$

für vollständigen Satz  $T, \mathbf{Z}, \mathbf{N}$ .

#### 8.2.2 Wärmekapazitäten

Aus Gl. 8 folgt direkt

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_{\mathbf{Z}, \mathbf{N}} = 0$$

für vollständigen Satz  $T, \mathbf{Z}, \mathbf{N}$ .

#### 8.2.3 Berechnung von $S(T, \mathbf{Z})$ aus $C_{\mathbf{Z}}(T, \mathbf{Z})$

Es sei  $T, \mathbf{Z}$  ein vollständiger Satz thermodynamischer Zustandsgrößen. Aus Gl. 8 ergibt sich

$$S(T, \mathbf{Z}) = \int_0^T \frac{C_{\mathbf{Z}}(T', \mathbf{Z})}{T'} dT' + S(0, \mathbf{Z})$$

Wegen  $S(0, \mathbf{Z}) : \text{const}$  ist sogar<sup>4</sup>

$$S(T, \mathbf{Z}) = S_0 + \int_0^T \frac{C_{\mathbf{Z}}(T', \mathbf{Z})}{T'} dT'$$

---

<sup>4</sup>Daraus erklärt sich auch, dass Wärmekapazitäten in der Thermodynamik eine zentrale Rolle einnehmen.

## 9 Gleichgewicht - Stabilität

### 9.1 Stabilität Thermodynamischer Systeme

Ausgehend von der universell geltenden Ungleichung für Prozesse eines thermodynamischen Systems

$$T dS \geq \delta Q$$

ergeben sich, je nach Nebenbedingungen, Ungleichungen für den Ablauf der Potentiale entlang der Phasenraumtrajektorien<sup>5</sup>. Als Nebenbedingung sei im folgenden nicht die Teilchenerhaltung, sondern die Massenerhaltung angenommen:  $M : \text{const}$ .

#### 9.1.1 Abgeschlossene Systeme

Mit  $dU = 0$  und  $dX_i = 0$  folgt aus dem 1. Hauptsatz (Gl. 1):

$$dS \geq 0$$

das heißt  $S$  hat im Gleichgewichtspunkt (unter den Nebenbedingungen) lokales Maximum:

$$(S')_{U, \mathbf{X}, M} \stackrel{\text{GG}}{=} 0$$

Stabilität des Gleichgewichts, das heißt Isoliertheit des Maximums, ist gesichert falls

$$(S'')_{U, \mathbf{X}, M} < 0$$

#### 9.1.2 Systeme mit $S, \mathbf{X} : \text{const}$

Mit  $dX_i = dS = 0$  folgt

$$dU \leq 0$$

das heißt  $U$  hat im Gleichgewichtspunkt lokales Minimum:

$$(U')_{S, \mathbf{X}, M} = 0$$

Im stabilen Gleichgewicht ist das Minimum sogar isoliert. Dies wird gesichert durch

$$(U'')_{S, \mathbf{X}, M} > 0$$

#### 9.1.3 Systeme mit $T, \mathbf{X} : \text{const}$

Mit  $dT = dX_i = 0$  folgt

$$dF \leq 0$$

das heißt  $F$  hat im Gleichgewichtspunkt lokales Minimum:

$$(F')_{T, \mathbf{X}, M} = 0$$

Im stabilen Gleichgewicht ist das Minimum sogar isoliert:

$$(F'')_{T, \mathbf{X}, M} > 0$$

#### 9.1.4 Systeme mit $S, \mathbf{y} : \text{const}$

Mit  $dS = dy_i = 0$  folgt

$$dH \leq 0$$

das heißt  $H$  hat im Gleichgewicht lokales Minimum:

$$(H')_{S, \mathbf{y}, M} = 0$$

Falls ferner

$$(H'')_{S, \mathbf{y}, M} > 0$$

gilt, so ist die Stabilität des Gleichgewichtes gesichert.

---

<sup>5</sup>Für den Fluss abgeschlossener Systeme entlang des Phasenraums, mit entsprechendem Vektorfeld  $X$ , gilt  $dS(X) \geq 0$ . Wir schreiben hier jedoch nur  $dS \geq 0$ .



### 9.1.5 Systeme mit $T, \mathbf{y} : \text{const}$

Mit  $dT = dy_i = 0$  folgt

$$dG \leq 0$$

das heißt  $G$  hat im Gleichgewicht lokales Minimum

$$(G')_{T, \mathbf{y}, M} = 0$$

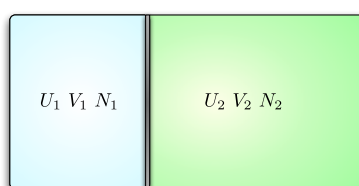
Stabilität wird gesichert durch

$$(G'')_{T, \mathbf{y}, M} > 0$$

## 9.2 Phasengleichgewicht in $pVT$ -Systemen

### 9.2.1 Zweiphasiges $pVT$ -System

Betrachten zwei Phasen eines abgeschlossenen  $pVT$ -Systems, die zunächst durch eine Wand voneinander getrennt sind und sich jeweils in einem Gleichgewichtszustand befinden.



**Abbildung 10:** Gehemmtes Gleichgewicht in einem 2-Phasen- $pVT$ -System.

Unter den Nebenbedingungen

$$U = U_1 + U_2 : \text{const}$$

$$V = V_1 + V_2 : \text{const}$$

$$N = N_1 + N_2 : \text{const}$$

folgen die Gleichgewichtsbedingungen

- $T_1 = T_2$  : Thermisches Gleichgewicht
- $p_1 = p_2$  : Mechanisches Gleichgewicht
- $\mu_1 = \mu_2$  : Chemisches Gleichgewicht

### 9.2.2 Einphasiges $pVT$ -System

Spezialisieren nun den oben betrachteten Fall und betrachten ein ein-komponentiges System (d.h im obigen Formalismus beide Phasen gleich). Abgesehen von der Tatsache dass sich Temperatur, Druck und chemisches Potential innerhalb des Systems nicht ändert, ergeben sich die Stabilitätsbedingungen

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V, N} \geq 0 \Rightarrow C_V \geq 0$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S, N} \leq 0 \Rightarrow k_s \geq 0$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T, N} < 0 \Rightarrow k_T \geq 0 \Rightarrow C_p \geq C_V$$

### 9.2.3 Gibbsche Phasenregel

Ein  $pVT$  System der festen Temperatur  $T$  und Druck  $p$ , bestehend aus  $K$  Komponenten mit jeweils  $P$  Phasen-Möglichkeiten. Dabei sei die Teilchenzahl jeder Komponente fest, das heißt es finden nur Phasenumwandlungen, jedoch keine chemischen Reaktionen, statt. Unter der Annahme einer Phasen-Wirkungsseparation (das heißt das chemische Potential  $\mu_\alpha^i$  der Komponente  $\alpha$  in Phase  $i$  hängt nur von den Konzentrationen der Teilchen in der gleichen Phase ab) erhält man für das Gleichgewicht die Bedingung

$$P \leq K + 2$$

In einem System mit  $K$  Komponenten können also nicht mehr als  $K + 2$  Phasen im Gleichgewicht sein. Dabei dürfen gegebenenfalls

$$f := K + 2 - P$$

Variablen (thermodynamische Freiheitsgrade) frei gewählt werden.

### 9.2.4 Osmotischer Druck

Betrachten ein  $pVT$ -System fester Temperatur  $T$  und Volumens  $V$ , bestehend aus einem Lösungsmittel (unterer Index 1) und einem gelösten Stoff (unterer Index 2), separiert durch eine (feste) semipermeable Wand. Letztere sei nur für das Lösungsmittel durchlässig.

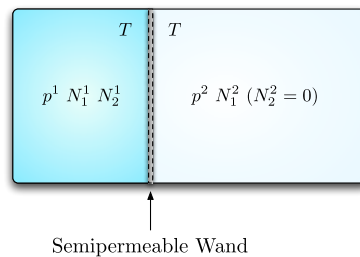


Abbildung 11: Zum Osmotischen Druck..

Mit den Nebenbedingungen

$$\begin{aligned} N_1^1 + N_1^2 &= N_1 : \text{const} \\ N_2^1 &: \text{const} , N_2^2 = 0 \end{aligned}$$

ergibt sich die Gleichgewichts-Bedingung

$$\mu_1^1(T, p^1, \bar{n}_1^1) = \mu_1^2(T, p^2) , \quad \bar{n}_1^1 := \frac{N_1^1}{N_1^1 + N_2^1}$$

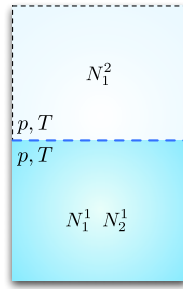
Unter Annahme einer hinreichend verdünnten Lösung ( $f_1^1 \approx 1$ ,  $N_2^1 \ll N_1^1 \rightarrow p^1 \approx p^2$ ) erhält man

$$kTN_2^1 \approx p_{\text{os}}V^1$$

für den *osmotischen Druck*  $p_{\text{os}} := p^1 - p^2$ .

### 9.2.5 Siedepunkterhöhung & Gefrierpunkterniedrigung

Betrachten nun ein  $pVT$ -System bestehend aus einem Lösungsmittel (unten Index 1) in zwei Phasen (oben Index 1 & 2) und einem in einer der beiden Phasen gelösten Stoff (unten Index 2). Unter der Nebenbedingung gleichen Druckes  $p$  und Temperatur  $T$  in den beiden Phasen, sei die Verschiebung des Gleichgewichtspunktes des Systems (bzgl. des Falls des reinen Lösungsmittels,  $N_2^1 = 0$ ) gesucht ( $\rightarrow$  Phasenumwandlungs-Temperaturverschiebung bzw -Druckverschiebung).



**Abbildung 12:** Zur Siedepunktserhöhung (allgemeiner: Phasenumwandlungs-Temperaturänderung).  $pVT$ -System bestehend aus zwei Phasen des Lösungsmittels und dem in der einen Phase gelösten Stoff.

Unter Annahme dünner Lösungen ( $N_2^1 \ll N_1^1$ ,  $p_{N_2^1} \approx p_{N_2^1=0}$ ,  $T_{N_2^1} \approx T_{N_2^1=0}$ ) ergibt sich die Beziehung

$$(\bar{v}_1^1 - \bar{v}_1^2) \Delta p - (\bar{s}_1^1 - \bar{s}_1^2) \Delta T \approx kT \frac{N_2^1}{N_1^1}$$

mit

$$\Delta p := p_{N_2^1} - p_{N_2^1=0}, \quad \Delta T := T_{N_2^1} - T_{N_2^1=0}$$

Insbesondere bei  $\Delta p = 0$  für nicht-dissoziierende Stoffe:

$$\Delta T = \frac{kT^2}{\bar{q}_{1 \rightarrow 2}} \cdot \frac{N_2^1}{N_1^1}$$

mit der spezifischen Phasenumwandlungswärme  $q_{1 \rightarrow 2}$  und bei  $\Delta T = 0$ :

$$\Delta p = \frac{kT}{\bar{v}_1^1 - \bar{v}_1^2} \cdot \frac{N_2^1}{N_1^1}$$

So ist z.B. beim Übergang flüssig  $\rightarrow$  gasförmig bei Vorhandensein gelöster Stoffe eine *Dampfdruckerniedrigung* zu beobachten.

### 9.2.6 Chemisches Gleichgewicht - Massenwirkungsgesetz

Betrachten  $pVT$ -System konstanter Temperatur  $T$  und Druckes  $p$  bestehend aus mit einander reagierenden Stoffen. Die chemischen Reaktionen seien beschrieben durch die stöchiometrischen Gleichungen<sup>6</sup>

$$\sum_{\alpha} \nu_{\alpha}^j A_{\alpha} = 0, \quad j = 1, 2, \dots$$

mit den chemischen Symbolen  $A_{\alpha}$  der reagierenden Stoffe und den *stöchiometrischen Koeffizienten*  $\nu_{\alpha}^j$  der  $j$ -ten Reaktion. Im **Gleichgewicht** ergibt sich die Bedingung

$$\sum_{\alpha} \nu_{\alpha}^j \mu_{\alpha} = 0 \quad \forall j = 1, 2, \dots$$

und dementsprechend das *Massenwirkungsgesetz*

$$\prod_{\alpha} (f_{\alpha} \bar{n}_{\alpha})^{\nu_{\alpha}^j} = K^j(T, p)$$

mit den Aktivitäten  $f_{\alpha} \bar{n}_{\alpha}$  und der *Gleichgewichtskonstante*

$$K^j(T, p) := \exp \left[ -\frac{1}{kT} \sum_{\alpha} \nu_{\alpha}^j \bar{g}_{\alpha}(T, p) \right]$$

<sup>6</sup>Die Reaktion  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  hieße dann  $-2\text{H}_2 - \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 0$  mit den stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_{\text{H}_2} = -2$ ,  $\nu_{\text{O}_2} = -1$ ,  $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2$

Ferner gilt:

$$\left[ \frac{\partial}{\partial p} \ln K^j(T, p) \right]_T = -\frac{1}{kT} \sum_{\alpha} \nu_{\alpha}^j \bar{v}_{\alpha}$$

wobei

$$\sum_{\alpha} \nu_{\alpha}^j \bar{v}_{\alpha}$$

die bei einem Reaktionsumsatz der Reaktion  $j$  auftretende spezifische Volumenänderung ist. Analog ist auch

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \ln K^j(T, p) \right]_p = \frac{1}{kT^2} \sum_{\alpha} \nu_{\alpha}^j \bar{h}_{\alpha}$$

mit der bei einem Reaktionsumsatz der Reaktion  $j$  zugeführten Wärmemenge

$$\sum_{\alpha} \nu_{\alpha}^j \bar{h}_{\alpha} = \Delta \bar{h} = \Delta \bar{q}$$

**Bemerkungen:**

- Mit wachsender Gleichgewichtskonstante  $K^j$  verschiebt sich das Gleichgewicht der  $j$ -ten chemischen Reaktion zu den Endstoffen hin.
- Ist  $\Delta \bar{v} < 0$  so verschiebt sich bei wachsendem Druck das Gleichgewicht zu den Endstoffen hin.
- Ist  $\Delta \bar{q} < 0$  (exotherme Reaktion) verschiebt sich bei Temperaturerhöhung das Gleichgewicht zu den Ausgangsstoffen hin.

# 10 Phasenübergänge bei einkomponentigen $pVT$ -Systemen

## 10.1 Phasenübergänge 1. Art

### 10.1.1 Grenzkurve und kritischer Punkt

Zwei Phasen eines einkomponentigen  $pVT$ -Systems befinden sich im Gleichgewicht, wenn die Temperaturen, Drücke und chemischen Potentiale in beiden Phasen jeweils gleich sind. Die Gleichung

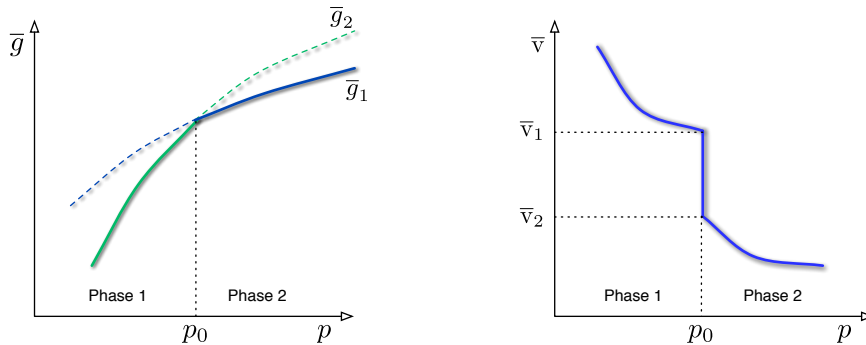
$$\bar{g}_1(T, p) = \mu_1(T, p) \stackrel{\text{GG}}{=} \mu_2(T, p) = \bar{g}_2(T, p)$$

liefert somit die *Grenzkurve*  $p = p(T)$  des Phasenübergangs. In allen anderen  $pT$ -Bereichen nimmt das System die Phase mit der geringeren spezifischen freien Enthalpie an. Im kritischen Punkt verschwindet der Unterschied der beiden Funktionen  $\bar{g}_1(T, p)$  und  $\bar{g}_2(T, p)$ : jenseits dessen sind beide gleich, es kann nicht mehr zwischen den Phasen unterschieden werden.

Ein *Phasenübergang 1. Art* zeichnet sich nun dadurch aus, dass die Ableitungen

$$\underbrace{\left(\frac{\partial \bar{g}}{\partial T}\right)_p}_{-\bar{s}} , \quad \underbrace{\left(\frac{\partial \bar{g}}{\partial p}\right)_T}_{\bar{v}}$$

am Phasenübergang nicht mehr stetig übergehen.



**Abbildung 13:** Zum Phasenübergang 1. Art durch Druckänderung.

### 10.1.2 Umwandlungswärme

Ein mit einer Temperaturänderung verbundener Übergang von einer Phase in eine andere, ist mit einer Zufuhr (Abgabe) von Wärme, der *Übergangswärme* (*Umwandlungswärme*), verbunden. Diese ist gegeben durch

$$\bar{q}_{1 \rightarrow 2} = \bar{h}_2 - \bar{h}_1 = T(\bar{s}_2 - \bar{s}_1) = T(\bar{v}_2 - \bar{v}_1) \cdot \frac{dp}{dT}$$

(Clausius-Clapeyron-Gleichung), mit  $p = p(T)$  als Grenzkurve des Phasenüberganges.

## 10.2 Phasenübergänge höherer Ordnung

### 10.2.1 Klassifikation

Ein Phasenübergang  $n$ -ter Ordnung ist definiert durch

$$\left(\frac{\partial^k \bar{g}_1}{\partial T^k}\right)_p = \left(\frac{\partial^k \bar{g}_2}{\partial T^k}\right)_p \wedge \left(\frac{\partial^k \bar{g}_1}{\partial p^k}\right)_T = \left(\frac{\partial^k \bar{g}_2}{\partial p^k}\right)_T \quad \forall k \leq n-1$$

am Übergangspunkt und

$$\left(\frac{\partial^n \bar{g}_1}{\partial T^n}\right)_p \neq \left(\frac{\partial^n \bar{g}_2}{\partial T^n}\right)_p \wedge \left(\frac{\partial^n \bar{g}_1}{\partial p^n}\right)_T \neq \left(\frac{\partial^n \bar{g}_2}{\partial p^n}\right)_T$$

### 10.2.2 Phasenübergang 2. Ordnung

Per Definition gehen spezifische Entropie  $\bar{s}$  und spezifisches Volumen  $\bar{v}$  beim Phasenübergang stetig über:

$$\bar{s}_1(T, p) = \bar{s}_2(T, p) \quad \wedge \quad \bar{v}_1(T, p) = \bar{v}_2(T, p)$$

Es lässt sich zeigen dass am Übergangspunkt gilt:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{c}_p}{T \bar{v} \Delta \alpha}$$

(1. Ehrenfestsche Gleichung) und

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \alpha}{\Delta \kappa_T}$$

(2. Ehrenfestsche Gleichung).

### 10.2.3 Ordnungsparameter

Je nach untersuchten Phasenübergang kann ein so genannter *Ordnungsparameter* eingeführt werden: Dieser beschreibt in gewissem Sinne die *Ordnung* des Systems bzw. deren Änderung beim Phasenübergang<sup>7</sup>. Bzgl. des jeweils gewählten Ordnungsparameters kann folgende Einteilung von Phasenübergängen vorgenommen werden:

- 1. Art: Der Ordnungsparameter ändert sich am Umwandlungspunkt unstetig.
- 2. Art: Der Ordnungsparameter ändert sich am Umwandlungspunkt stetig.
- Kontinuierliche Phasenübergänge: Der Ordnungsparameter ändert sich stetig über einen gewissen Temperaturbereich.

---

<sup>7</sup>So wird z.B. bei Ferromagneten die Magnetisierung als Ordnungsparameter betrachtet.

# 11 Klassische kinetische Gastheorie

## 11.1 Zustandsgleichungen für ideales Gas

Das thermodynamische Gleichgewicht sei unter anderem durch eine zeitliche Konstanz der an einem bestimmten Ort und Geschwindigkeit anzutreffenden Teilchen gekennzeichnet. Dabei sei  $\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{v})$  die entsprechende Teilchendichte im Orts- und Geschwindigkeitsraum, das heißt

$$\int d^3x d^3v \sigma(\mathbf{x}, \mathbf{v}) = N$$

Ausgehend von Homogenität und Isotropie des Systems im thermodynamischen Gleichgewicht erhält man

$$pV = \frac{2}{3} N \overline{E_{\text{kin}}} \quad , \quad \overline{E_{\text{kin}}} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$$

## 11.2 Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung

Unter Annahme einer homogenen Massenverteilung, der Geschwindigkeitskomponenten  $v^i$  als voneinander unabhängige Zufallsvariablen gleicher Verteilung und Vergleich mit der idealen Gasgleichung ergibt sich die Teilchendichte eines idealen Gases im thermodynamischen Gleichgewicht:

$$\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{v}) = \frac{N}{V} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left[ -\frac{mv^2}{2kT} \right]$$

bzw. die Maxwell'sche Geschwindigkeitswahrscheinlichkeitsdichte

$$w(\mathbf{v}) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left[ -\frac{mv^2}{2kT} \right]$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte des Geschwindigkeitsbetrages lautet

$$w(v) = 4\pi v^2 \cdot \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left[ -\frac{mv^2}{2kT} \right]$$

Maximale Geschwindigkeit, mittlere Geschwindigkeit und mittleres Geschwindigkeitsquadrat ergeben sich gemäß

$$v_{\text{max}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad , \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad , \quad \overline{v^2} = \frac{3kT}{m}$$

## 11.3 Die Boltzmann-Gleichung

Betrachten ideales Gas mit zeitabhängiger Teilchendichte  $\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ , dessen Teilchen über Zweierstöße (Stoßzeit  $\ll$  freie Flugzeit) miteinander Wechselwirken. Stoßwechselwirkung sei beschrieben durch *Stoßfunktion*

$$S(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$$

die der pro Zeiteinheit & Volumeneinheit Wahrscheinlichkeit entspricht, durch Stoß zweier Teilchen der Anfangs-Geschwindigkeiten  $\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2$ , die neuen Geschwindigkeiten  $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2$  zu erhalten<sup>8</sup>. Stoßbedingte zeitliche Änderungsrate der Teilchendichte ergibt sich gemäß

$$\frac{\partial}{\partial t} \sigma(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = - \int d^3v_2 d^3v'_1 d^3v'_2 S(\mathbf{v}, \mathbf{v}_2, \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) \cdot [\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \sigma(\mathbf{x}, \mathbf{v}_2, t) - \sigma(\mathbf{x}, \mathbf{v}'_1, t) \sigma(\mathbf{x}, \mathbf{v}'_2, t)] =: \left( \frac{\partial \sigma}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}} \quad (15)$$

Im stationären Fall ergibt sich genau die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung.

<sup>8</sup> $S$  besitzt die Symmetrieeigenschaften:  $S(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) = S(\mathbf{v}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}'_2, \mathbf{v}'_1)$  und  $S(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) = S(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$

### 11.3.1 Das H-Theorem

Unter Annahme räumlich-homogener Vielteilchensysteme, beschrieben durch Gl. 15, ergibt sich für

$$H(t) := \int d^3\mathbf{v} \sigma(\mathbf{v}, t) \ln \sigma(\mathbf{v}, t)$$

die Ungleichung

$$\frac{dH}{dt} < 0$$

solange das System nicht im Gleichgewicht ist.

### 11.3.2 Verallgemeinerte Boltzmann-Gleichung

Hängt Teilchendichte vom Ort ab, so ergibt sich die Boltzmann-Integro-Differentialgleichung für, nur durch zweier-Stöße wechselwirkende, Vielteilchensysteme:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \sigma + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} \sigma = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}}, \quad \sigma = \sigma(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$$

mit dem äußeren Kraftfeld  $\mathbf{F}$  und der Teilchenmasse  $m$ . Alternative Darstellung im Orts-Impulsraum:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \sigma + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \sigma = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}}, \quad \sigma = \sigma(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)$$

**Bemerkung:** Boltzmann-Gleichung gilt nur für hinreichend verdünnte, klassische Systeme für nicht zu kleine Zeiten.



## 12 Verteilungen im Phasenraum

### 12.1 Grundlagen

Betrachten ein System mit  $6N$  freien Parametern, beschrieben durch die  $3N$  Ortskoordinaten  $q_\alpha$  und  $3N$  Impulskoordinaten  $p_\alpha$  auf der entsprechenden Mannigfaltigkeit, dem so genannten *Phasenraum*. Jeder Punkt im Phasenraum entspricht einem *Mikrozustand*. Im Gegensatz dazu, wird ein *Makrozustand* des Systems durch einen vollständigen Satz weniger makroskopischer Zustandsgrößen beschrieben, und die Menge aller, einen bestimmten Makrozustand erfüllenden, Zustände entspricht gewissermaßen einer Untermannigfaltigkeit des Phasenraums. Führen im Phasenraum das modifizierte Maß  $\Gamma$  ein, so dass

$$\int_{\Omega} d\Gamma = \text{Vol}_{\Gamma}(\Omega) \stackrel{!}{=} \frac{1}{K_{\mathbf{N}}} \text{Vol}_{\mathbf{q},\mathbf{p}}(\Omega) \Leftrightarrow d\Gamma_{\mathbf{N}} \cong \frac{1}{K_{\mathbf{N}}} d\mathbf{q} d\mathbf{p}$$

stets einheitenlos ist, wobei

$$N := \sum_i N^i, \quad K_{\mathbf{N}} := \begin{cases} \frac{1}{\gamma_0^N} & : \text{unterscheidbare Teilchen} \\ \frac{1}{\gamma_0^N N^1! \dots N^k!} & : \text{ununterscheidbare Teilchen in Sorten } 1..k \end{cases}$$

Dabei ist  $\gamma_0$  in diesem Kontext eine einfache Skalierungsgröße<sup>9</sup>.

#### 12.1.1 Das Konzept der Wahrscheinlichkeitsdichte im Phasenraum

Klassische thermodynamische Systeme werden im Phasenraum beschrieben durch die (allgemein zeitabhängige) Wahrscheinlichkeitsdichte<sup>10</sup>  $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ , wobei  $\rho$  im Falle abgeschlossener Systeme *mikrokanonische Wahrscheinlichkeitsdichte*<sup>11</sup> heißt. Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

Für beliebige physikalische System-Größen  $f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$  ergeben sich dann Erwartungswert (*Scharmittel*) und Varianz gemäß

$$\bar{f} = \int d\Gamma \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \cdot f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$$

$$\text{Var}(f) = \overline{f^2} - \bar{f}^2$$

Die so genannten *1-Teilchen Wahrscheinlichkeitsdichten* sind gegeben als die Randdichten

$$\rho_\alpha(\mathbf{q}_\alpha, \mathbf{p}_\alpha, t) = \frac{K_{\mathbf{N}}^{1/N}}{K_{\mathbf{N}}} \int d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_{\alpha-1} d\mathbf{q}_{\alpha+1} \dots d\mathbf{q}_N d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_{\alpha-1} d\mathbf{p}_{\alpha+1} \dots d\mathbf{p}_N \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$$

so dass für physikalische 1-Teilchen Größen  $f_\alpha(\mathbf{q}_\alpha, \mathbf{p}_\alpha, t)$  auch geschrieben werden kann

$$\bar{f}_\alpha = \frac{1}{K_{\mathbf{N}}^{1/N}} \int d\mathbf{q}_\alpha d\mathbf{p}_\alpha \rho_\alpha(\mathbf{q}_\alpha, \mathbf{p}_\alpha, t) \cdot f_\alpha(\mathbf{q}_\alpha, \mathbf{p}_\alpha, t)$$

#### 12.1.2 Das Liouville Theorem

Mit der für klassisch-mechanische Systeme (Hamilton Funktion  $H$ ) allgemein gültigen Beziehung

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\}$$

<sup>9</sup>In der Quantenstatistik wird dann  $\gamma_0 = h^3$ . Dies liefert schon in der klassischen Statistik für das ideale Gas die *richtige* Entropie.

<sup>10</sup>Es ist  $\frac{1}{K_{\mathbf{N}}} \int d\mathbf{q} d\mathbf{p} \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = \int d\Gamma \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = 1$

<sup>11</sup>Die entsprechende Phasenraumdicke ist gegeben durch  $\sigma(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{K_{\mathbf{N}}} \cdot \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$

für den Wert von  $\rho$  entlang des Hamilton-Flusses und der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \underbrace{\operatorname{div}(\rho \mathbf{v})}_{\{\rho, H\}} = 0$$

erhält man das Liouville-Theorem

$$\frac{d\rho}{dt} = 0$$

das heißt die totale Zeitableitung der Wahrscheinlichkeitsdichte verschwindet entlang einer Phasenraumtrajektorie.

### 12.1.3 Die Entropie allgemeiner Systeme mit Wahrscheinlichkeitsdichte

Ist die Wahrscheinlichkeitsdichte  $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$  bekannt, so ergibt sich die Entropie des Systems gemäß

$$S = -k \cdot \overline{\ln \rho} = -k \int d\Gamma \rho \ln \rho$$

Im Fall abzählbar vieler Zustandsmöglichkeiten mit den Wahrscheinlichkeiten  $p_i$  geht diese über in die Form

$$S = -k \sum_i p_i \ln p_i$$

## 12.2 Abgeschlossene Systeme - Mikrokanonische Verteilung

### 12.2.1 Definition: Mikrokanonische Gesamtheit abgeschlossener Systeme

Im Falle eines abgeschlossenen Systems, mit fester Energie  $E$  und gewisser anderer Erhaltungsgrößen  $\mathbf{Z}$  (Untermannigfaltigkeit  $\{E, \mathbf{Z} : \text{const}\}$ ) entspricht der Gleichgewichtszustand der Wahrscheinlichkeitsdichte  $\rho$  für die  $S$  maximal wird, und es ergibt sich genau die Form:

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{\delta(H - E)\delta(\mathbf{Z} - \mathbf{Z}_0)}{\int d\Gamma \delta(H - E)\delta(\mathbf{Z} - \mathbf{Z}_0)} = \frac{1}{K_{\mathbf{N}}} \cdot \frac{\delta(H - E)\delta(\mathbf{Z} - \mathbf{Z}_0)}{\operatorname{Vol}_{\mathbf{q}, \mathbf{p}} \{H = E, \mathbf{Z} = \mathbf{Z}_0\}}$$

Sie entspricht der so genannten *mikrokanonischen Verteilung*, bei der eine Gleichverteilung aller möglichen Zustände eines abgeschlossenen Systems auf einer einzigen Niveau-Fläche angenommen wird. Die entsprechende Gesamtheit heißt *mikrokanonische Gesamtheit*. Insbesondere findet sich das Prinzip der á priori Gleichverteilung wieder (siehe Abschnitt 12.2.2).

### 12.2.2 Prinzip der á priori Gleichwahrscheinlichkeit

Das *Prinzip der á priori Gleichwahrscheinlichkeit* besagt:

*Alle Mikrozustände, die mit einem gegebenen Makrozustand eines abgeschlossenen Systems verträglich sind, sind im Gleichgewicht gleichberechtigt (d.h. gleichwahrscheinlich) und besitzen somit das gleiche statistische Gewicht im Makrozustand.*

(vgl. Abschn. 12.2.1). In diesem Kontext, ist ein (makroskopischer) Gleichgewichtszustand eines abgeschlossenen Systems solch einer, dessen Maß (als Untermenge des festen Erhaltungsgrößen-Niveaus) überwältigend größer als das Maß seines Komplementes ist.

### 12.2.3 Entropie in abgeschlossenen Systemen

Die Entropie  $S(E, \mathbf{Z})$  des Systems ist unter Annahme der *á priori Gleichwahrscheinlichkeit*, gegeben durch

$$S = k \ln \Omega \tag{16}$$

mit der mit den Nebenbedingungen ( $H = E, \mathbf{Z} = \mathbf{Z}_0$ ) *kompatiblen* Untermenge<sup>12</sup> im Phasenraum:

$$\Omega(E, \mathbf{Z}) = \mathcal{E} \cdot \frac{\partial}{\partial E} \underbrace{\int_{\{H \leq E, \mathbf{Z} = \mathbf{Z}_0\}} d\Gamma}_{\omega(E)}$$

wobei  $\mathcal{E}$  ein geeigneter Skalierungsfaktor ist (so dass  $\Omega$  eine Zahl ist), und in der klassischen Statistik keine praktische Bedeutung hat (da Entropie bis auf additive Konstante festgelegt). Aus der Entropie  $S(E, \mathbf{Z})$  können dann gegebenenfalls andere thermodynamischen Eigenschaften des Systems berechnet werden ( $U \cong E$ ).

## 12.3 Geschlossene Systeme - Kanonische Verteilung

### 12.3.1 Die kanonische Verteilung

Betrachten ein geschlossenes thermodynamisches System (mit den Bedingungen  $\mathbf{Z} = \mathbf{Z}_0$  und insbesondere fester Teilchenzahlen  $\mathbf{N}$ ), das einen relativ kleinen Teil irgendeines großen abgeschlossenen Systems darstellt und mit diesem im thermischen Gleichgewicht ist. Dann ergibt sich die Wahrscheinlichkeitsdichte des Systems über die mikrokanonische Verteilung des gesamt-Systems als die *kanonische Verteilung*

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{\exp\left[-\frac{H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{kT}\right]}{\int d\Gamma \exp\left[-\frac{H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{kT}\right]}$$

Das Integral

$$Z := \int d\Gamma \exp\left[-\frac{H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{kT}\right]$$

nennt man *Zustandsintegral* und erfasst natürlich nur die Phasenraumpunkte die die Bedingung  $\mathbf{Z} = \mathbf{Z}_0$  erfüllen (*kanonische Gesamtheit*). Im Fall abzählbar vieler Zustände charakterisiert durch die Energien  $E_i$  geht der Ausdruck über in die *Zustandssumme*

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

mit den Wahrscheinlichkeiten

$$p_i = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

### 12.3.2 Die freie Energie geschlossener Systeme

Gemäß Abschn. 12.1.3 und der Identifizierung  $U = \bar{E}$  ergibt sich die freie Energie des Systems gemäß

$$F = -kT \ln Z$$

Sind die Systemgrößen  $\mathbf{Z}$  fest vorgegeben, so hängt  $F$  über die Zustandssumme  $Z(T, \mathbf{Z})$  von  $T$  und  $\mathbf{Z}$  ab. Ist  $\mathbf{Z} = (\mathbf{X}, \mathbf{N})$  so nimmt  $F$  Potentialform an!

### 12.3.3 Zusammenhang kanonischer und mikrokanonischer Verteilung

Zustandsdichte

$$\omega(E) := \frac{\partial}{\partial E} \text{Vol}_{\Gamma} \{H \leq E\}$$

und Zustandssumme

$$Z = Z(\beta), \quad \beta := \frac{1}{kT}$$

<sup>12</sup>Nicht zu verwechseln mit dem großkanonischen Potential!

sind miteinander über eine Laplace-Transformation verknüpft:

$$Z(\beta) = \mathcal{L}[\omega](\beta) \quad , \quad Z(\beta) = \int dE \omega(E) e^{-\beta E}$$

### 12.3.4 Energieverteilung und Entropie

Die *kanonische Energieverteilungsdichte*  $\rho(E)$  ergibt sich im Kontext der kanonischen Gesamtheit als

$$\rho(E) = \frac{\omega(E)}{Z} e^{-\frac{E}{kT}}$$

so dass folgt

$$S = k \ln \left[ Z e^{\bar{E}/kT} \right] = k \ln \left[ \frac{\omega(\bar{E})}{\rho(\bar{E})} \right]$$

Für  $N \rightarrow \infty$  geht die Entropie des Systems über in die Form

$$S \approx k \ln \Omega(\bar{E})$$

mit dem Energieerwartungswert  $\bar{E}$ . Der Wahrscheinlichste Energiewert  $E_0$  ergibt sich über die Beziehung

$$\left. \frac{\partial}{\partial E} \ln \omega(E) \right|_{E=E_0} = \frac{1}{kT}$$

Mit  $N \rightarrow \infty$  geht die Energieverteilung über in die Gauß-Verteilung

$$\rho(E) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi \text{Var}(E)}} \exp \left[ -\frac{(E - E_0)^2}{2 \text{Var}(E)} \right]$$

Analog findet man für die Entropieverteilungsdichte  $\rho(S) = \rho(E(S))$

$$\rho(S) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \text{Var}(S)}} \exp \left[ -\frac{(S - S_0)^2}{2 \text{Var}(S)} \right]$$

Im Falle eines  $pVT$  Systems ist

$$\text{Var}(E) = kT^2 C_V \quad , \quad \text{Var}(S) = kC_V$$

### 12.3.5 Der Virialsatz

Es sei  $H$  die Hamilton-Funktion eines Vielteilchensystems ( $f$  generalisierte Koordinaten  $\mathbf{q}$  und  $f$  generalisierte Impulse  $\mathbf{p}$ ) mit der kanonischen Wahrscheinlichkeitsdichte  $\rho$ . Dann gilt der *Virialsatz*:

$$\underbrace{\sum_{\alpha=1}^f p_{\alpha} \frac{\partial H}{\partial p_{\alpha}}}_{\substack{2E_{\text{kin}} \\ \text{falls } E_{\text{kin}} \\ \text{2-homogen in } \mathbf{p}}} = f k T = \underbrace{\sum_{\alpha=1}^f q_{\alpha} \frac{\partial H}{\partial q_{\alpha}}}_{\substack{kE_{\text{pot}} \\ \text{falls } E_{\text{pot}} \\ k\text{-homogen in } \mathbf{q}}}$$

(vgl. zeitliche Mittelung im Virialsatz der klassischen Mechanik).

### 12.3.6 Separierung der Wahrscheinlichkeiten

Ist die Hamilton Funktion des Systems separierbar

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N H^i(\mathbf{q}^i, \mathbf{p}^i)$$

so ergibt sich das kanonische Zustandsintegral entsprechend

$$Z = \prod_{i=1}^N Z^i, \quad Z^i := \frac{1}{K_{\mathbf{N}}^{1/N}} \int d\mathbf{q}^i d\mathbf{p}^i e^{-\frac{H^i}{kT}}$$

mit den 1-Teilchen Wahrscheinlichkeitsdichten<sup>13</sup>

$$\rho^i(\mathbf{q}^i, \mathbf{p}^i) = \frac{e^{-\frac{H^i}{kT}}}{Z^i}$$

## 12.4 Der Paramagnetismus

Betrachten ein System von  $N$  frei orientierbaren, permanenten magnetischen Dipolen  $\mu_\alpha$ , von deren Translationsbewegung abgesehen werden kann. Unter einwirken eines äußeren magnetischen Feldes  $\mathbf{H}$  versuchen sich die Dipolmomente in Richtung des Feldes auszurichten, so dass die Wechselwirkungsenergie eines jeden Dipols reduziert wird. Das gesamt-magnetische Moment des Systems ergibt sich im Falle gleich-starker Dipole  $\mu_\alpha = \mu$  gemäß

$$m = N\mu L\left(\frac{\mu H}{kT}\right)$$

mit der Langevin-Funktion

$$L(x) := \coth x - \frac{1}{x}$$

Für  $\mu H \ll kT$  erhält man das bekannte *Curie-Gesetz*

$$m = \chi H$$

mit der (para)-magnetischen Suszeptibilität

$$\chi = \frac{N\mu}{3kT}$$

## 12.5 Offene Systeme - Großkanonische Verteilung

### 12.5.1 Definition: Großkanonische Verteilung

Betrachten ein System im thermischen und chemischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung (Reservoir), das heißt  $T$  und  $\mu$  sind durch die Umgebung fest vorgegeben. Sowohl Energie als auch Teilchenzahl des Systems sind somit nicht fest sondern fluktuieren lediglich um Mittelwerte, die sich entsprechend  $T$  und  $\mu$  einstellen! Die entsprechende Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\rho$  im Phasenraum heißt *großkanonische Verteilung*, die Gesamtheit *großkanonische Gesamtheit*. Erstere ist gegeben durch

$$\rho_{\mathbf{N}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp\left[-\frac{H_{\mathbf{N}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - \mu\mathbf{N}}{kT}\right]$$

mit der *großkanonischen Zustandssumme* bzw. *großkanonischem Zustandsintegral*

$$\mathcal{Z} := \sum_{\mathbf{N}} \int d\Gamma_{\mathbf{N}} \exp\left[-\frac{H_{\mathbf{N}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - \mu\mathbf{N}}{kT}\right]$$

und der Hamilton Funktion  $H_{\mathbf{N}}$  für  $\mathbf{N}$  Teilchenzahlen.

---

<sup>13</sup>1-Teilchen Phasenraumdichte gegeben durch  $\sigma = \frac{\rho}{K_1}$

### 12.5.2 Großkanonisches Potential und Entropie

Aus dem großkanonischen Integral  $\mathcal{Z}$  ergibt sich unmittelbar das (mittlere) großkanonische Potential  $\Omega$  (vgl. Abschnitt 5.2.4):

$$\Omega = \Omega(T, \mathbf{X}, \boldsymbol{\mu}) = -kT \ln \mathcal{Z}$$

Entsprechend ergibt sich die (mittlere) Entropie gemäß

$$S = \frac{1}{T} (\bar{E} - \boldsymbol{\mu} \bar{\mathbf{N}}) + k \ln \mathcal{Z} = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\mathbf{X}, \boldsymbol{\mu}}$$

Für hinreichend große Teilchenzahlen stimmt sie mit der der mikrokanonischen (bzw. kanonischen) Verteilung überein, wenn dort Energie und Teilchenzahl als gemittelte Größen angesehen werden.

### 12.5.3 Zusammenhang mit der kanonischen Verteilung

Per Konstruktion ist

$$\mathcal{Z} = \sum_{\mathbf{N}} Z_{\mathbf{N}} \cdot e^{\frac{\boldsymbol{\mu} \mathbf{N}}{kT}}$$

mit  $Z_{\mathbf{N}}$  als kanonische Zustandssumme für  $\mathbf{N}$  Teilchen.

Betrachten nun Systeme mit nur einer Teilchensorte. Fasst man  $\mathcal{Z}$  als Funktion von  $\beta := 1/kT$  und der *Fugazität* (anstelle von  $T$  und  $\mu$ )

$$\zeta := e^{\beta \mu}$$

auf, so ergibt sich die Potenzreihendarstellung

$$\mathcal{Z}(\beta, \zeta, \dots) = \sum_{N} Z_N(\beta) \cdot \zeta^N$$

Dementsprechend ist<sup>14</sup>

$$Z_N(\beta) = \frac{1}{2\pi i} \oint d\zeta \frac{\mathcal{Z}(\beta, \zeta)}{\zeta^{N+1}}$$

wobei die Integration auf einem geschlossenen Weg (innerhalb des Konvergenzradius) um den Punkt  $z = 0$  in der komplexen Ebene zu erfolgen hat. Aus der großkanonischen Zustandssumme  $\mathcal{Z}(\beta, \zeta, \dots)$  kann also die kanonische Zustandssumme  $Z_N(\beta, \dots)$  für beliebige Teilchenzahl  $N$  berechnet werden.

### 12.5.4 Mittlere Teilchenzahl

Die Teilchenzahldichte ist gegeben durch

$$\rho_{\mathbf{N}} = \frac{Z_{\mathbf{N}}}{\mathcal{Z}} e^{\frac{\boldsymbol{\mu} \mathbf{N}}{kT}}$$

so dass die mittleren Teilchenzahlen  $\bar{\mathbf{N}}$  sich ergeben gemäß

$$\bar{\mathbf{N}} = kT \left( \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \boldsymbol{\mu}} \right)_{T, \mathbf{X}}$$

(vgl. Abschnitt 5.3.1) mit der Varianz

$$\text{Var}(N_i) = (kT)^2 \left( \frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu_i^2} \right)_{T, \mathbf{X}}$$

### 12.5.5 Mittlere Energie

Fassen wir  $\mathcal{Z}$  als Funktion von  $\beta = 1/kT$  und der Fugazität  $z = e^{\beta \mu}$  (anstelle von  $T$  und  $\mu$ ) auf, so ergibt sich

$$\bar{E} = - \left( \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right)_z$$

und

$$\text{Var}(E) = \left( \frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta^2} \right)_z = kT^2 \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_z$$

<sup>14</sup>Vgl. Funktionentheorie.

## 13 Anhang

### 13.1 Nützliche Formeln aus der Analysis

#### 13.1.1 Implizite Funktionen

Für Funktion  $f : \Omega \subset \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$  in den Variablen  $x_1, x_2, x_3$ , für die die Gleichung

$$f(x_1, x_2, x_3) \equiv 0$$

nach jeweils eine der 3 Variablen aufgelöst werden kann, gilt:

- $\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{x_3} \cdot \left(\frac{\partial x_2}{\partial x_1}\right)_{x_3} = 1$
- $\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{x_3} \cdot \left(\frac{\partial x_2}{\partial x_3}\right)_{x_1} + \left(\frac{\partial x_1}{\partial x_3}\right)_{x_2} = 0$
- $\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{x_3} \cdot \left(\frac{\partial x_2}{\partial x_3}\right)_{\partial x_1} \cdot \left(\frac{\partial x_3}{\partial x_1}\right)_{x_2} = -1$

#### 13.1.2 Volumen einer Kugel

Das  $n$ -dimensionale Volumen einer  $n$ -dimensionalen Kugel mit Radius  $R$  ist gegeben durch

$$\text{Vol}_n(B_R) = \frac{R^n \pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma(1 + \frac{n}{2})}$$

#### 13.1.3 Stirlingsche Formel

Für genügend große  $N \in \mathbb{N}$  gilt die Näherung

$$N! \approx N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N}$$

## 13.2 Legendre Transformation

### 13.2.1 Definition: Legendre Transformation

Es sei  $f : D \subset \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$  konvex. Dann ist

$$f^* : D^* \subset \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$$

definiert durch

$$f^*(p) := \max_{x \in D} \{ \langle p, x \rangle - f(x) \}, \quad p \in D^*$$

und

$$D^* := \left\{ p \in \mathbb{R}^n : \exists \max_{x \in D} \{ \langle p, x \rangle - f(x) \} \right\}$$

die *Legendre-Transformierte* von  $f$ .

#### Bemerke:

- Für Funktion  $f : D \subset \mathbb{R}^{n+m} \rightarrow \mathbb{R}$  kann auch die *Legendre-Transformierte* bzgl. der ersten  $n$  Variablen betrachtet werden, insbesondere auch einer einzelnen.
- Für  $f \in \mathcal{C}^2(D)$  mit  $f''$  positiv definit<sup>15</sup> auf  $D$  ist insbesondere

$$D^* = f'(D) \subset \mathbb{R}^n$$

mit

$$f^*(p) = x_p p - f(x_p) \quad \text{so dass} \quad f'(x_p) = p, \quad p \in D^* \quad (17)$$

Bemerke dass diese Zuordnung wegen  $f'' > 0$  eindeutig ist.

<sup>15</sup>Woraus automatisch auch die Konvexität von  $f$  folgt.

### 13.3 Definitheit von Bilinearformen

#### 13.3.1 Definition: Definitheit

Eine Bilinearform  $b : V \times V \rightarrow \mathbb{R}$  heißt *positiv definit*, falls

$$\forall 0 \neq x \in V : b(x, x) > 0$$

und *positiv semidefinit* falls

$$\forall x \in V : b(x, x) \geq 0$$

Sie heißt *negativ [semi]definit*, falls  $-b$  positiv [semi]definit ist.

Für eine der Bilinearform entsprechende Matrix gelten die gleichen Begriffe.

#### 13.3.2 Notwendige Bedingungen

- Die Diagonalelemente einer positiv [negativ] definiten Matrix sind positiv [negativ].
- Die Diagonalelemente einer positiv [negativ] semidefiniten Matrix sind nicht negativ [nicht positiv].
- Jede Untermatrix  $M_{mm} \in \mathbb{R}^{m \times m}$  einer Matrix  $M_{nn} \in \mathbb{R}^{n \times n}$ , die durch Streichen der letzten  $(n - m)$  Zeilen und Spalten entsteht, erfüllt die gleichen Definitheits-Eigenschaften wie die *Muttermatrix*.
- Für definite Matrizen gilt:

$$A_{kk}A_{ll} - A_{kl}A_{lk} > 0 \quad \forall k \neq l$$

#### 13.3.3 Hinreichende Bedingungen

Eine symmetrische Matrix  $M \in \mathbb{R}^{n \times n}$  ist positiv definit:

⇔ Alle Eigenwerte sind positiv

⇔ Alle Hauptminoren sind positiv.

Eine symmetrische Matrix negativ definit:

⇔ Alle Eigenwerte sind negativ

⇔ Alle ungeraden Hauptminoren sind negativ, alle geraden Hauptminoren sind positiv.

### 13.4 Extrema unter Nebenbedingungen

Es seien  $Z : D \subset \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$  und  $g : D \rightarrow \mathbb{R}^m$  stetig differenzierbar mit

$$S := \{x \in D : g(x) = 0\}$$

Gesucht sind nun Extrema der Einschränkung  $Z|_S$ , das heißt der Zielfunktion unter der *Nebenbedingung*  $g(x) = 0$ .

#### 13.4.1 Notwendiges Kriterium für Extremum unter Nebenbedingung

Besitzt  $Z|_S$  ein lokales Extremum in  $x_0 \in S$ , so gilt:

$$\left. \frac{\partial Z}{\partial x} \right|_{x_0} \in (T_{x_0}S)^\perp$$

mit dem Tangentialraum  $T_{x_0}S$  an der Niveaulfläche  $S$ . Das heißt

$$\underbrace{\text{kernel} \left( \left. \frac{\partial g}{\partial x} \right|_{x_0} \right)}_{:\mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^m} \subset \text{kernel} \left( \left. \frac{\partial Z}{\partial x} \right|_{x_0} \right)$$

In Komponenten ausgedrückt:

$$\forall h \in \mathbb{R}^n : \sum_i \left. \frac{\partial g^j}{\partial x^i} \right|_{x_0} h^i = 0 \Rightarrow \sum_i \left. \frac{\partial Z}{\partial x^i} \right|_{x_0} h^i = 0$$



### 13.4.2 Hinreichendes Kriterium für isoliertes, lokales Extremum

Es seien  $Z : D \subset \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ ,  $g : D \rightarrow \mathbb{R}^m$ ,  $m < n$  2 mal stetig differenzierbar. Für

$$F(x, \lambda) := Z(x) + \sum_{i=1}^m \lambda_i g_i(x)$$

sei  $(x_0, \lambda) \in D \times \mathbb{R}^m$  ein Punkt mit  $F'(x_0, \lambda) = 0$  (oder :  $\text{grad } Z \in T_{x_0}S$ ). Ferner sei  $\text{rang}(g'(x_0)) = m$  und  $H \in \mathbb{R}^{n \times n}$  definiert durch

$$H := \left. \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \right|_{x_0}$$

Dann gilt:

- Ist  $H$  auf dem Nullraum  $\text{kernel}(g'(x_0))$  von  $g'(x_0) : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^m$  positiv [negativ] definit, so hat  $Z$  in  $x_0$  ein isoliertes lokales Minimum [Maximum] unter der Nebenbedingung  $g(x) = 0$ .
- Hat  $Z$  in  $x_0$  ein isoliertes lokales Extremum, so muss  $H$  auf  $\text{kernel}(g'(x_0))$  mindestens semidefinit sein.

### 13.4.3 Spezialfall: Lineare Nebenbedingungen

Gesucht sei das Extremum am Punkt  $x_0$  der Zielfunktion  $Z$  unter der Nebenbedingung  $g(x) = 0$  wobei  $g : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^m$  **linear** sei (wie oft bei thermodynamischen Nebenbedingungen der Fall ist)! Im Extremum muss insbesondere gelten

$$\left. \frac{\partial Z}{\partial x} \right|_{x_0} \perp \underbrace{\text{kernel } g'(x_0)}_g$$

das heißt:

$$\forall h \in \mathbb{R}^n : gh = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^n \frac{\partial Z}{\partial x^i} h^i = 0$$

Damit nun  $x_0$  ein isoliertes Extremum (o.B.d.A Maximum) ist, muss die Hesse Matrix

$$\left. \frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} \right|_{x_0}$$

auf dem Nullraum  $\text{kernel } g'(x_0)$  negativ definit sein (bemerke:  $g'' = 0$ )!

## 13.5 Beweise thermodynamischer Relationen

### 13.5.1 Zusammenhang zwischen thermischer & kalorischer Zustandsgleichung

Beginnend mit der **Gibbs-Fundamentalgleichung** schreiben wir

$$dU = TdS - yd\mathbf{X} + \mu d\mathbf{N} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathbf{X}, \mathbf{N}} dT + \left[ T \left( \frac{\partial S}{\partial \mathbf{X}} \right)_{T, \mathbf{N}} - \mathbf{y} \right] d\mathbf{X} + \left[ T \left( \frac{\partial S}{\partial \mathbf{N}} \right)_{T, \mathbf{X}} + \mu \right] d\mathbf{N}$$

und lesen ab:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial \mathbf{X}} \right)_{T, \mathbf{N}} = T \left( \frac{\partial S}{\partial \mathbf{X}} \right)_{T, \mathbf{N}} - \mathbf{y} \quad (18)$$

Abzulesen ist außerdem

$$\left( \frac{\partial U}{\partial \mathbf{X}} \right)_{S, \mathbf{N}} = -\mathbf{y} \quad , \quad \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{\mathbf{X}, \mathbf{N}} = T \quad (19)$$

so dass gilt

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{X}}\right)_{T,\mathbf{N}} &\stackrel{(13.1.1)}{=} -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathbf{X},\mathbf{N}} \left(\frac{\partial T}{\partial \mathbf{X}}\right)_{S,\mathbf{N}} \stackrel{(19)}{=} -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathbf{X},\mathbf{N}} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{X} \partial S}\right) \\ &\stackrel{\text{Schwarz}}{=} -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathbf{X},\mathbf{N}} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial \mathbf{X}}\right) \stackrel{(19)}{=} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathbf{X},\mathbf{N}} \left(\frac{\partial \mathbf{y}}{\partial S}\right)_{\mathbf{X},\mathbf{N}} = \left(\frac{\partial \mathbf{y}}{\partial T}\right)_{\mathbf{X},\mathbf{N}} \end{aligned}$$

Einsetzen in Gl. 18 ergibt schließlich

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \mathbf{X}}\right)_{T,\mathbf{N}} = T \left(\frac{\partial \mathbf{y}}{\partial T}\right)_{\mathbf{X},\mathbf{N}} - \mathbf{y}$$

□