

# Thermodynamik

## WS 06/07

G.M. Graf  
ETH Zürich

<b>Kapitel</b>		<b>Seite</b>
1.	Die Hauptsätze der Thermodynamik	1
2.	Die thermodynamischen Potentiale	11
3.	Mehrstoffsysteme	25
4.	Der dritte Hauptsatz	35
5.	Die Boltzmann-Gleichung	38
6.	Klassische statistische Mechanik	49
 <b>Anhang</b>		
	Konvexe Funktionen und Legendre-Transformation	66
	Literaturhinweise	69

Dank gebührt W. Hunziker, J. Fröhlich und N. Straumann auf deren Vorlesungsskripten dieser Text weitgehend basiert, sowie Frau A. Schultze für die sorgfältige Textverarbeitung.

# 1 Die Hauptsätze der Thermodynamik

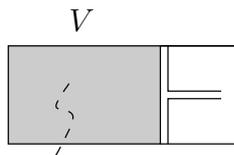
---

Die Prinzipien der **Thermodynamik** beruhen auf einer gedanklichen Analyse von wenigen makroskopischen, alltäglichen Erfahrungen im Umgang mit “Wärme”. Ohne auf den Aufbau der Materie einzugehen, lassen sich daraus erstaunlich weitreichende allgemeine Konsequenzen ziehen.

## Die Einstellung des Gleichgewichts

Ein thermodynamisches System ist ein Teilstück der Welt, charakterisiert durch die Änderungen, die von aussen an ihm vorgenommen werden können.

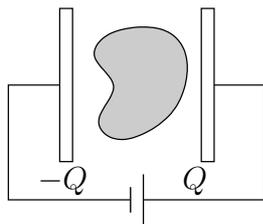
Beispiele: 1)



Änderung des Volumens  $V$

z.B. Gas, Flüssigkeit, ... (Fluidum)

2)



Änderung der Ladung  $Q$

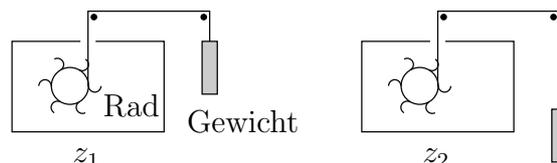
3) Kombination der beiden.

Das **Gleichgewicht** stellt sich für ein abgeschlossenes System durch Warten ein. Der **Zustand**  $z$  des Systems ist dann durch wenige **Zustandsvariablen** bestimmt, z.B. nebst den **Arbeitskoordinaten**  $V$ , bzw.  $Q$  noch durch die “Temperatur” oder den Druck  $p$ .\*

## Erhaltung der Energie (Carnot, Mayer, Joule 1840–50)

Wir betrachten (nicht notwendigerweise reversible) Arbeitsprozesse von  $z_1$  nach  $z_2$ . Dabei ist nur von Bedeutung, dass die Energieübertragung “von aussen betrachtet” als Arbeit geleistet wird, und somit aus Mechanik und Elektrodynamik bestimmbar ist.

Beispiele:



ferner: – langsame oder rasche Verschiebung des Kolbens in Bsp. 1  
– Reiben,

---

\*Vorsicht bei Phasenübergängen, z.B. am Tripelpunkt des Wassers; s. später.

– Heizung über elektrischen Widerstand;  
 nicht aber: Kontakt zu einem warmen/kalten Gegenstand. Dies setzt voraus, dass es **adiabatische** (d.h. vollständig isolierende) Wände gibt.

**1. Hauptsatz** (Energiesatz):

- (i) Zu je zwei Zuständen  $z_1, z_2$  gibt es einen Arbeitsprozess, der  $z_1$  in  $z_2$  oder  $z_2$  in  $z_1$  überführt.
- (ii) Die mit dem Prozess  $z_1 \rightarrow z_2$  verbundene Arbeit  $A(z_1 \rightarrow z_2)$  hängt nur vom geordneten Paar  $(z_1, z_2)$  und nicht vom Prozess ab.

Wir setzen  $A(z_2 \rightarrow z_1) = -A(z_1 \rightarrow z_2)$ , falls  $z_2 \rightarrow z_1$  nicht möglich ist. Durch

$$U(z) - U(z_0) = A(z_0 \rightarrow z) \tag{1.1}$$

( $z_0$ : Referenzzustand,  $U(z_0)$ : willkürliche Energiekonstante) ist die **Energie**  $U(z)$  jedes Zustandes  $z$  definiert.

Ein **quasistatischer** Prozess verläuft so langsam, dass das System zu jedem Zeitpunkt praktisch im Gleichgewicht ist. Er ist darüber hinaus **reversibel**, wenn die Abfolge der Zustände des Systems und der äusseren Vorrichtungen umgekehrt werden kann (s. Beispiele weiter unten). Für reversible Arbeitsprozesse ist die infinitesimale **zugeführte Arbeit**

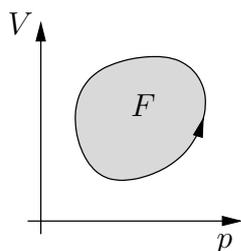
$$\delta A = -pdV \tag{1.2}$$

(im Bsp. 1; für das Bsp. 2, s. S. 9). Der Druck  $p = p(z)$  erweist sich als eine Funktion des Zustandes alleine, da  $\delta A$  und  $dV$  unabhängig von der (kleinen) Geschwindigkeit des Prozesses sind, bis auf ein gemeinsames Vorzeichen bei Umkehrung der Richtung. Für andere reversible Prozesse definieren wir  $\delta A$  durch (1.2); dann braucht aber  $dU = \delta A$  nicht mehr zu gelten. Man definiert die **zugeführte Wärme** als

$$\delta Q = dU - \delta A = dU + pdV . \tag{1.3}$$

Speziell ist  $\delta Q = dU$  falls  $\delta A = 0$ : z.B. Heizen bei festem Volumen. Da die Definitionen (1.2, 1.3) auf Zustandsgrössen beruhen, können sie auch auf quasistatische Prozesse angewandt werden. Allerdings gilt dann  $dU = \delta A$  auch für Arbeitsprozesse nicht mehr, z.B. in der letzten Figur.

Im Unterschied zu  $dU$  sind aber  $\delta A$  und  $\delta Q$  keine exakte Differentiale, was durch die Notation ( $\delta$  statt  $d$ ) angedeutet sei: Es gibt keine Zustandsvariablen  $A$  und  $Q$ . Für einen Kreisprozess gilt ja:



$$\begin{aligned} \oint \delta A &= - \oint pdV \\ &= \text{Fläche } F \\ &= - \oint \delta Q \end{aligned} \tag{1.4}$$

Wir wollen die oben eingeführten Begriffe an Beispielen illustrieren:

1) Der reversible Arbeitsprozess in (1.2) besteht in einer extrem langsamen Verschiebung des Kolbens ohne Reibung in der Figur auf S. 1. Ist hingegen Reibung vorhanden, so handelt es sich ebenfalls um einen Arbeitsprozess im Sinne des 1. HS (d.h. “von aussen”), und zwar mit

$$dU = -(p \pm p')dV, \quad (p' > 0), \quad \begin{cases} + & : \text{Kompression} \\ - & : \text{Expansion} \end{cases}$$

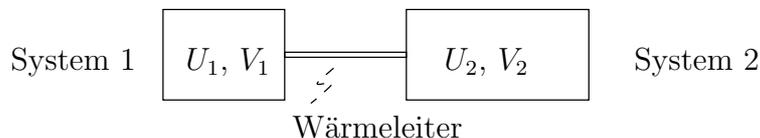
“Von innen” gesehen besteht  $dU$  zum Teil aus Wärme

$$dU = \delta A + \delta Q, \quad \delta Q = \mp p'dV.$$

2) Die langsame Erwärmung des Systems über einen elektrischen Widerstand ist ein quasistatischer Arbeitsprozess, der nicht reversibel ist. Dieselbe quasistatische Abfolge der Zustände  $z$  kann auch reversibel erzielt werden, z.B. indem man das System sukzessive ins thermische Gleichgewicht (s. unten) mit Reservoirs bringt, deren Temperaturen sich nur infinitesimal voneinander unterscheiden. Dies ist aber kein Arbeitsprozess.

Die Zustände typischer Systeme sind erfahrungsgemäss durch ihre Energie und ihre Arbeitskoordinaten spezifiziert:  $z = (U, V)$ . (Gegenbeispiel: ein System, das aus zwei unabhängigen Teilsystemen besteht.) Wir werden uns vorderhand auf solche Systeme beschränken.

### Thermisches Gleichgewicht



Ein “Wärmeleiter” erlaubt Energieaustausch bei festen Volumina. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein: Dafür schreiben wir

$$(U_1, V_1) \sim (U_2, V_2)$$

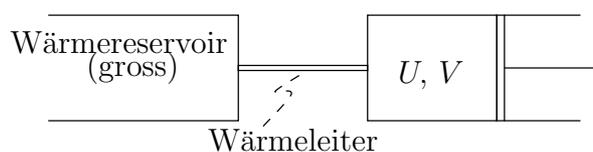
und sagen, die Zustände beider Systeme seien miteinander im **thermischen Gleichgewicht**. Diese Relation ist unabhängig vom Wärmeleiter.

**0. Hauptsatz:**  $\sim$  ist transitiv, d.h.

$$z_1 \sim z_2, z_2 \sim z_3 \Rightarrow z_1 \sim z_3.$$

Damit ist  $\sim$  eine Äquivalenzrelation.

Isothermen:



Das Wärmereservoir soll so gross sein, dass es durch eine endliche Wärmeabgabe seinen Gleichgewichtszustand (“Temperatur”) praktisch nicht ändert. Die Zustände  $(U, V)$  des Systems, die mit dem Reservoir im thermischen Gleichgewicht stehen, bilden eine **Isotherme**.

Beispiel: Das **ideale Gas** ist dadurch charakterisiert, dass seine Isothermen von der Form sind:

$$pV = \text{konst} \quad (\text{Boyle}), \quad (1.5)$$

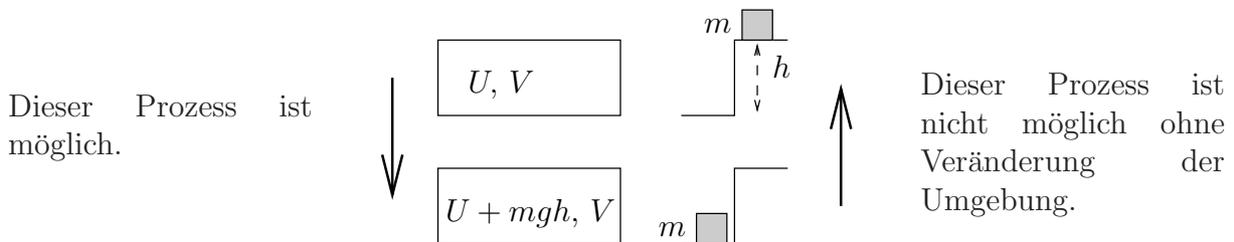
$$U = \text{konst} \quad (\text{Gay-Lussac}), \quad (1.6)$$

Bei reversibler Volumenänderung ist

$$0 = dU = \delta Q - pdV ,$$

d.h. es wird die gesamte, dem Reservoir entzogene Wärme in Arbeit umgesetzt.

**Der 2. Hauptsatz** (Carnot 1824, Clausius 1850, Kelvin 1854)

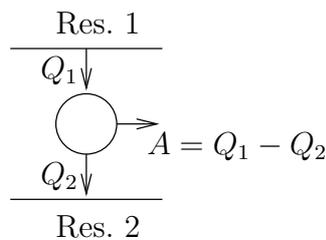


“Kein Prozess ist möglich, dessen **einziges** Resultat darin besteht, dass einem System Wärme entzogen und Arbeit geleistet wird.” (Kelvin)

Der Einbezug von Hilfsmitteln ist dabei erlaubt, solange sie sich am Ende des Prozesses wieder im Anfangszustand befinden (man braucht sie nur als Teil des Systems aufzufassen). Der 2. Hauptsatz kann also auch so formuliert werden:

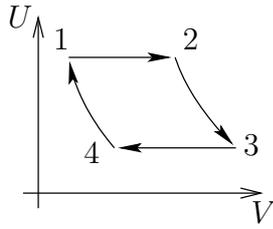
“Es gibt keine zyklische Maschine, die Wärme aus einem einzigen Reservoir in Arbeit umwandelt.”

Diesen Satz wenden wir nun an auf zyklische Maschinen, die zwischen zwei Wärmereservoirs arbeiten:



Wir setzen  $Q_2 > 0$  voraus, da mindestens ein Reservoir Wärme aufnehmen muss (ansonsten könnte ein Teil,  $-Q_2$ , der Arbeit als Wärme ins Res. 2 zurückgeführt werden: Widerspruch durch Einbezug von Res. 2 in die Maschine).

Ein Beispiel ist der Carnot-Prozess mit einem idealen Gas:



Isothermen  $1 \rightarrow 2, 3 \rightarrow 4: dU = 0, \delta Q = pdV$ .  
 Adiabaten  $2 \rightarrow 3, 4 \rightarrow 1: \delta Q = 0, dU = -pdV$ .

Der Carnot-Prozess zeigt, dass es nicht-triviale, reversible, zyklische Maschinen gibt. Alle solche Maschinen haben folgende Eigenschaft.

**Satz** (Carnot)

(a) Für alle **reversiblen**, zyklischen Maschinen zwischen zwei festen Wärmereservoirs ist das Verhältnis

$$\frac{Q_1}{Q_2} \equiv \tau_{12} > 0 \quad \text{universell,}$$

d.h. nur abhängig von den Temperaturen (genau: Äquivalenzklassen bzgl.  $\sim$ ) der beiden Reservoirs.

(b) Für jede **beliebige**, zyklische Maschine zwischen diesen Reservoirs ist

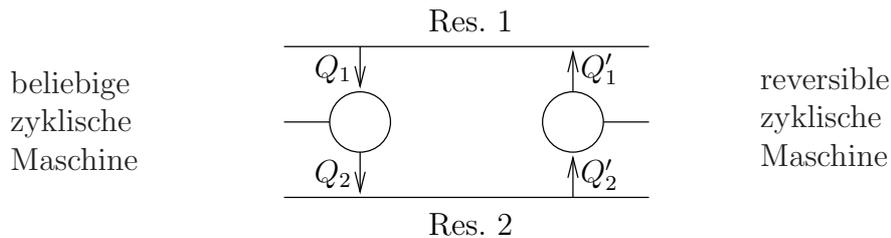
$$\frac{Q_1}{Q_2} \leq \tau_{12} .$$

**Bemerkung.** Dies überträgt sich auf den **Wirkungsgrad**  $A/Q_1$  der Maschinen:

$$\frac{A}{Q_1} \leq \eta_{12} \equiv 1 - \tau_{12}^{-1} \quad \text{universell}$$

(mit “=” für reversible Maschinen).

**Beweis des Satzes:**



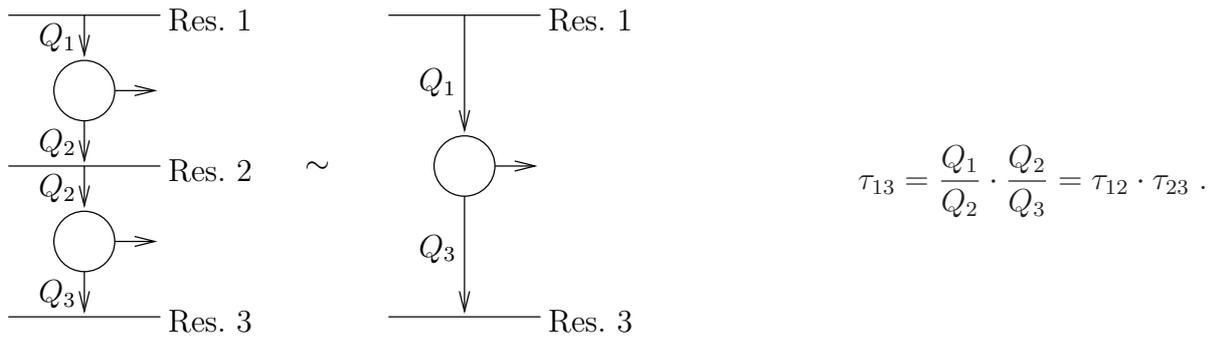
Durch passende Wahl der Anzahl Zyklen erreicht man, dass  $Q'_2 = Q_2 (> 0)$ . Der 2. Hauptsatz verlangt dann  $Q'_1 \geq Q_1$ , also

$$\frac{Q'_1}{Q'_2} \geq \frac{Q_1}{Q_2} .$$

Es gilt  $Q'_1 > 0$  (da mindestens ein Reservoir Wärme aufnehmen muss), also  $\tau_{12} > 0$ . Sind beide Maschinen reversibel, so gilt das Gleichheitszeichen.  $\square$

**Absolute Temperatur**

Nach Definition ist  $\tau_{12} = \tau_{21}^{-1}$  und ferner  $\tau_{12}\tau_{23} = \tau_{13}$ , da



Wir ordnen nun einem Standardreservoir 0 die Temperatur  $T_0 > 0$  zu und definieren

$$T_1 = \tau_{10} T_0$$

für jedes andere Reservoir 1. Dann ist stets  $T_1 > 0$  und

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{\tau_{10}}{\tau_{20}} = \tau_{12} = \frac{Q_1}{Q_2} \quad (1.7)$$

für zwei beliebige Reservoirs. Zwischen diesen hat eine Maschine den maximalen Wirkungsgrad

$$\eta_{12} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (1.8)$$

## Entropie

**Satz** (Clausius): Bei einem beliebigen Kreisprozess eines Systems gilt

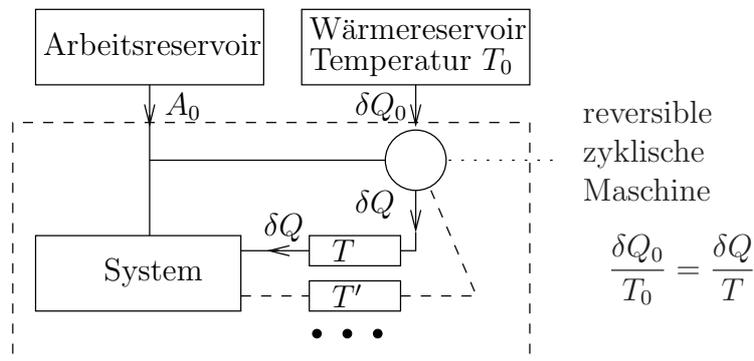
$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (1.9)$$

und, falls er reversibel ist,

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (1.10)$$

**Bemerkung.** Das System hat bei einem nicht quasistatischen Prozess keine wohldefinierte Temperatur. In (1.9) wird vorausgesetzt, dass die Körper, aus denen die Wärme bezogen wird, eine haben, wodurch  $T$  und  $\delta Q$  definiert sind.

## Beweis



Der Kreisprozess des Systems wird gemäss Figur zu einem der gestrichelten Umgebung ergänzt. Nach dem 2. Hauptsatz gilt

$$Q_0 = \oint \delta Q_0 \leq 0,$$



ein exaktes Differential ist, muss gelten:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V &= \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T} \left( \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right), \quad \text{d.h.} \\ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T &= T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{p}{T} \right)_V. \end{aligned} \quad (1.14)$$

(Die Indizes geben an, welche Variablen bei der partiellen Differentiation fest sind.) Die thermische und die kalorische Zustandsgleichung sind also nicht unabhängig.

Beispiel ideales Gas (1 Mol): Aus (1.6) folgt

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \Rightarrow \quad p = Tf(V),$$

d.h. der Gasdruck ist bei festem Volumen ein direktes Mass für die absolute Temperatur. Der Vergleich mit (1.5) liefert  $f(V) = R/V$ , ( $R$  Gaskonstante). Nach (1.13) ist

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{c_V(T)}{T}, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{R}{V},$$

wobei die spezifische Wärme  $c_V = (\delta Q/\partial T)_V = (\partial U/\partial T)_V$  unabhängig von  $V$  ist. Damit ist

$$S - S_0 = \int_{T_0}^T c_V(T) \frac{dT}{T} + R \log \frac{V}{V_0}. \quad (1.15)$$

Statt durch die **zwei** Zustandsgleichungen können wir die Thermodynamik beschreiben durch die **eine** Funktion

$$S = S(U, V),$$

denn daraus ergeben sich  $T(U, V)$  und  $p(U, V)$  durch

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T}.$$

Zudem gilt die “**Maxwell-Relation**”

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{1}{T} \right)_U = \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{p}{T} \right)_V, \quad (1.16)$$

die zu (1.14) äquivalent ist. Hingegen vermag  $S = S(T, V)$  **nicht**, die Zustandsgleichungen zu bestimmen: Mit jeder Lösung  $U = U(T, V)$ ,  $p = p(T, V)$  der Gleichungen, vgl. (1.13),

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left( \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right)$$

ist auch  $\tilde{U} = U + f(V)$ ,  $\tilde{p} = p - f'(V)$  ( $f$ : beliebige Funktion) eine Lösung.

Die Entropie  $S$ , als **Funktion von**  $(U, V)$ , ist das erste Beispiel eines “thermodynamischen Potentials”. Später werden wir weitere Potentiale – zu anderen unabhängigen Variablen – einführen.

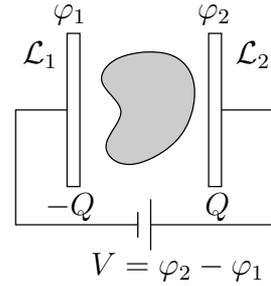
Beispiel ideales Gas: Ist zudem  $c_V$  auch unabhängig von  $T$ , also  $U = c_V T$  bei passender Energiekonstanten, so ist

$$S - S_0 = c_V \log \frac{U}{U_0} + R \log \frac{V}{V_0}. \quad (1.17)$$

Zum Schluss soll noch die infinitesimal zugeführte Arbeit im Beispiel 2 bestimmt werden. Ausserhalb der Leiter  $\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2$  gilt

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \vec{E} &= 0, & \operatorname{div} \vec{D} &= 0, \\ \vec{D} &= \vec{E} + \vec{P}, \end{aligned}$$

wobei  $\vec{P}$  die elektrische Polarisation ist. Das Potential  $\varphi(\vec{x})$  wird über  $\vec{E} = -\vec{\nabla}\varphi$  eingeführt.



Bei einer Änderung  $dV$  der Spannung wird eine Ladung  $dQ$  vom Leiter  $\mathcal{L}_1$ , ( $dQ_1 = -dQ$ ) zum Leiter  $\mathcal{L}_2$ , ( $dQ_2 = dQ$ ) gebracht. Die durch die Batterie geleistete Arbeit ist

$$\delta A = V dQ = (\varphi_2 - \varphi_1) dQ = \sum_{i=1}^2 \varphi_i dQ_i,$$

wobei  $\varphi_i = \varphi \upharpoonright \mathcal{L}_i$  (konstant über  $\mathcal{L}_i$ ) und  $V = \varphi_2 - \varphi_1$ . Zudem ist

$$Q_i = - \int_{\partial \mathcal{L}_i} \vec{D} \cdot d\vec{\sigma},$$

( $d\vec{\sigma}$ : Innennormale), also mit  $G = \mathbb{R}^3 \setminus \cup_{i=1}^2 \mathcal{L}_i$

$$\begin{aligned} \delta A &= - \sum_{i=1}^2 \int_{\partial \mathcal{L}_i} \varphi_i d\vec{D} \cdot d\vec{\sigma} = - \int_G \underbrace{\operatorname{div}(\varphi d\vec{D})}_{\varphi \operatorname{div} \vec{D} + \vec{\nabla} \varphi \cdot d\vec{D}} d^3x \\ &= \int_G (\vec{E} \cdot d\vec{D}) d^3x. \end{aligned} \quad (1.18)$$

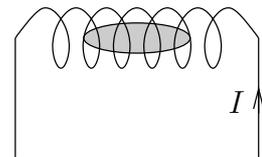
Sei  $\vec{E}_0$  das Feld, das bei **derselben** Spannung  $V_0 = V$  in Abwesenheit des Dielektrikums herrschen würde, und  $U_0$  die entsprechende Feldenergie. Man kann nun  $\tilde{U} = U - U_0$  als die eigentliche Energie des Systems auffassen. Die dazugehörige infinitesimale Arbeit ist

$$\begin{aligned} \delta \tilde{A} &= \delta A - \delta A_0 = V dQ - V_0 dQ_0 \\ &= V_0(dQ - dQ_0) - (dV - dV_0)Q_0 \quad (V = V_0!) \\ &= \int_G [\vec{E}_0 \cdot (d\vec{D} - d\vec{E}_0) - (d\vec{E} - d\vec{E}_0) \cdot \vec{E}_0] d^3x \\ &= \int_G \vec{E}_0 \cdot d(\vec{D} - \vec{E}) d^3x = \int_G \vec{E}_0 \cdot d\vec{P} d^3x \end{aligned}$$

(Rechnung wie in (1.18)). Das Integral erstreckt sich nur noch über die Probe.

Ähnliches gilt für magnetische Systeme: Die bei einer Änderung des Stromes  $I$  geleistete Arbeit ist

$$\delta A = \int \vec{H} \cdot d\vec{B} d^3x.$$



Subtrahiert man die Variation der Feldenergie bei **gleichem** Strom, aber ohne Probe, so ist sie

$$\delta\tilde{A} = \int \vec{B}_0 \cdot d\vec{M}d^3x .$$

## 2 Die thermodynamischen Potentiale

Wir führen nun auch die Substanzmenge  $N$  (Masse oder Molzahl) als Variable ein und betrachten Gleichgewichte

$$z = (U, V, N) , \quad (2.1)$$

sowie **gehemmte Gleichgewichte**:  $(z_1, z_2)$  ist der Zustand des Systems, das aus zwei durch eine Trennwand voneinander isolierten Teilsystemen in den Zuständen  $z_1$ , und  $z_2$  besteht. Isoliert bedeutet, dass Zustandsänderungen am einen Teilsystem so verlaufen, als ob das andere nicht vorhanden wäre\*. Es gilt dann



$$U(z_1, z_2) = U(z_1) + U(z_2) , \quad S(z_1, z_2) = S(z_1) + S(z_2) , \quad (2.2)$$

denn (i) Gleichheit in **einem** Referenzzustand  $(z_1, z_2)$  kann verfügt werden, vgl. (1.1, 1.11); (ii) die Änderungen beider Seiten sind additiv:  $A(\dots)$  in (1.1), bzw.  $dS(z_1, z_2) = \delta Q_1/T_1 + \delta Q_2/T_2$ .

**Aufhebung der Hemmung** (d.h. der Trennwand):  $z_1 + z_2$  sei der sich daraufhin einstellende Gleichgewichtszustand. Die Aufhebung der Hemmung erfolgt ohne Arbeit ( $\Delta A = 0$ )<sup>†</sup>, also

$$U(z_1, z_2) = U(z_1 + z_2) , \quad (2.3)$$

und wegen (1.12) ist

$$S(z_1, z_2) \leq S(z_1 + z_2) ; \quad (2.4)$$

Damit ist

$$z_1 + z_2 = (U_1 + U_2, V_1 + V_2, N_1 + N_2) , \quad (2.5)$$

weshalb die Notation  $z_1 + z_2$  natürlich ist, und

$$S(z_1 + z_2) \geq S(z_1) + S(z_2) . \quad (2.6)$$

Gilt

$$S(z_1 + z_2) = S(z_1) + S(z_2) , \quad (2.7)$$

d.h. Gleichheit in (2.4), so ist nach (1.12) die Aufhebung der Hemmung reversibel. Wir sagen in diesem Fall:  $z_1$  und  $z_2$  sind im **vollständigen Gleichgewicht** (bezüglich Energie-, Volumen- und Substanztausch).

Beispiel: Wasser und Wasserdampf. Die Trennung ist reversibel, die Entropien additiv.



Gl. (2.6) und (2.7) werden zusammengefasst im **Extremalprinzip für die Entropie**:

“Im abgeschlossenen System ist die Entropie im Gleichgewicht maximal.”

\*Dies schliesst langreichweitige Kräfte (Gravitation!) aus.

†Dies beruht auf der Vernachlässigung von Oberflächen- gegen Volumeneffekte

Verglichen wird dabei  $S(z)$  mit der Entropie  $S(z_1)+S(z_2)$  aller gehemmten Gleichgewichte  $(z_1, z_2)$  mit  $z_1 + z_2 = z$ :

$$S(z) = \max_{\substack{z_1, z_2 \\ (z_1+z_2=z)}} (S(z_1) + S(z_2)) .$$

Dasselbe gilt sinngemäss für die Trennung in beliebig viele Teilsysteme. Durch solche gehemmte Gleichgewichte werden Nicht-Gleichgewichtszustände in der Thermodynamik dargestellt.

## Homogenität

**Vergrößerung des Systems:** Sei  $\lambda z$  der “um  $\lambda > 0$  vervielfältigte” Zustand  $z$  (für  $\lambda$  ganz ist  $\lambda z = z + \dots + z$  ( $\lambda$  mal), wir verwenden den Begriff aber auch für  $\lambda$  nicht ganz). Es gilt  $(\lambda_1 + \lambda_2)z = \lambda_1 z + \lambda_2 z$ .

**Normierung:** Zustände  $z$  zu verschiedenen  $N$  können nicht durch Arbeitsprozesse in Verbindung gebracht werden. Daher ist für jedes  $N$  eine Energie- und eine Entropiekonstante (vgl. (1.1, 1.11)) festzulegen. Ausgehend von einem Referenzzustand  $z_0 = (U_0, V_0, N_0 = 1)$ , geschieht dies nach Teil (i) von (2.2) gemäss:

$$U(z_0, \dots, z_0) = NU(z_0) , \quad S(z_0, \dots, z_0) = NS(z_0) ,$$

( $N$  Kopien von  $z_0$ ). Nach (2.3, 2.7) folgt für jeden Zustand  $z$

$$U(\lambda z) = \lambda U(z) , \quad S(\lambda z) = \lambda S(z) , \quad (2.8)$$

letzteres weil Kopien von  $z$  zueinander im vollständigen Gleichgewicht sind. Insbesondere gilt

$$\lambda z = (\lambda U, \lambda V, \lambda N) , \quad (\lambda > 0) . \quad (2.9)$$

Die Zustände (2.1) bilden einen Kegel, d.h. die Operationen (2.5, 2.9) sind definiert. **Zustandsvariablen**, die homogen vom Grad 1 in  $(U, V, N)$  sind, heissen **extensiv**, so z.B. die Entropie, s. (2.8). **Intensiv**, d.h. homogen vom Grad 0, sind dann die ersten Ableitungen

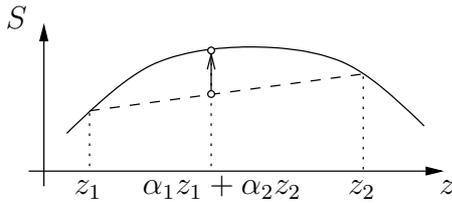
$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{T} , \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = \frac{p}{T} , \quad \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} =: -\frac{\mu}{T} \quad (2.10)$$

(d.h.  $dU = TdS - pdV + \mu dN$ ). Hier definiert die letzte Gleichung das **chemische Potential**  $\mu$ . Durch Differentiation von (2.8) nach  $\lambda$  an der Stelle  $\lambda = 1$  ergibt sich die **Homogenitätsrelation**

$$S = U \frac{\partial S}{\partial U} + V \frac{\partial S}{\partial V} + N \frac{\partial S}{\partial N} = \frac{1}{T} (U + pV - \mu N) . \quad (2.11)$$

(Von der Existenz der ersten beiden partiellen Ableitungen (2.10) darf ausgegangen werden, da  $p$  und  $T$  durch den Zustand eindeutig bestimmt sind; die der letzten folgt aus (2.11).) Ferner ist  $S(U, V, N)$  wegen  $T > 0$  strikt monoton wachsend in  $U$ .

## Konkavität

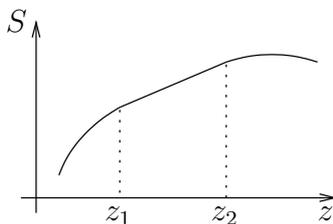


Für beliebige  $\alpha_{1,2} \geq 0$  mit  $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$  folgt aus (2.6, 2.8):

$$S(\alpha_1 z_1 + \alpha_2 z_2) \geq \alpha_1 S(z_1) + \alpha_2 S(z_2) . \quad (2.12)$$

Geometrisch: Der Graph von  $S(z)$  verläuft oberhalb der linearen Interpolation zwischen zwei seiner Punkte:  $S$  ist eine konkave Funktion von  $z$ .

Physikalisch:  $\alpha_1 S(z_1) + \alpha_2 S(z_2)$  ist die Entropie des gehemmten Gleichgewichts von zwei Teilsystemen mit Zuständen  $(\alpha_1 z_1, \alpha_2 z_2)$ . Nach Entfernung der Wand stellt sich der Zustand  $\alpha_1 z_1 + \alpha_2 z_2$  ein und die Entropiezunahme  $S(\alpha_1 z_1 + \alpha_2 z_2) - \alpha_1 S(z_1) - \alpha_2 S(z_2)$  ist ein Mass für die Irreversibilität dieses Vorganges. Man kann damit Punkte des Graphen als Gleichgewichtszustände deuten, solche darunter als gehemmte.



Eine Ausartung, d.h. ein linearer Verlauf von  $S(z)$  zwischen  $z_1$  und  $z_2$ , ist charakteristisch für Gleichgewicht. Folgende Aussagen sind äquivalent:

- (a) Gleichgewicht:  $S(z_1 + z_2) = S(z_1) + S(z_2)$
- (b)  $S(z)$  ist linear zwischen  $z_1$  und  $z_2$
- (c)  $\text{grad } S(z_1) = \text{grad } S(z_2)$ , d.h.

$$T_1 = T_2 , \quad p_1 = p_2 , \quad \mu_1 = \mu_2 . \quad (2.13)$$

**Beweis:** (a) ist äquivalent zu  $S(\frac{z_1+z_2}{2}) = \frac{1}{2}S(z_1) + \frac{1}{2}S(z_2)$ . Ferner bedeutet die Konkavität von  $S(z)$ : In jedem Punkt  $z$  gibt es eine Tangentialebene zu ihrem Graphen, und sie liegt über diesem. Sie ist eindeutig, da  $S$  differenzierbar ist.

(a)  $\Rightarrow$  (c): Die Tangentialebene bei  $(z_1 + z_2)/2$  ist auch die bei  $z_1$ , bzw.  $z_2$ .

(c)  $\Rightarrow$  (b): Parallele Tangentialebenen an die Entropiefläche fallen zusammen, und (b) folgt.

(b)  $\Rightarrow$  (a): In der zweiten Form ist (a) ein Spezialfall von (b). □

Tatsächlich genügen zwei beliebige der Bedingungen (2.13), damit auch die Dritte gilt. Die Tangentialebene bei  $z_2$  ist nämlich  $(U, V, N) \mapsto \frac{1}{T_2}(U + p_2 V - \mu_2 N)$ , sodass

$$S_1 = \frac{1}{T_1}(U_1 + p_1 V_1 - \mu_1 N_1) \leq \frac{1}{T_2}(U_1 + p_2 V_1 - \mu_2 N_1)$$

(sowie mit  $1 \leftrightarrow 2$ ). Also folgt z.B. aus  $T_1 = T_2, p_1 = p_2$  dass  $\mu_1 \geq \mu_2$  (sowie  $1 \leftrightarrow 2$ ). Alternativ dazu: Aus (2.11) folgt

$$T dS + S dT = dU + V dp + p dV - N d\mu - \mu dN$$

und Subtraktion von  $TdS = dU + pdV - \mu dN$  liefert die **Gibbs-Duhem Relation**

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0. \quad (2.14)$$

Danach sind nur 2 der 3 Grössen  $(T, p, \mu)$  unabhängig.

### Unvollständige Gleichgewichte

Nebst den gehemmten Gleichgewichten betrachten wir noch folgende Kopplungen zwischen Teilsystemen.

i) Diathermische feste Wand (Wärmeaustausch möglich, Volumen- und Materieaustausch unterbunden). Dann ist die Entropie im Gleichgewicht maximal bzgl. allen verträglichen gehemmten Gleichgewichten, d.h.

$$S(U_1 + \Delta U, V_1, N_1) + S(U_2 - \Delta U, V_2, N_2)$$

ist maximal bei  $\Delta U = 0$ :  $T_1 = T_2$ .

ii) Bewegliche, adiabatische Wand (Volumenaustausch möglich, Wärme- und Materieaustausch unterbunden). Aus  $dU_i = -p_i dV_i$ , ( $i = 1, 2$ ) und  $dU_1 + dU_2 = 0$ ,  $dV_1 + dV_2 = 0$  folgt  $p_1 = p_2$ .

iii) Lässt man den Austausch von zwei der drei Grössen zu (z.B. bewegliche, diatherme Wand: Volumen- und Wärmeaustausch), so stellt sich das vollständige Gleichgewicht ein (im Bsp. auch noch bzgl. Materieaustausch).

### Stabilitätsbedingungen

Konkavität von  $S = S(U, V, N)$  gilt, wenn sie es für  $N = 1$  tut. Dies folgt aus der Homogenität und aus

$$\alpha_1(U_1, V_1, N_1) + \alpha_2(U_2, V_2, N_2) = N \left[ \beta_1 \left( \frac{U_1}{N_1}, \frac{V_1}{N_1}, 1 \right) + \beta_2 \left( \frac{U_2}{N_2}, \frac{V_2}{N_2}, 1 \right) \right]$$

mit  $N = \alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2$ ,  $\beta_i = \alpha_i N_i / N$  und  $\beta_1 + \beta_2 = 1$ . Konkavität der Entropie ist also gleichbedeutend damit, dass die Matrix

$$\partial^2 S = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} & \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \end{pmatrix}$$

in jedem Punkt  $(U, V, N = 1)$  **negativ semidefinit** ist. Insbesondere gilt

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \leq 0, \quad \det \partial^2 S \geq 0.$$

Mit  $(\partial^2 S / \partial U^2)_V = (\partial T^{-1} / \partial U)_V = -T^{-2} (\partial U / \partial T)_V^{-1}$  lautet die erste Bedingung:

$$0 < c_V \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \leq \infty, \quad (c_V: \text{spezifische Wärme bei festem } V). \quad (2.15)$$

Die zweite besagt

$$\begin{aligned} \det \partial^2 S &= \det \frac{\partial \left( \frac{1}{T}, \frac{p}{T} \right)}{\partial (U, V)} = \det \frac{\partial \left( \frac{1}{T}, \frac{p}{T} \right)}{\partial (T, V)} \cdot \det \frac{\partial (T, V)}{\partial (U, V)} \\ &= -\frac{1}{T^2} \cdot \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial U} \right)_V \geq 0, \end{aligned}$$

also

$$0 < \kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \leq \infty, \quad (\text{isotherme Kompressibilität}). \quad (2.16)$$

Anwendung: mit (1.3) ist

$$c_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \underbrace{\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V}_{c_V} + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

wobei nach (1.14)

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

also

$$c_p - c_V = -T \frac{(\partial V / \partial T)_p^2}{(\partial V / \partial p)_T} \geq 0. \quad (2.17)$$

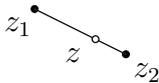
## Reine und gemischte Phasen

Wir diskutieren nun  $S(U, V)$  bei festem  $N$ , was wegen (2.8) genügt.  $S(U, V)$  ist konkav und stetig differenzierbar: erfahrungsgemäss sind  $T, p$  stetige Funktionen von  $U, V$ . Kann man  $T, p$  statt  $U, V$  als Koordinaten zur Beschreibung der Gleichgewichtszustände verwenden?

Da die Entropiefläche konkav ist, bestimmt jeder (vorkommende) Wert von  $T, p$  über (2.10) genau eine Tangentialebene. Die Menge der Berührungspunkte dieser Ebene mit der Entropiefläche ist konvex: sie enthält mit 2 Punkten auch deren Verbindungsstrecke. Dies ist die Menge aller Zustände zu vorgegebenen  $(T, p)$ ; alle diese Zustände sind miteinander im vollständigen Gleichgewicht. Diese Menge ist in den einfachsten Fällen wie folgt:

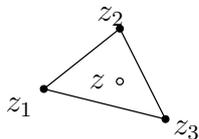
  $z_1$

**Berührung in einem Punkt:**  $z_1 = (U, V)$  ist durch  $(T, p)$  eindeutig bestimmt.

  $z_1$   $z$   $z_2$

**Berührung in einer Strecke:** Jeder Zustand  $z$  zu diesem  $(T, p)$  ist eindeutig darstellbar als "Mischung"

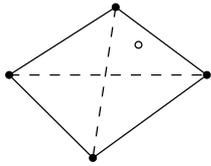
$$z = \sum_{i=1}^2 \alpha_i z_i, \quad \alpha_i \geq 0, \quad \sum_{i=1}^2 \alpha_i = 1. \quad (2.18)$$

  $z_1$   $z_2$   $z_3$   $z$

**Berührung in einem Dreieck:** Jeder Zustand zu diesem  $(T, p)$  ist eindeutig darstellbar als "Mischung"

$$z = \sum_{i=1}^3 \alpha_i z_i, \quad \alpha_i \geq 0, \quad \sum_{i=1}^3 \alpha_i = 1.$$

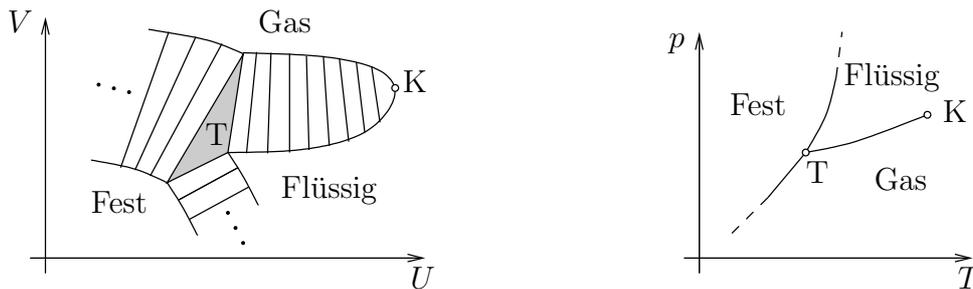
Die Extrempunkte der konvexen Berührungsfigur ( $z_1, z_2, z_3$  in den Bsp.) heissen **reine Phasen:** Punkte, die nicht innerhalb der Verbindungsstrecke von 2 anderen Punkten liegen und man somit nicht als echte Mischung von 2 Zuständen zum selben  $(T, p)$  auffassen kann.



Rein geometrisch sind auch andere Fälle denkbar, z.B. Berührung in einem  $n$ -Eck ( $n > 3$ ). Jeder Zustand  $z$  ist Mischung von 3 reinen Phasen, die Eindeutigkeit seiner Zerlegung geht aber verloren, da er zu mehreren Dreiecken gehört.

Erfahrungsgemäss treten aber nur die Fälle Punkt, Strecke, Dreieck auf – für Systeme mit zwei Zustandsvariablen ( $U, V$ ). Allgemein gilt die **Gibbs'sche Phasenregel**: Die Berührungsflächen sind Simplicies.

Links eine typische **Entropiefläche** (Ansicht von oben) und rechts das **Phasendiagramm** dazu:



Die Entropiefläche enthält ein Dreieck; dieses entspricht den 3-Phasen-Gleichgewichten und wird in der  $p, T$ -Ebene im **Tripelpunkt T** abgebildet. An das Dreieck schliessen sich Regelflächen (1-parametrische Scharen von geraden Strecken, d.h. von 2-Phasen-Gleichgewichten). Da jede Strecke auf einen Punkt im  $p, T$ -Diagramm abgebildet wird, entsprechen den Regelflächen die **Übergangskurven** im Phasendiagramm, die vom Tripelpunkt ausgehen: Schmelzkurve, Sublimationskurve, Dampfdruckkurve. Die Dampfdruckkurve endet in einem **kritischen Punkt K**: dort läuft die Regelfläche aus. Die weissen Gebiete im  $(V, U)$ - und im  $(p, T)$ -Diagramm entsprechen **reinen Phasen**: Die Entropie ist dort strikt konkav und der Zusammenhang  $(U, V) \leftrightarrow (T, p)$  bijektiv. Die Bezeichnungen "Flüssig", "Gas" haben aber nur längs den Übergangskurven einen strikten Sinn: über den kritischen Punkt herum kann man den Übergang Flüssig–Gas über reine Phasen machen.

Die Gibbs'sche Phasenregel besagt ferner, dass die Simplicies in Scharen vorkommen: Für ein System mit 2 Koordinaten ( $U, V$ ) ist

$$f = 3 - n \tag{2.19}$$

$n =$  Zahl der koexistierenden reinen Phasen  $n = 1, 2, 3$

$f =$  Zahl der "Freiheitsgrade", d.h. der bei festem  $n$  frei veränderlichen intensiven Grössen  $(T, p)$ :  $f = 2, 1, 0$ .

Die Phasenübergänge bei T und längs den Übergangskurven heissen **erster Ordnung**. Bei K, wo sich die beteiligten Phasen angleichen, liegt ein Phasenübergang **zweiter Ordnung** vor.

## Weitere thermodynamische Potentiale

Statt  $S(U, V, N)$  kann man  $U(S, V, N)$  als das grundlegende Potential betrachten. Da  $S$  strikt monoton wachsend ist in  $U$ , ist der Zusammenhang  $S \leftrightarrow U$  bei festen  $V, N$  bijektiv. Es ist

$$dU = TdS - pdV + \mu dN, \quad (2.20)$$

d.h.  $U(S, V, N)$  ist das Potential für die intensiven Grössen  $\text{grad}U = (T, -p, \mu)$  und bestimmt, so wie  $S(U, V, N)$ , die ganze Thermodynamik des Systems.  $U(S, V, N)$  ist **konvex** und homogen vom Grad 1 in  $S, V, N$ ; die Homogenitätsrelation lautet

$$U = TS - pV + \mu N. \quad (2.21)$$

Experimentell ist das System oft nicht abgeschlossen (d.h.  $U, V, N$  fest), sondern einer festen Temperatur  $T$  und/oder einem festen Druck  $p$  ausgesetzt. Dann ist das Extremalprinzip für die Entropie auf S. 11 nicht direkt anwendbar. Durch **Legendretransformation** (s. Anhang) führen wir nun sukzessive neue thermodynamische Potentiale ein, deren unabhängige Variablen die zu  $S, V$  konjugierten Grössen  $T, p$  sind.

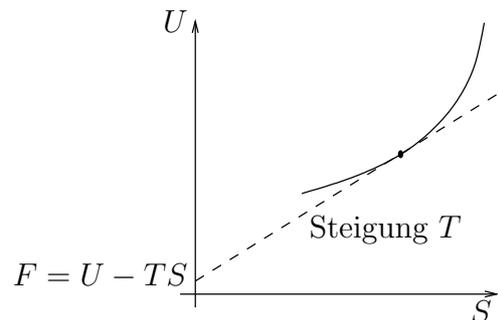
### Die freie Energie

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= \inf_S (U(S, V, N) - TS) \\ &= U(S, V, N) - TS \\ &= -pV + \mu N, \end{aligned} \quad (2.22)$$

wo  $S$  eine Lösung von

$$\frac{\partial U}{\partial S}(S, V, N) = T$$

ist:  $-F$  ist die Legendretransformierte von  $U$  bzgl.  $S$ .



**Bemerkung.** Die Zuordnung  $(S, V, N) \mapsto (T, V, N)$  ist nicht umkehrbar, falls die Energiefläche ein Ebenenstück enthält. Trotzdem wird die ganze Thermodynamik eines Systems durch  $F$  beschrieben, weil die Legendretransformation umkehrbar ist.

Es gilt  $dF = dU - TdS - SdT$ , also

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN, \quad (2.23)$$

d.h.

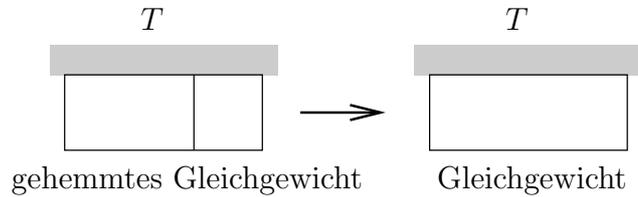
$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -p, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu, \quad (2.24)$$

(genau: dort, wo  $F$  als Funktion von  $T$  eine "Ecke" aufweist, gilt die erste Beziehung im Sinne einseitiger Ableitungen). Es folgen die Maxwell-Relationen:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad -\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}, \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}. \quad (2.25)$$

Jede Maxwell-Relation eines Fluidums beschreibt denselben Sachverhalt in anderer Form, nämlich den Zusammenhang (1.14) zwischen der thermischen und kalorischen Zustandsgleichung.

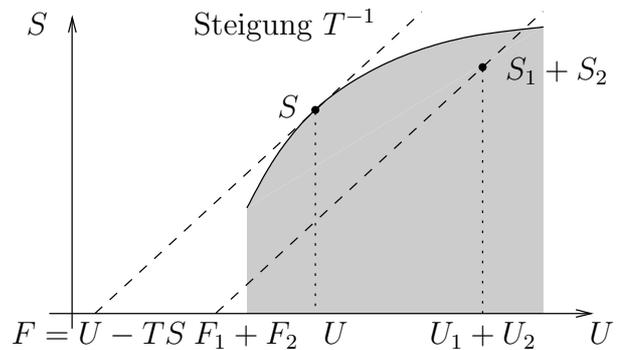
$F(T, V, N)$  ist **strikt konkav** in  $T > 0$  und **konvex** in  $(V, N)$  (vgl. Satz auf S. 67). Aus Letzterem folgt das **Extremalprinzip für die freie Energie**:



$$F(T, V_1, N_1) + F(T, V_2, N_2) \geq F(T, V_1 + V_2, N_1 + N_2) .$$

“Bei festem Gesamtvolumen und fester Temperatur ist die freie Energie im Gleichgewicht minimal”

Das Prinzip folgt auch graphisch aus dem Extremalprinzip für die Entropie. Danach liegt der Punkt  $(U_1 + U_2, S_1 + S_2)$ , der dem gehemmten Gleichgewicht entspricht, unterhalb der Entropiefläche. Bei der Einstellung des Gleichgewichts bleibt aber jetzt nicht  $U_1 + U_2$  konstant, sondern die **Temperatur**. (Es wäre also möglich, dass  $S < S_1 + S_2!$ ).



**Stabilitätsbedingungen** für  $F$  (vgl. (2.15, 2.16))

$$\text{i) } 0 > \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V = - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = - \frac{1}{T} \left( \frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V = - \frac{c_V}{T} ,$$

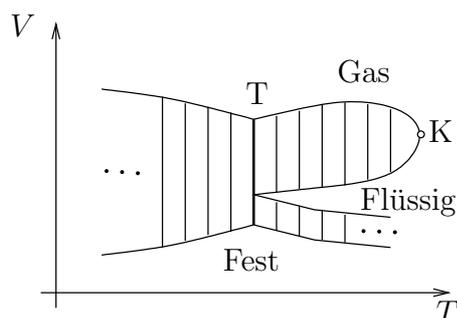
also

$$0 < c_V \leq \infty ; \tag{2.26}$$

$$\text{ii) } 0 \leq \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T = - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{V \kappa_T} :$$

$$0 < \kappa_T \leq \infty . \tag{2.27}$$

Die Freie-Energie-Fläche zur Fig. auf S. 16 (Ansicht von oben):



$F(T, V)$  hat als Funktion von  $T$  eine "Kante" über der Linie des Tripelpunktes  $T$ .

### Die Enthalpie

$$\begin{aligned} H(S, p, N) &= \inf_V (U(S, V, N) + pV) & (2.28) \\ &= U(S, V, N) + pV \\ &= TS + \mu N, \end{aligned}$$

wo  $V$  eine Lösung von

$$\frac{\partial U}{\partial V}(S, V, N) = -p$$

ist:  $-H(S, p, N)$  ist die Legendretransformierte von  $U$  bzgl.  $V$  in der Variablen  $-p$ .

$$\begin{aligned} dH &= dU + pdV + Vdp \\ &= TdS + Vdp + \mu dN. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Daraus folgen wie früher die partiellen Ableitungen und die Maxwell-Relationen für  $H$ . Die Enthalpie ist strikt konkav in  $p$  und konvex in  $(S, N)$ .

### Die Gibbs'sche freie Energie

$$\begin{aligned} G(T, p, N) &= \inf_{S, V} (U(S, V, N) - TS + pV) & (2.30) \\ &= \inf_V (F(T, V, N) + pV) \\ &= \inf_S (H(S, p, N) - TS) \\ &= \mu(T, p) \cdot N. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dG &= dU - d(TS) + d(pV) \\ &= -SdT + Vdp + \mu dN. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Die Gibbs'sche freie Energie ist **strikt konkav** in  $T, p$  und linear in  $N$  ( $\mu$  ist also die molare Gibbs'sche freie Energie). Die entsprechende Fläche weist über den Übergangskurven im Phasendiagramm auf S. 16 "Kanten" auf.

### Das Grosskanonische Potential

$$\begin{aligned} \Omega(T, V, \mu) &= \inf_{S, N} (U(S, V, N) - TS - \mu N) & (2.32) \\ &= \inf_N (F(T, V, N) - \mu N) \\ &= -p(T, \mu) \cdot V, \end{aligned}$$

$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu. \quad (2.33)$$

$\Omega$  ist konkav in  $(T, \mu)$  und linear in  $V$ . Man kann  $p(T, \mu)$  direkt als Legendretransformierte der freien Energie pro Volumeneinheit

$$f(T, \rho) = F(T, V, N)/V, \quad (\rho = N/V),$$

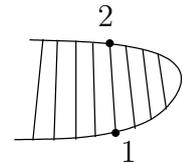
bzgl. der Dichte  $\rho$  schreiben

$$-p(T, \mu) = \inf_{\rho} (f(T, \rho) - \mu\rho). \quad (2.34)$$

**Bemerkung.** Längs eines Phasengleichgewichts (Geradenstücke in der Figur auf S. 19) sind  $p, \mu$  in  $F = -pV + \mu N$  konstant, also  $f(T, \rho) = -p + \mu\rho$  inhomogen linear in  $\rho$ .

**Anwendung.** Die Gleichung von Clausius-Clapeyron:

Eine Anwendung auf 2-Phasen-Gemische, dargestellt durch die Regelflächen auf S. 16, 19: Der Druck  $p$  ist konstant längs jeder Geraden und hängt nur von  $T$  ab:  $p = p(T)$  (z.B. Dampfdruck).  $S$  und  $V$  sind linear längs jeder Geraden. Aus (2.25) folgt daher



$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{L_{12}}{T(V_2 - V_1)} \quad (2.35)$$

(**Clausius-Clapeyron**). Hier ist  $L_{12}$  die Übergangswärme  $1 \rightarrow 2$  (Schmelzwärme, Verdampfungswärme). Anwendungen:

- (a) Bestimmung von  $L_{12}(T)$  aus den leichter messbaren Größen  $p(T)$  und  $\Delta V = V_2 - V_1$ .
- (b) Messung von  $L_{12}(T)$  und  $\Delta V(T)$  und Benützung des Dampfdruckes als absolutes  $T$ -Mass:

$$d \log T = \frac{\Delta V}{L_{12}} dp$$

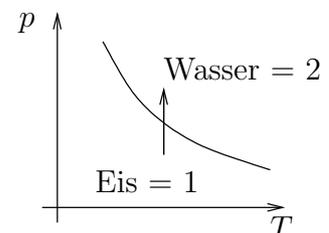
- (c) Approximative Dampfdruckformel:  $L_{12}(T) = \text{konst}$  (pro Mol),  $V_{\text{Dampf}} - V_{\text{Flüssig}} = V_{\text{Dampf}} = RT/p$  (pro Mol ideales Gas). Unter diesen Annahmen wird

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{12} \cdot p}{RT^2}, \quad \text{d.h. } p(T) = \text{konst} e^{-\frac{L_{12}}{RT}}.$$

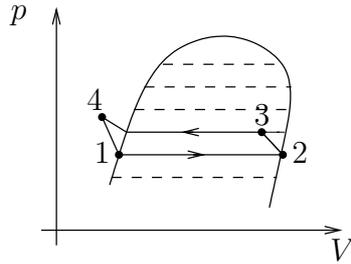
- (d) Gleichgewicht Eis-Wasser: Es ist  $L_{12} > 0$ , aber  $V_2 - V_1 < 0$ , also

$$dp/dT < 0.$$

Bei isothermer Druckzunahme kann Eis schmelzen (Bsp: Fliesen der Gletscher).



**Bemerkung.** Die thermodynamischen Potentiale beinhalten den zweiten Hauptsatz. So kann (2.35) auch direkt hergeleitet werden:



- 1 → 2 : Isotherme bei  $T$
- 3 → 4 : Isotherme bei  $T + dT$
- 2 → 3, 4 → 1 : Adiabaten

Die von der Maschine geleistete Arbeit ist nach (1.4) und in 1. Ordnung in  $dp$

$$\delta A = -(V_2 - V_1)dp = -\Delta V \cdot dp ,$$

die bei der Temperatur  $T$  aufgenommene Wärme  $Q(T) = L_{12}$ . Da die Maschine reversibel ist, gilt nach (1.8)

$$\frac{\delta A}{Q} = \frac{Q(T) - Q(T + dT)}{Q(T)} = 1 - \frac{T + dT}{T} = -\frac{dT}{T} ,$$

und somit

$$\frac{\Delta V}{L_{12}} \cdot dp = \frac{dT}{T} .$$

### Das van der Waals'sche Gas

Für ein Mol Gas lautet die thermische Zustandsgleichung

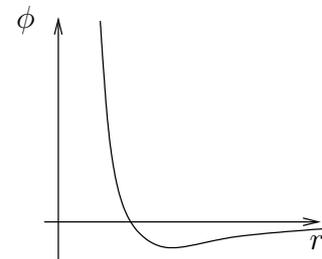
$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT ,$$

bzw.

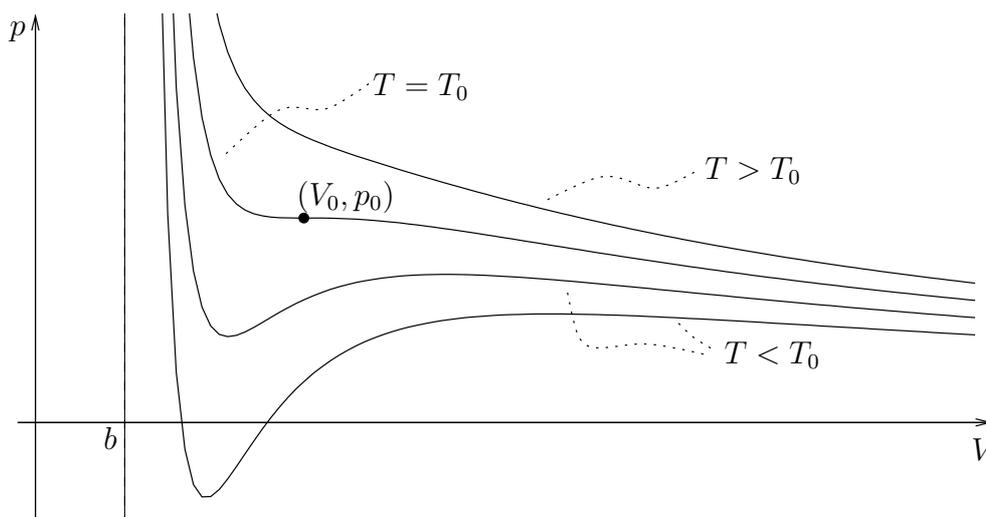
$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \tag{2.36}$$

( $a, b > 0$ ;  $R$ : ideale Gaskonstante).

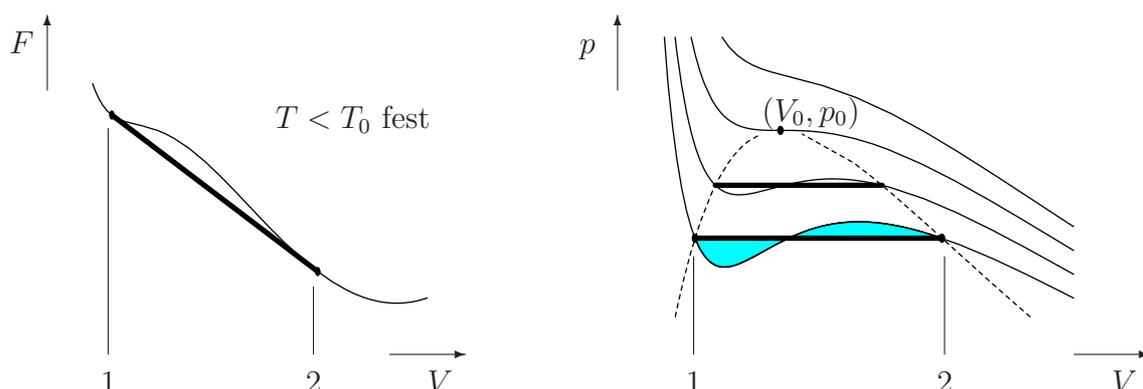
Eine heuristische Begründung von (2.36) beruht auf einer Annahme über die Paarwechselwirkungen zwischen den Molekülen. (Als mikroskopische Betrachtung fällt sie somit ausserhalb der Thermodynamik.) Ihr Potential  $\phi(r)$  sei qualitativ wie in der Figur dargestellt: (i) Abstossung bei kleinen Abständen  $r$  und (ii) Anziehung bei etwas grösseren. Ausgehend von der idealen Gasgleichung  $p = RT/V$  sind deshalb zwei Korrekturen anzubringen. (i) Das Volumen, das einem Molekül effektiv zur Verfügung steht, ist geringer,  $V \rightsquigarrow V - b$ ; (ii) Der Druck (Kraft pro Flächeneinheit der Wand) ist geringer: Teilchen in der Nähe der Wand werden gegen innen gezogen, denn im Unterschied zum Gasinnern ist die Anziehung durch die Nachbarn nicht isotrop. Der Effekt ist proportional zur Anzahl Teilchen in der Nähe der Wand, sowie zu der der Teilchen, die ziehen; also zu  $(1/V)^2$ .



Isothermen:



Die ansteigenden Stücke für  $T < T_0$ , d.h.  $(\partial p/\partial V)_T > 0$ , verletzen die Stabilitätsbedingung (2.27) und somit die Konvexität von  $F(T, V)$  als Funktion von  $V$ . Dieser Mangel wird dadurch behoben, dass  $F$  durch seine **konvexe Hülle** ersetzt wird: für  $T < T_0$  ergibt sich ein 2-Phasengleichgewicht: 1 = reine Flüssigkeit; 2 = reiner Dampf.



Mit  $p = -(\partial F/\partial V)_T$  ist der Dampfdruck  $p^* = p^*(T)$  bestimmt durch

$$p^*(V_2 - V_1) = -(F_2 - F_1) = \int_1^2 p dV \quad (2.37)$$

(mit  $p$  aus (2.36)). Für die Isothermen entspricht dies einem konstanten Druck  $p = p^*(T)$  zwischen Punkten 1, 2 derart, dass die beiden schraffierten Flächen in obiger Figur gleich sind (**Maxwell Konstruktion**).

Der **kritische Punkt**  $(T_0, V_0, p_0)$  ist bestimmt durch (2.36) und

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0.$$

Mit

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4}$$

findet man

$$V_0 = 3b, \quad RT_0 = \frac{8a}{27b}, \quad p_0 = \frac{1a}{27b^2}.$$

Insbesondere hat

$$\frac{RT_0}{p_0 V_0} = \frac{8}{3}$$

einen universellen (d.h. von den Parametern  $a, b$  des Gases unabhängigen) Wert. Experimentell trifft dies nur bis auf etwa einen Faktor 2 genau zu. Ausgedrückt durch  $\tilde{T} = T/T_0$ ,  $\tilde{V} = V/V_0$ ,  $\tilde{p} = p/p_0$  nimmt (2.36) eine parameterunabhängige Form an:

$$\left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{V}^2}\right)(3\tilde{V} - 1) = 8\tilde{T}.$$

Danach entsprechen sich Zustände verschiedener Gase mit denselben  $(\tilde{T}, \tilde{V}, \tilde{p})$  (Gesetz der korrespondierenden Zustände).

Wir untersuchen nun die Umgebung des kritischen Punktes  $(1, 1, 1)$  ( $\sim$  fallengelassen):

am kritischen Punkt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial V} &= -\frac{24T}{(3V-1)^2} + \frac{6}{V^3} && = 0 \\ \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} &= \frac{16 \cdot 9T}{(3V-1)^2} - \frac{18}{V^4} && = 0 \\ \frac{\partial^3 p}{\partial V^3} &= -\frac{16 \cdot 81T}{(3V-1)^4} + \frac{72}{V^5} && = -9 \\ \frac{\partial p}{\partial T} &= \frac{8}{3V-1} && = 4 \\ \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} &= 0 && = 0 \\ \frac{\partial^2 p}{\partial T \partial V} &= -\frac{24}{(3V-1)^2} && = -6 \end{aligned}$$

Für die Abweichungen

$$t = T - 1, \quad v = V - 1, \quad \pi = p - 1$$

vom kritischen Punkt lautet die Taylorentwicklung

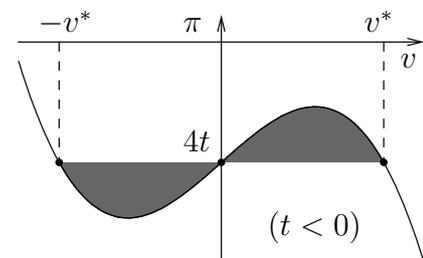
$$\pi = 4t - 6tv - \frac{3}{2}v^3 + \dots \quad (2.38)$$

In dieser Approximation ist  $\pi(t, v) - 4t$  ungerade in  $v$ . Für  $t < 0$  liefert die Maxwell Konstruktion  $\pi^* = 4t$  und

$$-6tv^* - \frac{3}{2}v^{*3} = 0,$$

d.h.

$$v^* = 2(-t)^{1/2} \propto |t|^\beta$$



mit  $\beta = 1/2$ :  $\beta$  ist der **kritische Exponent** des molaren Volumens (bzw. der Dichte). Experimentell ist das Verhalten von  $v^*$  in der Nähe des kritischen Punktes tatsächlich universell, aber mit  $\beta \approx 1/3$ . Weitere Größen:

- Isotherme Kompressibilität bei  $v = 0$ :

$$\kappa_T = - \left( \frac{\partial v}{\partial \pi} \right)_t = \frac{-1}{(\partial \pi / \partial v)_t} = \begin{cases} \frac{1}{6t} \propto t^{-\gamma}, & (t > 0), \\ \infty, & (t < 0) \end{cases}$$

mit  $\gamma = 1$ .

- Verdampfungswärme ( $t < 0$ ). Nach (2.35) gilt

$$L_{12} = 2v_* \frac{d\pi^*}{dt} = 16(-t)^{1/2}.$$

- Spezifische Wärme: Dazu wird nebst der thermischen Zustandsgleichung die kalorische benötigt. Aus

$$F(T, V) = - \int_{V_0}^V p(T, V') dV' + f(T)$$

( $f(T)$ : Integrationskonstante) und (2.38) folgt

$$F(t, v) = -(1 + 4t)v + 3tv^2 + \frac{3}{8}v^4 + f_0 + f_1t + \frac{f_2}{2}t^2 + \dots, \quad (2.39)$$

wobei wir noch angenommen haben,

$$f(T) = f_0 + f_1t + \frac{f_2}{2}t^2 + \dots$$

sei glatt am kritischen Punkt. Damit ist

$$c_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V=0} = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V=0} = -f_2$$

für  $t = 0^+$ . Für  $t < 0$  ist  $F$  durch die Maxwell Konstruktion zu ersetzen:

$$\begin{aligned} F(t, 0) &= \frac{1}{2}(F(t, v^*) + F(t, -v^*)) \\ &= 3tv^{*2} + \frac{3}{8}v^{*4} + f_0 + f_1t + \frac{f_2}{2}t^2 \\ &= f_0 + f_1t + \frac{1}{2}(f_2 - 12)t^2, \end{aligned}$$

also

$$c_V = -(f_2 - 12) \quad \text{bei } t = 0^-.$$

$c_V$  ist unstetig, aber beschränkt bei  $t = 0$ . Der kritische Exponent ( $c_V \propto t^{-\alpha}$ ) ist  $\alpha = 0$ .

Abgesehen von den numerischen Koeffizienten ist (2.39) (plus Maxwell Konstruktion) die allgemeine Form der freien Energie, die in der **Landau Theorie** für einen Phasenübergang zweiter Ordnung postuliert wird. Sie liefert die obigen Werte der kritischen Exponenten.

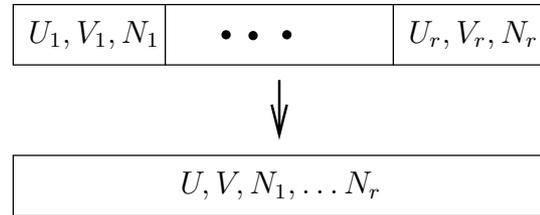
### 3 Mehrstoffsysteme

System bestehend aus  $r$  Komponenten (= Stoffen), zunächst chemisch inert. Die Zustände des Systems sind

$$z = (U, V, N_1, \dots, N_r)$$

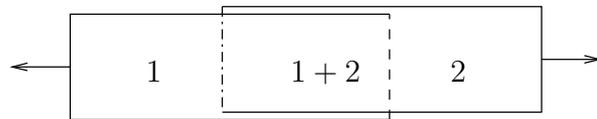
und können erzeugt werden durch spontane Mischung im abgeschlossenen System. Damit gilt (vgl. (2.2))

$$U = U_1 + \dots + U_r, \quad V = V_1 + \dots + V_r.$$



Zur Bestimmung der Entropie von  $z$  benötigt man aber reversible Prozesse der Mischung/Entmischung. Diese können mittels semipermeabler Wände (oder Kraftfelder) realisiert werden:

( $r = 2$ ) Adiabatische Entmischung von zwei Komponenten 1, 2 mit semipermeablen Wänden. Die dabei zugeführte Arbeit sei  $\Delta U$ . Damit ist

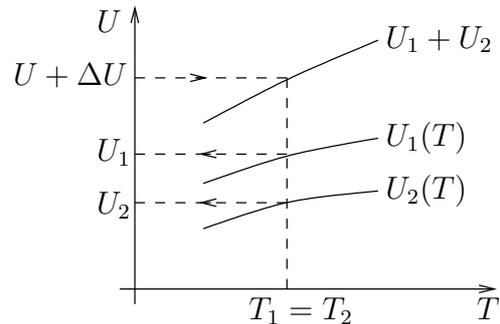


$$S(U, V, N_1, N_2) = S_1(U_1, V, N_1) + S_2(U_2, V, N_2), \quad (3.1)$$

wobei  $(U_1, V, N_1)$ ,  $(U_2, V, N_2)$  die Zustände der beiden Komponenten nach der Entmischung sind. Sie sind durch  $(U, V, N_1, N_2)$  eindeutig bestimmt, und zwar durch

$$U_1 + U_2 = U + \Delta U, \quad T_1 = T_2 :$$

nach (2.15) ist nämlich  $U_1 + U_2$  eine strikt monoton wachsende Funktion von  $T$  (bei festen  $V, N_1, N_2$ ).



Ansonsten hat  $S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$  dieselben Eigenschaften wie früher, insbesondere Homogenität, Konkavität, Extremalprinzip und Differential

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV - \sum_{i=1}^r \frac{\mu_i}{T}dN_i.$$

Von den  $r + 2$  intensiven Grössen  $(T, p, \mu_1, \dots, \mu_r)$  sind nur  $r + 1$  frei wählbar (vgl. (2.14)). Anders ausgedrückt: Die Grössen  $\mu_i(T, p, N_1, \dots, N_r)$  können nur von den Verhältnissen der  $N_i$  abhängen:

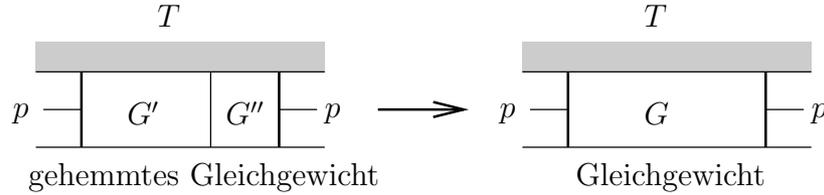
$$\mu_i = \mu_i(T, p, c_1, \dots, c_r); \quad c_i = \frac{N_i}{N}; \quad N = \sum_{i=1}^r N_i,$$

wobei wegen  $\sum_i c_i = 1$  nur  $r - 1$  Konzentrationen  $c_i$  frei wählbar sind.

Nun hat der  $z$ -Raum die Dimension  $r + 2$ , die Gibbs'sche Phasenregel lautet also

$$f = r + 2 - n .$$

Aus  $S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$  entstehen wie früher die thermodynamischen Potentiale  $U(S, V, N_1, \dots, N_r)$ ,  $F(T, V, N_1, \dots, N_r)$ ,  $H(S, p, N_1, \dots, N_r)$ ,  $G(T, p, N_1, \dots, N_r)$ . So ist z.B.  $G(T, p, N_1, \dots, N_r)$  konkav in  $(T, p)$  und konvex in  $(N_1, \dots, N_r)$ , woraus das **Extremalprinzip für die Gibbs'sche freie Energie** folgt:



$$G(T, p, N'_1, \dots, N'_r) + G(T, p, N''_1, \dots, N''_r) \geq G(T, p, N'_1 + N''_1, \dots, N'_r + N''_r)$$

“Bei fester Temperatur und Druck ist die Gibbs'sche freie Energie im Gleichgewicht minimal.”

(Für  $r = 1$  ist  $G$  linear in  $N$ , vgl. (2.31), das Extremalprinzip also trivial.)

**Ideale Mischungen** sind charakterisiert durch  $\Delta U = 0$  bei reversibler adiabatischer Entmischung. Dann ist

$$S(U, V, N_1, \dots, N_r) = \sum_i S_i(U_i, V, N_i) ,$$

wobei

$$\sum_i U_i = U , \quad T(U_i, V, N_i) \equiv \tilde{T} \tag{3.2}$$

(d.h. unabhängig von  $i$ ). Damit ist die Thermodynamik der Mischungen vollständig bestimmt durch die der reinen Komponenten. (Dem mikroskopischen Standpunkt vorgreifend, trifft  $\Delta U = 0$  zu, falls Moleküle verschiedener Komponenten nicht miteinander wechselwirken.) Mit (3.2) folgt

$$T^{-1} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} = \sum_i \left( \frac{\partial S_i}{\partial U_i} \right) \cdot \left( \frac{\partial U_i}{\partial U} \right) = \tilde{T}^{-1} \sum_i \left( \frac{\partial U_i}{\partial U} \right) = \tilde{T}^{-1} ,$$

d.h. die adiabatische Entmischung ist auch **isotherm**. Es folgt dann

$$U(S, V, N_1, \dots, N_r) = \sum_i U_i(S_i, V, N_i) ,$$

$$\sum_i S_i = S , \quad T_i = T$$

und daraus

$$F(T, V, N_1, \dots, N_r) = \sum_i F_i(T, V, N_i) . \tag{3.3}$$

Also folgt  $\partial F/\partial V = \sum_i \partial F_i/\partial V$  und

$$p(T, V, N_1, \dots, N_r) = \sum_i p_i(T, V, N_i) :$$

**Additivität der Partialdrücke.** Daraus folgt weiter

$$G(T, p, N_1, \dots, N_r) = \sum_i G_i(T, p_i, N_i) , \quad (3.4)$$

wobei

$$\frac{\partial G_i}{\partial p_i} = \frac{\partial G}{\partial p} \quad (= V) .$$

Also:

$$\frac{\partial G}{\partial N_i} = \frac{\partial G_i}{\partial N_i} + \sum_j \frac{\partial G_j}{\partial p_j} \frac{\partial p_j}{\partial N_i} = \frac{\partial G_i}{\partial N_i} ,$$

d.h.

$$\mu_i(T, p, c_1, \dots, c_r) = \mu_i^0(T, p_i) , \quad (3.5)$$

wobei der Index 0 das chemische Potential des reinen Stoffes  $i$  bezeichnet.

Wir betrachten nun **ideale Gase**. Für einen reinen Stoff ist

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, N} = V = \frac{NRT}{p} , \quad (N : \text{Molzahl}) ,$$

also:

$$G_i(T, p_i, N_i) = G_i(T, p, N_i) + \int_p^{p_i} \left( \frac{\partial G_i}{\partial p'} \right)_{T, N_i} dp' = G_i(T, p, N_i) + RT N_i \log \frac{p_i}{p} ,$$

oder, da  $p_i/p = N_i/N$ , für das Gemisch:

$$G(T, p, N_1, \dots, N_r) = \sum_i G_i(T, p, N_i) + RT \sum_i N_i \log \frac{N_i}{N} . \quad (3.6)$$

Ableitung nach  $N_i$  bzw.  $T$  liefert

$$\mu_i(T, p, c_1, \dots, c_r) = \mu_i^0(T, p) + RT \log c_i , \quad (3.7)$$

$$S(T, p, N_1, \dots, N_r) = \sum_i S_i(T, p, N_i) - R \underbrace{\sum_i N_i \log \frac{N_i}{N}}_{\text{Mischentropie} \geq 0} \quad (3.8)$$

$T, p, N_1$	$\bullet \bullet \bullet$	$T, p, N_r$
-------------	---------------------------	-------------



$T, p, N_1, \dots, N_r$
-------------------------

**Mischentropie**  $\geq 0$

Die Entropiezunahme bei diesem Diffusionsprozess ist die Mischentropie. Sie ist  $> 0$  ausser im Fall eines reinen Stoffes (ein  $N_i = N$ ).

Stellt man sich also die Verschiedenheit der Stoffe als stetig veränderlichen Parameter vor, so springt die Mischentropie, wenn dieser zu Null wird. Dieses **Gibbs'sche Paradoxon** ist bloss theoretischer Natur und wird sich in der statistischen Mechanik lösen.

Die Mischentropie liegt einer Reihe von Phänomenen zugrunde, die wir weiter unten behandeln. Zum Schluss halten wir fest, dass für ideale Mischungen idealer Gase die thermodynamischen Potentiale in einfacher Weise aus den Potentialen der reinen Stoffe bestimmbar sind.

### Verdünnte Mischungen

Stoff 1: Lösungsmittel; Stoffe 2, ... r: gelöste Stoffe.  $c_1 \approx 1$ ;  $c_i \ll 1$  ( $i = 2, \dots r$ ). **Annahme:** Man kann  $U, V$  bei festem  $T, p$  um eine reine Phase des reinen Lösungsmittels herum in den kleinen Konzentrationen linearisieren:

$$\begin{aligned} U(T, p, N_1, \dots N_r) &= N_1 U(T, p, 1, \frac{N_2}{N_1}, \dots \frac{N_r}{N_1}) \\ &\cong N_1 \left( u_1(T, p) + \sum_{i=2}^r \frac{N_i}{N_1} u_i(T, p) \right) \equiv \sum_{i=1}^r N_i u_i(T, p), \\ V(T, p, N_1, \dots N_r) &\cong \sum_{i=1}^r N_i v_i(T, p). \end{aligned} \quad (3.9)$$

Offenbar sind  $u_1$  und  $v_1$  die spezifische Energie, bzw. das spez. Volumen des reinen Lösungsmittels. Für beliebige konstante  $N_i$  ist

$$dS = \sum_{i=1}^r N_i \frac{1}{T} (du_i + pdv_i)$$

ein exaktes Differential in  $T, p$ , also auch  $T^{-1}(du_i + pdv_i) \equiv ds_i$ . Somit ist

$$S(T, p, N_1, \dots N_r) = \sum_{i=1}^r N_i s_i(T, p) + C(N_1, \dots N_r), \quad (3.10)$$

wobei die  $s_i$  bis auf eine additive Konstante bestimmt sind. Für  $T \rightarrow \infty, p \rightarrow 0$  sollte (3.10) in den Ausdruck (3.8) für ideale Gase übergehen; bei geeigneter Normierung der  $s_i$  also

$$C(N_1, \dots N_r) = -R \sum_{i=1}^r N_i \log \frac{N_i}{N}.$$

Für die Gibbs'sche freie Energie  $G = U - TS + pV$  ergibt sich

$$G(T, p, N_1, \dots N_r) = \sum_{i=1}^r N_i \mu_i^0(T, p) + RT \sum_{i=1}^r N_i \log \frac{N_i}{N} \quad (3.11)$$

mit  $\mu_i^0 = u_i - Ts_i + pv_i$ . Für die chemischen Potentiale findet man wieder (3.8), d.h.

$$\begin{aligned} \mu_1(T, p, c_1, \dots c_r) &= \mu_1^0(T, p) - RT \sum_{i=2}^r c_i, \\ \mu_i(T, p, c_1, \dots c_r) &= \mu_i^0(T, p) + RT \log c_i, \end{aligned} \quad (3.12)$$



Es ist  $v_2 \ll \bar{v}_2$ , wir setzen also  $\bar{v}_2 - v_2 \approx \bar{v}_2$  und erhalten

$$\left(\frac{\partial \log c_2}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{p} = \frac{d \log p}{dp},$$

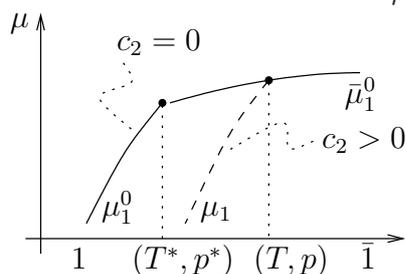
d.h.

$$c_2 = \text{konst} \cdot p \quad \text{bei festem } T \quad (\text{Henry}).$$

#### 4. Phasengleichgewichte binärer Systeme

Lösungsmittel in Phasen 1 und  $\bar{1}$ ; Stoff 2 nur in Phase 1 lösbar. Gleichgewichte:

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_1^0(T, p) &= \mu_1^0(T, p) - RTc_2, \\ \bar{\mu}_1^0(T^*, p^*) &= \mu_1^0(T^*, p^*). \end{aligned}$$



Koexistenz der Phasen (Punkt auf der Übergangskurve):  
 $(T^*, p^*)$ : reines Lösungsmittel  
 $(T, p)$ : binäres System.

Bei Hinzufügung kleiner Konzentrationen  $c_2 > 0$  verringert sich  $\mu_1$ , aber nicht  $\bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_1^0$ . Da  $\bar{\mu}_1$ , bzw.  $\bar{\mu}_1^0$  konkav in  $(T, p)$ , findet im Phasendiagramm eine Ausweitung der Phase 1 auf Kosten der  $\bar{1}$  statt. Mit  $(\partial \mu_1^0 / \partial p)_T = v_1$ ,  $(\partial \mu_1^0 / \partial T)_p = -s$ , lautet die linearisierte Differenz der beiden Gleichungen

$$(\bar{v}_1 - v_1)\Delta p - (\bar{s}_1 - s_1)\Delta T = -RTc_2,$$

wobei

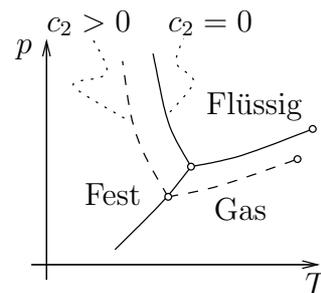
$$\Delta p = p - p^*, \quad \Delta T = T - T^*.$$

(Insbesondere folgt für  $c_2 = 0$  nochmals die Clausius-Clapeyron Gl. (2.35).)

Typischerweise ist

1: flüssige Phase

$\bar{1}$ : gasförmige oder feste Phase (z.B. für 2 = Salz)



- Dampfdruckerniedrigung (bei gleicher Temperatur). Mit  $\Delta T = 0$  ist

$$\Delta p = -\frac{RTc_2}{\bar{v}_1 - v_1}, \quad (\text{Raoult}).$$

- Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktserniedrigung. ( $\Delta p = 0$ ).

$$\Delta T = \frac{RTc_2}{\bar{s}_1 - s_1} = \frac{RT^2c_2}{L_{1\bar{1}}}$$

$L_{1\bar{1}}$ : Übergangswärme  $1 \rightarrow \bar{1}$  ( $> 0$  für flüssig  $\rightarrow$  Gas,  $< 0$  für flüssig  $\rightarrow$  fest).

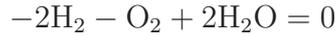
## Chemische Gleichgewichte

Unter  $r$  reinen Stoffen mit chemischen Symbolen  $A_1, \dots, A_r$  sollen sich  $s$  Reaktionen abspielen können, symbolisch beschrieben durch die Gleichungen

$$\sum_{i=1}^r \nu_i^k A_i = 0, \quad (k = 1, \dots, s)$$

mit den stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_i^k$  (ganze Zahlen).

Beispiel: Für  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$  schreibt man ( $s = 1$ )



( $\nu_{\text{H}_2} = -2, \nu_{\text{O}_2} = -1, \nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2$ ).

Durch chemische Umwandlungen können sich nun selbst im materiell abgeschlossenen System die Molzahlen  $N_1, \dots, N_r$  verändern, und zwar so, dass

$$dN_i = \sum_{k=1}^s \nu_i^k d\lambda^k \quad (3.13)$$

mit beliebigen  $d\lambda^1, \dots, d\lambda^s$ . Zusammen mit einem Anfangswert  $N_1^0, \dots, N_r^0$  ist damit im Raum der Molzahlen eine  $s$ -dimensionale Ebene

$$N_i = N_i^0 + \sum_{k=1}^s \nu_i^k \lambda^k \quad (3.14)$$

definiert, auf der sich das chemische Gleichgewicht einstellt. Bei vorgegebenen  $(T, p)$  ist dieses bestimmt als Minimum der Gibbs'schen freien Energie  $G(T, p, N_1, \dots, N_r)$ , d.h. durch

$$0 = dG = \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i$$

für alle stöchiometrisch zulässigen  $dN_i$ , s. (3.13). Dies führt auf die **Gleichgewichtsbedingungen**:

$$\sum_{i=1}^r \nu_i^k \mu_i = 0, \quad (k = 1, \dots, s). \quad (3.15)$$

**Bemerkung.** Die hier auftretenden chemischen Potentiale  $\mu_i$  sind i.A. nicht die des inerten Gemisches, sondern erfordern zunächst noch eine Umnormierung. Für reine Stoffe ist ja die Wahl der molaren Energie und Entropie im Referenzzustand, s. (1.1, 1.11) willkürlich, d.h. es sind beliebige Umnormierungen

$$u_i \rightarrow u_i + a_i, \quad s_i \rightarrow s_i + b_i, \quad (3.16)$$

und damit

$$\mu_i \rightarrow \mu_i + a_i - b_i T$$

erlaubt. Dasselbe gilt für chemisch inerte Gemische, deren Energie und Entropie auf die der reinen Komponenten zurückgeführt wurde (S. 25). Im chemisch reagierenden Gemisch

sind nun aber Energie- und Entropiedifferenzen in der stöchiometrischen Ebene (3.14) **messbar**; daher sind nur noch Umnormierungen zulässig, welche diese Differenzen nicht tangieren, d.h. für welche

$$\sum_{i=1}^r \nu_i^k a_i = 0, \quad \sum_{i=1}^r \nu_i^k b_i = 0, \quad (k = 1, \dots, s).$$

Anders ausgedrückt: ausgehend von willkürlich normierten  $u_i, s_i$  der reinen Komponenten muss man zuerst eine Umnormierung vornehmen, bzw. (3.15) lautet

$$\sum_{i=1}^r \nu_i^k (\mu_i + a_i - T b_i) = 0, \quad (k = 1, \dots, s).$$

Die für jede Reaktion  $k$  darin auftretenden zwei **chemischen Konstanten**  $\sum_i \nu_i^k a_i, \sum_i \nu_i^k b_i$  lassen sich erst durch Beobachtung chemischer Gleichgewichte bestimmen. Weiter unten werden wir dies sichtbar machen.

Wir betrachten fortan eine einzige Reaktion  $\sum_{i=1}^r \nu_i A_i = 0$ .

**Ideale Gase.** Damit ist

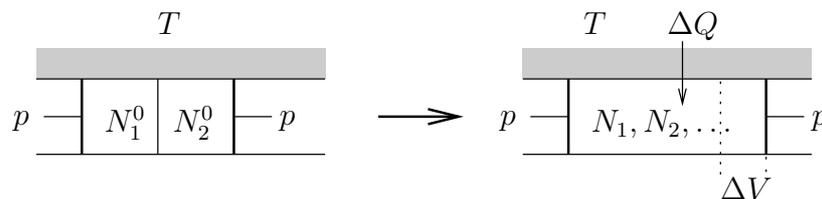
$$\mu_i(T, p, c_1, \dots, c_r) = \mu_i^0(T, p) + RT \log c_i \quad (3.17)$$

und aus der Gleichgewichtsbedingung  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$  folgt das **Massenwirkungsgesetz**

$$\prod_{i=1}^r c_i^{\nu_i} = e^{-\frac{1}{RT} \sum_{i=1}^r \nu_i \mu_i^0(T, p)} \equiv K(T, p). \quad (3.18)$$

Hier sind die  $\mu_i^0(T, p)$  die (passend normierten) chemischen Potentiale der reinen Komponenten. Die rechts stehende Grösse ("Massenwirkungskonstante") hängt nur von  $T, p$  ab und bestimmt den Gleichgewichtszustand  $N_1, \dots, N_r$  auf der stöchiometrischen Geraden  $N_i = N_i^0 + \lambda \nu_i$ .

Wichtige Merkmale der Reaktion sind die damit verbundene **Volumenänderung**  $\Delta V$  und die **Reaktionswärme**  $\Delta Q$ . Entfernung der Wand (oder Zugabe eines Katalysators) bei festen  $T, p$ :



Der Prozess ist i.A. irreversibel. Nach Einstellung des Gleichgewichts gilt  $\Delta U = -p\Delta V + \Delta Q$ , d.h.

$$\Delta Q = \Delta H, \quad (3.19)$$

wobei  $H = U + pV$  die Enthalpie ist.

Für ein ideales Gas ist die Enthalpie (vgl. S. 27)

$$H(S, p, N_1, \dots, N_r) = \sum_i H_i(S_i, p_i, N_i)$$

bzw.  $H(T, p, N_1, \dots, N_r) = \sum_i H_i(T, p_i, N_i) = \sum_i N_i h_i(T, p_i)$ . Dabei ist die molare Enthalpie  $h_i(T, p) = u_i(T) + pv = u_i(T) + RT \equiv h_i(T)$  unabhängig von  $p$ , sodass

$$\Delta H = \Delta \lambda \sum_i \nu_i h_i(T) .$$

Für die Volumenänderung gilt

$$\Delta V = \Delta \lambda \sum_i \nu_i v_i(T, p) = \Delta \lambda \cdot \frac{RT}{p} \underbrace{\sum_i \nu_i}_{=: \nu} .$$

Wir untersuchen nun die  $(T, p)$ -Abhängigkeit des Gleichgewichts. Wegen  $(\partial \mu_i^0 / \partial p)_T = v_i$  ist

$$\left( \frac{\partial \log K}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{RT} \underbrace{\sum_i \nu_i v_i(T, p)}_{\Delta V} = - \frac{\nu}{p} . \quad (3.20)$$

Hier ist  $\Delta V$  die Volumenänderung bei einmaligem Umsatz  $\Delta \lambda = 1$  der Reaktion. Für  $\Delta V = 0$  ( $\nu = 0$ ) ist  $K = K(T)$  unabhängig von  $p$ : Das Gleichgewicht ist druckunabhängig.

Weiter ist wegen  $(\partial \mu_i^0 / \partial T)_p = s_i$ :

$$\left( \frac{\partial \log K}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{RT^2} \sum_i \nu_i \underbrace{(\mu_i^0 + T s_i)}_{h_i(T)} = \frac{\Delta H}{RT^2} , \quad (3.21)$$

wobei  $\Delta H$  die Enthalpieänderung (und zugleich die Reaktionswärme) bei einmaligem Umsatz ist.

$\Delta H > 0$  : endotherme Reaktion,

$\Delta H < 0$  : exotherme Reaktion.

Weiter folgt

$$\frac{dh_i}{dT} = c_p^i : \text{ isobare spezifische Wärme der reinen Komponente } i .$$

und somit

$$\frac{d}{dT} \Delta H(T) = \sum_i \nu_i c_p^i(T) . \quad (3.22)$$

Insgesamt ist also  $K(T, p)$  über (3.20, 3.21, 3.22) vollständig bestimmt durch zwei chemische Konstanten (z.B.  $K(T_0, p_0)$  und  $\Delta H(T_0)$ ) sowie durch die Eigenschaften der reinen Komponenten (z.B. den  $c_p^i$ ).

**Verdünnte Mischungen** (ohne Beteiligung des Lösungsmittels an der Reaktion). Für die gelösten Stoffe gilt weiterhin (3.17) und somit auch das Massenwirkungsgesetz (3.18) in der gleichen Form: bloss sind die  $\mu_i^0(T, p)$  jetzt nicht mehr die chemischen Potentiale der reinen Stoffe. Aus (3.11) folgt wieder  $(\partial \mu_i^0 / \partial p)_T = v_i$ ,  $(\partial \mu_i^0 / \partial T)_p = -s_i$  und damit

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \log K}{\partial p} \right)_T &= \frac{1}{RT} \sum_i \nu_i v_i = - \frac{\Delta V}{RT} , \\ \left( \frac{\partial \log K}{\partial T} \right)_p &= \frac{1}{RT^2} \sum_i \nu_i h_i = \frac{\Delta H}{RT^2} . \end{aligned}$$

Hier sind  $\Delta V$ , bzw.  $\Delta H$  die Änderung des Volumens, bzw. der Enthalpie bei einmaligem Umsatz. Dabei sind  $v_i$  bzw.  $h_i$  bloss die Entwicklungskoeffizienten in (3.9), bzw. in

$$H(T, p, N_1, \dots, N_r) = \sum_{i=1}^r N_i h_i(T, p) .$$

Im Unterschied zu den idealen Gasen sind die  $v_i$  nicht explizit bekannt.

## 4 Der dritte Hauptsatz

Beobachtungen an chemischen Reaktionen bei festem Druck und Temperatur führten zur empirischen Regel (Thomsen, Berthelot 1878), wonach das Gleichgewicht durch minimale Enthalpie  $H$  (und damit maximaler Wärmeabgabe, s. (3.19)) ausgezeichnet sein soll. Grundsätzlich ist aber dort  $G$ , nicht  $H$ , minimal. Zudem finden sich Ausnahmen zur Regel, besonders bei höheren Temperaturen. Nernst suchte nach dem Grund ihrer approximativen Gültigkeit: Für eine chemische Reaktion bei der Temperatur  $T$  gilt

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

und somit, falls  $\Delta S$  für  $T \rightarrow 0$  beschränkt bleibt,

$$\Delta G - \Delta H = O(T), \quad (T \rightarrow 0).$$

Er beobachtete, dass die Differenz tatsächlich rascher als linear verschwindet, d.h.

$$\Delta S \rightarrow 0 \quad \text{für } T \rightarrow 0,$$

und formulierte dies so (1906):

“Jede chemische Reaktion verläuft am absoluten Nullpunkt ohne Entropieänderung.”

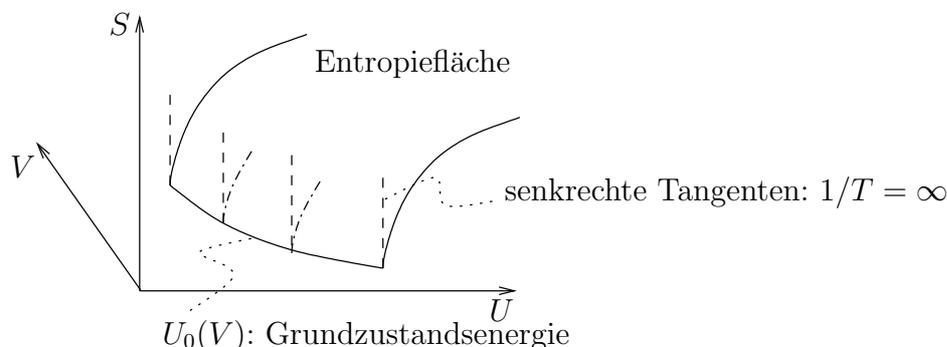
Planck (1911) verschärfte dies zum 3. Hauptsatz:

“Für jedes System strebt die Entropie für  $T \rightarrow 0$  gegen einen von anderen Zustandsvariablen  $x$  (z.B. für ein Mehrstoffsystem  $x = (V, N_1, \dots, N_r)$  oder  $x = (p, N_1, \dots, N_r)$ ) unabhängigen **endlichen** Wert.”

Dieser Wert kann Null gesetzt werden durch Normierung der Entropie, s. (1.11):

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, x) = 0. \quad (4.1)$$

Anschaulich bedeutet dies für **einen** Stoff (1 Mol):



In der Form (4.1) des 3. Hauptsatzes sind zwei Aussagen enthalten:

**Existenz des Limes:** Die Integrale

$$S(T, V) = \int_0^T d\tau \frac{c_V(\tau)}{\tau},$$

$$S(T, p) = \int_0^T d\tau \frac{c_p(\tau)}{\tau}$$

konvergieren bei  $\tau = 0$ . Dies erfordert  $c_V \rightarrow 0, c_p \rightarrow 0$  für  $T \rightarrow 0$ .

**Unabhängigkeit des Limes** von den festgehaltenen Variablen:

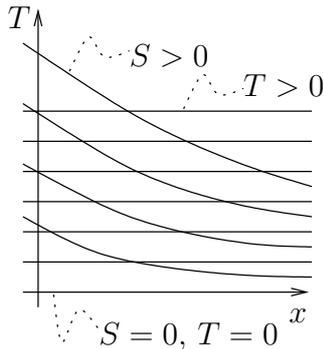
$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0,$$

$$- \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = 0$$

(erstes Gleichheitszeichen: Maxwell-Relationen). Druck-  $p^{-1}(\partial p / \partial T)_V$  und Ausdehnungskoeffizient  $V^{-1}(\partial V / \partial T)_p$  verschwinden für  $T \rightarrow 0$ .

(Bemerkung: der 3. Hauptsatz verlangt  $b_i = 0$ , und somit  $\sum_i \nu_i^k b_i = 0$ , für die Umnormierungen (3.16). Dadurch wird eine der auf S. 32 erwähnten chemischen Konstanten festgelegt.)

### Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes



Adiabat (= Niveaulinien der konkaven Funktion  $S = S(U, V)$ ) schneiden sich nicht. Nach dem 3. Hauptsatz ist  $T = 0$  eine Adiabate ( $S = 0$ ). Somit zerfällt das Netz der Adiabaten und Isothermen in zwei disjunkte Teile:  $\{T > 0, S > 0\}$  und  $\{T = 0, S = 0\}$ . Prozesse sind aber nur als Kombination obiger Prozesse möglich: ausgehend von einer tiefsten erreichten Temperatur  $T = T_0$ , würde ja z.B. ein Prozess  $T \rightarrow 0$  bei festem  $x$  den Wärmeaustausch mit Reservoirs noch tieferer Temperatur voraussetzen. Die Unerreichbarkeit ist kaum von praktischer Bedeutung, da beliebig kleine positive Temperaturen erreicht werden können (heute  $\sim 10^{-10}$  K).

### Mögliche Verletzungen des 3. Hauptsatzes

Es gibt zumindest gedankliche Ausnahmen zum 3. Hauptsatz.

Beispiele: 1) Das ideale Gas: Nach (1.15) ist

$$S - S_0 = \int_{T_0}^T c_V(T) \frac{dT}{T} + R \log \frac{V}{V_0}.$$

Selbst wenn das Integral für  $T \rightarrow 0$  konvergiert, so hängt  $S(T = 0, V)$  noch von  $V$  ab. Oder umgekehrt (Nernst): Jedes reale Gas weicht für  $T \rightarrow 0$  vom idealen Verhalten ab.

2) Ideale Mischungen von Stoffen, die einzeln dem 3. Hauptsatz genügen. Nach (3.8) bleibt für  $T \rightarrow 0$  die Mischentropie zurück:

$$S(T = 0, p, N_1, \dots, N_r) = -R \sum_i N_i \log \frac{N_i}{N}.$$

Für gewisse Systeme (z.B. Mischung von  ${}^3\text{He}$  und  ${}^4\text{He}$ ) findet für  $T \rightarrow 0$  eine Entmischung statt, für andere eine Abweichung vom idealen Mischungscharakter. Mischungen von Stoffen, die sich alleine in Freiheitsgraden unterscheiden, die entkoppeln (z.B. Kernspins), verletzen den 3. Hauptsatz.

## 5 Die Boltzmann-Gleichung

Ein verdünntes Gas wird aufgefasst als System von  $N$  Massenpunkten, die nur durch instantane Zweierstösse wechselwirken. Wir betrachten nur eine Teilchensorte der Masse  $m$ . Der Zustand des Gases wird beschrieben durch die Verteilungsfunktion  $f$ :

$$f(\vec{x}, \vec{v}, t) d^3x d^3v = \text{Zahl der Teilchen mit } (\vec{x}, \vec{v}) \in d^3x d^3v \text{ zur Zeit } t$$

(dabei ist  $d^3x d^3v$  so gross, dass diese Zahl  $\gg 1$  ist) oder auch:

$$f(\vec{x}, \vec{v}, t) d^3x d^3v = N \cdot \text{Wahrscheinlichkeit, dass sich ein bestimmtes Teilchen zur Zeit } t \text{ in } d^3x d^3v \text{ aufh\u00e4lt.}$$

Wegen des Gesetzes der grossen Zahlen stimmen die beiden Bedeutungen \u00fcberein. Ferner wirkt auf das Gas ein \u00e4usseres Kraftfeld  $m\vec{a}(\vec{x}, t)$ , ( $\vec{a}$  = Beschleunigung). F\u00fcr  $f(\vec{x}, \vec{v}, t)$  gilt nach Boltzmann (1872) die Bewegungsgleichung

$$\underbrace{\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{x}} + \vec{a} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}}}_{\equiv \mathcal{D}f} = - \underbrace{\int d^3v_1 d^2e' g \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{e}, \vec{e}', g)(ff_1 - f'f'_1)}_{\equiv (\frac{\partial f}{\partial t})_S}. \quad (5.1)$$

**Begr\u00fcndung.**  $\mathcal{D}f = 0$  ist die Bewegungsgleichung f\u00fcr ein Gas ohne St\u00f6sse, n\u00e4mlich die Kontinuit\u00e4tsgleichung im  $(\vec{x}, \vec{v})$ -Raum f\u00fcr die Dichte  $f(\vec{x}, \vec{v}, t)$  und die zugeh\u00f6rige Stromdichte  $(\vec{v}, \vec{a})f(\vec{x}, \vec{v}, t)$ :

$$0 = \frac{\partial f}{\partial t} + \text{div}_{\vec{x}, \vec{v}}(\vec{v}, \vec{a})f = \mathcal{D}f ;$$

da  $\vec{a}$  unabh\u00e4ngig von  $\vec{v}$  ist, gilt ja  $\text{div}_{\vec{x}, \vec{v}}(\vec{v}, \vec{a}) = 0$ , was die Erhaltung des Phasenvolumens (Liouville) ausdr\u00fcckt.

$(\partial f / \partial t)_S$  ist die \u00c4nderung von  $f$  durch 2er-St\u00f6sse. Diese St\u00f6sse sind charakterisiert durch die Geschwindigkeiten  $\vec{v}, \vec{v}_1$  **vor** dem Stoss und durch den Richtungsvektor  $\vec{e}'$  der Relativgeschwindigkeit  $\vec{g}' = \vec{v}' - \vec{v}'_1$  **nach** dem Stoss. Wir setzen

$$z = (\vec{v}, \vec{v}_1, \vec{e}'), \quad z' = (\vec{v}', \vec{v}'_1, \vec{e})$$

und definieren die Stossabbildung

$$S : z \mapsto z'$$

durch

$$\begin{aligned} \vec{v}' &= \frac{1}{2}(\vec{v} + \vec{v}_1) + \frac{1}{2}\vec{g}' , \\ \vec{v}'_1 &= \frac{1}{2}(\vec{v} + \vec{v}_1) - \frac{1}{2}\vec{g}' , \\ \vec{g} &= \vec{v} - \vec{v}_1 . \end{aligned} \quad (5.2)$$

Dabei ist  $\vec{g} = g\vec{e}, \vec{g}' = g'\vec{e}'$  und  $g = |\vec{v} - \vec{v}_1| = g'$ . Diese Gleichungen gelten auch bei Vertauschung  $z \leftrightarrow z'$ , d.h.

$$S(z) = S^{-1}(z) . \quad (5.3)$$

Daraus folgt

$$dz \equiv d^3v d^3v_1 d^2e' = d^3v' d^3v_1' d^2e \equiv dz' \quad (5.4)$$

Aus  $S(S(z)) = z$  folgt nämlich  $\det DS|_{S_z} \cdot \det DS|_z = 1$ , zudem kommutiert  $S$  mit den Operationen  $(\vec{v}, \vec{v}_1, \vec{e}') \mapsto (\vec{v} + \vec{u}, \vec{v}_1 + \vec{u}, \vec{e}')$ ;  $(\vec{v}, \vec{v}_1, \vec{e}') \mapsto (R\vec{v}, R\vec{v}_1, R\vec{e}')$ , ( $\vec{u} \in \mathbb{R}^3, R \in \text{SO}(3)$ ). Da die Abbildung  $z \mapsto Sz$  (für festes  $z$ ) auch als Kombination dieser Operationen erzielt werden kann, gilt  $\det DS|_{S_z} = \det DS|_z$ , und somit  $|\det DS| \equiv 1$ .

Die Zahl der Stöße in  $d^3x$  pro Zeiteinheit mit Stossparametern  $(\vec{v}, \vec{v}_1, \vec{e}')$  in  $d^3v d^3v_1 d^2e'$  wird angesetzt (**Stosszahlansatz**: keine Korrelationen in der Verteilung der Stosspartner) als:

$f(\vec{x}, \vec{v}, t) d^3x d^3v$	Zahl der Teilchen in $d^3x$ mit Geschwindigkeit $\vec{v} \in d^3v$
$\cdot  \vec{v} - \vec{v}_1  f(\vec{x}, \vec{v}_1, t) d^3v_1$	Stromdichte (bei $\vec{x}$ ) der Teilchen mit Geschwindigkeit $\vec{v}_1 \in d^3v_1$ relativ zu den Teilchen mit Geschwindigkeit $\vec{v}$
$\cdot \frac{d\sigma}{d\Omega} d^2e'$	Differenzieller Streuquerschnitt im Schwerpunktsystem

Massenpunkte wechselwirken durch Zentralkräfte. Dann ist  $d\sigma/d\Omega$  nur eine Funktion des Ablenkwinkels  $\angle(\vec{e}, \vec{e}')$  und der Relativgeschwindigkeit  $g = g'$ :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \equiv \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{e}, \vec{e}', g) = \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{e}', \vec{e}, g'). \quad (5.5)$$

Durch diese Stöße – mit beliebigen  $\vec{v}_1$  und  $\vec{e}'$  – nimmt  $f(\vec{x}, \vec{v}, t)$  **ab** mit der Rate

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S^- = - \int d^3v_1 d^2e' g \frac{d\sigma}{d\Omega} f f_1,$$

mit der Notation:

$$f = f(\vec{x}, \vec{v}, t), \quad f_1 = f(\vec{x}, \vec{v}_1, t).$$

Umgekehrt sind wegen  $S^{-1} = S$  die Stöße mit Stossparametern  $z' = Sz$  in  $dz'$  genau diejenigen, für welche die Stossparameter **nach** dem Stoss die Werte  $z = (\vec{v}, \vec{v}_1, \vec{e}')$  in  $dz$  annehmen. Somit ist

$$f(\vec{x}, \vec{v}', t) f(\vec{x}, \vec{v}_1', t) g' \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{e}', \vec{e}, g') d^3x dz'$$

die Zahl der Stöße in  $d^3x$  pro Zeiteinheit, für welche die Stossparameter nach dem Stoss im Volumenelement  $dz = d^3v d^3v_1 d^2e'$  liegen. Wegen (5.4, 5.5) nimmt  $f(\vec{x}, \vec{v}, t)$  durch alle diese Stöße **zu** mit der Rate

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S^+ = \int d^3v_1 d^2e' g \frac{d\sigma}{d\Omega} f' f_1',$$

mit der Notation

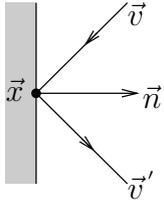
$$f' = f(\vec{x}, \vec{v}', t), \quad f_1' = f(\vec{x}, \vec{v}_1', t).$$

Insgesamt entsteht so die Gleichung (5.1)\*. In dieser Gleichung sind  $(\vec{v}', \vec{v}_1', \vec{e}')$  via (5.2) auszudrücken durch  $(\vec{v}, \vec{v}_1, \vec{e}')$ . Sie ist nicht linear in  $f$ , lokal in  $\vec{x}, t$ , aber nicht in  $\vec{v}$ .

---

\*Beachte:  $(\partial f / \partial t)_S$  ist keine partielle Ableitung.

Falls das Gas in einem Gefäß eingeschlossen ist, kommen zu (5.1) noch Randbedingungen hinzu. Als Beispiel betrachten wir nur die ideale Reflexion (ortsfeste Wand):



$$\begin{aligned} \vec{v}' &= \vec{v} - 2(\vec{v} \cdot \vec{n})\vec{n}, \\ f(\vec{x}, \vec{v}, t) &= f(\vec{x}, \vec{v}', t). \end{aligned} \quad (5.6)$$

**Stossinvarianten** sind Funktionen  $\varphi(\vec{v})$  mit

$$\varphi(\vec{v}) + \varphi(\vec{v}_1) = \varphi(\vec{v}') + \varphi(\vec{v}'_1) \quad (5.7)$$

für alle Stöße  $(\vec{v}', \vec{v}'_1, \vec{e}) = S(\vec{v}, \vec{v}_1, \vec{e}')$ , d.h. identisch in  $\vec{v}, \vec{v}_1, \vec{e}'$ . Offenbar gehören dazu

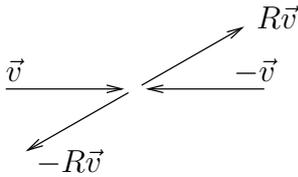
$$\begin{aligned} \varphi(\vec{v}) &= 1 && \text{Teilchenzahl} \\ &= v_i, (i = 1, 2, 3) && \text{Impuls} \\ &= \vec{v}^2 && \text{Kinetische Energie.} \end{aligned}$$

Mitsamt ihrer Linearkombinationen

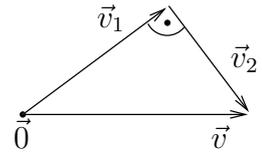
$$\varphi(\vec{v}) = A + \vec{B} \cdot \vec{v} + C\vec{v}^2 \quad (5.8)$$

sind dies auch schon alle Stossinvarianten, im Wesentlichen weil alle mit Impuls- und Energieerhaltung verträglichen Stöße in  $z \mapsto Sz$  vorkommen.

Ein strikter Beweis (Annahme:  $\varphi$  stetig) ist folgender. Mit  $\varphi(\vec{v})$  sind auch (die konstante Funktion)  $\varphi(\vec{0})$  und  $\varphi(-\vec{v})$  Stossinvarianten. Da die Stossinvarianten einen linearen Raum bilden, kann man oEdA annehmen  $\varphi(\vec{0}) = 0$  sowie, dass  $\varphi$  entweder gerade oder ungerade in  $\vec{v}$  ist. Man betrachte folgende Stöße



$$(\vec{v}, -\vec{v}) \mapsto (R\vec{v}, -R\vec{v}), (R \in \text{SO}(3))$$



$$(\vec{0}, \vec{v} = \vec{v}_1 + \vec{v}_2) \mapsto (\vec{v}_1, \vec{v}_2), (\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 = 0)$$

Es folgt

$$\begin{aligned} \text{(i)} \quad & \varphi(\vec{v}) + \varphi(-\vec{v}) = \varphi(R\vec{v}) + \varphi(-R\vec{v}) \\ \text{(ii)} \quad & \underbrace{\varphi(\vec{0})}_0 + \varphi(\vec{v}_1 + \vec{v}_2) = \varphi(\vec{v}_1) + \varphi(\vec{v}_2), \quad (\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 = 0) \end{aligned}$$

•  $\varphi$  gerade. Nach (i), bzw. (ii), ist

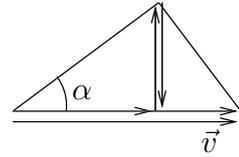
$$\begin{aligned} \varphi(\vec{v}) &= \varphi(R\vec{v}), \text{ d.h. } \varphi(\vec{v}) = f(\vec{v}^2). \\ f(e_1 + e_2) &= f(e_1) + f(e_2), \text{ (da } (\vec{v}_1 + \vec{v}_2)^2 = \vec{v}_1^2 + \vec{v}_2^2 \text{),} \end{aligned}$$

d.h.  $f(e) = \lambda e$  und  $\varphi(\vec{v}) = \lambda \vec{v}^2$ .

- $\varphi$  ungerade. Durch zweimalige Anwendung von (ii):

$$\varphi(\vec{v}) = \varphi((\cos^2 \alpha)\vec{v}) + \varphi((\sin^2 \alpha)\vec{v}),$$

d.h.  $\varphi(\lambda\vec{v}) = \lambda\varphi(\vec{v})$ . Nochmalige Anwendung



$$\varphi(\vec{v}) = \varphi(v_1\vec{e}_1 + v_2\vec{e}_2 + v_3\vec{e}_3) = \varphi(v_1\vec{e}_1) + \varphi(v_2\vec{e}_2) + \varphi(v_3\vec{e}_3) = \sum_{i=1}^3 \varphi(\vec{e}_i) \cdot v_i.$$

**Satz.** Für jede Stossinvariante  $\varphi(\vec{v})$  gilt

$$\int d^3v \varphi(\vec{v}) \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_S = 0. \quad (5.9)$$

**Beweis.** Nebst der Stossabbildung  $S$  benützen wir auch die “Vertauschung der Stosspartner”

$$T : (\vec{v}, \vec{v}_1, \vec{e}') \mapsto (\vec{v}_1, \vec{v}, -\vec{e}').$$

Es ist  $T^{-1} = T$  und  $ST = TS$ . Sowohl  $dz$  wie auch  $g d\sigma/d\Omega$  sind invariant unter  $S$  und  $T$ . Somit ist

$$\begin{aligned} \int d^3v \varphi \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_S &= - \int \underbrace{d^3v d^3v_1 d^2e'}_{dz} \underbrace{g \frac{d\sigma}{d\Omega}}_{\sigma(z)} \underbrace{\varphi(f f_1 - f' f'_1)}_{F(z)} \\ &= -\frac{1}{4} \int dz \sigma(z) [F(z) + F(Tz) + F(Sz) + F(TSz)] \quad (5.10) \\ &= -\frac{1}{4} \int dz \sigma(z) \underbrace{(\varphi + \varphi_1 - \varphi' - \varphi'_1)}_{=0} (f f_1 - f' f'_1) = 0. \end{aligned}$$

□

## H-Theorem und Gleichgewicht

Boltzmann definiert

$$\begin{aligned} \eta(\vec{x}, t) &= - \int d^3v f \log f, \\ \vec{j}(\vec{x}, t) &= - \int d^3v \vec{v} f \log f. \end{aligned}$$

**Interpretation.** Man denke sich den Phasenraum  $\Gamma = \mathbb{R}^6$  in kleine Zellen  $\mathcal{C}_i$  vom Volumen  $h^3$  aufgeteilt (die Wahl von  $h$  ist unwesentlich). Dann enthält  $\mathcal{C}_i$  ungefähr

$$N_i = \int_{\mathcal{C}_i} f d^3x d^3v \quad (5.11)$$

Teilchen. Durch  $f$  nicht spezifiziert ist, welche Teilchen in welcher Zelle untergebracht sind. Die entsprechende Anzahl Möglichkeiten ist

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_i N_i!}.$$

$\Omega$  ist zugleich die Anzahl Zellen im “grossen” Phasenraum  $\Gamma^N$  aller  $N$  Teilchen, die mit (5.11) kompatibel sind;  $\log \Omega$  ist ein Mass (= 0 für  $\Omega = 1$  und additiv bzgl. Teilsystemen) für die mikroskopische, in  $f$  nicht enthaltene Information über den Zustand in  $\Gamma^N$ . Falls  $N_i \gg 1$ , ist mit der Stirlingschen Formel  $\log n! \approx n(\log n - 1)$  ist

$$\log \Omega \approx N \log N - \sum_i N_i \log N_i .$$

Für kleine  $h$  ist  $f$  annähernd konstant über die Zelle, sodass

$$N_i \log N_i = \int_{c_i} f \log(fh^3) d^3x d^3v$$

und

$$\log \Omega = - \int f \log f d^3x d^3v + \text{konst} \quad (5.12)$$

(konst unabhängig von  $f$ ).

**Satz.** (H-Theorem)

$$1) \quad \frac{\partial \eta}{\partial t} + \text{div } \vec{j} \geq 0 ,$$

und = 0 nur falls  $f f_1 = f' f'_1$  identisch in  $\vec{v}, \vec{v}_1, \vec{e}'$ .

2) Gas eingeschlossen durch reflektierende Wände (5.6). Für die Grösse

$$H(t) = - \int d^3x d^3v f \log f$$

gilt

$$\frac{dH}{dt} \geq 0 , \quad (5.13)$$

und = 0 nur falls

$$f f_1 = f' f'_1 \quad (5.14)$$

identisch in  $\vec{x}, \vec{v}, \vec{v}_1, \vec{e}'$ .

**Beweis.** 1) Nach (5.1) ist

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta}{\partial t} &= \int d^3v \left( \vec{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{x}} + \vec{a} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}} - \underbrace{\mathcal{D}}_{(1 + \log f) \mathcal{D}f} \right) (f \log f) \\ &= \int d^3v \vec{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{x}} (f \log f) \quad \left. \begin{aligned} &+ \int d^3v \vec{a} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}} (f \log f) \\ &+ \int dz \sigma(z) \underbrace{(1 + \log f)(f f_1 - f' f'_1)}_{\frac{1}{4} \int dz \sigma(z) (\log f f_1 - \log f' f'_1)(f f_1 - f' f'_1)} \end{aligned} \right| \begin{aligned} &= - \text{div } \vec{j} \\ &= 0 \\ &(\text{s. (5.10)}) \end{aligned} \end{aligned}$$

Wegen  $(x - y)(\log x - \log y) \geq 0$  (und  $= 0$  nur für  $x = y$ ) ist der letzte Integrand  $\geq 0$  und  $\equiv 0$  nur für  $ff_1 = f'f'_1$  identisch in  $\vec{v}, \vec{v}_1, \vec{e}'$ .

2) folgt aus 1) durch Integration über  $\vec{x} \in V$  und  $\int_V \operatorname{div} \vec{j} d^3x = \int_{\partial V} \vec{j} \cdot d\vec{\sigma} = 0$  wegen (5.6).  $\square$

**Bemerkungen.** 1) Die Gleichgewichtsbedingung (5.14) hängt nicht vom Streuquerschnitt  $d\sigma/d\Omega$  ab.

2) Die Boltzmann-Gleichung scheint den Gesetzen der Mechanik zu widersprechen:

- i) “Umkehrerwand”: Durch (5.13) zeichnet sie eine Zeitrichtung aus, was unverträglich ist mit der Invarianz der mechanischen (Newtonschen) Gleichungen unter Zeitumkehr.
- ii) “Wiederkehrerwand”: Nach einer hinreichend langen Zeit wiederholen sich die mikroskopischen Zustände mit beliebiger Genauigkeit (Satz von Poincaré  $\rightarrow$  Allg. Mechanik), was (5.13) widerspricht.

Die Zeitumkehrinvarianz geht verloren, weil der Stosszahlansatz die Korrelationen zwischen den Teilchen leugnet; die Wiederkehrerwand, weil die  $N$ -Teilchenkonfiguration  $z = (x_1, v_1, \dots, x_N, v_N)$  durch eine Verteilungsfunktion  $f$  ersetzt wird. Die weit größere Beschreibung des Zustandes durch  $f$  ist dennoch zutreffend in dem Sinne, dass die meisten Konfigurationen  $z$ , die einer bestimmten Verteilungsfunktion  $f$  entsprechen, eine zeitliche Entwicklung  $z_t$  haben, deren Verteilungsfunktion während langer Zeit die Lösung  $f_t$  der Boltzmann-Gleichung ist:

$$\begin{array}{ccc} z & \longrightarrow & z_t, \quad (t > 0) \\ \downarrow & & \downarrow \\ f & \longrightarrow & f_t \end{array}$$

Der erste Einwand ist nun dadurch entkräftet, dass  $z_t$  keine typische Konfiguration für  $f_t$  ist, obschon  $z$  eine für  $f$  war; ebenso wenig bei Umkehrung der Geschwindigkeiten. Die Anzahl der  $f_t$  entsprechenden Konfigurationen ist ja nach (5.12)  $\sim e^{H(t)}$ , die der Konfigurationen  $z_t$  oder, was dasselbe ist (Liouville),  $z$  hingegen bloss  $\sim e^{H(0)}$ , vgl. (5.13). Der zweite Einwand ist hingegen dadurch entkräftet, dass Wiederkehrzeiten gross sind. Beide Entgegnungen treffen umso mehr zu, desto grösser  $N$  ist.

**Lösungen mit  $dH/dt \equiv 0$ .**

Nach (5.14) ist dann  $\log f$  eine Stossinvariante (5.7) und damit von der Form (5.8):

$$\log f = A + \vec{B} \cdot \vec{v} + C\vec{v}^2,$$

wobei  $A, \vec{B}, C$  Funktionen von  $\vec{x}, t$  sind. Wegen  $ff_1 - f'f'_1 = 0$  verlangt die Boltzmann-Gleichung

$$\mathcal{D} \log f = \frac{1}{f} \mathcal{D} f = 0. \quad (5.15)$$

Dies hat im Wesentlichen zur Folge, dass  $A$  nur von  $\vec{x}$  abhängt,  $\vec{B} = 0$  und  $C$  eine Konstante ist. Genauer:

**Satz.** Falls das Gefäss (mit ideal reflektierenden Wänden) nicht zylindersymmetrisch ist, sind Lösungen der Boltzmann-Gleichung mit  $dH/dt \equiv 0$  nur möglich, falls das äussere Kraftfeld  $m\vec{a}$  ein Potential hat,  $V$ , das zeitlich konstant ist. Die Lösungen sind dann von der Form

$$f(\vec{x}, \vec{v}) = \mathcal{N} e^{-\beta(m\frac{\vec{v}^2}{2} + V(\vec{x}))} \quad (5.16)$$

mit konstanten  $\mathcal{N}$ ,  $\beta$  (**Maxwell-Boltzmann-Verteilung**).

**Beweis.** Wir ordnen (5.15) nach Potenzen von  $\vec{v}$ : ( $\mathcal{D} = \vec{a} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}} + \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{x}}$ )

$$\begin{aligned} 0 &= \mathcal{D} \log f \\ &= \left( \frac{\partial A}{\partial t} + \vec{a} \cdot \vec{B} \right) + \left( \frac{\partial A}{\partial \vec{x}} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} + 2C\vec{a} \right) \cdot \vec{v} + \left( \frac{\partial B_i}{\partial x_j} + \frac{\partial C}{\partial t} \delta_{ij} \right) v_i v_j + \left( \frac{\partial C}{\partial \vec{x}} \cdot \vec{v} \right) \vec{v}^2, \end{aligned}$$

was identisch in  $\vec{v}$  erfüllt sein muss: die Koeffizienten dieses Polynoms 3. Grades in  $\vec{v}$  müssen einzeln verschwinden.

$$\begin{aligned} v^3 : \quad & \frac{\partial C}{\partial \vec{x}} = 0 \quad \implies \quad C = C(t) . \\ v^2 : \quad & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial B_i}{\partial x_j} + \frac{\partial B_j}{\partial x_i} \right) + \frac{\partial C}{\partial t} \delta_{ij} = 0 : \end{aligned}$$

Die Spur davon ist  $\text{div } \vec{B} + 3(\partial C/\partial t) = 0$ ; da  $\vec{B} \cdot \vec{n} = 0$  auf dem Rand, s. (5.6), folgt mit dem Satz von Gauss  $\partial C/\partial t = 0$ , d.h.  $C$  ist auch unabhängig von  $t$ . Weiter folgt

$$\frac{\partial^2 B_i}{\partial x_j \partial x_k} = -\frac{\partial^2 B_k}{\partial x_j \partial x_i} = \frac{\partial^2 B_j}{\partial x_k \partial x_i} = -\frac{\partial^2 B_i}{\partial x_k \partial x_j},$$

d.h.  $\partial^2 B_i/\partial x_j \partial x_k = 0$  und  $\vec{B}(\vec{x}, t)$  ist ein Polynom 1. Grades in  $\vec{x}$ :

$$B_i(\vec{x}, t) = B_i^0(t) + \omega_{ik}(t)x_k, \quad \omega_{ik} + \omega_{ki} = 0. \quad (5.17)$$

Behauptung: Entweder  $\vec{B}(\vec{x}, t) \equiv 0$ , oder  $\vec{B}(\vec{x}, t) = \omega(t)\vec{e} \wedge (\vec{x} - \vec{x}_0)$  und das Gefäss weist eine zylindrische Symmetrie mit Achse  $\vec{e}$  durch  $\vec{x}_0$  auf. Denn: Falls  $\vec{\omega} = 0$ , folgt aus  $\vec{B} \cdot \vec{n} = 0$  für alle Normalenvektoren  $\vec{n}$ , dass  $\vec{B}^0 = 0$ . Für  $\vec{\omega} \neq 0$  folgt daraus mit  $\vec{n} \parallel \vec{\omega}$  immerhin  $\vec{B}^0 \cdot \vec{\omega} = 0$ , d.h. es gilt  $\vec{B}^0 = -\vec{\omega} \wedge \vec{x}_0$  für ein  $\vec{x}_0$ , und damit

$$[\vec{\omega} \wedge (\vec{x} - \vec{x}_0)] \cdot \vec{n} = 0 :$$

zylindrische Symmetrie mit Achse  $\vec{\omega}$  durch  $\vec{x}_0$ .

Wir verfolgen bloss den ersten Fall weiter.

$$v^1 : \quad \frac{\partial A}{\partial \vec{x}} + 2C\vec{a} = 0 :$$

Die Kraft  $m\vec{a}(\vec{x}, t)$  hat ein Potential,  $m\vec{a} = -\vec{\nabla}V$ , also  $A(\vec{x}, t) = -(2C/m)V(\vec{x}, t) + A^0(t)$ .

$$v^0 : \quad \frac{\partial A}{\partial t} = 0 :$$

$V = V(\vec{x})$  und  $A^0$  sind unabhängig  $t$ . □

Die Maxwell-Boltzmann-Verteilungen (5.16) lassen sich auch durch ein **Extremalprinzip** charakterisieren: Unter den Verteilungen  $f(\vec{x}, \vec{v})$  zu gegebenen

$$N = \int d^3x d^3v f(\vec{x}, \vec{v}) \quad (\text{Teilchenzahl})$$

und

$$U = \int d^3x d^3v \left( m\frac{\vec{v}^2}{2} + V(\vec{x}) \right) f(\vec{x}, \vec{v}) \quad (\text{Energie})$$

wird das Funktional

$$H(f) = - \int d^3x d^3v f \log f$$

maximal für die Maxwell-Boltzmann-Verteilung (mit diesen  $N, U$ ).

**Beweis.** Die Funktion  $-x \log x$  ist konkav, daher ist das Funktional  $H(f)$  konkav über der konvexen Menge aller  $f \geq 0$  zu festen  $N, U$ . Damit ist  $H(f) \leq H(f_0)$  (für alle  $f$ ) äquivalent zu  $\delta H(f_0) = 0$ .  $f_0$  ist bestimmt durch

$$\delta H = - \int d^3x d^3v (1 + \log f_0) \delta f = 0$$

für alle  $\delta f$  mit

$$\int d^3x d^3v \delta f = 0, \quad \int d^3x d^3v \left[ \frac{1}{2} m \vec{v}^2 + V(x) \right] \delta f = 0.$$

Daraus folgt (Methode der Lagrange'schen Multiplikatoren)

$$1 + \log f_0 = \lambda + \mu \left[ \frac{1}{2} m \vec{v}^2 + V(\vec{x}) \right],$$

d.h. (5.16).  $\lambda$  und  $\mu < 0$  sind eindeutig bestimmt durch  $N, U$ . □

### Verbindung zur Thermodynamik

Teilchen in einem Gefäß. Hier ist  $V(\vec{x}) \equiv 0$ , aber die  $x$ -Integrale erstrecken sich über das Gefäß vom Volumen  $V$ . Die Parameter  $\mathcal{N}, \beta$  sind durch  $N, U, V$  bestimmt durch

$$N = \mathcal{N} \cdot V \cdot \left( \frac{2\pi}{m\beta} \right)^{3/2}; \quad U = -\frac{\partial N}{\partial \beta} = \frac{3}{2\beta} N.$$

Damit ist für festes  $N$ :  $\mathcal{N} \propto V^{-1} \beta^{3/2} \propto V^{-1} U^{-3/2}$  und

$$\begin{aligned} H &= - \int d^3x d^3v f(\vec{x}, \vec{v}) \left( \log \mathcal{N} - \beta \frac{m \vec{v}^2}{2} \right) \\ &= -N \log \mathcal{N} + \beta U = -N \log \mathcal{N} + \frac{3}{2} N \\ &= N \left( \frac{3}{2} \log U + \log V \right) + C_N. \end{aligned}$$

Die Identifikation von  $kH$  mit der **Entropie** schafft die Verbindung zur Thermodynamik, wobei die Boltzmann-Konstante  $k$  das Gegenstück zur willkürlichen Temperatur  $T_0$  des Standardreservoirs auf S. 6 ist. Nach (1.17) ist  $kH$  die Entropie eines idealen Gases mit  $c_V = (3/2)kN_A$  und  $R = kN_A$ , wobei  $N_A$  die Avogadro Zahl ist. Insbesondere ist

$$\frac{1}{kT} = \left( \frac{\partial H}{\partial U} \right)_V = \frac{3}{2} \frac{N}{U} (= \beta), \quad \frac{p}{kT} = \left( \frac{\partial H}{\partial V} \right)_U = \frac{N}{V}. \quad (5.18)$$

Durch die Teilchendichte  $n = N/V$  und die Temperatur  $T$  ausgedrückt lautet (5.16)

$$f(\vec{v}) = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT} \vec{v}^2}. \quad (5.19)$$

## Einstellung des Gleichgewichts

Für jede Lösung  $f(\vec{x}, \vec{v}, t)$  der Boltzmann-Gleichung mit der Randbedingung (5.6) sind  $N$  und  $U$  zeitlich konstant wegen (5.9).  $H(t)$  nimmt monoton zu und ist nach oben durch  $H(f_0)$  beschränkt, also  $dH/dt \rightarrow 0$ , ( $t \rightarrow \infty$ ).  $f(\vec{x}, \vec{v}, t)$  wird also gegen eine Verteilung streben, für die  $dH/dt = 0$  ist; d.h. gegen die Maxwell-Boltzmann Verteilung zu den vorgegebenen  $N, U$ . So begründet die Boltzmannsche Theorie die grundlegende Annahme der Thermodynamik, vgl. S. 1: Die Einstellung eines Gleichgewichts, das durch wenige Zustandsvariablen (hier  $N, U$  und  $V$ ) bestimmt ist.

## Herleitung der Boltzmann-Gleichung aus der Mechanik

Die beiden Einwände auf S. 43 verblassen rasch mit wachsendem  $N$ , aber endgültig erst für  $N \rightarrow \infty$ . Die Boltzmann-Gleichung kann deshalb nur in einem solchen Limes als allgemein gültige Folgerung der klassischen Mechanik hervortreten. Bewiesen (s. O. Lanford III, LNP, Bd 38, Springer) ist dies im "Grad Limes": Die Teilchenzahl  $N$  (in einem festen Volumen  $V$ ) divergiert, zugleich verschwindet die Reichweite  $d$  des Paarpotentials (mit Streuquerschnitt  $\propto d^2$ ) so, dass

$$Nd^2 = \text{konst} \quad (5.20)$$

bleibt. Im Folgenden wird zuerst auf die Bedeutung dieses Limes eingegangen, dann das Resultat ausführlicher beschrieben.

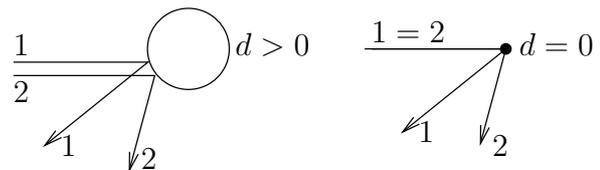
**Bemerkungen.** 1) Die mittlere freie Weglänge  $\ell$  ist approximativ durch  $d^2\ell(N/V) \approx 1$  bestimmt, denn der freie Weg ist die Achse eines leeren Zylinders vom Volumen  $\approx d^2\ell$ . Damit ist der Limes (5.20) nicht trivial:  $\ell \approx \text{konst}$ .

2) Teilchenabstand  $\approx (N/V)^{-1/3}$ , Reichweite der Kräfte  $\approx d$ . Da im Limes (5.20)

$$\frac{(N/V)^{-1/3}}{d} = V^{1/3} \frac{N^{1/6}}{N^{1/2}d} \rightarrow \infty,$$

ist das Gas verdünnt: Zweierstöße dominieren über Stöße zwischen drei oder mehr Teilchen.

3) Aus der Figur (Kollision im Schwerpunktssystem) ist ersichtlich: Für  $d \rightarrow 0$  gehen Determinismus und Zeitumkehrinvarianz verloren.



Die Boltzmann-Gleichung teilt diese drei Eigenschaften, was ihre Rolle als effektive Beschreibung im Grad Limes motiviert.

**Gefäß:** Würfel  $\Lambda$  mit periodischen Randbedingungen.

**Phasenraum** der  $N$  Teilchen:  $\Gamma_N = (\Lambda \times \mathbb{R}^3)^N \ni x = (x_1, \dots, x_N)$  mit  $x_i = (q_i, p_i)$ .

**Hamiltonfunktion:** (keine äussere Kraft,  $\vec{a} = 0$ )

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} \varphi(q_i - q_j).$$

Hamiltonsche Gleichungen

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m}, \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\sum_{j \neq i} \nabla \varphi(q_i - q_j).$$

**Zustand:** Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$w(x)dx = w(x_1, \dots, x_N) d^6 x_1 \dots d^6 x_N \quad (5.21)$$

auf  $\Gamma_N$  (mit  $\int w(x)dx = 1$ ).

**Bewegungsgleichung** des Zustandes: Die zur Wahrscheinlichkeitsdichte gehörende Stromdichte ist

$$j = \left( \frac{\partial H}{\partial p_1}, -\frac{\partial H}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial H}{\partial p_N}, -\frac{\partial H}{\partial q_N} \right) w$$

und die Kontinuitätsgleichung lautet

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial t} &= -\operatorname{div}_{\Gamma_N} j \\ &= -\sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial w}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial w}{\partial p_i} \right) = -\{H, w\} \equiv L_N w \end{aligned}$$

(Poisson Klammer). Die Teilchen sind ununterscheidbar, die Zustände können als symmetrisch in  $x_1, \dots, x_N$  vorausgesetzt werden. Die  $n$ -Teilchen Korrelationsfunktionen ( $n \leq N$ ) sind dann gegeben durch

$$\rho_n(x_1, \dots, x_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \int_{\Gamma_{N-n}} w(x_1, \dots, x_N) dx_{n+1} \dots dx_N$$

und ihre zeitliche Entwicklung durch

$$\frac{\partial \rho_{n,t}}{\partial t} = -\frac{N!}{(N-n)!} \int_{\Gamma_{N-n}} \left( \sum_{i=1}^N \frac{p_i}{m} \frac{\partial w_t}{\partial q_i} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \nabla \varphi(q_i - q_j) \frac{\partial w_t}{\partial p_i} \right) dx_{n+1} \dots dx_N.$$

Die Beiträge von  $\partial w / \partial q_i$ ,  $\partial w / \partial p_i$ , ( $i = n+1, \dots, N$ ), verschwinden nach Integration über  $dq_i$ ,  $dp_i$ . Damit finden wir (BBGKY-Hierarchie)

$$\frac{\partial \rho_{n,t}}{\partial t} = (L_n \rho_{n,t})(x_1, \dots, x_n) + (C_{n,n+1} \rho_{n+1,t})(x_1, \dots, x_n),$$

wobei

$$(C_{n,n+1} \rho_{n+1,t})(x_1, \dots, x_n) = -\sum_{i=1}^n \int \nabla \varphi(q_i - q_{n+1}) \frac{\partial \rho_{n+1,t}}{\partial p_i}(x_1, \dots, x_{n+1}) dx_{n+1} \quad (5.22)$$

von den Termen  $i = 1, \dots, n$ ,  $j = n+1, \dots, N$  stammt. Diese Gleichungen sind nach wie vor invariant unter Zeitumkehr, gestatten aber im erwähnten Grenzfall eine Herleitung der Boltzmann-Gleichung. Für  $d > 0$  sei

$$\varphi_d(q) = \varphi(q/d).$$

Man lässt nun  $N \rightarrow \infty$ ,  $d \rightarrow 0$  mit (5.20) und betrachtet ferner Anfangsbedingungen  $w_N$  derart, dass der Limes

$$f_n(x_1, \dots, x_n) = \lim_{d \rightarrow 0} N^{-n} \rho_n(x_1, \dots, x_n)$$

existiert (gleichmässig auf kompakten Mengen in  $\Gamma_n \setminus \{x_i = x_j\}$ ). Der Faktor  $N^{-n}$  ist nötig, um einen endlichen Limes zu erzielen (die Normierung ist  $\int f_n dx_1 \dots dx_n = 1$ ). Diese Funktionen genügen dann der Boltzmann Hierarchie:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_n}{\partial t} = & - \sum_{i=1}^n \frac{p_i}{m} \frac{\partial f_n^0}{\partial q_i} + \\ & + \sum_{i=1}^n \int d^3 p_{n+1} d^2 e' \frac{|p_i - p_{n+1}|}{m} \frac{d\sigma}{d\Omega}(p_i, p_{n+1}, e') \cdot \\ & \cdot \{f_{n+1}(\dots q_i, p'_i, \dots q_i, p'_{n+1}) - f_{n+1}(\dots q_i, p_i, \dots q_i, p_{n+1})\} \end{aligned} \quad (5.23)$$

wobei  $(p'_i, p'_{n+1}, e) = S(p_i, p_{n+1}, e')$ . Beachte, dass  $q'_{n+1} = q_{n+1} = q'_i = q_i$ : Der Stoss findet in einem Punkt statt. Die beiden Terme der letzten Klammer rühren von der  $dq_{n+1}$ -Integration in (5.22) her über die Gebiete  $(q_{n+1} - q_i) \cdot (p_{n+1} - p_i) > 0$  (ausfallende Stosspartner), bzw.  $< 0$  (einfallende Stosspartner). Die Gleichungen (5.23) sind nicht mehr zeitumkehrinvariant. Die Boltzmann-Gleichung erscheint als Spezialfall davon: falls die Anfangsbedingung unkorreliert ist,

$$f_n(x_1, \dots, x_n) = \prod_{i=1}^n f_1(x_i), \quad (t = 0),$$

so ist es die Lösung von (5.23) ebenfalls,

$$f_{n,t}(x_1, \dots, x_n) = \prod_{i=1}^n f_{1,t}(x_i), \quad (\text{alle } t),$$

und  $f_{1,t}$  erfüllt die Boltzmann-Gleichung.

## 6 Klassische statistische Mechanik

---

Ein klassisches System von  $N$  ( $\sim 10^{23}$ ) Teilchen wird grundsätzlich beschrieben durch Angabe eines endlichen ‘‘Gefässes’’  $\Lambda$ , des Phasenraums  $\Gamma_N$ , der Hamiltonfunktion  $H$ , und eines Zustandes (Wahrscheinlichkeitsmass über  $\Gamma_N$ , vgl. (5.21))

$$d\mu(x) = \omega(x)dx . \quad (6.1)$$

Diese allgemeinen, gemischten Zustände umfassen als Spezialfall auch die reinen Zustände  $x_0 \in \Gamma_N$  in der Form

$$\omega(x) = \delta(x - x_0) .$$

Die Zeitevolution ist  $\omega_t(x) = \omega(\phi_{-t}(x))$ , wo  $x \mapsto \phi_t(x)$  der Hamiltonsche Fluss ist. Der Erwartungswert einer beliebigen Observablen  $f = f(x)$  zur Zeit  $t$  ist

$$\langle f \rangle_t = \int_{\Gamma} dx f(x) \omega_t(x) = \int_{\Gamma} dx f(\phi_t(x)) \omega(x) ,$$

da  $\det D\phi_t = 1$  nach dem Satz von Liouville. Die Thermodynamik postuliert die Einstellung des Gleichgewichts für  $t \rightarrow \infty$  (s. S. 1). Der Wiederkehrsatz von Poincaré, dessen Voraussetzungen hier typischerweise erfüllt sind, besagt aber, dass ein reiner Zustand  $\phi_t(x_0)$  seinem Anfangswert  $x_0$  immer wieder beliebig nahe kommt. Damit kommt auch  $\langle f \rangle_t = f(\phi_t(x_0))$  seinem Anfangswert  $\langle f \rangle_0$  immer wieder nahe. Die Einstellung des Gleichgewichts kann also nicht im naiven Sinne der Konvergenz von  $\langle f \rangle_t$  für  $t \rightarrow \infty$  verstanden werden, vgl. S. 1. Stattdessen gilt, dass der **Zeitmittelwert**

$$\langle f \rangle := \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \langle f \rangle_t \quad (6.2)$$

für jede Anfangsverteilung  $\omega$  existiert (Satz von Birkhoff). Wir deuten ihn als **Erwartungswert im thermodynamischen Gleichgewicht**.

Die Energie  $H$  ist eine erhaltene Grösse, und die Energiefläche

$$\Gamma(E) = \{x \in \Gamma_N \mid H(x) = E\} \quad (6.3)$$

der Energie  $E$  somit invariant unter dem Fluss  $\phi_t$ .

Die **Ergodenhypothese** lautet: Fast alle Bahnen der Energie  $E$  kommen jedem Punkt in  $\Gamma(E)$  immer wieder beliebig nahe, und zwar gleichmässig oft. Genauer:

$$\begin{aligned} d\mu_E(x) &= \Sigma(E)^{-1} \cdot \delta(H(x) - E) dx , \\ \Sigma(E) &= \int_{\Gamma} \delta(H(x) - E) dx , \end{aligned} \quad (6.4)$$

ist das einzige unter  $\phi_t$  invariante Wahrscheinlichkeitsmass auf  $\Gamma(E)$ . Der Zustand  $d\mu_E$  heisst **mikrokanonische Gesamtheit**;  $\Sigma(E)$  ist die mikrokanonische **Zustandssumme**. Dann gilt für jede Verteilung auf  $\Gamma(E)$  von der Form

$$d\mu(x) = \tilde{\omega}(x) \delta(H(x) - E) dx \quad (6.5)$$

(mit  $\int_{\Gamma} \tilde{\omega}(x) \delta(H(x) - E) dx = 1$ ), dass

$$\underbrace{\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \langle f \rangle_t}_{\text{Zeitmittel}} = \underbrace{\int f(x) d\mu_E(x)}_{\text{Ensemblemittel}} \quad (6.6)$$

(denn die linke Seite liefert ein invariantes Mass auf  $\Gamma(E)$ ). Für einen allgemeinen Zustand (6.1),  $\omega(x) dx = \int dE (\delta(H(x) - E) \omega(x) dx)$ , lautet (6.2) dann

$$\begin{aligned} \langle f \rangle &= \int dE W_E \cdot \int_{\Gamma} f(x) d\mu_E(x) , \\ W_E &= \int \omega(x) \delta(H(x) - E) dx : \end{aligned}$$

das thermodynamische Gleichgewicht ist alleine durch die **Energieverteilung**  $W_E$  bestimmt.

Wir fassen zusammen: das fundamentale **Postulat** der statistischen Mechanik ist (Boltzmann 1866)

“Der Gleichgewichtszustand eines Systems der Energie  $E$  ist die mikrokanonische Gesamtheit.”

**Bemerkungen.** 1) Die Gleichung (6.6) berechtigt einen, statt dem einzelnen physikalischen System eine gedachte statistische Gesamtheit von Systemen zu betrachten.

2) Viele Systeme erfüllen die Ergodenhypothese nicht, z.B. (aber nicht nur) solche, die nebst der Energie weitere Erhaltungsgrößen besitzen. Statt auf  $\Gamma(E)$ , s. (6.3), sollte sich die Ergodenhypothese in diesen Fällen auf eine durch konstante Werte aller Erhaltungsgrößen definierte Fläche beziehen. Als Beispiel eines konkreten mechanischen Systems, für welche sie bewiesen wurde, erwähnen wir  $N$  elastisch stossende Kugeln (Massen  $m_i$ , Radius 1) in einen Würfel der Dimension  $\nu$  und der Kantenlänge  $L$  mit periodischen Randbedingungen (Gesamtimpuls ist folglich erhalten), und zwar: (a)  $\nu = 2$ ,  $N = 2$ ,  $m_1 = m_2$  (Sinai 1968); (b)  $\nu \geq 2$ ,  $N \geq 2$ ,  $(m_1, \dots, m_N, L)$  generisch (Simanyi 2004).

3) Makroskopische Observablen (z.B. der Druck auf einen Kolben, die Teilchenzahl in einem makroskopischen Teilvolumen, usw.) zeichnen sich dadurch aus, dass sie nicht nur einen zeitlichen Mittelwert haben (wie jede Observable, nach (6.2)), sondern diesen rasch anpeilen und während der meisten Zeit nur sehr wenig davon abweichen. Der Grund dafür wird durch die Ergodenhypothese **nicht** angegangen. Zur Begründung der “Einstellung des Gleichgewichts” wird nicht die zeitliche Entwicklung jeder Observablen (z.B. der Position einzelner Teilchen) benötigt, sondern eben nur die der makroskopischen Observablen.

Eine alternative “Begründung” des Boltzmannschen Postulats wird durch das Gibbs’sche Variationsprinzip geliefert. Dazu benötigen wir den Begriff der **Entropie** eines Zustandes (6.1). Sie ist definiert als

$$S(\omega) = -k \int_{\Gamma} \omega(x) \log \omega(x) dx . \quad (6.7)$$

**Bemerkungen.** 4) Genauer ist darin

$$\log \omega(x) \rightsquigarrow \log h^{3N} \omega(x) \quad (6.8)$$

zu ersetzen, wobei  $h > 0$  eine beliebige Konstante mit der physikalischen Dimension einer Wirkung ist. Dies, damit das Argument des Logarithmus eine dimensionslose Zahl ist. Formal ist (6.8) unbedeutend, da es wegen  $\int_{\Gamma} \omega(x) dx = 1$  nur eine additive Konstante zur Entropie beiträgt.

5) (vgl. S. 41). Die Entropie ist ein Mass für die bei gegebenem  $\omega$  fehlende Information über den reinen Zustand  $x$ : Nimmt man viele Stichproben  $x_1, \dots, x_n$  aus der Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\omega(x)$ , so werden ungefähr  $n\omega(x)h^{3N}$  in der  $\Gamma_N$ -Zelle (vom Volumen  $h^{3N}$ ) bei  $x$  liegen. Die Anzahl Möglichkeiten, die verschiedenen Stichproben aus den verschiedenen Zellen zu ziehen, ist

$$\sim e^{\frac{n}{k} S(\omega)} .$$

### Eigenschaften

1) Die Entropie ist strikt konkav: Für  $\omega = \lambda\omega_1 + (1 - \lambda)\omega_2$ ,  $0 \leq \lambda \leq 1$ , ( $\omega_{1,2}$  : Zustände) gilt

$$S(\omega) \geq \lambda S(\omega_1) + (1 - \lambda) S(\omega_2) , \quad (6.9)$$

mit “=” nur für  $\lambda = 0, 1$  oder  $\omega_1 = \omega_2$ . Dies folgt aus der strikten Konkavität von  $t \mapsto -t \log t$ .

2) Trennungssatz: Sei  $\omega$  ein Zustand auf  $\Gamma = \Gamma_1 \times \Gamma_2$ . Die Marginalverteilungen

$$\omega_1(x_1) = \int_{\Gamma_2} dx_2 \omega(x_1, x_2) , \quad \omega_2(x_2) = \int_{\Gamma_1} dx_1 \omega(x_1, x_2)$$

sind Zustände auf  $\Gamma_1$ , bzw.  $\Gamma_2$ . Es gilt

$$S(\omega) \leq S(\omega_1) + S(\omega_2) ,$$

mit Gleichheit genau dann, falls  $\omega_1$  und  $\omega_2$  unkorreliert sind, d.h. falls  $\omega(x_1, x_2) = \omega_1(x_1)\omega_2(x_2)$ .

**Beweis.**

$$\begin{aligned} S(\omega) - S(\omega_1) - S(\omega_2) &= -k \int_{\Gamma} \omega \log \omega dx + k \int_{\Gamma} \omega (\log \omega_1 + \log \omega_2) dx = -k \int_{\Gamma} \omega \log \frac{\omega}{\omega_1 \omega_2} dx \\ &\leq -k \int_{\Gamma} \omega_1 \omega_2 \left( \frac{\omega}{\omega_1 \omega_2} - 1 \right) dx = -k \int_{\Gamma} (\omega - \omega_1 \omega_2) dx = 0 . \end{aligned}$$

(= nur, wenn  $\omega = \omega_1 \omega_2$ ), wobei  $t \log t \geq t - 1$  (= nur, wenn  $t = 1$ ) benützt wurde.

3) Die Entropie bleibt unter der Hamiltonschen Dynamik erhalten:

$$S(\omega_t) = S(\omega) . \quad (6.10)$$

**Beweis.** Mit  $\omega_t(x) = \omega(\phi_{-t}(x))$  ist

$$S(\omega_t) = -k \int_{\Gamma} \omega(\phi_{-t}(x)) \log \omega(\phi_{-t}(x)) dx = -k \int_{\Gamma} \omega(y) \log \omega(y) dy = S(\omega) ,$$

da  $\det(\partial \phi_t(y) / \partial y) = 1$ .

4) Der (endliche) Zeitmittelwert in (6.2) ist der Erwartungswert von  $f$  im zeitlich gemittelten Zustand

$$\bar{\omega}_T = \frac{1}{T} \int_0^T \omega_t dt .$$

Die Entropie dieser Zustände nimmt zu,

$$S(\bar{\omega}_{nT}) \geq S(\bar{\omega}_T), \quad (T > 0, n = 1, 2, \dots).$$

**Beweis.** Analog zu (6.10) gilt

$$S\left(\frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} \omega_t dt\right) = S\left(\frac{1}{T} \int_0^T \omega_t dt\right).$$

Zusammen mit (6.9) und

$$\frac{1}{nT} \int_0^{nT} \omega_t dt = \frac{n-1}{n} \cdot \frac{1}{(n-1)T} \int_0^{(n-1)T} \omega_t dt + \frac{1}{n} \cdot \frac{1}{T} \int_{(n-1)T}^{nT} \omega_t dt$$

folgt

$$S(\bar{\omega}_{nT}) \geq \frac{n-1}{n} S(\bar{\omega}_{(n-1)T}) + \frac{1}{n} S(\bar{\omega}_T).$$

## Das Gibbs'sche Variationsprinzip

“Unter allen Zuständen (6.5) zu festen  $N, E$  hat der Gleichgewichtszustand die **maximale** Entropie”.

Wir zeigen, dass dieser Zustand die mikrokanonische Gesamtheit ist: alle reinen Zustände der Energie  $E$  sind **gleich wahrscheinlich**.

Die Entropie der Zustände  $\omega(x) = \tilde{\omega}(x)\delta(H(x) - E)$  ist  $-\infty$ . Um sie überhaupt miteinander vergleichen zu können, ersetzen wir  $\delta(H(x) - E)$  durch die approximierete  $\delta$ -Funktion

$$\delta_\varepsilon(H(x) - E) = \frac{1}{2\varepsilon} \theta(|H(x) - E| < \varepsilon), \quad (\varepsilon > 0),$$

für welche  $\delta_\varepsilon \log \delta_\varepsilon = -(\log 2\varepsilon)\delta_\varepsilon$ . Dann gilt für  $\omega_1, \omega_2$  von der Form (6.5)

$$\begin{aligned} S(\omega_i)|_1^2 = & \\ -k \int dx \delta_\varepsilon(H(x) - E) \tilde{\omega}_i \log \tilde{\omega}_i|_1^2 + k \log(2\varepsilon) \underbrace{\int dx \delta_\varepsilon(H(x) - E) (\tilde{\omega}_2 - \tilde{\omega}_1)}_{O(\varepsilon)} & \xrightarrow{\varepsilon \rightarrow 0} \tilde{S}(\tilde{\omega}_i)|_1^2 \end{aligned}$$

mit

$$\tilde{S}(\tilde{\omega}) = -k \int dx \delta(H(x) - E) \tilde{\omega}(x) \log \tilde{\omega}(x).$$

Wir lassen nun die  $\tilde{\omega}$  weg. Für die mikrokanonische Gesamtheit (6.4) ist  $\omega(x) = \Sigma(E)^{-1}$  mit Entropie

$$\begin{aligned} S &= -k \underbrace{\int dx \delta(H(x) - E) \Sigma^{-1} \log \Sigma^{-1}}_{=1} \\ &= k \log \Sigma(E). \end{aligned} \tag{6.11}$$

Allgemein ist

$$S(\omega) - S = -k \int dx \delta(H(x) - E) \underbrace{\omega(\log \omega - \log \Sigma^{-1})}_{\geq \omega - \Sigma^{-1}} \leq 0,$$

wieder mit  $t \log t \geq t - 1$  (“=” für  $t = 1$ ), wie behauptet.

Die mikrokanonische Zustandssumme  $\Sigma(E)$  bestimmt durch (6.11) die Entropie  $S = S(E, V, N)$  und dadurch die gesamte Thermodynamik des Systems. Die Berechnung dieser (oder anderer) Zustandssumme ist die Grundaufgabe der statistischen Mechanik.

### Erste Anwendungen

1) Die **Entropie des idealen Gases**. Gefäß vom Volumen  $V = |\Lambda|$ ; Hamiltonfunktion

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}. \quad (6.12)$$

Dann ist

$$\begin{aligned} \Sigma(U, V, N) &= \frac{d}{dU} \int_{\{H \leq U\}} dpdq = V^N \frac{d}{dU} A_{3N} (2mU)^{3N/2} \\ &= \frac{3N}{2U} \cdot V^N \cdot A_{3N} (2mU)^{3N/2}, \end{aligned} \quad (6.13)$$

wobei  $A_k$  das Volumen der Einheitsvollkugel im  $\mathbb{R}^k$  ist:

$$A_k = \frac{\pi^{k/2}}{\Gamma(\frac{k}{2} + 1)}.$$

Nach (6.11) ist

$$k^{-1} S(U, V, N) = \log A_{3N} + N \left( \log \frac{V}{h^3} + \frac{3}{2} \log 2mU \right) + \log \frac{3}{2} \frac{N}{U}, \quad (6.14)$$

wobei der Bemerkung (6.8) noch Rechnung getragen wurde. Der letzte Term ist für grosse Systeme mit  $U \sim N$  unbedeutend. Ohne ihn ist (6.14) für festes  $N$  identisch mit dem Ausdruck aus der Thermodynamik (für  $C_V = (3/2)R$  pro Mol), s. (1.17), bis auf die Entropiekonstante. Die Normierung ist aber nicht mit der Extensivität im Einklang. Nach Gibbs ist  $\Sigma$  vorgängig durch  $N!$  zu dividieren. Mit

$$\Gamma(N + 1) = N! \cong N^N e^{-N}, \quad A_{3N} \cong \left( \frac{2\pi}{3N} \right)^{\frac{3N}{2}} e^{\frac{3N}{2}}$$

ist dann

$$\begin{aligned} S(U, V, N) &= k \log \frac{\Sigma(U, V, N)}{N! h^{3N}} \\ &= kN \cdot \left\{ \log \left( \frac{V}{N} \cdot \left( \frac{4\pi mU}{3Nh^2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right\}, \end{aligned} \quad (6.15)$$

was extensiv ist. Die Interpretation der Gibbs'schen Vorschrift ist, dass (reine) Zustände, die sich durch Permutation identischer Teilchen unterscheiden, zu identifizieren sind. So löst sich das Gibbs'sche Paradoxon auf S. 28: Sobald die Teilchen sich in zwei infinitesimal

verschiedene Sorten aufteilen, ist durch  $N_1!N_2!$  statt  $N!$  zu dividieren, d.h. zu (6.15) kommt hinzu

$$k \log\left(\frac{N!}{N_1!N_2!}\right) \cong -k \sum_{i=1}^2 N_i \log \frac{N_i}{N} .$$

Das ist gerade die Mischentropie (3.8). Die Gleichung (6.15) verletzt den 3. Hauptsatz; nicht so ihr quantenmechanisches Gegenstück (s. Statistical Physics), das im Limes "hoher Temperaturen" sich auf (6.15) reduziert, und zwar mitsamt Entropiekonstanten, falls  $h = \text{Plancksches Wirkungsquantum}$ .

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass der Zustand

$$\begin{aligned} \omega(x) dx &= \phi(E)^{-1} \theta(E - H(x)) dx , \\ \phi(E) &= \int_{H(x) \leq E} dx \end{aligned}$$

für grosse Systeme dieselbe Entropie pro Teilchen liefert wie die mikrokanonische Gesamtheit. So würde in (6.14) bloss der letzte (unbedeutende) Term entfallen.

## 2) Der Gleichverteilungssatz

Hamiltonsches System mit  $f$  Freiheitsgraden. Sei  $(x_1, \dots, x_{2f}) = (q_1, p_1, \dots, q_f, p_f)$ . Dann gilt

$$\begin{aligned} \left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle &\equiv \Sigma(E)^{-1} \int_{\Gamma} dx \delta(H(x) - E) x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \\ &= \delta_{ij} \frac{1}{\frac{d}{dE} \log \phi(E)} = \delta_{ij} kT . \end{aligned} \quad (6.16)$$

**Beweis.**

$$\begin{aligned} \left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle &= \Sigma(E)^{-1} \frac{d}{dE} \int_{\{H(x) \leq E\}} dx x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \\ &= \Sigma(E)^{-1} \frac{d}{dE} \left( \underbrace{\int_{\{H \leq E\}} dx \frac{\partial}{\partial x_j} [x_i (H(x) - E)]}_{= 0 : H(x) = E \text{ auf dem Rand}} - \delta_{ij} \int_{\{H \leq E\}} dx (H(x) - E) \right) \\ &= \delta_{ij} \Sigma(E)^{-1} \int_{\{H \leq E\}} dx = \delta_{ij} \frac{\phi(E)}{d\phi/dE} , \end{aligned}$$

da  $\Sigma(E) = d\phi/dE$ . □

Typische Hamiltonfunktion:

$$H = \sum_{i,k} g^{ik}(q_1, \dots, q_f) p_i p_k + V(q_1, \dots, q_f) , \quad (g^{ik} = g^{ki}) .$$

Hier ist

$$p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} = 2 \sum_k g^{ik} p_i p_k ,$$

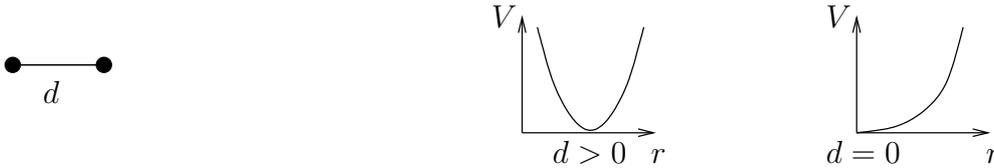
also

$$\left\langle \sum_k g^{ik} p_i p_k \right\rangle = \frac{1}{2} kT, \quad (i = 1, \dots, f),$$

was unabhängig von  $i$  ist. Falls  $g^{ik}$  diagonal, ist dies die **kinetische Energie des  $i$ -ten Freiheitsgrades**: Gleichverteilung unter den Freiheitsgraden. Dasselbe gilt auch für die potentielle Energie, falls  $V$  eine quadratische Form in  $q_1, \dots, q_f$  (oder einem Teil davon) ist, und  $g^{ik}$  unabhängig von diesen  $q_i$  ist (schwingendes System).

**Beispiel.** Ideales Gas aus 2-atomigen Molekülen.

- (i) starr:                    schwingend um Gleichgewichtsabstand (ii)  $d > 0$ , (iii)  $d = 0$ :



Als Lagekoordinaten verwenden wir Schwerpunkts- und Relativkoordinaten, wobei wir letztere in den Fällen (i) und (ii) durch Polarkordinaten darstellen. Die konjugierten Impulse sind  $\vec{P}$ , bzw.  $p_r, p_\theta, p_\varphi$ . Die kinetische Energie ist

$$K = \frac{\vec{P}^2}{2M} + \frac{1}{2m} \left( p_r^2 + \frac{p_\theta^2}{r^2} + \frac{p_\varphi^2}{r^2 \sin^2 \theta} \right).$$

- i) Es gilt die Zwangsbedingung  $r = d$  und  $p_r$  entfällt.  $V = 0$ ;  $f = 3 + 2$  pro Molekül (Translation + Rotation).

$$\langle H \rangle = \frac{5}{2} N \cdot kT, \quad c_V = \frac{5}{2} R.$$

- ii) Für kleine Schwingungen ist  $V$  quadratisch in  $r - d$  und man kann in der kinetische Energie  $r \cong d$  setzen.  $f = 3 + 2 + 1$  (Translation + Rotation + Schwingung)

$$\langle H \rangle = \left( \frac{6}{2} + \frac{1}{2} \right) N \cdot kT, \quad c_V = \frac{7}{2} R.$$

$\uparrow$                      $\uparrow$   
 kinetisch            potentiell

Wird das Potential steifer, so ist der Übergang zu (i) unstetig (anders in der Quantenstatistik).

- iii)  $f = 3 + 3$  (Translation + Schwingungen)

$$\langle H \rangle = \left( \frac{6}{2} + \frac{3}{2} \right) N \cdot kT, \quad c_V = \frac{9}{2} R.$$

**Beispiel.** Für Systeme mit  $H(q, p) = K(p) + V(q)$  und  $K(\lambda p) = \lambda^2 K(p)$ ,  $V(\lambda q) = \lambda^r V(q)$  gilt

$$K = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad V = \frac{1}{r} \sum_{i=1}^f q_i \frac{\partial H}{\partial q_i}$$

und somit nach (6.16)

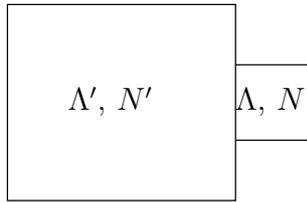
$$\langle K \rangle = \frac{f}{2} kT, \quad \langle V \rangle = \frac{f}{r} kT$$

bzw.

$$2\langle K \rangle = r\langle V \rangle$$

Z.B. Teilchen mit Coulombwechselwirkungen:  $r = -1$ . Allerdings ist für  $N \geq 3$  die Zustandssumme divergent, was darauf hinweist, dass Materie klassisch instabil ist.

### Die kanonische Gesamtheit



Zwei Systeme im **thermischen** Kontakt mit  $V' \gg V$ ,  $N' \gg N$ . Der Zustand des Gesamtsystems "0" sei die mikrokanonische Gesamtheit zur Energie  $E$ . Die Hamiltonfunktion sei

$$H_0(x, x') = H(x) + H'(x') \quad (6.17)$$

(bis auf vernachlässigbare Wechselwirkungen). Der Zustand des kleinen Systems ist dann (Division durch  $N!$  sei fortan in  $dx$  inbegriffen)

$$\begin{aligned} \omega(x) &= \frac{1}{\Sigma_0(E)} \int_{\Gamma'} dx' \delta(H(x) + H'(x') - E) \\ &= \frac{1}{\Sigma_0(E)} \Sigma'(E - H(x)) \\ &= \frac{1}{\Sigma_0(E)} e^{k^{-1} S'(E - H(x))}. \end{aligned}$$

Im Gegensatz zu  $\Sigma'$ , vgl. z.B. (6.13), ist  $S'$  eine langsam veränderliche Funktion, die wir nach Taylor entwickeln:

$$S'(E - H(x)) = S'(E) - \frac{\partial S'}{\partial E} \cdot H(x) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S'}{\partial E^2} \cdot H(x)^2 + \dots \quad (6.18)$$

Im Limes  $(E, V', N') \rightarrow \infty$  (homogen) ist

$$\begin{aligned} S'(E) &= O(N'), & (\text{extensiv}) \\ \frac{\partial S'}{\partial E} &= \frac{1}{T} = O(1), & (\text{intensiv}) \\ \frac{\partial^2 S'}{\partial E^2} &= O\left(\frac{1}{N'}\right), \end{aligned}$$

sodass man in (6.18) nur die ersten beiden Terme behalten muss:

$$\begin{aligned} \omega(x) &= \frac{\Sigma'(E)}{\Sigma_0(E)} e^{-\beta H(x)}, \quad \left(\beta = \frac{1}{kT}\right) \\ &= \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta H(x)} \end{aligned} \quad (6.19)$$

(Boltzmann 1884, Gibbs 1902) mit

$$Z(\beta) = \int_{\Gamma} dx e^{-\beta H(x)} . \quad (6.20)$$

Der Zustand (6.19) heisst **kanonische Gesamtheit** und beschreibt ein System, das an ein Reservoir der inversen Temperatur  $\beta$  gekoppelt ist. Die **kanonische Zustandssumme** (6.20) ist

$$Z(\beta) = \int dE dx \delta(H(x) - E) e^{-\beta H(x)} = \int dE e^{-\beta E} \Sigma(E) , \quad (6.21)$$

die Laplace-Transformierte der mikrokanonischen.

Alternativ dazu kann die kanonische Gesamtheit durch das Gibbs'sche Variationsprinzip begründet werden: Unter allen Verteilungen zu festen  $V, N$  und Energiemittelwert  $\langle H \rangle$ , hat die kanonische Gesamtheit **maximale** Entropie.

**Beweis** (vgl. S. 45). Aus

$$\delta S = -k \int (1 + \log \omega) \delta \omega dx = 0$$

mit

$$\int \delta \omega dx = 0 , \quad \int \delta \omega(x) H(x) dx = 0$$

folgt

$$1 + \log \omega = -\lambda - \beta H(x)$$

( $\lambda, \beta$ : Lagrange-Multiplikatoren). □

Mit  $\log \omega(x) = -\beta H(x) - \log Z(\beta)$  ist die Entropie der kanonischen Gesamtheit

$$S(\beta) = -k \int \omega(x) \log \omega(x) dx = k\beta \langle H \rangle + k \log Z(\beta) \quad (6.22)$$

und die freie Energie

$$\begin{aligned} F(\beta) &= U - TS = \langle H \rangle - \frac{S}{k\beta} \\ &= -\frac{1}{\beta} \log Z(\beta) : \end{aligned} \quad (6.23)$$

die kanonische Zustandssumme bestimmt  $F(T, V, N)$  und dadurch die Thermodynamik, wie schon (6.11).

### Stabilität

Die mittlere Energie  $U(\beta) = \langle H \rangle$  in der kanonischen Gesamtheit ist

$$U = \frac{\int dx H(x) e^{-\beta H(x)}}{\int dx e^{-\beta H(x)}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F) .$$

Daraus folgt die **Schwankungsformel**

$$\begin{aligned} -\frac{\partial U}{\partial \beta} &= -\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (\beta F) = \frac{\int dx H(x)^2 e^{-\beta H(x)}}{\int dx e^{-\beta H(x)}} - \frac{(\int dx H(x) e^{-\beta H(x)})^2}{(\int dx e^{-\beta H(x)})^2} \\ &= \langle H(x)^2 \rangle - \langle H(x) \rangle^2 = \langle (H(x) - \langle H \rangle)^2 \rangle \equiv \langle (\Delta H)^2 \rangle \end{aligned} \quad (6.24)$$

bzw.

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \frac{\partial U}{\partial \beta} = \frac{1}{kT^2} \langle (\Delta H)^2 \rangle > 0 .$$

Wir halten fest:

i)  $U(T)$  ist monoton wachsend. Dazu äquivalent sind

•  $S(U)$  ist **konkav**:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial U} < 0 ; \quad (6.25)$$

•  $\beta F(\beta)$  ist **konkav** und damit auch  $F(T)$ :

$$\frac{1}{k^2} \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = \beta^3 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (\beta F) ,$$

(benütze  $\frac{1}{k} \frac{d}{dT} = -\beta^2 \frac{d}{d\beta} = -(\beta \frac{d}{d\beta} - 1)\beta$  und  $\frac{d}{d\beta} (\beta \frac{d}{d\beta} - 1) = \frac{d^2}{d\beta^2}$ ).

ii) Falls  $\partial U/\partial T$  oder  $\partial^2 F/\partial T^2$  für  $V, N \rightarrow \infty$  (homogen) extensiv sind, d.h. falls

$$\lim_{\substack{V, N \rightarrow \infty \\ V/N=v}} \frac{1}{N} \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} < \infty , \quad (6.26)$$

so sind die Energieschwankungen

$$\langle (\Delta H)^2 \rangle^{1/2} \propto N^{1/2} . \quad (6.27)$$

Der Fall, wo der Limes (6.26) hingegen divergiert, entspricht einem Sprung in  $dF/dT$  (vgl. Linie des Tripelpunktes in der Figur auf S. 19) für grosse Systeme. Dort sind in der kanonischen Gesamtheit verschiedene Mischungen (zu festem  $T, v$ ) der reinen Phasen vertreten, deren Energieunterschied extensiv ist ( $\langle (\Delta H)^2 \rangle^{1/2} \propto N$ ). Dies ist mit einer  $\delta$ -Singularität in  $C_V$  verbunden.

### Äquivalenz der Gesamtheiten

Ist die Thermodynamik, die durch (6.11) aus der mikrokanonischen Gesamtheit, bzw. durch (6.23) aus der kanonischen bestimmt wird, dieselbe? Für grosse Systeme, ja. In der Thermodynamik (vgl. (2.23)) ist

$$\begin{aligned} -\beta F(\beta) &= -\beta \inf_S (U(S) - TS) \\ &= \sup_E \left( \frac{S(E)}{k} - \beta E \right) , \end{aligned} \quad (6.28)$$

d.h.  $-\beta F(\beta)$  ist (als Funktion von  $-\beta$ ) die Legendretransformierte von  $-S(E)/k$ . Die Äquivalenz der Gesamtheiten ist im folgenden, für grosse Systeme kommutativen Diagramm dargestellt:

$$\begin{array}{ccc} \Sigma(E) & \xrightarrow[\text{Transformation}]{\text{Laplace}} & Z(\beta) \\ \downarrow \log \dots & & \downarrow \log \dots \\ k^{-1} S(E) & \xrightarrow[\text{Transformation}]{\text{Legendre}} & -\beta F(\beta) \end{array}$$

Heuristische Begründung: Nach (6.21) ist

$$Z(\beta) = \int dE e^{g(E)}$$

mit

$$\begin{aligned} g(E) &= -\beta E + \log \Sigma(E) = -\beta E + \frac{1}{k} S(E), \\ g'(E) &= -\beta + \frac{1}{k} \frac{dS}{dE}, \\ g''(E) &= \frac{1}{k} \frac{d^2 S}{dE^2}. \end{aligned}$$

Das Maximum des Integranden befindet sich bei der Energie  $E = E_0$ , wo  $g'(E_0) = 0$ , d.h. wo

$$\left. \frac{1}{k} \frac{dS}{dE} \right|_{E_0} = \beta.$$

In Worten: Der grösste Beitrag zum Integral (6.21) stammt von der der Energie  $E = E_0$ , die mikrokanonisch dieselbe Temperatur hat wie das Reservoir. Ferner ist nach (6.25)  $g''(E_0) = -(kT^2 C_V)^{-1}$  (diese Rechnung allerdings kanonisch statt mikrokanonisch durchgeführt!). Mit der Näherung

$$g(E) = g(E_0) + \frac{1}{2} g''(E_0) (E - E_0)^2$$

wird (Sattelpunktsapproximation)

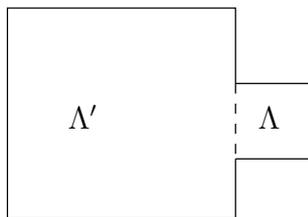
$$Z(\beta) = e^{-\beta E_0 + \frac{1}{k} S(E_0)} \int dE e^{-\frac{(E-E_0)^2}{2kT^2 C_V}} = e^{-\beta F(\beta)} \cdot \sqrt{2\pi kT^2 C_V},$$

wobei  $-\beta F(\beta)$  nun durch (6.28) gegeben ist. Nehmen wir der Einfachheit halber (6.27) an, so ist  $C_V \propto N$  und

$$\log Z(\beta) = -\beta F(\beta) + O(\log N),$$

was für grosse Systeme mit (6.23) übereinstimmt. Die Äquivalenz gilt aber auch bei Phasenübergängen, wo  $C_V$  singulär ist.

## Die grosskanonische Gesamtheit



Zwei Systeme im **thermischen** und **materiellen** Kontakt mit  $V' \gg V$ . Die reinen Zustände des Gesamtsystems "0" sind  $(x', x) \in \Gamma_{N'}(\Lambda') \times \Gamma_N(\Lambda)$ , wobei  $N', N$  beliebig sind bis auf  $N' + N = N_0$ . Die Hamiltonfunktion sei (6.17) und das Gesamtsystem sei in der kanonischen Gesamtheit. Der Zustand des kleinen Systems ist dann

$$\begin{aligned} \omega(N, x) &= \frac{1}{Z_0(\beta)} \int_{\Gamma_{N_0-N}(\Lambda')} dx' e^{-\beta H'(x')} \cdot e^{-\beta H(x)} \\ &= \frac{Z'(\beta, N_0 - N)}{Z_0(\beta)} e^{-\beta H(x)} \\ &= \frac{e^{-\beta F'(\beta, N_0 - N)}}{Z_0(\beta)} e^{-\beta H(x)}. \end{aligned}$$

Hier ist

$$F'(\beta, N_0 - N) = F'(\beta, N_0) - \mu N + O(1/N_0) ,$$

und damit, wenn das Reservoir unendlich gross wird,

$$\begin{aligned} \omega(N, x) &= \frac{e^{-\beta(H(x) - \mu N)}}{\Xi(\beta, \mu)} , \\ \Xi(\beta, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma_N} dx e^{-\beta(H(x) - \mu N)} : \end{aligned} \quad (6.29)$$

Dies ist **grosskanonische Gesamtheit**, bzw. **Zustandssumme**. Die Zustandssumme schreibt sich auch als

$$\Xi(\beta, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(\beta) , \quad z = e^{\beta\mu} \quad (6.30)$$

( $z$ : Fugazität). Die grosskanonische Gesamtheit ist die Verteilung, die für festes  $V$ , Teilchenzahl-  $\langle N \rangle$  und Energiemittelwert  $\langle H \rangle$  die Entropie maximiert. Sie beträgt (vgl. (6.22)) im Zustand (6.29)

$$S(\beta, \mu) = k\beta(\langle H \rangle - \mu\langle N \rangle) + k \log \Xi(\beta, \mu) ,$$

das grosskanonische Potential (2.33),  $\Omega = -pV$ , also

$$\begin{aligned} \Omega(\beta, \mu) &= U - TS - \mu N \\ &= -\frac{1}{\beta} \log \Xi(\beta, \mu) , \end{aligned} \quad (6.31)$$

bzw.

$$\beta p(\beta, \mu) = \frac{1}{V} \log \Xi(\beta, \mu) . \quad (6.32)$$

Die grosskanonische Zustandssumme bestimmt  $p(\beta, \mu)$  und dadurch die gesamte Thermodynamik des Systems – auf eine für grosse Systeme wiederum zu den anderen Gesamtheiten äquivalente Weise.

## Reale klassische Gase

Im Unterschied zu (6.12) sollen die Teilchen nun wechselwirken:

$$\begin{aligned} H &= \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < k}^{1 \dots N} \phi(x_i - x_k) , \quad (x_i \in \Lambda) , \\ Z_N(\beta) &= \underbrace{\frac{1}{N!} \int_{\Lambda^N} dx e^{-\beta \sum_{i < k} \phi(x_i - x_k)}}_{=: \hat{Z}_N(\beta)} \cdot \underbrace{\int_{\mathbb{R}^{3N}} dp e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}}}_{\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3N/2}} , \end{aligned}$$

wobei wir die Division durch  $N!$  wieder explizit schreiben;  $x = (x_1, \dots, x_N) \in \Lambda^N$ .

**Definitionen.**

$$\begin{aligned}
(C_1, \dots, C_n) &= \text{Partition von } \{1, \dots, N\} \text{ in Teilmengen } C_1, \dots, C_n \text{ ("cluster")}, \\
x_C &= (x_{i_1}, \dots, x_{i_l}) \text{ falls } C = (i_1, \dots, i_l), \\
|x_C| &= \max_{i, k \in C} |x_i - x_k| : \text{Durchmesser von } C, \\
d(x_{C_1}, x_{C_2}) &= \min_{\substack{i \in C_1 \\ k \in C_2}} |x_i - x_k| : \text{Abstand zwischen } C_1, C_2.
\end{aligned}$$

Der Einfachheit halber setzen wir voraus, dass  $\phi(y) = 0$  für  $|y| > a$ . Dann hat  $W(x)$  die **Cluster-Eigenschaft**: für jede Partition  $(C_1, C_2)$  ist

$$W(x) = W(x_{C_1}) \cdot W(x_{C_2}), \quad \text{falls } d(x_{C_1}, x_{C_2}) > a .$$

**Cluster-Entwicklung**

$$W(x) = \sum_{(C_1, \dots, C_n)} U(x_{C_1}) U(x_{C_2}) \dots U(x_{C_n}), \quad (6.33)$$

wobei die Summe über **alle** Partitionen  $(C_1, \dots, C_n)$  von  $\{1, \dots, N\}$  läuft, inklusive der **trivialen** ( $n = 1$ ). Dies ist eine (bzgl.  $N$ ) rekursive Definition von  $U(x)$ ,  $x = (x_1, \dots, x_N)$ :

$$U(x) = W(x) - \sum_{\substack{(C_1, \dots, C_n) \\ n > 1}} U(x_{C_1}) \dots U(x_{C_n}) \quad (6.34)$$

(für  $N = 1$  ist die Summe leer), d.h.  $U(x)$  ist der Teil von  $W(x)$ , der nicht den Teilsystemen von  $x = (x_1, \dots, x_N)$  zugeschrieben werden kann. Man erhält sukzessive

$$\begin{aligned}
N = 1 : & \quad U(x_1) = W(x_1) = 1 , \\
N = 2 : & \quad U(x_1, x_2) = W(x_1, x_2) - 1 , \\
N = 3 : &
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
U(x_1, x_2, x_3) &= W(x_1, x_2, x_3) - (W(x_1, x_2) - 1) - (W(x_2, x_3) - 1) - (W(x_1, x_3) - 1) - 1 \\
&= W(x_1, x_2, x_3) - W(x_1, x_2) - W(x_2, x_3) - W(x_1, x_3) + 2 .
\end{aligned}$$

Es ist möglich,  $U(x_1, \dots, x_N)$  diagrammatisch darzustellen (s. später). Die Cluster Eigenschaft von  $W(x)$  drückt sich in den Funktionen  $U(x)$  einfach aus:

**Lemma.**  $U(x) = 0$ , falls es eine Partition  $(C, C')$  gibt, sodass  $d(x_C, x_{C'}) > a$ , insbesondere also, falls  $|x| > (N - 1)a$ .

**Beweis.** Induktion in  $N$  (für  $N = 1$ : nichts zu beweisen). Dann ist

$$\begin{aligned}
W(x) &= W(x_C) \cdot W(x_{C'}) \\
&= \sum_{(C_1, \dots, C_n)} \sum_{(C'_1, \dots, C'_m)} U(x_{C_1}) \dots U(x_{C_n}) U(x'_{C'_1}) \dots U(x'_{C'_m})
\end{aligned}$$

(Summe über die Partitionen von  $C$ , bzw.  $C'$ ). Mit (6.34)

$$U(x) = - \sum_{\substack{(D_1, \dots, D_k) \\ k > 1}} U(x_{D_1}) \dots U(x_{D_k}), \quad (6.35)$$

wobei  $\sum'$  nur über solche Partitionen von  $\{1, \dots, N\}$  läuft, die **weder** gleich  $(C, C')$  sind **noch** durch weitere Partitionen aus  $(C, C')$  entstehen. Unter den Clustern  $D_1, \dots, D_k$  gibt es dann stets einen,  $D_j$ , der Teilchen aus  $C$  **und**  $C'$  enthält; nach der Induktionsannahme ist dann  $U(x_{D_j}) = 0$  und (6.35) verschwindet. Der 2. Teil des Lemmas beruht darauf, dass es zu gegebenem  $x$  stets eine Partition  $(C, C')$  gibt, so dass  $d(x_C, x_{C'}) \geq |x|/(N-1)$ . (Man projiziere in  $\mathbb{R}^3$  die Punkte  $x_1, \dots, x_N$  auf einen grössten Durchmesser der Menge  $\{x_1, \dots, x_N\}$ .)  $\square$

### Zustandssumme

$W(x)$  und  $U(x)$  sind translationsinvariant. Wir führen deshalb Relativkoordinaten ein, z.B.  $y_i = x_i - x_1$  ( $i = 2, \dots, N$ ). Dann ist  $U(x_1, \dots, x_N) = U(0, y_2, \dots, y_N)$  und

$$\int_{\Lambda^N} dx U(x) = \int_{\Lambda} dx_1 \int_{(\Lambda-x_1)^{N-1}} dy_2 \dots dy_N U(0, y_2, \dots, y_N) .$$

Falls  $x_1$  weiter als  $(N-1)a$  vom Rand von  $\Lambda$  entfernt ist, ist  $U(0, y_2, \dots, y_N) = 0$  sobald einer der Punkte  $x_2, \dots, x_N$  ausserhalb  $\Lambda$  liegt: man kann  $\int dy_2 \dots dy_N \dots$  über ganz  $\mathbb{R}^{3(N-1)}$  erstrecken. Für festes  $N$  und grosse  $\Lambda$  ist also asymptotisch

$$\frac{1}{N!} \int_{\Lambda^N} dx U(x) = V \cdot \underbrace{\frac{1}{N!} \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} dy_2 \dots dy_N U(0, y_2, \dots, y_N)}_{b_N(T): \text{Cluster-Integral}} . \quad (6.36)$$

Somit ist

$$\widehat{Z}_N = \frac{1}{N!} \sum_{(C_1, \dots, C_n)} \prod_{i=1}^n l_i! (V b_{l_i}) ,$$

wobei  $l_i =$  Zahl der Teilchen in  $C_i$ , und  $b_1 = 1$ . Zu einer gegebenen Partition sei nun  $n_l =$  Zahl der Cluster aus  $l$  Teilchen, also  $n_l \geq 0$  und

$$\sum_{l=1}^{\infty} l n_l = N . \quad (6.37)$$

Umgekehrt gibt es zu jeder solchen Folge  $(n_1, n_2, \dots)$

$$\frac{N!}{n_1! n_2! \dots (1!)^{n_1} (2!)^{n_2} \dots}$$

zugehörige Partitionen: Permutationen ganzer Cluster sowie Permutationen von Teilchen innerhalb der Cluster liefern keine neue Partition. Somit wird

$$\begin{aligned} \widehat{Z}_N &= \sum_{(n_1, n_2, \dots)}' \frac{1}{n_1! n_2! \dots (1!)^{n_1} (2!)^{n_2} \dots} \prod_{l=1}^{\infty} (V b_l \cdot l!)^{n_l} \\ &= \sum_{(n_1, n_2, \dots)}' \prod_l \frac{(V b_l)^{n_l}}{n_l!} , \end{aligned}$$

wobei  $\sum'$  nur über die Folgen  $(n_1, n_2, \dots)$  mit der Eigenschaft (6.37) läuft. Diese lästige Nebenbedingung **entfällt** in der grosskanonischen Zustandssumme

$$\begin{aligned}
\Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} z_0^N Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \widehat{Z}_N \quad (z_0 = e^{\beta\mu}, z = z_0 \cdot (2\pi m/\beta)^{3/2}) \\
&= \sum_{(n_1, n_2, \dots)} \prod_{l=1}^{\infty} \frac{(V b_l z^l)^{n_l}}{n_l!} = \prod_{l=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(V b_l z^l)^n}{n!} = \prod_{l=1}^{\infty} e^{V b_l z^l} \\
&= e^{V \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l} .
\end{aligned} \tag{6.38}$$

Die Thermodynamik folgt daraus über

$$\begin{aligned}
\beta p &= \frac{1}{V} \log \Xi \\
\frac{1}{v} &= \frac{N}{V} = \frac{1}{\beta V} \frac{\partial}{\partial \mu} \log \Xi, \quad \left( \frac{\partial}{\partial \mu} = \beta z \frac{\partial}{\partial z} \right) .
\end{aligned}$$

Damit findet man die thermische Zustandsgleichung in Parameterdarstellung (Ursell-Mayer Entwicklung)

$$\begin{aligned}
\frac{p}{kT} &= \sum_{l=1}^{\infty} b_l(T) z^l, \\
\frac{1}{v} &= \sum_{l=1}^{\infty} l b_l(T) z^l,
\end{aligned} \tag{6.39}$$

d.h.  $p = p(T, v)$  selbst nach Elimination von  $z$ . Im Limes  $z \rightarrow 0$ , ( $\mu \rightarrow -\infty$ ), erhält man das ideale Gas:  $p/kT = 1/v$ . Sukzessive Korrekturen bekommt man durch Berechnung der (niedrigsten) Cluster-Integrale (6.36), beginnend mit

$$b_2(T) = \frac{1}{2} \int d^3x (e^{-\frac{\phi(x)}{kT}} - 1) . \tag{6.40}$$

Üblich ist auch die Darstellung der Zustandsgleichung durch die **Virialreihe**

$$\frac{p}{kT} = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{a_l(T)}{v^l} ; \tag{6.41}$$

die **Virialkoeffizienten**  $a_l(T)$  sind bestimmt durch die Cluster-Integrale  $b_l(T)$ , nämlich durch Einsetzen von (6.39) in (6.41),

$$\sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l = \sum_{l=1}^{\infty} a_l \left( \sum_{k=1}^{\infty} k b_k z^k \right)^l ,$$

und Koeffizientenvergleich

$$a_1 = 1, \quad a_2 = -b_2, \quad a_3 = 4b_2^2 - 2b_3, \quad \dots$$

Die Virialreihe kann mit der van der Waals-Gleichung (2.36) verglichen werden:

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{v - \tilde{b}} - \frac{\tilde{a}/kT}{v^2} = \frac{1}{v} + \left( \tilde{b}^2 - \frac{\tilde{a}^2}{kT} \right) \frac{1}{v^2} + \dots ,$$

$\tilde{b}(\mathbf{x}) = \hbar/N_A$ ,  $\tilde{a} = a/N_A^2$ ,  $N_A$ : Avogadro Zahl).

**Beispiel.** Wechselwirkung mit hartem Kern. Bei hohen Temperaturen ist

$$e^{-\phi(x)/kT} - 1 \begin{cases} = -1, & (|x| \leq r_0), \\ \cong -\frac{\phi(x)}{kT}, & (|x| > r_0) \end{cases}$$


und mit (6.40)

$$a_2 = -b_2 = \underbrace{\frac{1}{2} \left( \frac{4\pi}{3} r_0^3 \right)}_{\tilde{b}} + \frac{1}{kT} \cdot \underbrace{\frac{1}{2} \int_{|x| \geq r_0} \phi(x) dx}_{-\tilde{a}} .$$

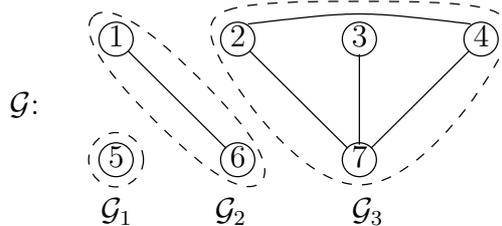
Wir diskutieren noch die diagrammatische Darstellung der Zustandssumme, bzw. des Drucks

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \int_{\Gamma_N} dx_1 \dots dx_N W(x_1, \dots, x_N), \quad (6.42)$$

$$\begin{aligned} W(x_1, \dots, x_N) &= \prod_{i < j} \left( 1 + \underbrace{e^{-\beta\phi(x_i - x_j)} - 1}_{f_{ij}} \right) \\ &= 1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{\substack{i < j \\ k < l}} f_{ij} f_{kl} + \dots \end{aligned} \quad (6.43)$$

Jeder Term in (6.43), bzw. sein Beitrag zu (6.42), lässt sich diagrammatisch darstellen, z.B.

$$z^7 \int_{\Gamma_7} dx_1 \dots dx_7 f_{16} \cdot f_{23} \cdot f_{24} \cdot f_{27} \cdot f_{37} = \text{Val}(\mathcal{G})$$



Allgemein ist  $\mathcal{G}$  ein **Diagramm** mit nummerierten Vertices, verbunden durch die vorkommenden Kopplungen  $f_{ij}$ . Sein Wert  $\text{Val}(\mathcal{G})$  ist gegeben durch

- einen Faktor  $z$  für jeden Vertex  $i \in \mathcal{G}$ ,
- einen Faktor  $f_{ij}$  für jede Line ( $ij$ ),
- Integration über  $x_i \in \Lambda$  für alle Vertices  $i \in \mathcal{G}$ .

Damit ist

$$z^N \int_{\Gamma_N} dx_1 \dots dx_N W(x_1 \dots x_N) = \sum_{\mathcal{G}} \text{Val}(\mathcal{G}),$$

wobei sich die Summe über alle Diagramme mit  $N$  Vertices erstreckt. Diagramme zerfallen in **zusammenhängende Diagramme** und  $\text{Val}(\cdot)$  ist diesbezüglich multiplikativ. Im Beispiel:

$$\text{Val}(\mathcal{G}) = \text{Val}(\mathcal{G}_1) \cdot \text{Val}(\mathcal{G}_2) \cdot \text{Val}(\mathcal{G}_3) .$$

Vergleich mit (6.33, 6.36) liefert nun

$$V \cdot k!b_k \cdot z^k = \sum_{\mathcal{G}}^c \text{Val}(\mathcal{G}) , \quad (6.44)$$

wobei  $c$  bedeutet, dass nur über zusammenhängende Diagramme summiert wird. Mit (6.38) ist also

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \sum_{\mathcal{G}}^c \text{Val}(\mathcal{G}) , \quad (6.45)$$

$$\log \Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \sum_{\mathcal{G}}^c \text{Val}(\mathcal{G}) , \quad (6.46)$$

d.h. nur zusammenhängende Diagramme tragen zu  $\log \Xi$  bei. Die Implikation (6.45)  $\Rightarrow$  (6.46) ist auch anderweitig von Bedeutung und als “linked cluster theorem” (Kettengraphentheorem) bekannt.

**Beispiel.** (“Val” weggelassen; vgl. (6.44))

$$V \cdot b_1 \cdot z = \textcircled{1} = V \cdot z ,$$

$$V \cdot 2b_2 \cdot z^2 = \textcircled{1} - \textcircled{2} = V \cdot z^2 \cdot \int dy (e^{-\beta\phi(y)} - 1) ,$$

$$V \cdot 3!b_3 \cdot z^3 = \begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \textcircled{2} \text{---} \textcircled{3} \end{array} + \begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \textcircled{2} \quad \textcircled{3} \end{array} + \begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \textcircled{2} \text{---} \textcircled{3} \end{array} + \begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \textcircled{2} \text{---} \textcircled{3} \end{array} .$$

# Anhang: Die Legendre-Transformation

**Definition.** Die Teilmenge  $A \subset \mathbb{R}^n$  ist **konvex**, falls

$$x, y \in A \implies \lambda x + (1 - \lambda)y \in A, \quad (0 \leq \lambda \leq 1).$$

Eine Funktion  $f : D \rightarrow \mathbb{R}$  ( $D \subset \mathbb{R}^n$ , konvex) wird oft als konvex bezeichnet, falls

$$f(\lambda x + (1 - \lambda)y) \leq \lambda f(x) + (1 - \lambda)f(y) \tag{A.1}$$

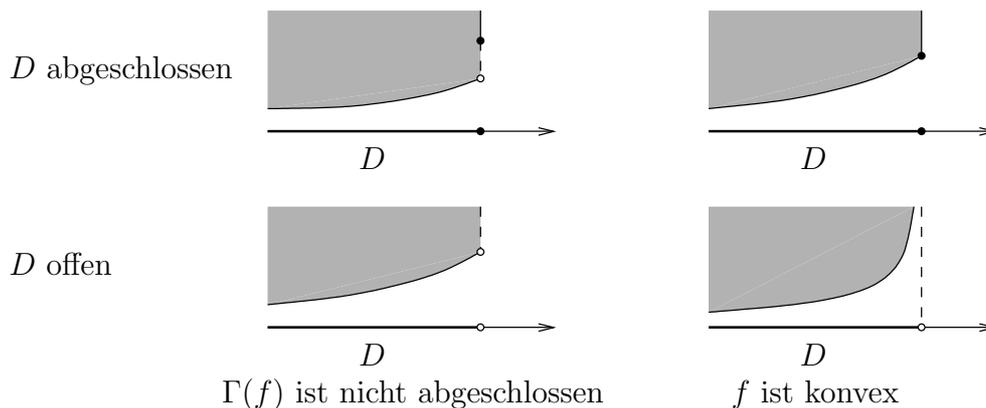
( $x, y \in D, 0 \leq \lambda \leq 1$ ). Fast äquivalent dazu, setzen wir stattdessen

**Definition.**  $f : D \rightarrow \mathbb{R}$  ist konvex, falls “die Menge oberhalb des Graphen”

$$\Gamma(f) = \{(x, t) \mid x \in D, t \geq f(x)\}$$

eine abgeschlossene konvexe Menge im  $\mathbb{R}^{n+1}$  ist.

**Bemerkung.** Diese Definition schliesst nebst (A.1) die Konvexität von  $D$  mit ein und regelt im Übrigen das Verhalten am Rand. Illustration für  $n = 1$ :



$(p, x) = \sum_{i=1}^n p_i x_i$ : Skalarprodukt auf  $\mathbb{R}^n$ .

**Definition.** Sei  $f : D \rightarrow \mathbb{R}$ , ( $D \subset \mathbb{R}^n$ ). Die **Legendretransformierte**  $f^*$  von  $f$  ist definiert für jene  $p \in \mathbb{R}^n$ , für welche

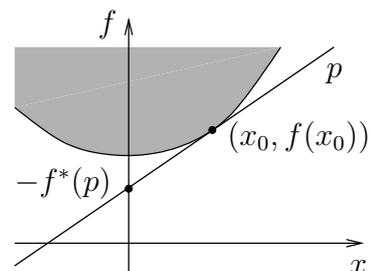
$$f^*(p) = \sup_{x \in D} ((p, x) - f(x))$$

endlich ist:  $p \in D^*$ .

**Bemerkung.**

$$-f^*(p) = \inf_{x \in D} (f(x) - (p, x)).$$

Geometrische Interpretation ( $n = 1$ ):  $-f^*(p)$  ist der untere Rand des Schattens von  $\Gamma(f)$  auf der Ordinatenachse, geworfen durch Strahlen der Steigung  $p$ .



**Satz.** Sei  $f : D \rightarrow \mathbb{R}$  ( $D \subset \mathbb{R}^n$ ) eine reelle Funktion. Dann gilt

- i)  $f^* : D^* \rightarrow \mathbb{R}$  ist konvex.
- ii) Ist  $f$  konvex, so ist  $f^{**} = f$  (mit  $D^{**} = D$ ).
- iii) Ist  $f = f(x, y)$  konvex in  $(x, y)$ , so ist

$$f^*(p, y) = \sup_x [(p, x) - f(x, y)]$$

konkav in  $y$ .

**Beweis.** i)  $s \geq f^*(p)$  bedeutet  $s \geq (p, x) - f(x)$ , ( $x \in D$ ), sodass

$$\Gamma(f^*) = \bigcap_{x \in D} \{(p, s) \mid s \geq (p, x) - f(x)\} ,$$

was konvex ist, da Durchschnitt solcher Mengen.

ii) Nach Definition ist

$$f^*(p) \geq (p, x) - f(x) ,$$

und somit

$$f(x) \geq (p, x) - f^*(p) ,$$

für alle  $x \in D$ ,  $p \in D^*$ . Also  $D \subset D^{**}$  und  $f(x) \geq f^{**}(x)$ . Sei  $(x_0, t) \notin \Gamma(f)$ , d.h.  $(x_0, t)$  mit

$$\begin{cases} t < f(x_0) , & \text{falls } x_0 \in D , \\ t \text{ beliebig} , & \text{falls } x_0 \notin D . \end{cases}$$

Dann gibt es eine Ebene durch  $(x_0, t)$ , die unterhalb von  $\Gamma(f)$  liegt, d.h. es existiert  $p_0 \in \mathbb{R}^n$  mit

$$f(x) \geq t + (p_0, x - x_0) , \quad (x \in D) ,$$

also mit

$$(p_0, x) - f(x) \leq (p_0, x_0) - t .$$

Es folgt  $p_0 \in D^*$  und  $f^*(p_0) \leq (p_0, x_0) - t$ , d.h.

$$(p_0, x_0) - f^*(p_0) \geq t .$$

Damit ist

$$\sup_{p \in D^*} ((p, x_0) - f^*(p)) \begin{cases} \geq f(x_0) , & (x_0 \in D) \\ = \infty , & (x_0 \notin D) \end{cases}$$

und somit  $D^{**} = D$ ,  $f^{**} = f$ .

iii)

$$\sum_{i=1}^2 \alpha_i [(p, x_i) - f(x_i, y_i)] \leq (p, \sum_i \alpha_i x_i) - f(\sum_i \alpha_i x_i, \sum_i \alpha_i y_i) \leq f^*(p, \sum_i \alpha_i y_i) ;$$

Übergang zum Supremum über  $x_1, x_2$  liefert  $\sum_i \alpha_i f^*(p, y_i) \leq f^*(p, \sum_i \alpha_i y_i)$ . □

Wir betrachten den Fall  $n = 1$  im Speziellen;  $D$  ist nun ein Intervall;  $f$  sei konvex.

i) Ist  $p_0$  die Steigung einer Stützgeraden bei  $x_0$ , d.h.

$$f(x) \geq f(x_0) + p_0(x - x_0) ,$$

so ist

$$f^*(p_0) = p_0 x_0 - f(x_0) . \tag{A.2}$$

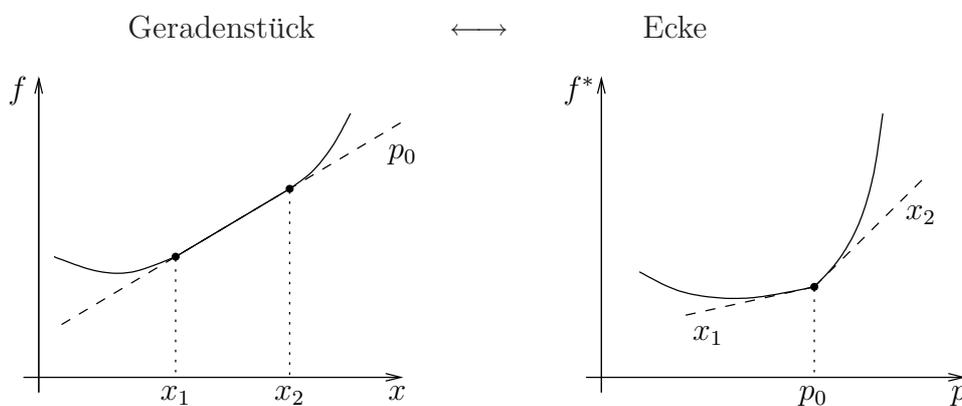
ii) Ist  $f$  differenzierbar, so hat  $f$  in  $x_0$  genau eine Stützgerade: die Tangente; also

$$f'(x_0) = p_0 . \tag{A.3}$$

Ist  $f$  zudem strikt konvex (also  $f'$  strikt monoton wachsend) so ist (A.3) umkehrbar:

$$f^*(p) = px - f(x) \quad \text{mit } x = (f')^{-1}(p) .$$

iii) Unter Legendretransformation:



Falls  $f$  linear auf  $[x_1, x_2]$  ist, so gilt nach (A.2)

$$f^*(p_0) = p_0 x - f(x) , \quad (x \in [x_1, x_2]) ,$$

also für alle  $p \in D^*$

$$f^*(p) \geq px - f(x) = f^*(p_0) + x(p - p_0) ,$$

d.h. alle Geraden durch  $(p_0, f^*(p_0))$  mit Steigungen  $x \in [x_1, x_2]$  stützen  $f^*$  dort.

Hat umgekehrt  $f$  eine Ecke bei  $x_0$  mit Steigungen  $[p_1, p_2]$ , so gilt wiederum nach (A.2)

$$f^*(p) = px_0 - f(x_0)$$

für alle  $p \in [p_1, p_2]$ , d.h.  $f^*(p)$  ist dort linear.

# Literatur zur Thermodynamik

---

## Lehrbücher:

*Allgemein:*

**K. Huang**, Statistical Mechanics (Wiley)

**R. Becker**, Theorie der Wärme (Springer)

**L.D. Landau, E.M. Lifschitz**, Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band V. Statistische Physik (Akademie-Verlag)

**F. Reif**, Statistische Physik und Theorie der Wärme (de Gruyter)

**W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker**, Thermodynamics and statistical mechanics (Springer)

*Thermodynamik:*

**N. Straumann**, Thermodynamik (Springer)

**H.B. Callen**, Thermodynamics (Wiley)

*Statistische Mechanik:*

**W. Nolting**, Grundkurs: Theoretische Physik, Band VI. Statistische Physik (Zimmermann-Neufang)

**R.K. Pathria**, Statistical Mechanics (Butterworth-Heinemann)

## Statistische Mechanik (fortgeschrittene Literatur):

**D. Ruelle**, Statistical Mechanics (Rigorous Results) (Addison-Wesley)

**W. Thirring**, Lehrbuch der Mathematischen Physik, Band IV. Quantenmechanik grosser Systeme (Springer)

**S.K. Ma**, Modern Theory of Critical Phenomena (Benjamin)

## Originalarbeiten:

**E.H. Lieb, J. Yngvason**, A Guide to Entropy and the Second Law of Thermodynamics (AMS), [www.ams.org/notices/199805/lieb.pdf](http://www.ams.org/notices/199805/lieb.pdf)

**J. Lebowitz**, Microscopic Origins of Irreversible Macroscopic Behavior, Physica A: Statistical Mechanics and its Applications **263** (1999), 516-527

**K.R. Jolls**, Gibbs Models, [www.public.iastate.edu/~jolls/intro.html](http://www.public.iastate.edu/~jolls/intro.html) [Visualisierung thermodynamischer Potentiale]