

# Thermodynamik

G. Blatter

2007

**Achtung:** Dieses Dokument basiert auf den Aufzeichnungen von Prof. Blatter, die in den Vorlesungen verteilt werden. Die Übertragung in elektronische Form führt zu einer Anhäufung von Druckfehlern. Wer sich an der Fehlersuche beteiligen möchte, einen typographischen, grammatischen, stilistischen oder sonstwie gearteten Fehler als solchen identifiziert und Korrekturen an [mitschriften@vmp.ethz.ch](mailto:mitschriften@vmp.ethz.ch) meldet, vermeidet Mehraufwand und verdient sich die **Achtung** aller Leser.

**Dank:** Ich danke Herrn Pascal Steger für seine geschätzte Mithilfe.

G. Blatter

# Inhaltsverzeichnis

<b>0 Literatur</b>	<b>1</b>
<b>1 Einführung</b>	<b>3</b>
1.1 Zustandsgrößen . . . . .	3
1.2 Differentiale . . . . .	6
1.2.1 Integrabilität . . . . .	7
1.2.2 Beziehungen . . . . .	7
1.3 Reversible und Irreversible Prozesse . . . . .	8
1.4 Prozesstypen . . . . .	9
1.5 Wärme und Arbeit . . . . .	10
1.6 Einheiten . . . . .	10
1.6.1 Temperatur $T$ . . . . .	10
1.6.2 Druck $p$ . . . . .	11
1.6.3 Wärmemenge $\delta Q$ . . . . .	11
1.6.4 Stoffmenge $n$ . . . . .	11
1.7 Materialkoeffizienten . . . . .	11
1.8 Drei Hauptsätze . . . . .	12
<b>2 Zum idealen Gas</b>	<b>15</b>
<b>3 Erster Hauptsatz der Thermodynamik</b>	<b>17</b>
3.1 Versuch von Gay-Lussac . . . . .	17
3.1.1 Anwendungen . . . . .	18
3.2 Versuch von Joule-Kelvin . . . . .	19
3.3 Adiabatisch-reversible Expansion . . . . .	20

3.4	Wärme und Entropie im idealen Gas . . . . .	21
<b>4</b>	<b>Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik</b>	<b>23</b>
4.1	Kreisprozess von Carnot . . . . .	24
4.1.1	Irreversible Prozesse . . . . .	28
4.2	Entropie $S$ als Potential . . . . .	30
4.2.1	Kalorische und thermische Zustandsgleichung . . . . .	32
4.3	Gehemmte Gleichgewichte, Gleichgewicht und Stabilität . . . . .	34
4.4	$U$ als thermodynamischen Potential . . . . .	37
4.5	Mehrkomponenten- und Mehrphasensysteme . . . . .	38
<b>5</b>	<b>Thermodynamische Potentiale</b>	<b>41</b>
5.1	Legendre Transformation . . . . .	41
5.2	Freie Energie $F$ . . . . .	42
5.3	Enthalpie $H$ . . . . .	43
5.4	Gibbs Potential $G$ . . . . .	44
5.5	Grosses Potential $\Omega$ . . . . .	44
5.6	Maxwell-Relationen . . . . .	45
5.7	Homogenität und Gibbs-Duhem-Gleichung . . . . .	45
5.8	Zusammenfassung . . . . .	46
5.9	Experimentelle Bestimmung der Potentiale . . . . .	48
<b>6</b>	<b>Dritter Hauptsatz der Thermodynamik</b>	<b>51</b>
6.1	Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten . . . . .	51
6.2	Spezifische Wärmen . . . . .	52
6.3	Ideales Gas . . . . .	52
6.4	Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes . . . . .	52
6.5	Gläser . . . . .	53
<b>7</b>	<b>Phasenübergänge und Phasengleichgewichte</b>	<b>55</b>
7.1	Gibbssche Phasenregel und Phasendiagramme . . . . .	56
7.2	Gibbs Flächen und 1-te Ordnung Übergang . . . . .	57
7.2.1	Kritischer Punkt, 2-te Ordnung Übergang . . . . .	58
7.2.2	Clausius-Clapeyron . . . . .	59

7.2.3	Freie Energien . . . . .	60
7.2.4	Entropieflächen . . . . .	62
7.2.5	Fest-Flüssig-Gas System . . . . .	63
7.3	Van der Waals Gas . . . . .	63
7.3.1	Universelles Gasgesetz . . . . .	64
7.3.2	Maxwell-Konstruktion . . . . .	65
7.3.3	Eigenschaften realer Gase . . . . .	68
7.4	Das Eis-Wasser-Dampf System . . . . .	70
7.5	Nukleation in Phasenübergängen erster Ordnung . . . . .	73
<b>8</b>	<b>Mischungen</b>	<b>79</b>
8.1	Massenwirkungs Gesetz . . . . .	81
8.2	Osmotischer Druck . . . . .	82
8.2.1	Dampfdruck Erniedrigung in der Lösung . . . . .	84
8.3	Gibbssches Paradoxon . . . . .	84
8.4	Ausklang . . . . .	84
<b>9</b>	<b>Transport</b>	<b>87</b>
9.1	Wärmeleitung . . . . .	87
9.2	Entropiebilanz . . . . .	88
9.3	Thermoelektrische Effekte . . . . .	89
9.4	Onsager Relationen . . . . .	91
<b>10</b>	<b>Statistische Beschreibungen</b>	<b>93</b>
<b>11</b>	<b>Kinetische Gastheorie</b>	<b>99</b>
11.1	Stossterme . . . . .	100
11.1.1	Verallgemeinerungen des Stosszahlansatzes* . . . . .	102
11.1.2	Erhaltungssätze . . . . .	104
11.2	H-Theorem, MB Verteilung . . . . .	105
11.2.1	Verteilungsfunktion für Fermionen und Bosonen* . . . . .	109
11.3	Alternative Herleitung von $f_{\text{MB}}^*$ . . . . .	110
11.4	Approximationen zur Boltzmanngleichung . . . . .	112
11.4.1	Linearisierung . . . . .	113

11.4.2 Variationsprinzip* . . . . .	117
11.4.3 Relaxationszeitapproximation . . . . .	117
<b>12 Hydrodynamik</b>	<b>123</b>
12.1 Nullte Ordnung, Euler-Gleichung . . . . .	125
12.2 Erste Ordnung, Navier-Stokes-Gleichung . . . . .	127
12.3 Anwendungen . . . . .	128
12.3.1 Hydrostatik . . . . .	131
12.3.2 Bernoullis Gesetz . . . . .	133
12.3.3 Nichttrotzende Strömungen* . . . . .	133
12.3.4 Inkompressible Fluide und Potentialströmung . . . . .	136
12.3.5 Schallwellen . . . . .	138
<b>13 Klassische statistische Mechanik</b>	<b>141</b>
13.1 Mikrokanonisches Ensemble . . . . .	142
13.2 Kanonisches Ensemble . . . . .	148
13.3 Grosskanonisches Ensemble . . . . .	150
13.4 Fluktuationen* . . . . .	152
13.4.1 Energiefunktuationen im kanonischen Ensemble . . . . .	152
13.4.2 Dichtefunktuationen im grosskanonischen Ensemble . . . . .	155

# Kapitel 0

## Literatur

- K. Huang**, *Statistical Mechanics*, (John Wiley & Sons, New York, 1987), gute Übersicht.
- A. Sommerfeld**, *Thermodynamik und Statistik*, (Vorlesungen über theoretische Physik. Band V, Harri Deutsch, 1977), gute Übersicht.
- L.E. Reichl**, *A Modern Course in Statistical Physics*, (E.Arnold (Publishers), 1980, 1987), gute Übersicht.
- D. Chandler**, *Introduction to Modern Statistical Physics*, (Oxford University Press, New York, 1987), gute Übersicht.
- H. Smith, H. Jensen**, *Transport Phenomena*, (Clarendon Press, Oxford, 1989), Transportphänomene.
- N. Straumann**, *Thermodynamik*, (Lecture Notes in Physics, Springer, Berlin, 1986), Thermodynamik.
- S.K. Ma**, *Statistical Mechanics*, (World Scientific, Singapore, 1985), Statistische Mechanik.
- R. P. Feynman**, *Statistical Mechanics, a set of lectures*, (Frontiers in Physics, Benjamin/Cummings, Reading, Massachusetts, 1982), Pfadintegrale.
- N. Goldenfeld**, *Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group*, (Frontiers in Physics, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1994), Phasenübergänge, Renormierungsgruppe.
- M. Plischke, B. Bergersen**, *Equilibrium Statistical Mechanics*, (Prentice-Hall, 1989), Phasenübergänge.

- S.K. Ma**, *Modern Theory of Critical Phenomena*, (Frontiers in Physics, Benjamin/Cummings, Reading, Massachusetts, 1976), Phasenübergänge, Renormierungsgruppe.
- P. Chaikin, T. Lubensky**, *Principles of Condensed Matter Physics*, (Cambridge University Press, 1995), Phasenübergänge.
- P.W. Anderson**, *Basic Notions of Condensed Matter Physics*, (Frontiers in Physics, Benjamin/Cummings, Reading, Massachusetts, 1984), Phasenübergänge, gebrochene Symmetrien.
- N.G. van Kampen**, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, (North-Holland, Amsterdam, 1992), Stochastische Prozesse.
- U. Weiss**, *Quantum Dissipative Systems*, (World Scientific, Singapore, 1993), Dissipative Systeme.

# Kapitel 1

## Einführung

Die Thermodynamik (TD) befasst sich mit den *makroskopischen* Eigenschaften eines Vielteilchensystems (typischerweise  $\approx 10^{23}$  Teilchen) im *thermodynamischen Gleichgewicht*. Letzteres können wir operativ definieren, indem wir das interessierende System sich selbst überlassen und (genügend lange) warten — das thermodynamische Gleichgewicht ‘stellt sich ein’. Die Aufgabe der kinetischen Gastheorie, der statistischen Mechanik indexMechanik!statistische und der stochastischen Prozesse wird es sein, die Thermodynamik mikroskopisch zu begründen und zu erweitern. Erweiterungen der Thermodynamik betreffen Phänomene nahe am Gleichgewicht, insbesondere der Einbezug von Fluktuationen in der Nähe von Phaseübergängen wo diese wichtig werden, und der Transport in kleinen Kraftfeldern, also wiederum nahe am Gleichgewicht. Werden die Kräfte gross, so treten Nichtgleichgewichtseffekte auf (z.B., Nichtlinearitäten im Transport) und wir verlassen das Gebiet der traditionellen Thermodynamik/statistischen Mechanik.

### 1.1 Zustandsgrössen

Werkzeuge der Thermodynamik sind die *thermodynamischen Zustandsgrössen*, z.B., einfache, direkt messbare Zustandsgrössen wie

- der Druck  $p$  und das Volumen  $V$
- die Temperatur  $T$
- das Magnetfeld  $H$  und die Magnetisierung  $M$
- das chemisches Potential  $\mu$  und die Teilchenzahl  $N$
- ...

Abgeleitete Zustandsgrößen folgen aus den thermischen und kalorischen Zustandsgrößen, zum Beispiel

- die innere Energie  $U$
- die Entropie  $S$
- die freie Energie  $F$
- die Gibbs'sche freie Energie  $G$
- die Enthalpie  $H$
- das thermodynamische Potential  $\Omega$ .

Die verschiedenen Zustandsgrößen sind nicht unabhängig: Betrachten wir zum Beispiel ein (ideales) Gas, so kann dessen thermodynamischer Gleichgewichts-Zustand durch zwei der drei Größen  $p$ ,  $V$ ,  $T$  vollständig beschrieben werden. Die restlichen Zustandsgrößen werden durch die *thermische Zustandsgleichung* (thZG)

$$f(p, V, T, \dots) = 0 \quad (1.1)$$

und durch die *kalorische Zustandsgleichung* (kZG)

$$U = U(T, V, \dots) \quad (1.2)$$

festgelegt. Natürlich können wir in der kalorischen Zustandsgleichung ein beliebiges Paar von *thermodynamischen Parametern/Variablen* wählen, z.B.,  $U(p, T)$  oder  $U(p, V)$ . Bekannte Beispiele für die thZG und die kZG sind die entsprechenden Beziehungen für das ideale Gas,

$$pV = n_{\text{mol}}R_{\text{Gas}}T \quad \text{und} \quad U = \frac{3}{2}n_{\text{mol}}R_{\text{Gas}}T,$$

wobei  $n_{\text{mol}}$  und  $R_{\text{Gas}}$  die Molzahl und die Gaskonstante bezeichnen.

Wir unterscheiden zwischen *intensiven Variablen* wie  $p$ ,  $T$ ,  $\mu$ ,  $H$ , ... und den dazu konjugierten *extensiven Variablen* wie  $V$ ,  $S$ ,  $N$ ,  $M$ , .... Die extensiven Variablen skalieren mit der Systemgröße und -menge. Das Verständnis der intensiven Variablen ist weniger trivial: intensive Variablen sind Gleichgewichtsparameter, z.B. charakterisiert  $T$  ein bestimmtes Gleichgewicht (GG) dahingehend, dass zwei isolierte Systeme je im Gleichgewicht bei  $T_1$  und  $T_2$  nach thermischem Kontakt einem neuen GG bei  $T$ ,  $T_1 < T < T_2$ , zustreben, siehe Abb. 1.1. Ein Gradient  $\vec{\nabla}T \neq 0$  in der Temperatur  $T$  erzeugt Wärmetransport, ein Gradient  $\vec{\nabla}\mu$  im chemischen Potential  $\mu$ , erzeugt Teilchentransport, ein Gradient  $\vec{\nabla}p$  im Druck  $p$  erzeugt mechanischen Transport. Umgekehrt wird das Gleichgewicht durch den Zustand

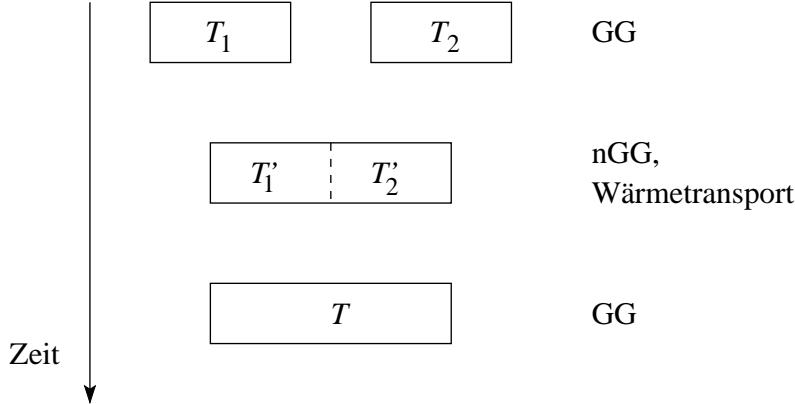


Abb. 1.1: Die Temperatur  $T$  als Gleichgewichtsparameter: Bringt man zwei Systeme mit den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  in thermischen Kontakt, so strebt das Gesamtsystem einem neuen Gleichgewicht zu, welches durch eine zwischen  $T_1$  und  $T_2$  liegende Temperatur  $T$  charakterisiert wird,  $T_1 < T < T_2$ .

mit der *minimalen Information* (z.B.,  $T = \text{const}$ ,  $\mu = \text{const}$ ,  $p = \text{const}$ ) beschrieben.

Vom mathematisch/technischem Standpunkt her gesehen gibt sich die Thermodynamik mit mehreren Variablen und damit mit Funktionen mehrerer Variabler ab. Betrachten wir zwei Zustände  $A$  und  $B$  im Zustandsraum, siehe Abb. 1.2, z.B., charakterisiert durch  $p_{A,B}$  und  $T_{A,B}$ . Eine Zustandsgrösse  $Z$  besitzt die sie charakterisierende Eigenschaft, dass sie nur vom Zustand (z.B.,  $A$  oder  $B$ ) abhängt, *nicht* aber von der Art und Weise, wie dieser Zustand erreicht wurde. Es gilt also

$$Z_B = Z_A + \int_{\gamma_1} dZ = Z_A + \int_{\gamma_2} dZ;$$

entsprechend gilt für die Schleife  $\gamma = \gamma_1 - \gamma_2$ ,

$$\int_{loop \gamma} dZ = 0 \quad (1.3)$$

(offensichtlich ist  $V$  eine Zustandsgrösse). Wir können die scheinbar triviale Aussage machen, dass  $Z$  eine Zustandsgrösse ist, falls eine Funktion existiert, so dass  $Z = Z(\text{gewählter Satz unabhängiger Variablen})$  ist. In der Thermodynamik werden wir vielen Grössen begegnen, welche keine Zustandsgrössen darstellen. Wir begegnen ihnen zumeist in differentieller Form, z.B., die am System geleistete Arbeit  $\delta W = -pdV$  oder die dem System zugeführte Wärme  $\delta Q$ ; beide Grössen sind keine (vollständigen) Differentiale

und es gibt demnach keine Zustandsgrösse, welche die dem System insgesamt zugeführte mechanische Arbeit oder Wärme beschreibt.

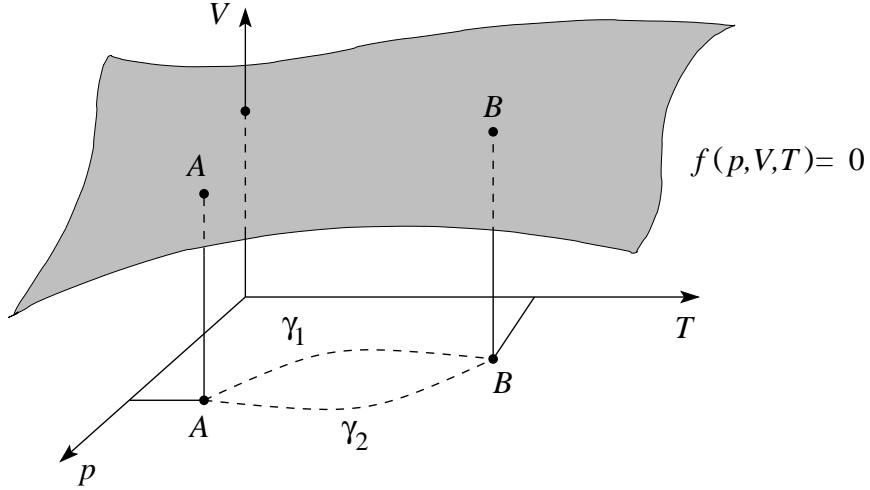


Abb. 1.2: Zustände \$A\$ und \$B\$ im Zustandsraum beschrieben durch die Variablen \$p\$, \$V\$ und \$T\$. Thermodynamische Gleichgewichtszustände sind durch die Zustandsgleichung \$f(p, V, T) = 0\$ definiert; die durch die Bedingung \$f(p, V, T) = 0\$ definierte Fläche legt die erlaubten Gleichgewichtszustände fest. Beachte, dass sich der Zustand \$B\$ via vielen möglichen Wegen \$\gamma\$ aus dem Zustand \$A\$ erzeugen lässt. Eine *Zustandsgrösse* \$Z\$ hat die sie charakterisierende Eigenschaft, dass sich der Wert \$Z\_A\$ in \$A\$ aus dem Wert \$Z\_B\$ in \$B\$ unabhängig vom Weg \$\gamma\$ ergibt.

## 1.2 Differentiale

Zentral für die mathematische Entwicklung der Thermodynamik ist das Verständnis von Funktionen mehrerer Variablen und ihre Differentiale, welche wir nun etwas genauer betrachten wollen. Sei \$Z(x, y)\$ eine Zustandsgrösse, \$x\$ und \$y\$ die gewählten unabhängigen Zustandsvariablen. Dann ist

$$\begin{aligned} dZ &= X dx + Y dy \\ X &= \left. \frac{\partial Z}{\partial x} \right|_y, \quad Y = \left. \frac{\partial Z}{\partial y} \right|_x \\ \frac{\partial X}{\partial y} &= \frac{\partial Y}{\partial x} \end{aligned} \tag{1.4}$$

### 1.2.1 Integrabilität

Die letztere Relation ist notwendig und hinreichend für die Integrabilität des vollständigen Differentiales  $Xdx + Ydy$ .<sup>1</sup> Zu (1.4) äquivalent ist die integrale Bedingung

$$\oint dZ = 0. \quad (1.5)$$

Bei zwei unabhängigen Variablen  $x$  und  $y$  kann jedes Differential  $Xdx + Ydy$  durch Multiplikation mit einem integrierenden Faktor vollständig gemacht werden.

Der Sachverhalt kompliziert sich mit zunehmender Zahl der Variablen: Die Integrabilität einer  $n$ -Form  $\sum_k^n X_k dx_k$  erfordert, dass die  $n(n - 1)/2$  Bedingungen  $\partial X_i / \partial x_k = \partial X_k / \partial x_i$  erfüllt sind. Kompakt lassen sich diese Bedingungen als das Verschwinden der  $n$ -dimensionalen Rotation des Vektorfeldes  $\vec{Z}(\vec{x}) = \vec{X}$  formulieren,  $\vec{\nabla} \times \vec{Z} = 0$ .

Für  $n = 3$  Variablen verlangt die Integrabilität von  $\sum_{k=1}^3 X_k dx_k$  mit  $\vec{\nabla} \times \vec{Z} \neq 0$  via integrierendem Faktor, dass die Bedingung

$$\vec{Z} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{Z} = 0 \quad (1.6)$$

erfüllt ist, d.h.,  $\vec{Z} \perp \vec{\nabla} \times \vec{Z}$ . Das vollständige Differential  $\sum_k^n X_k dx_k$  nennt man auch *Pfaffsches Differential*.

### 1.2.2 Beziehungen

Folgende Beziehungen zwischen Differentialquotienten werden sich als nützlich erweisen: Betrachte die Größen  $x, y, z$ , welche die Bedingung  $f(x, y, z) = 0$  erfüllen. Dann gilt für  $x(y, z)$ ,  $dx = \partial_y x|_z dy + \partial_z x|_y dz$  und für  $dx = 0$ ,  $x = const$  findet man die Kettenregel

$$\frac{\partial x}{\partial y}\Big|_z \frac{\partial y}{\partial z}\Big|_x \frac{\partial z}{\partial x}\Big|_y = -1. \quad (1.7)$$

Dabei haben wir zusätzlich benutzt, dass die Inversion gilt,

$$\frac{\partial z}{\partial x}\Big|_y = \frac{1}{\frac{\partial x}{\partial z}\Big|_y}, \quad (1.8)$$

was aus  $z(x, y = const)$  via  $dz = \partial_x z|_y dx$ ,  $1 = \partial_x z|_y \partial_z x|_y$  folgt.

---

<sup>1</sup>Soll heißen, gegeben ein Differential  $Xdx + Ydy$  mit  $\partial_y X = \partial_x Y$ , also ein vollständiges Differential, so existiert eine Stammfunktion  $Z(x, y)$ , so dass  $dZ = Xdx + Ydy$ .

Schliesslich betrachten wir noch zusätzlich die Funktion  $w(x, y)$ . Wir können dann die Funktionen  $x(y, w)$  und  $y(z, w)$  konstruieren mit den Differentialen

$$dx = \frac{\partial x}{\partial y} \Big|_w dy + \frac{\partial x}{\partial w} \Big|_y dw, \quad dy = \frac{\partial y}{\partial z} \Big|_w dz + \frac{\partial y}{\partial w} \Big|_z dw.$$

Bei konstantem  $w$  erhalten wir durch Einsetzen  $dx = \partial_y x|_w \partial_z y|_w dz$  und damit die Kettenregel für  $w$ ,

$$\frac{\partial x}{\partial y} \Big|_w \frac{\partial y}{\partial z} \Big|_w = \frac{\partial x}{\partial z} \Big|_w. \quad (1.9)$$

### 1.3 Reversible und Irreversible Prozesse

Zustandsänderungen sind ein wesentliches Element der Thermodynamik. Man unterscheidet zwischen *reversiblen* und *irreversiblen* Prozessen (Zustandsänderungen). In einem reversiblen Prozess werden die Kontrollparameter langsam verändert, dergestalt, dass bei Umkehrung der Kontrollparameter der Prozess ebenfalls umgekehrt wird. Während dieses quasistatischen Prozesses bleibt das System zu jeder Zeit im thermodynamischen Gleichgewicht. Der Prozess ist dann durch die Angabe weniger Parameter zu jedem Zeitpunkt vollständig charakterisiert (gesteuerter Prozess). Natürlicher sind die irreversiblen Prozesse — dabei verlässt das System die Mannigfaltigkeit der thermodynamischen Gleichgewichts-Zustände und erreicht den Endzustand via Relaxation aus einem Nichtgleichgewichts-Zustand. Entsprechend kann der Prozess nicht durch wenige Parameter beschrieben und daher auch nicht umgedreht werden. Typische Beispiele für derartige Prozesse sind die reversible und freie isotherme Expansion eines Gases, vgl. Abb. 1.3.

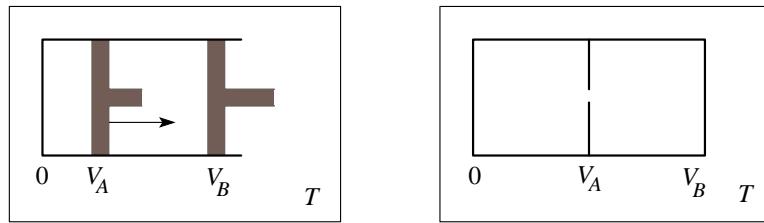


Abb. 1.3: Isotherme Expansion eines Gases: reversibel, durch gesteuerte Verschiebung des Kolbens (links) und frei (rechts) durch Überströmen in ein Volumen.

Im reversiblen Prozess wird die Expansion durch die Position des Kolbens kontrolliert — die Umdrehung der Kolbenbewegung dreht den Prozessablauf um. Im irreversiblen Prozess strömt das Gas durch das Loch —

eine Umdrehung des Prozesses erfordert Umdrehung von  $\approx 10^{23}$  Teilchen. Beide Prozesse führen für  $t \rightarrow \infty$  zum selben Endzustand. Währenddem sich ein reversibler Prozess innerhalb der Mannigfaltigkeit der thermodynamischen Gleichgewichtszustände abspielt, verlässt ein irreversibler Prozess diese Mannigfaltigkeit, vgl. Abb. 1.4. Wollen wir berechnen, wie sich der Zustand  $B$  vom Zustand  $A$  unterscheidet, so müssen wir die Evolution des Systems von  $A$  nach  $B$  durch einen reversiblen Prozess beschreiben (sonst haben wir keine Chance).

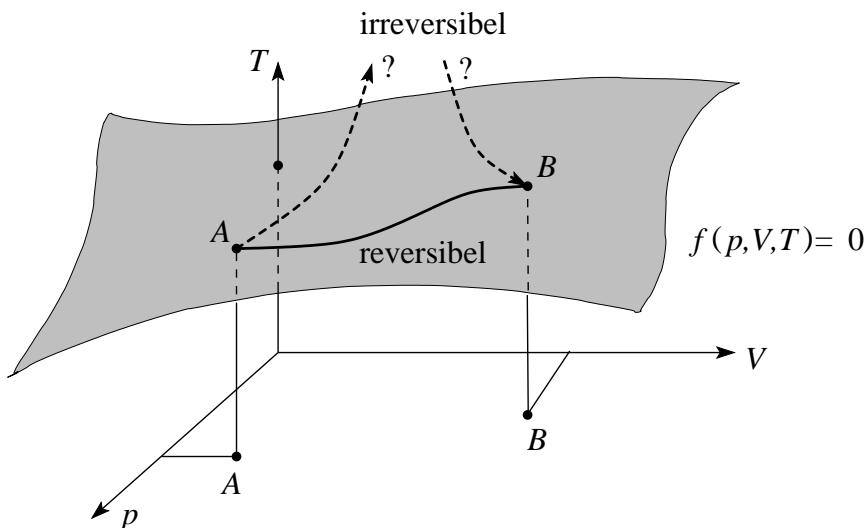


Abb. 1.4: Ein irreversibler Prozess verlässt die Fläche der thermodynamischen Gleichgewichtszustände definiert durch die Zustandsgleichung  $f(p, V, T) = 0$ .

## 1.4 Prozesstypen

Weiter werden Prozesse oft unter Restriktionen wie  $T = \text{const}$ ,  $p = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$  durchgeführt — man spricht von *isothermen*, *isobaren* und *isochoren* Zustandsänderungen. Isoliert man das System bezüglich Wärmeaus tausch mit der Umgebung, so heisst der Prozess *adiabatisch*.

Will man einen Prozess isotherm oder isobar ablaufen lassen, so braucht man *Reservoirs*. Dabei vermag ein Wärmereservoir der Temperatur  $T$  dem betrachteten System beliebig viel Wärme abzugeben/zu entziehen, ohne dass sich deshalb die Temperatur des Wärmereservoirs ändern würde. Der Kontakt mit einem Wärmereservoir erlaubt daher die Ausführung eines isothermen Prozesses. Oft gebraucht wird das Teilchenreservoir. Der der Temperatur  $T$  entsprechende Gleichgewichtsparameter des Teilchensreservoirs ist das

chemische Potential  $\mu$ . Ebenso wird das Druckreservoir durch den Gleichgewichtsparameter  $p$  =Druck charakterisiert.

## 1.5 Wärme und Arbeit

Von besonderer Wichtigkeit in der Thermodynamik sind die Begriffe ‘Wärme’ und ‘Arbeit’ (tatsächlich ist die Thermodynamik die Theorie der Dampf- und Wärmekraftmaschinen). Der Begriff der Arbeit ist aus der Mechanik bekannt,  $\delta W = Fdx$ . Mit  $p \times$  Fläche=Kraft erhalten wir daraus

$$\delta W = p\mathcal{F}dx = pdV. \quad (1.10)$$

Wir schreiben hier ‘ $\delta$ ’ um anzudeuten, dass  $pdV$  kein vollständiges Differential darstellt; da  $dV$  vollständig ist, können wir  $p$  als ‘desintegrierenden’ Faktor interpretieren. Der Wärmebegriff ist schwieriger zu definieren. Wiederum ist Wärme keine Zustandsgrösse — es gibt keinen für den jeweiligen Zustand charakteristischen Wärmeinhalt des Systems (Wärme ist kein Stoff — das Phlogiston existiert nicht). Man definiert daher die auf das System übertragene Wärmemenge  $\delta Q$  indirekt via der resultierenden Temperaturerhöhung  $dT$ ,

$$\delta Q = cdT. \quad (1.11)$$

Der Koeffizient  $c$  heisst spezifische Wärme. Dabei soll keine Arbeit am System geleistet werden, d.h.  $V = \text{const}$ . Als weiteres Charakteristikum bemerken wir, dass Arbeit in Wärme umgewandelt werden kann (der inverse Prozess ist nicht trivial). Das bringt uns auf das Thema *Einheiten*.

## 1.6 Einheiten

Wir messen die

### 1.6.1 Temperatur $T$

in °C (Grad Celsius) oder K (Kelvin),

$$\begin{aligned} \Delta T \Big|_{\text{Schmelzen}}^{\text{Sieden}}(\text{H}_2\text{O}) &= 100 \text{ °C} \text{ oder } = 100 \text{ K} \\ T_0 = T \Big|_{\text{Schmelzen}}(\text{H}_2\text{O}) &= 273.15 \text{ K} \text{ oder } = 0 \text{ °C}; \end{aligned} \quad (1.12)$$

den

### 1.6.2 Druck $p$

in Torr, atm, bar, Pa,

$$\begin{aligned} 1 \text{ atm(Atmosphäre)} &= 760 \text{ Torr (760 mm Hg)} \\ 1 \text{ at(techn. Atmosphäre)} &= 9.81 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2 (\approx 10 \text{ m H}_2\text{O}) = 0.981 \text{ bar,} \\ 1 \text{ bar} &= 10^5 \text{ N/m}^2 = 10^5 \text{ Pa (Pascal);} \end{aligned} \quad (1.13)$$

die

### 1.6.3 Wärmemenge $\delta Q$

in cal (Kalorien), kcal, J, erg, Ws,

$$\begin{aligned} 1 \text{ kcal} &= \delta Q(\Delta T|_{14.5}^{15.5} \text{ °C} \text{H}_2\text{O bei Normaldruck}) = 4187 \text{ J,} \\ 1 \text{ J} &= 1 \frac{\text{m}^2 \text{ kg}}{\text{s}^2} = 1 \text{ Ws} = 10^7 \text{ erg;} \end{aligned} \quad (1.14)$$

die

### 1.6.4 Stoffmenge $n$

in Mol, g,

$$1 \text{ mol Stoff} \approx \sum_{\text{Atome im Stoff}} \text{Atomgewichte} \cdot \text{g, [Gramm-Mol].} \quad (1.15)$$

Zum Beispiel ist ein Mol Wasser

$$\begin{aligned} 1 \text{ Mol H}_2\text{O} &\approx 2 \cdot 1(\text{H}) + 1 \cdot 16(\text{O}) = 18 \text{ g} \\ 1 \text{ Mol} &= 6.022 \cdot 10^{23} \text{ Moleküle/mol} \end{aligned} \quad (1.16)$$

wobei die Normierung via des Kohlenstoffs definiert ist,

$$1 \text{ Mol } {}^{12}\text{C} = 6.022 \cdot 10^{23} \cdot 12 \cdot 1.66044 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 12 \text{ g,} \quad (1.17)$$

wo  $1.66044 \cdot 10^{-24}$  g einem Zwölftel eines  ${}^{12}\text{C}$ -Atoms entspricht.

## 1.7 Materialkoeffizienten

Schliesslich führen wir noch einige oft benutzte Verknüpfungen zwischen Druck  $p$ , Temperatur  $T$  und Volumen  $V$  ein, welche der Charakterisierung

von Medien dienen.

$$\begin{aligned}
 \text{der Ausdehnungskoeffizient} & \quad \alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p, \\
 \text{der Spannungskoeffizient} & \quad \beta = \frac{1}{p} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V, \\
 \text{die (isotherme) Kompressibilität} & \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T, \\
 \text{die (adiabatische) Kompressibilität} & \quad \kappa_S = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_S. \quad (1.18)
 \end{aligned}$$

Diese Quotienten sind experimentell einfach zugänglich und deshalb geeignete Parameter in der Darstellung vieler Resultate.

## 1.8 Thermodynamik als axiomatische Theorie: Drei Hauptsätze

Die Thermodynamik ist eine *axiomatische Theorie*. Sie beruht auf drei einfach zu formulierenden Hauptsätzen, welche von weitreichender Bedeutung sind.

**1.HS:** Jedes thermodynamische System besitzt eine für dasselbe charakteristische Zustandsgrösse, die *Energie U*. Sie wächst nach Massgabe der zugeführten Wärme  $\delta Q$  und nimmt ab um die vom System nach aussen geleistete Arbeit  $\delta W$ . Für ein abgeschlossenes System gilt der Satz von der Erhaltung der Energie.

**2.HS:** Jedes thermodynamische System besitzt eine sie charakterisierende Zustandsgrösse, die Entropie  $S$ . Man berechnet sie, indem man das System aus einem willkürlich gewählten Anfangszustand in den jeweiligen Zustand des Systems durch eine Folge von Gleichgewichtszuständen überführt, die hierbei schrittweise zugeführte Wärme  $\delta Q$  bestimmt, letztere durch die erst bei dieser Gelegenheit zu definierende ‘absolute Temperatur’  $T$  dividiert, und sämtliche Quotienten summiert.

Bei den wirklichen Vorgängen/Prozessen nimmt die Entropie eines nach aussen abgeschlossenen Systems zu.

**3.HS:** Beim absoluten Nullpunkt nähert sich die Entropie eines vom Druck, Aggregatzustand, usw. unabhängigen Wert  $S_0$ . Ohne Beschränkung der Allgemeinheit ist  $S_0 = 0$ .

Im folgenden werden wir die drei Hauptsätze diskutieren, begründen, und ihre Konsequenzen aufzeigen. Im Verlauf dieser Betrachtungen entwickeln

wir die Thermodynamik als ein Beziehungsgewebe zwischen den Zustandsgrößen. Zur historischen Entwicklung der Thermodynamik und der statistischen Mechanik sei auf die folgenden Tabellen verwiesen.

Galileo Galilei (1564-1642)	um 1600	Thermometer
Robert Boyle (1627-1691)		
Richard Townley (17. Jahrh.)	1661-76	Gesetz von Boyle-Mariotte
Edm� Mariotte (1620-1684)		
Gabriel Daniel Fahrenheit (1686-1736)	1714/1715	Temperaturskala
René Antoine Réaumur (1683-1787)	1730	Temperaturskala
Anders Celsius (1701-1744)	1742	Temperaturskala
Daniel Bernoulli (1700-1782)	1738	‘Hydrodynamica’: Kinetische Gastheorie
Joseph Black (1728-1799)	1760	Kalorimetrie, Entdeckung der latenten Wärme
Benjamin Thomson (Graf von Rumford) (1753-1814)	1798	Kanonenrohrversuche
John Dalton (1766-1844)	1801	Partialdruckgesetz
Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850)	1802	chemische Atomtheorie
Pierre Louis Dulong (1785-1838)		Gesetz von Gay-Lussac
Alexis Thérèse Petit (1791-1820)	um 1819	Dulong-Petit’sches Gesetz

Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832)	1824	Wärmekraftmaschine
Benoît Pierre Émile Clapeyron (1799-1864)	1834	Wärmekraftmaschine Verdampfungswärme
Robert Brown (1773-1858)	1828	Brownsche Bewegung
Julius Robert Mayer (1814-1878)		
James Prescott Joule (1818-1889)	um 1850	Energiesatz
Hermann von Helmholtz (1821-1894)		
Rudolf Clausius (1822-1888)	um 1850	2.HS, kinet. Wärmelehre
	1865	Entropiebegriff
William Thomson (Lord Kelvin of Largs) (1824-1907)	1850	absolute Temperatur
	1852	Zweiter Hauptsatz
Walter Nernst (1864-1941)	1906	Dritter Hauptsatz
James Clerk Maxwell (1831-1879)	1860	Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung
Ludwig Boltzmann (1844-1906)	1877	$S = k \ln W$
Joseph Stefan (1835-1893)	1879	Stefan-Boltzmann-Gesetz
Wilhelm Karl Werner Wien (1864-1928)	1893/94	Wiensches Versch.gesetz
	1896	Wiensches Strahlungsgesetz
Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858-1947)	1900	Plancksches Strahlungsgesetz
Josiah Willard Gibbs (1839-1903)	1870	Gibbssche Phasenregel
	1902	'Principles in Stat. Mechanics'
Albert Einstein (1879-1955)	1905	Brown'sche Bewegung
Peter Josephus Wilhelmus Debye (1884-1966)	1912	spez. Wärme fester Körper

## Kapitel 2

# Zum idealen Gas

Ein reales Gas approximiert das ideale Gas umso besser, je tiefer sein Siedepunkt ist. Bei 760 Torr findet man (wir messen die Siedetemperatur  $t_S$  in Grad Celsius)

Gas	He	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
$t_S$ [ °C ]	-269	-259	-210	-218	-78.5	100

Nach Boyle-Mariotte gilt

$$pV|_T = \text{const.} \quad (2.1)$$

und Gay-Lussac findet

$$pV = \text{const. } T. \quad (2.2)$$

Damit findet man sofort die Ausdehnungs-, Spannungs-, und Kompressibilitäts Koeffizienten aus (1.18) zu

$$\alpha = \beta = \frac{1}{T}, \quad \kappa = \frac{1}{p}. \quad (2.3)$$

Die via (2.2) eingeführte Temperatur  $T$  ist die *Gastemperatur*. Passt man die Skaleneinteilung von  $T$  der Centigradeinteilung an (siehe (1.12)), so ist

$$T = T_0 + t \quad (2.4)$$

mit  $T_0 = 273.15^\circ\text{C}$  und  $t$  der CelsiusTemperatur. Schliesslich findet Avogadro, dass alle Gase unter gleichen Bedingungen von Druck  $p$  und Temperatur  $T$  im gleichen Volumen  $V$  die gleiche Anzahl Moleküle enthalten. Daraus findet man das Molvolumen

$$V_{\text{Mol}}|_{p=760 \text{ Torr}, t=0^\circ\text{C}} = 22.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 22.4 \text{ dm}^3. \quad (2.5)$$

Mit dieser Information ergibt sich die Gaskonstante  $R$  zu

$$\begin{aligned} pV_{\text{Mol}} &= RT \\ R &= 8.314 \frac{\text{J}}{\text{Grad Mol}} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Mit der Anzahl Mole  $n$  erhalten wir die *Zustandsgleichung des idalen Gases*

$$pV = nRT \quad (2.7)$$

Wir erwähnen noch die Gaskonstante pro Teilchen,

$$k_B = \frac{R}{L} = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J/Grad}, \quad \text{mit } L = 6.022 \cdot 10^{23}/\text{Mol.} \quad (2.8)$$

## Kapitel 3

# Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Sei  $\delta Q$  die dem System in einer beliebigen Zustandsänderung zugefügte Wärme und  $\delta W$  die vom System geleistete Arbeit. Dann ändert sich die im System enthaltene *innere Energie*  $U$  um das *vollständige Differential*

$$dU = \delta Q - \delta W, \quad (3.1)$$

d.h.  $dU$  ist unabhängig vom Weg der Zustandsänderung und es gilt damit

$$\oint dU = 0 \quad (3.2)$$

für jeden Kreisprozess. Auf die Masseneinheit eines homogenen Fluids bezogen, können wir mit den spezifischen Größen  $u$ ,  $q$  und  $v$  schreiben,

$$du = \delta q - pdv. \quad (3.3)$$

### 3.1 Versuch von Gay-Lussac

Wir betrachten die experimentelle Versuchsanordnung in Abb. 3.1 (Gay-Lussac, Joule). Sei  $T_1$  die Anfangstemperatur (Gas in  $V_1$ ) und  $T_2$  die Endtemperatur (Gas in  $V_1 + V_2$ ). Man findet experimentell, dass sich die Temperatur nicht verändert,  $T_1 \approx T_2$ , für ein ideales Gas erwartet man  $T_1 = T_2$ . Damit lässt sich schliessen, dass das Gas während der Expansion der Umgebung keine Wärme entzogen hat,  $\delta Q = 0$ . Da weiter auch  $\delta W = 0$  ist (es wurde keine Arbeit geleistet) schliessen wir, dass  $U$  unabhängig von  $V$  sein muss, somit

$$U_{\text{ideales Gas}} = U(T), \quad \partial_V U = 0. \quad (3.4)$$

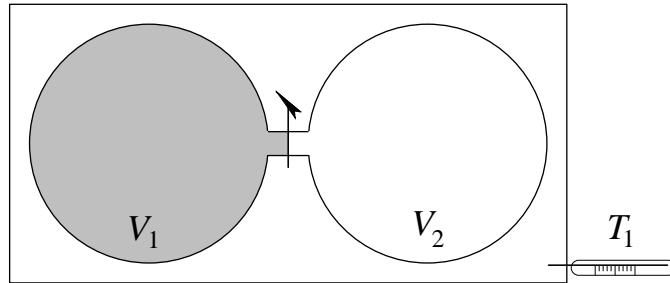


Abb. 3.1: Versuch von Gay-Lussac bei dem ein Gas nach Öffnen des Ventils in einen zweiten Kolben überströmt (irreversibler Prozess).

### 3.1.1 Anwendungen

Betrachte zwei Zustandsänderungen bei konstantem Volumen und bei konstantem Druck,

$$v = \text{const} : \quad du_v = \delta q = c_v dT \quad [c_v = \partial_T u|_v], \quad (3.5)$$

$$p = \text{const} : \quad du_p = \delta q - \delta w = c_p dT - pdv \quad [c_p = \partial_T (u + pv)|_p] \quad (3.6)$$

Aus (3.4) und (3.5) erhalten wir sofort die *kalorische Zustandsgleichung* des idealen Gases,

$$u(T) = \int_0^T dT' c_v(T'). \quad (3.7)$$

Einsetzen von  $p dv = (R/\mu) dT$  in (3.6) ergibt (beachte, dass  $p = \text{const.}$ ,  $\mu = \text{Molgewicht}$ )

$$du_p = (c_p - R/\mu) dT = du_v = c_v dT, \quad (3.8)$$

wobei die Temperaturveränderung  $dT$  in den Prozessen gleich ist. Wir finden damit die Beziehung

$$c_p - c_v = R/\mu > 0 \quad (3.9)$$

zwischen den spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und Volumen. Die Relation  $c_p > c_v$  ist eine Konsequenz der Tatsache, dass bei  $p = \text{const.}$  zusätzliche Arbeit geleistet wird. Innerhalb der kinetischen Gastheorie / statistischen Mechanik (mikrokanonisches Ensemble) zeigt man, dass

$$c_v = \frac{R}{2\mu} f$$

mit  $f$  der Anzahl Freiheitsgrade,  $f = 3$  für Edelgase (drei kinetische Freiheitsgrade in Richtungen  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ),  $f = 5$  für diatomige Moleküle  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  (drei kinetische Freiheitsgrade in Richtungen  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ; ein rotatorischer Freiheitsgrad, ein potentieller Freiheitsgrad in der Bindung). Damit erhält man

$$u = f \frac{R}{2\mu} T, \quad U = \frac{f}{2} n R T. \quad (3.10)$$

### 3.2 Versuch von Joule-Kelvin

Der Gay-Lussac-Versuch lässt sich im Joule-Kelvin (Joule-Thomson) Prozess verfeinern. Der Versuch wird adiabatisch bei  $\delta Q = 0$  durchgeführt; das Gas ändert sein Volumen  $V_{AA'}$  zum Volumen  $V_{BB'}$ , wobei ein Wattebausch (eine Drossel) ein Druckgefälle ( $\rightarrow \vec{\nabla}p \neq 0 \rightarrow$  irreversibler Prozess) aufrecht erhält, siehe Abb. 3.2.

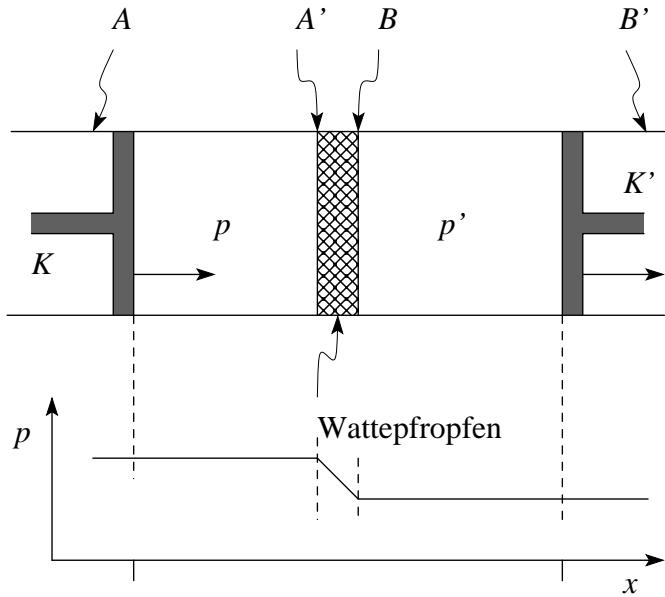


Abb. 3.2: Joule-Kelvin-Prozess. Die Kolben  $K$  und  $K'$  werden derart verschoben, dass das Gas durch den Wattepropfen gedrückt wird und dabei sein Volumen von  $V_{AA'}$  in  $V_{BB'}$  übergeht. Der Wattepropfen generiert ein Druckgefälle  $\vec{\nabla}p \neq 0$ , mit  $p$  ( $p'$ ) dem Druck in der linken (rechten) Kammer; der Prozess ist irreversibel.

Der Kolben  $K$  drückt das Gas mit konstanter Kraft ( $\rightarrow p = \text{const.}$ ) durch den Wattepropfen, der Kolben  $K'$  weicht mit konstanter Kraft zurück ( $\rightarrow p' = \text{const.}$ ). Im stationären Prozess (stationär aber weg vom Gleichgewicht) sind  $p(x)$  und  $T(x)$  stationär, aber nichttrivial. Als Energiebilanz ergibt sich für einen adiabatischen Prozess mit  $\delta Q = 0$ ,

$$U - U' = -pV + p'V' \quad (3.11)$$

wobei  $V = V_{AA'}$  und  $V' = V_{BB'}$  die von den Kolben  $K$  und  $K'$  überstrichenen Volumina sind. Rearrangieren von Termen ergibt die Beziehung

$$H = U + pV = U' + p'V' = H', \quad (3.12)$$

d.h., die Grösse  $H$  (Enthalpie) bleibt während des Prozesses erhalten; der Joule-Kelvin-Prozess erhält die Enthalpie beim Überströmen des Gases. Die

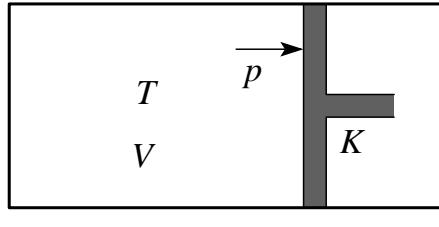
Enthalpie beschreibt den durch den Zylinder strömenden Energiefluss und ist eine wichtige Grösse in der Planung/Berechnung von Dampfmaschinen. Einsetzen der Zustandsgleichung (2.7) für das ideale Gas in (3.11) liefert die Beziehung

$$U - U' = \frac{M}{\mu} R(T - T') \quad (3.13)$$

wobei  $M$  die Masses des Gases im Volumen  $V$  bezeichnet. Wiederum ergibt sich experimentell, dass  $T - T' = 0$  und damit  $U_{\text{id.Gas}}(T)$  unabhängig von  $V$  ist.

### 3.3 Adiabatisch-reversible Expansion

Nebst obigen adiabatisch-irreversiblen Prozessen (Gay-Lussac, Joule-Kelvin) können wir auch den *adiabatisch-reversiblen* Prozess der Gasexpansion/-kompression betrachten. Wir betrachten wieder ein von der Umgebung thermisch isoliertes Zylinder-Kolben-System, vgl. Abb. 3.3.



$$\delta Q = 0$$

Abb. 3.3: Geometrie der Zylinder-Kolben Anordnung zur adiabatisch-reversiblen Expansion.

Der erste Hauptsatz ergibt, mit  $\delta Q = 0$ ,  $\delta w = pdv$ , und der kalorischen Gleichung 1.1 für das ideale Gas,  $du = c_v dT$  (alles pro Masseneinheit gerechnet),

$$c_v dT = du = \delta q - \delta w = -pdv. \quad (3.14)$$

Einsetzen der Zustandsgleichung (2.7),  $dT = (\mu/R)(pdv + vdp)$  (beachte, dass  $p \neq \text{const.}$  und  $v \neq \text{const.}$ ) ergibt

$$(c_v + R/\mu)p dv + c_v v dp = 0 \quad (3.15)$$

oder (benutze (3.9),  $c_v + R/\mu = c_p$ )

$$\begin{aligned} \frac{dp}{p} + \frac{c_p}{c_v} \frac{dv}{v} &= 0, \\ \ln p + \ln v^{c_p/c_v} &= \text{const}, \\ p v^{c_p/c_v} &= \text{const}. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Umgeschrieben auf die Variablenpaare  $p, v$ ;  $p, T$ ;  $v, T$  erhalten wir die Adiabatengleichungen mit  $c_p/c_v = \gamma$ , für ein monoatomares Gas  $\gamma = 5/3$

$$\begin{aligned} p v^\gamma &= \text{const.}, & p v^{5/3} &= \text{const.}, \\ p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T &= \text{const.}, & p^{-2/3} T &= \text{const.}, \\ v^{\gamma-1} T &= \text{const.}, & v^{2/3} T &= \text{const.} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Verglichen zur Isothermen  $p v = \text{const.}$  fällt somit die Adiabate steiler ab, siehe Abb. 3.4. Dieser Sachverhalt wird im Carnotprozess genutzt, siehe später.

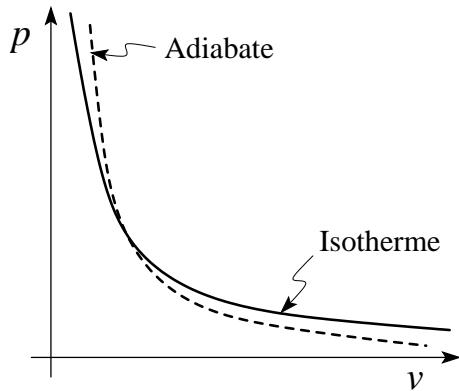


Abb. 3.4: Lage und Form von Adiabate und Isotherme.

Beachte, dass die adiabatische, reversible Expansion des Gases Arbeit liefert, wobei dem Gas via Abkühlung die innere Energie  $c_v dT$  entzogen wird. Diese innere Energie ist dem Gas als Wärme oder als Arbeit irgendwann zugeführt worden; in welcher Form dies geschehen ist, können wir nicht mehr sagen, da  $u$  eine Zustandsfunktion ist, deren Wert unabhängig vom Weg ist.

### 3.4 Wärme und Entropie im idealen Gas

Schliesslich wollen wir noch unser Wissen über das ideale Gas nutzen, um etwas über das Konzept ‘Wärme’ zu erfahren. Betrachte die Definition

$$\delta q = du + pdv. \quad (3.18)$$

Mit  $du = c_v dT$ ,  $p = (R/\mu)(T/v)$  erhalten wir

$$\delta q = c_v dT + \frac{R}{\mu} \frac{T}{v} dv. \quad (3.19)$$

Offensichtlich ist  $\delta q$  kein vollständiges Differential — aber  $\delta q/T$  ist eines,

$$ds = \frac{\delta q}{T} = c_v(T) \frac{dT}{T} + \frac{R}{\mu} \frac{dv}{v}, \quad (3.20)$$

und für  $c_v = \text{const.}$  ergibt sich

$$s(T, v) = \int_{T_0, v_0}^{T, v} ds = c_v \ln \frac{T}{T_0} + \frac{R}{\mu} \ln \frac{v}{v_0}. \quad (3.21)$$

Der Faktor  $1/T$  ist der integrierende Faktor des Differentials  $\delta q$ . Die Zustandsgrösse  $S(T, V)$  heisst Entropie, die Wärme lässt sich damit schreiben als  $\delta q = T ds$  (vgl.  $\delta w = pdv$ ) und wir finden den Energiesatz in der Form

$$du = T ds - p dv. \quad (3.22)$$

Weiter ist  $u = u(s, v)$ ,  $\partial_s u|_v = T$ ,  $\partial u / \partial v|_s = -p$ , und

$$\frac{\partial^2 u}{\partial v \partial s} = \frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v}. \quad (3.23)$$

Überprüfe das.

## Kapitel 4

# Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Der zweite Hauptsatz bildet den Kern der Thermodynamik. Er spezifiziert, welche (energetisch erlaubten) Prozesse in der Natur vorkommen dürfen (z.B., der Kaffee in der Tasse wird nie spontan heiss, indem er der Umgebung Wärme entzieht, auch wenn dies gemäss 1. Hauptsatz erlaubt wäre). Der zweite Hauptsatz beruht wiederum auf Erfahrung und wird nicht bewiesen (ein Axiom der Thermodynamik) — die Zurückführung auf einfache, scheinbar selbstverständliche Prinzipien muss genügen. Dies wird durch die Postulate von *Clausius* und *Kelvin* erreicht. Deren Kombination mit der Maschine von *Carnot* ergibt dann die Formulierung des 2. Hauptsatzes nach Seite 12.

**Clausius:** Wärme kann nicht von selbst aus einem niederen zu einem höheren Temperaturniveau übergehen.

**Kelvin:** Es ist unmöglich, fortlaufend Arbeit zu erzeugen durch blosse Abkühlung eines einzelnen Körpers (sonst könnten wir diese Arbeit bei einer höheren Temperatur zurück in Wärme verwandeln, was im Widerspruch zur Aussage von Clausius wäre).

Gemäss Kelvin lässt sich keine Wärmemaschine mit nur einem Wärmereservoir bauen — eine Wärmemaschine (Wärme zu Arbeit Konverter) erzeugt immer Abwärme. Diese Aussage wird mit der Maschine von Carnot präzisiert und quantifiziert.

## 4.1 Kreisprozess von Carnot

Wir untersuchen eine zyklisch arbeitende Maschine mit einem beliebigen homogenen Arbeitsmedium dessen Zustand sich durch die mechanischen Variablen  $p$  und  $V$  beschreiben lässt. Die thermische Variable  $\vartheta$  folgt aus der Zustandsgleichung des Mediums. Der Kreisprozess besteht aus den Isothermen  $I_{12}$ ,  $I_{34}$  und den Adiabaten  $A_{23}$ ,  $A_{41}$ , vgl. Abb. 4.1. Entlang der Isothermen  $I_{12}$  ( $I_{34}$ ) wird den Wärmereservoiren bei den Temperaturen  $\vartheta_1$  ( $\vartheta_2$ ) die Wärmemenge  $Q_1$  ( $Q_2$ ) entzogen, woraus sich die Wärmezufuhr pro Zyklus

$$\oint \delta Q = Q_1 - Q_2 \quad (4.1)$$

ergibt. Ebenfalls pro Zyklus wird die Arbeit

$$\oint \delta W = \oint dV p = W \quad (4.2)$$

geleistet (die schraffierte Fläche in Abb. 4.1).

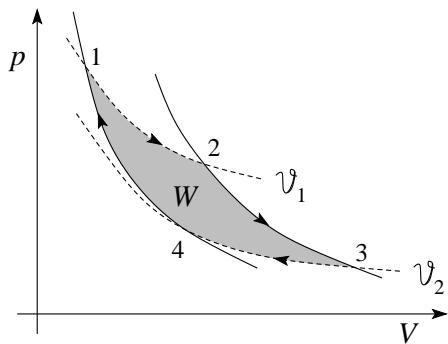


Abb. 4.1: Kreisprozess  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$  im  $p, V$ -Diagramm des Arbeitsmediums.

Gemäss 1. HS ist

$$W = Q_1 - Q_2. \quad (4.3)$$

Da die Wärmemaschine (nach Kelvin) eine Abwärme erzeugen muss, ist der thermische Wirkungsgrad (die Fähigkeit Wärme in Arbeit zu verwandeln)

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (4.4)$$

immer kleiner als 1 (zeige, dass für  $W > 0$  die Abwärme  $Q_2 > 0$  sein muss). Die Maschine kann auch als Kältemaschine/Wärmepumpe benutzt werden (umgekehrter Zyklus  $1 \rightarrow 4 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ ). Der Wirkungsgrad der Wärmepumpe wird dann als

$$\eta = \frac{Q_1}{W} = \frac{1}{1 - Q_2/Q_1} \quad (4.5)$$

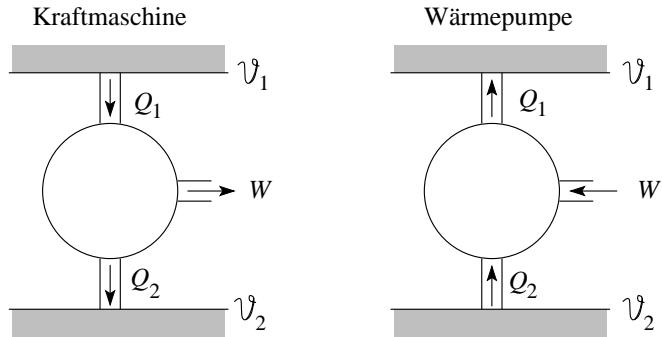


Abb. 4.2: Carnot Kreisprozesse: Die Kraftmaschine entzieht dem Medium höherer Temperatur die Wärme  $Q_1$  und verwandelt diese in Arbeit  $W$  und Abwärme  $Q_2$ , wobei  $Q_1 - Q_2 - W = 0$  ist. Die Wärmepumpe entzieht dem Reservoir bei der tiefen Temperatur die Wärme  $Q_2$  und führt die Wärme  $Q_1$  dem Reservoir höherer Temperatur zu, wobei die Arbeit  $W$  zu leisten ist,  $Q_2 + W - Q_1 = 0$ .

definiert. Man beachte das Vorzeichen der Energien  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $W$ . Die Diagramme in Abb. 4.2 beschreiben/charakterisieren die Kreisprozesse für die Kraftmaschine und die Wärmepumpe.

In der Folge betrachten wir *reversible* Carnotmaschinen die, abgesehen von der thermodynamischen Abwärme, keine inneren (Reibungs-)Verluste aufweisen. Dann gilt:

Alle zwischen  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_2$  operierenden (reversiblen) Carnotmaschinen besitzen unabhängig vom Medium denselben Wirkungsgrad.

Denn: Betrachte zwei Carnot-Maschinen  $C$  und  $C'$  zwischen  $\vartheta_1 = \vartheta'_1$  und  $\vartheta_2 = \vartheta'_2$  mit  $W = W'$ . Nimm an, dass  $\eta' > \eta$ . Operiere dann  $C$  als Wärmepumpe und finde, dass  $\Delta Q = Q_1 - Q'_1 > 0$  von  $\vartheta_2$  nach  $\vartheta_1$  fliesst, was Clausius widerspricht. Ebenso führt die Annahme  $\eta > \eta'$  auf einen Widerspruch. Also ist  $\eta = \eta'$ . Ähnlich wird bewiesen, dass die Aussage von ‘Kelvin’ die Aussage von ‘Clausius’ impliziert: Nimm an, wir können  $Q_1$  von  $\vartheta_2$  nach  $\vartheta_1 > \vartheta_2$  bringen. Die Carnot-Maschine verwandelt dann Wärme in Arbeit, was Kelvin widerspricht.

Damit kann der Wirkungsgrad der reversiblen Carnot-Maschine nur von den Temperaturen  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_2$  abhängen,

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}, \quad \frac{Q_1}{Q_2} = f(\vartheta_1, \vartheta_2). \quad (4.6)$$

Indem wir zwischen  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_2$  ein weiteres Reservoir der Temperatur  $\vartheta_0$  einfügen, vgl. Abb. 4.3, das die Abwärme aus dem  $\vartheta_1, \vartheta_0$ -Prozess als zu-

geführte Wärme für den  $\vartheta_0, \vartheta_2$ -Prozess nutzt, erhalten wir die Beziehungen

$$\begin{aligned} \frac{Q_1}{Q_0} &= f(\vartheta_1, \vartheta_0), & \frac{Q_0}{Q_2} &= f(\vartheta_0, \vartheta_2), \\ \frac{Q_1}{Q_2} &= f(\vartheta_1, \vartheta_0)f(\vartheta_0, \vartheta_2) = f(\vartheta_1, \vartheta_2); \end{aligned} \quad (4.7)$$

die zusammengesetzte Carnot Maschine hat dann einen von  $\vartheta_0$  unabhängigen Wirkungsgrad.

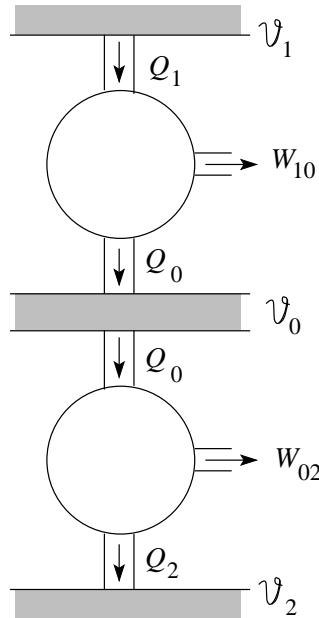


Abb. 4.3: Schema einer zusammengesetzten Carnot Maschine mit hintereinandergehängten Kraftmaschinen, verbunden über das Reservoir bei der Temperatur  $\vartheta_0$ .

Wählen wir  $\vartheta_1 = \vartheta_2$ , so erhalten wir mit  $f(\vartheta_1, \vartheta_2) = 1$  die Beziehung  $f(\vartheta_0, \vartheta_2) = 1/f(\vartheta_2, \vartheta_0)$  und können damit schreiben

$$f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{f(\vartheta_1, \vartheta_0)}{f(\vartheta_2, \vartheta_0)} = \frac{\varphi(\vartheta_1)}{\varphi(\vartheta_2)}, \quad (4.8)$$

unabhängig von  $\vartheta_0$ . Unsere willkürliche Temperaturskala  $\vartheta$  lässt sich nun durch die *absolute Temperaturskala*

$$T = \varphi(\vartheta) \quad (4.9)$$

ersetzen, und wir finden den Wirkungsgrad  $\eta$  der Carnot Maschine nur abhängig von den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  der Reservoire,

$$\begin{aligned} \frac{Q_1}{Q_2} &= \frac{T_1}{T_2}, \\ \eta &= 1 - \frac{T_2}{T_1}. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Berechnen wir den Wirkungsgrad einer Carnot-Maschine mit einem idealen Gas als Medium, so finden wir

$$\eta_{\text{ideales Gas}} = 1 - \frac{T_2^{\text{Gas}}}{T_1^{\text{Gas}}}, \quad (4.11)$$

woraus wir schliessen, dass  $T^{\text{Gas}} \propto T = \varphi(\vartheta)$ . Die entsprechende Eichung (siehe (1.12)) ergibt die bekannte Kelvin Skala.

Das Resultat (4.10) reicht weit über die Definition einer absoluten Temperaturskala hinaus. Durch Zerlegen eines beliebigen *reversiblen* Prozesses in eine Sequenz von (unendlich schmalen) Carnot-Prozessen, vgl. Abb. 4.4, erhalten wir

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} = \frac{\delta Q_2}{T_2} \quad (4.12)$$

und die Summation über alle Segmente ergibt das Resultat

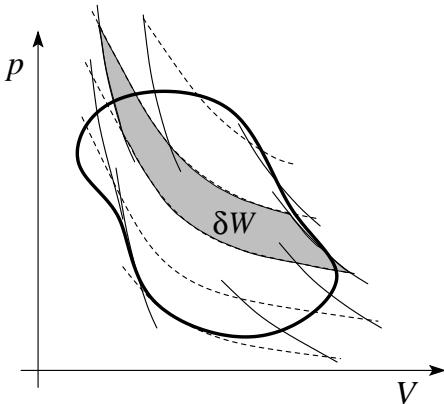


Abb. 4.4: Zerlegung eines beliebigen reversiblen Prozesses in eine Sequenz von infinitesimalen Carnot-Prozessen.

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0. \quad (4.13)$$

Die Grösse

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (4.14)$$

definiert damit ein vollständiges Differential und wir können eine neue Zustandsgrösse, die Entropie  $S$ , definieren als (vgl. Abb. 4.5)

$$S_B = S_A + \int_{\gamma} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}, \quad (4.15)$$

wobei  $A$  einen beliebigen Referenzzustand definiert und  $\gamma$  die Zustände  $A$  und  $B$  *reversibel* verbindet (d.h. jeder Punkt  $P \in \gamma$  entspricht einem Gleichgewichtszustand).

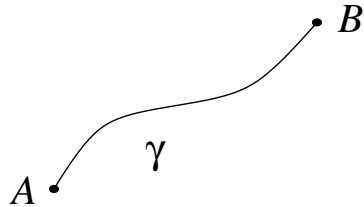


Abb. 4.5: Reversible Verbindung zwischen den Zuständen  $A$  und  $B$ .

Diese für ein einkomponentiges System abgeleiteten Betrachtungen lassen sich auch auf ein mehrkomponentiges, mehrphasiges System ausdehnen. Dabei benutzt man in der Addition der Teilentropien

$$dS = \sum_i dS_i = \sum_i \frac{\delta Q_{\text{rev},i}}{T_i}, \quad (4.16)$$

dass das Gesamtsystem im Gleichgewicht ist und daher alle Komponenten/Phasen dieselbe Temperatur  $T_i = T$  aufweisen, woraus folgt, dass

$$dS = \frac{1}{T} \sum_i \delta Q_{\text{rev},i} = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (4.17)$$

(natürlich sind wiederum alle inneren Reibungsverluste zu eliminieren → reversible Prozesse).

Benutzen wir schliesslich noch den 1. HS in der Form  $\delta Q = dU + pdV = \delta Q_{\text{rev}}$  (← garantierter Reversibilität), so erhalten wir

$$dS = \frac{dU + p dV}{T}. \quad (4.18)$$

Wie wir daraus mit Hilfe der thermischen und kalorischen Zustandsgleichung via Integration die Entropie erhalten, haben wir im Fall des idealen Gases (auf Seite 21) gezeigt,

$$S_{\text{ideales Gas}} = nC_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0. \quad (4.19)$$

Schliesslich bemerken wir noch, dass im mechanisch/thermischen abgeschlossenen System mit der Energie auch die Entropie konstant ist, das System ist im Gleichgewicht.

#### 4.1.1 Irreversible Prozesse

In einem nächsten Schritt wollen wir die Folgen *irreversibler Prozesse* betrachten. Dazu hängen wir wiederum zwei Maschinen  $C$  und  $C'$  zusammen, wobei  $C$  reversibel arbeite, nicht aber  $C'$ . Wir können dann zeigen, dass

$\eta' > \eta$  auf einen Widerspruch führt, nicht aber  $\eta > \eta'$ . Da auch  $\eta \neq \eta'$  sein muss (sonst ist  $C'$  reversibel), gilt

$$1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q'_1} = \eta > \eta' = 1 - \frac{Q'_2}{Q'_1} \quad (4.20)$$

$$\rightarrow \frac{Q'_1}{Q'_2} < \frac{T_1}{T_2}. \quad (4.21)$$

Für den Zyklus finden wir dann

$$\oint \frac{\delta Q'}{T} < 0. \quad (4.22)$$

Zerlegen wir den Zyklus gemäss Abb. 4.6 in einen reversiblen Anteil  $B \rightarrow A$  und einen irreversiblen Teil  $A \rightarrow B$ , so finden wir

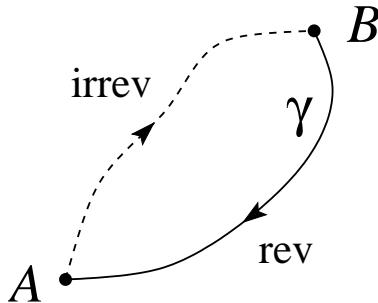


Abb. 4.6: Zerlegung des Zyklus in einen reversiblen und einen irreversiblen Anteil.

$$\int_A^B \frac{\delta Q'}{T} + \int_{\gamma} \frac{\delta Q'_{\text{rev}}}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q'}{T} + S_A - S_B < 0 \quad (4.23)$$

$$\rightarrow S_B > S_A + \int_A^B \frac{\delta Q'}{T}. \quad (4.24)$$

Mit  $S_B = S_A + \int_A^B \delta Q_{\text{rev}}/T$  ergibt sich, dass der reversible Prozess am meisten Wärme aufnimmt. Isolieren wir das System thermisch, so ist  $\delta Q = 0$  und

$$S_B > S_A; \quad (4.25)$$

im thermisch isolierten System kann die Entropie nur zunehmen. Die Ungleichung (4.25) zeichnet eine Zeitrichtung aus. Beachte, dass  $\delta Q = 0$  (Adiabatizität) nicht gleichbedeutend mit Isentropie  $dS = 0$  ist. Es gilt, dass ein *reversibler adiabatischer Prozess isentrop* ist.

Aus den Beziehungen (4.15) und (4.24) lässt sich schliessen, dass wir zur Berechnung von  $S$  immer auf reversible Wege zurückgreifen müssen; irreversible Wege liefern nur Schranken. So erhalten wir beispielsweise für die Gay-Lussac- und Joule-Kelvin-Versuche (adiabatische Prozesse)

$$\int \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (4.26)$$

Um die Entropiedifferenz im Gay-Lussac-Versuch mit zwei gleich grossen Kolben zu berechnen ( $V \rightarrow 2V$ ) müssen wir einen analogen reversiblen Prozess finden, der die beiden Zustände ( $T_1 = T, V_1 = V$ ) und ( $T_2 = T, V_2 = 2V$ ) verbindet. Dies ist gerade der Prozess der *reversiblen, isothermen Expansion*. Mit  $TdS = dU + pdV = pdV$  (wegen  $dU = c_v dT|_{T=\text{const}}$ ) erhalten wir

$$\Delta S = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln 2. \quad (4.27)$$

Während der *reversiblen* Expansion wird dem Reservoir die Wärme  $\delta Q = nRT \ln 2$  entzogen und in Arbeit  $\delta W = \delta Q$  umgewandelt. Nicht so bei der freien Expansion. Dort strömt das Gas über, *ohne* Arbeit zu leisten und das System nimmt *keine* Wärme auf (Versuche diesen Sachverhalt mikroskopisch zu verstehen, studiere dabei die Experimente von Gay-Lussac, Joule-Kelvin, isotherme reversible Expansion, adiabatisch reversible Expansion).

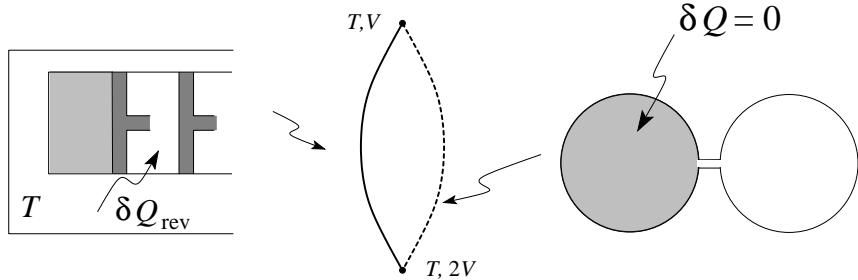


Abb. 4.7: Expansion eines Gases: links isotherme reversible Expansion mit  $\delta W = \delta Q_{\text{rev}} = nRT \log 2$ , rechts adiabatische irreversible Expansion ohne Arbeitsleistung,  $\delta W = 0$ . Für die Entropieänderung gilt  $S_B - S_A = nR \ln 2 > \int \delta Q/T = 0$ . Im reversiblen Prozess wird Wärme in Arbeit verwandelt, im irreversiblen Prozess wird die Möglichkeit der Umwandlung nicht genutzt.

## 4.2 Bedeutung der Entropie als thermodynamisches Potential

Wir gehen aus von (4.18) und verallgemeinern die am System geleistete Arbeit durch den Ausdruck  $\delta W = \sum_k a_k dA_k$ ,

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{1}{T} \sum_k a_k dA_k \quad (4.28)$$

( $a_i, A_i = -p, V; \sigma = \text{Oberflächenspannung}, A = \text{Fläche}; H = \text{Magnetfeld}, M = \text{Magnetisierung}; \phi = \text{elektrisches Potential}, Q = \text{Ladung}, \sigma_{\alpha\beta} = \text{Spannungstensor}, \varepsilon_{\alpha\beta} = \text{Deformationstensor}, \text{etc.}$ ). Dabei fassen wir  $S(U, A_1, \dots,$

$A_n)$  als Funktion der extensiven Zustandsvariablen  $U, A_1, \dots, A_n$  auf, die zudem einen vollständigen Satz von Variablen bilden sollen. (4.28) heisst *Gibbs'sche Fundamentalgleichung*; aus ihr folgen durch Ausnützung der Integrabilität die kalorischen und thermischen Zustandsgleichungen. Man bezeichnet deshalb  $S$  als thermodynamisches Potential in den Variablen  $U$  und  $A_1, \dots, A_n$  (aber nicht in anderen Variablen).

Die Integrabilität von (4.28) garantiert die Existenz einer Zustandsfunktion

$$S(U, A_1, \dots, A_n) \quad (4.29)$$

in den extensiven Variablen  $U, A_1, \dots, A_n$ . Der Vergleich von

$$dS = \frac{\partial S}{\partial U} \Big|_{A_1, \dots, A_n} dU + \sum_k^n \frac{\partial S}{\partial A_k} \Big|_{U, A_1, \dots, A_n \text{ ohne } A_k} dA_k \quad (4.30)$$

mit (4.28) liefert die Beziehungen

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{\partial S}{\partial U} \Big|_{A_1, \dots, A_n} \rightarrow T = T(U, A_1, \dots, A_n) \rightarrow U = U(T, A_1, \dots, A_n), \\ a_k &= -T \frac{\partial S}{\partial A_k} \Big|_{U, A_1, \dots, A_n \text{ ohne } A_k} \rightarrow a_k = a_k(T, A_1, \dots, A_n); \end{aligned}$$

diese sind gerade die kalorische und thermischen Zustandsgleichungen. Ist die Entropie eines Systems als Funktion der thermodynamischen Variablen  $U, A_1, \dots, A_n$  einmal bekannt, können wir seine Thermodynamik vollständig beschreiben.

Durch die Umkehrung der Gleichung (4.28) können wir sofort ein weiteres Potential gewinnen: mit

$$dU = T dS + \sum_k^n a_k dA_k \quad (4.31)$$

folgt, dass  $U(S, A_1, \dots, A_n)$  ein thermodynamisches Potential in den Variablen  $S$  und  $A_1, \dots, A_n$  ist. Die kalorische und thermischen Zustandsgleichungen haben die Form

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} \Big|_{A_1, \dots, A_n}, \quad a_k = \frac{\partial U}{\partial A_k} \Big|_{S, A_1, \dots, A_n \text{ ohne } A_k} \quad (4.32)$$

Allerdings ist  $U$  als Funktion von  $S$  für praktische Anwendungen wenig geeignet. Wir werden später noch weitere nützlichere thermodynamische Potentiale herleiten.

### 4.2.1 Zusammenhang zwischen kalorischer und thermischer Zustandsgleichung

Wir nutzen die Integrabilitätsbedingungen für die Entropie  $S$  um eine Beziehung zwischen der kalorischen und thermischen Zustandsgleichung herleiten. Wir beschränken uns auf homogene Flüssigkeiten mit  $\sum a_k dA_k \rightarrow -p dV$ . Ausgehend von

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV \\ dU &= \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV \end{aligned}$$

erhalten wir

$$TdS = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left( \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right) dV.$$

Der Vergleich mit

$$TdS = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV$$

liefert

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

Gleichsetzen der zweiten Ableitungen

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}$$

ergibt

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V} \left[ \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \right] &= \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{1}{T} \left( \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right) \right], \\ \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} &= -\frac{1}{T^2} \left( \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right) + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{1}{T} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V, \end{aligned}$$

und schliesslich

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p \tag{4.33}$$

Diese Gleichung verbindet die kalorische (links) und thermische (rechts) Zustandsgleichung.

### Anwendungen

Eine hübsche Anwendung von (4.33) ergibt sich für das ideale Gas: Mit  $pV = nRT$  ist  $T \partial_T p|_V = p$  und wir finden

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{T, \text{id.Gas}} = 0, \tag{4.34}$$

$$U_{\text{id.Gas}} = U(T). \tag{4.35}$$

Die Zustandsgleichung des idealen Gases gegeben ist impliziert via dem 2. Hauptsatz die Unabhängigkeit von  $U$  vom Gasvolumen  $V$ .

In einer zweiten Anwendung drücken wir das Entropiedifferential durch experimentell messbare Größen  $c_p$ ,  $c_v$ ,  $\alpha$ , und  $\kappa$  aus. Wir setzen (4.33) in den Ausdruck für  $TdS$  ein und finden

$$TdS = \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_V dT + T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V dV. \quad (4.36)$$

Indem wir das Variablenpaar  $T, p$  benutzen, können wir eine korrespondierende Gleichung herleiten,

$$TdS = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_p + p \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \right) dT - T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p dp. \quad (4.37)$$

Wir benutzen (3.5), (3.6) (die Definitionen von  $c_v$  und  $c_p$ ) und formen  $\partial_T p|_V$  um gemäss (1.7) (Kettenregel)

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V &= -\frac{1}{\frac{\partial T}{\partial V} \Big|_p \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T} = \frac{\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p}{-\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T}, \\ \Rightarrow TdS &= \begin{cases} c_v dT + (\alpha T / \kappa_T) dV, \\ c_p dT - \alpha T V dp. \end{cases} \end{aligned} \quad (4.38)$$

Schliesslich lassen sich  $c_p$  und  $c_v$  auch auf die Größen  $\alpha$ ,  $\kappa_T$  und  $\kappa_S$  zurückführen: Aus (4.38) folgt

$$c_v dT + T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V dV = c_p dT - T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p dp$$

und via Umschreibung auf  $p$  und  $V$ ,

$$dT = \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_p dV + \frac{\partial T}{\partial p} \Big|_V dp,$$

finden wir

$$\left[ (c_p - c_v) \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_p - T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V \right] dV + \left[ (c_p - c_v) \frac{\partial T}{\partial p} \Big|_V - T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \right] dp = 0$$

Diese Beziehung gilt für alle Differentiale  $dp$  und  $dV$ , weshalb beide Koeffizienten verschwinden. Der  $dV$ -Koeffizient liefert dann mit (1.18) die Beziehung

$$c_p - c_v = \frac{T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V}{\frac{\partial T}{\partial V} \Big|_p} = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \right)^2 \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_T = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}. \quad (4.39)$$

Aus (4.36), (4.37) folgt mit  $dS = 0$

$$c_v = -T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_S, \quad c_p = T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_S$$

und Division ergibt (unter Ausnutzung von (1.9) und (1.7))

$$\begin{aligned} \frac{c_p}{c_v} &= -\frac{\frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_S}{\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_S} = -\frac{\frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p}{\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V} \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_S = \frac{\frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T}{\frac{\partial V}{\partial p} \Big|_S} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} \\ c_v &= TV \frac{\alpha^2 \kappa_S}{(\kappa_T - \kappa_S) \kappa_T}, \\ c_p &= TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T - \kappa_S}. \end{aligned} \quad (4.40)$$

Das Resultat (4.39) zeigt, dass für stabile Systeme mit  $\kappa_T > 0$ ,  $c_p > c_v$  gilt: Bei konstantem Druck wird bei Erwärmung auch Arbeit geleistet, da  $\Delta V \neq 0$  ist.

### 4.3 Gehemmte Gleichgewichte, Gleichgewicht und Stabilität

Interne Hemmungen sind Vorrichtungen, die an extensive Variablen koppeln, ohne deren totalen Wert zu verändern.

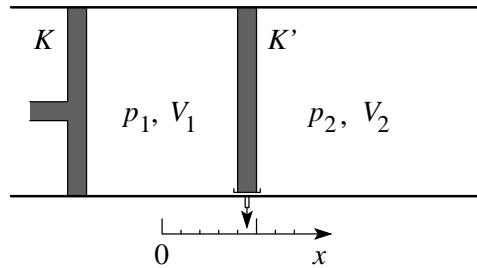


Abb. 4.8: Geometrie des Kolbensystems, als Beispiel für eine interne Hemmung im Volumen  $V = V_1 + V_2$ . Der innere Kolben  $K'$  erlaubt, die Volumina  $V_1$  und  $V_2$  zu verändern, wobei  $\Delta V_1 = -\Delta V_2$  sein soll.

Ein beliebtes Beispiel ist das Kolbensystem  $K, K'$  im gasgefüllten Zylinder, vgl. Abb. 4.8. Dabei definiert  $K$  das Gasvolumen  $V = V_1 + V_2$  des Systems, das festgehalten werden soll. Der innere Kolben  $K'$  erlaubt, die Volumina  $V_1$  und  $V_2$  zu verändern, wobei  $\Delta V_1 = -\Delta V_2$  sein muss. Natürlich

### 4.3. GEHEMMTE GLEICHGEWICHTE, GLEICHGEWICHT UND STABILITÄT 35

erfordert die Bewegung von  $K'$  im allgemeinen eine Arbeitsleistung, im Beispiel  $(p_1 - p_2)\Delta V_1$ . Allgemeiner berücksichtigen wir verschiedene Hemmungen im System via den Hempparametern  $\{Y_i\}_1^\ell$ . Die Gesamtentropie des Systems hängt dann zusätzlich von diesen Hempparametern ab,

$$\begin{aligned} S &= S(U, V, Y_1, \dots, Y_\ell) \\ TdS &= dU + pdV + \sum_i y_i dY_i, \\ y_i &= T \frac{\partial S}{\partial Y_i} \Big|_{U, V, Y_1, \dots, Y_\ell \text{ ohne } Y_i}. \end{aligned} \quad (4.41)$$

Für unser Beispiel ist

$$TdS = dU + p_2 dV + (p_1 - p_2) dV_1 \quad (4.42)$$

(im Gesamtausdruck lassen wir auch Variationen von  $V$  zu; dann ist  $\delta W = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2$  und  $dV_2 = d(V - V_1) \rightarrow (4.42)$ ). Das *Prinzip maximaler Entropie* besagt, dass bei festgehaltenen Parametern  $U$  und  $V$  das System genau dann im Gleichgewicht ist, wenn  $S$  maximal ist. Dieses Prinzip folgt direkt aus (4.25): Im (thermisch und mechanisch) abgeschlossenen System ( $U, V$  beide konstant) kann  $S$  nur zunehmen. Für ein gehemmtes System gilt demnach

$$S(U, V) > S(U, V, \text{Hemmungen}). \quad (4.43)$$

Dieser Sachverhalt wird in folgender Überlegung ausgenützt: Betrachte ein System im Gleichgewicht. Führe Hempparameter ein, ohne das System zu stören. Erzeuge eine virtuelle Zustandsänderung  $\delta$  bei fixen Parametern  $U, V$ . Dann gilt (vgl. auch Abb. 4.9)

$$\begin{aligned} \delta S|_{U,V} &= 0, \quad (\text{Gleichgewicht}) \\ \delta^2 S|_{U,V} &< 0. \quad (\text{Stabilität}) \end{aligned} \quad (4.44)$$

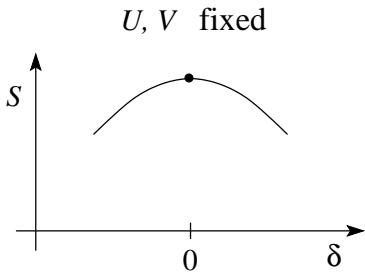


Abb. 4.9: Entropie unter dem Einfluss einer virtuellen Zustandsänderung  $\delta$  weg vom Gleichgewicht.

Als Anwendung betrachten wir unser Kolbensystem: Eine Auslenkung  $\delta V_1$  ergibt mit (4.42)

$$\delta S|_{U,V} = \frac{1}{T}(p_1 - p_2)\delta V_1.$$

Im Gleichgewicht muss  $\delta S = 0$  gelten und damit

$$p_1 = p_2 \quad \text{im Gleichgewicht.} \quad (4.45)$$

Ebenso können wir eine Hemmung in  $U$  einführen. Mit  $\delta U_1 = -\delta U_2$  erhalten wir

$$\begin{aligned} \delta S|_{U,V} &= \frac{\partial S_1}{\partial U_1}\Big|_{U,V} \delta U_1 + \frac{\partial S_2}{\partial U_2}\Big|_{U,V} \delta U_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \delta U_1 = 0 \text{ im GG} \\ &\Rightarrow T_1 = T_2 \quad \text{im Gleichgewicht.} \end{aligned} \quad (4.46)$$

Wir können auch weiter gehen und ein gehemmtes System untersuchen. Dabei verfolgen wir die Evolution eines gehemmten Systems mit  $Y_i \neq 0$  nach Freigabe einer Hemmung. Gemäss (4.43) muss die Entropie bei Lockerung der Hemmung zunehmen, also (vgl. Abb. 4.10)

$$\delta S|_{U,V} > 0 \quad (4.47)$$

(das System nähert sich unter Ablauf irreversibler Prozesse dem ungehemmten Gleichgewichtszustand). Für das obige Beispiel (Hemmung in  $U$ ) finden

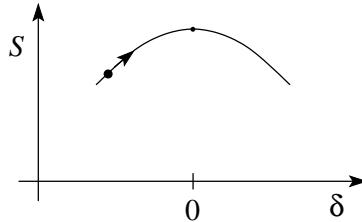


Abb. 4.10: Die Entropie nimmt bei einer Freigabe der Hemmung zu.

wir

$$\delta S = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \delta U_1 > 0.$$

Mit  $T_1 > T_2$  muss  $\delta U_1 < 0$  und Wärme fliesst vom heisseren zum kälteren Teil des Systems, um das Gleichgewicht zu erreichen.

Die Gleichung (4.44),  $\delta^2 S|_{U,V} < 0$ , garantiert die *Stabilität* des Gleichgewichtszustandes. Als Konsequenz findet man, dass die Koeffizienten  $c_v$  und  $\kappa_T$  positive Werte annehmen müssen,

$$c_v > 0, \quad \kappa_T > 0 \quad (\text{Stabilität}). \quad (4.48)$$

Die Herleitung involviert die Entwicklung von  $S$  bis in zweiter Ordnung in den Deviationen  $\delta T$  und  $\delta V$ ,

$$\begin{aligned} \delta^2 S &= \frac{1}{2} [S(U + \delta U, V + \delta V) + S(U - \delta U, V - \delta V)] - S(U, V) \\ &= \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} (\delta U)^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \delta U \delta V + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} (\delta V)^2. \end{aligned}$$

Mit  $\partial S/\partial U = 1/T$ ,  $\partial S/\partial V = p/T$  erhalten wir

$$\begin{aligned}\delta\left(\frac{1}{T}\right) &= \frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\delta U + \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\delta V, \\ \delta\left(\frac{p}{T}\right) &= \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\delta U + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\delta V. \\ \Rightarrow \delta^2 S &= \delta\left(\frac{1}{T}\right)\delta U + \delta\left(\frac{p}{T}\right)\delta V \\ &= -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\Big|_V\delta T + \frac{\partial U}{\partial V}\Big|_T\delta V\right)\delta T - \frac{1}{T^2}p\delta V\delta T \\ &\quad + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\Big|_V\delta T + \frac{\partial p}{\partial V}\Big|_T\delta V\right)\delta V \\ &= -\frac{c_v}{T^2}(\delta T)^2 - \frac{1}{T^2}\left[\frac{\partial U}{\partial V}\Big|_T + p - T\frac{\partial p}{\partial T}\Big|_V\right]\delta V\delta T \\ &\quad - \frac{1}{TV\kappa_T}(\delta V)^2 < 0 \rightarrow c_v, \kappa_T > 0.\end{aligned}$$

Dabei verschwindet der zweite Term in der letzten Gleichung wegen (4.33).

## 4.4 Innere Energie U als thermodynamischen Potential

Die obige Diskussion 4.2 und 4.3 hat die Bedeutung von  $S$  als thermodynamisches Potential illustriert. Ebenso wie  $S$  ist auch  $U$  ein thermodynamisches Potential, nun in den Variablen  $S$  und  $V$  (siehe (4.31)). Nebst der Herleitung von kalorischen und thermischen Zustandsgleichungen aus  $U(S, V)$  liefert das Studium von  $U$  auch ein Extremalprinzip. Wir schreiben (4.24) in differentieller Form für ein an ein Reservoir (mit index ‘0’ bezeichnet) gekoppeltes System

$$dS + dS_0 \geq \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (4.49)$$

Für die erste Beziehung gilt Gleichheit falls der betrachtete Prozess im Gesamtsystem reversibel abläuft; da System und Reservoir als Gesamtsystem abgeschlossen sind ändert sich der Wärmeinhalt im Gesamtsystem nicht,  $\delta Q = 0$ . Das Reservoir mit der Temperatur  $T$  erlaube den reversiblen Austausch von Wärme mit dem System,  $dS_0 = \delta Q_{0\text{rev}}/T$ . Gemäss 1. HS ist  $\delta Q_{0\text{rev}} = -\delta Q_{\text{rev}} = -dU - p dV$ , und wir finden (wieder mit Gleichheit für reversible Prozesse im Gesamtsystem)

$$dS \geq \frac{1}{T}(dU + p dV) \quad (4.50)$$

Die Beziehung (4.50) ersetzt die im abgeschlossenen System ( $U, V = \text{const.}$ ) geltende Beziehung  $dS \geq 0$  im wenn wir das System an ein Reservoir koppeln, das den Austausch von Wärme und Arbeit erlaubt ( $U, V \neq \text{const.}$ , bei

konstanter Temperatur  $T$ , konstantem Druck  $p$ ). Die Relation (4.50) ergibt für  $S, V = \text{const.}$  ein Minimalprinzip für  $U$ , vgl. Abb. 4.11

$$\begin{aligned} dU &\leq 0, & U \text{ kann bei fixem } S, V \text{ nur abnehmen,} \\ \delta U|_{S,V} &= 0, & \text{Gleichgewicht,} \\ \delta^2 U|_{S,V} &> 0, & \text{Stabilität.} \end{aligned} \quad (4.51)$$

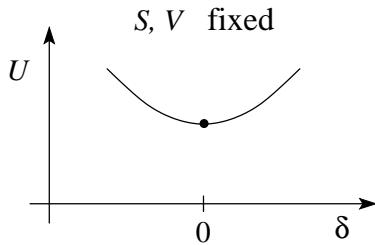


Abb. 4.11: Innere Energie  $U$  unter dem Einfluss einer virtuellen Zustandsänderung  $\delta$ .

## 4.5 Mehrkomponenten- und Mehrphasensysteme

Bis anhin haben wir nur einkomponentige und einphasige Systeme betrachtet. Oft sollen jedoch Systeme mit  $r$  Komponenten analysiert werden, die in  $\nu$  Phasen vorkommen können. Mögliche Phasen sind fest, flüssig und gasförmig; die Komponenten können sich dabei auf diese Phasen aufteilen. Es bezeichne  $n_i^{(\alpha)}$  die Anzahl Mole der Komponente  $i$ , die in der Phase  $\alpha$  vorliegt,

$$n_i = \sum_{\alpha=1}^{\nu} n_i^{(\alpha)} \quad (4.52)$$

gibt die Stoffmenge der  $i$ -ten Komponente im System an. Ebenso verteilt sich die Gesamtenergie, die Gesamtentropie und das Gesamtvolumen auf die einzelnen Phasen,

$$U = \sum_{\alpha} U^{(\alpha)}, \quad S = \sum_{\alpha} S^{(\alpha)}, \quad V = \sum_{\alpha} V^{(\alpha)}. \quad (4.53)$$

Wir definieren das chemische Potential der Komponente  $i$  in Phase  $\alpha$ ,  $\mu_i^{(\alpha)}$ , als die Energieänderung bei einer reversiblen Änderung der Molzahl  $n_i^{(\alpha)}$ ,

$$\mu_i^{(\alpha)} = \frac{\partial U}{\partial n_i^{(\alpha)}} \Big|_{S, V, n_j^{(\beta)} \text{ ohne } n_i^{(\alpha)}} \quad (4.54)$$

Für das Differential der inneren Energie erhalten wir dann

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i. \quad (4.55)$$

Dass im Gleichgewicht tatsächlich  $T^{(\mu)} = T^{(\nu)} = T$ ,  $p^{(\mu)} = p^{(\nu)} = p$ ,  $\mu_i^{(\mu)} = \mu_i^{(\nu)} = \mu_i$  gilt, ersehen wir leicht aus dem Minimumsprinzip für  $U$ : Für eine virtuelle Verschiebung aus dem Gleichgewicht gilt

$$0 = \delta U|_{S,V,n_i} = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left[ T^{(\alpha)} \delta S^{(\alpha)} - p^{(\alpha)} \delta V^{(\alpha)} + \sum_{i=1}^r \mu_i^{(\alpha)} \delta n_i^{(\alpha)} \right] \quad (4.56)$$

mit

$$\sum_{\alpha} \delta S^{(\alpha)} = 0, \quad \sum_{\alpha} \delta V^{(\alpha)} = 0, \quad \sum_{\alpha} \delta n_i^{(\alpha)} = 0.$$

Für ein Zwei-Phasensystem ist demnach  $\delta S^{(1)} = -\delta S^{(2)}$ ,  $\delta V^{(1)} = -\delta V^{(2)}$ ,  $\delta n_i^{(1)} = -\delta n_i^{(2)}$ ,

$$\begin{aligned} 0 = \delta U|_{S,V,n_i} &= [T^{(1)} - T^{(2)}] \delta S^{(1)} - [p^{(1)} - p^{(2)}] \delta V^{(1)} \\ &\quad + \sum_{i=1}^r [\mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)}] \delta n_i^{(1)}, \quad \forall \delta S^{(1)}, \delta V^{(1)}, \delta n_i^{(1)}, \\ \Rightarrow T^{(1)} &= T^{(2)} = T, \quad p^{(1)} = p^{(2)} = p, \quad \mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i. \end{aligned} \quad (4.57)$$

Die Verallgemeinerung auf  $\alpha$  Phasen ist trivial.

Zum besseren Verständnis des chemischen Potentials betrachte man das einkomponentige Zwei-Phasensystem mit  $\mu^{(1)} > \mu^{(2)}$ . Entfernen der Hemmung vermindert die innere Energie,

$$0 > \delta U = \frac{\mu^{(1)}}{T} \delta n^{(1)} + \frac{\mu^{(2)}}{T} \delta n^{(2)} = \frac{1}{T} (\mu^{(1)} - \mu^{(2)}) \delta n^{(1)}, \quad (4.58)$$

und mit  $\delta n^{(1)} < 0$  fliesst Masse vom höheren zum niedrigeren chemischen Potential durch Umwandlung von der (1)-Phase in die (2)-Phase. Schliesslich verlangt die Stabilität des Gleichgewichtes verlangt, dass die Eigenwerte der Matrix

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial n_k} \right|_{T,p} \quad (4.59)$$

positiv sind.



## Kapitel 5

# Thermodynamische Potentiale

Im vorigen Kapitel haben wir zwei thermodynamische Potentiale gefunden: die Entropie  $S(U, V)$  als Funktion der extensiven Variablen ‘innere Energie  $U$ ’ und ‘Volumen  $V$ ’ und  $U(S, V)$ . Dabei ist die Wahl der Variablen fixiert, zu  $S$  gehören  $U$  und  $V$ , zu  $U$  gehören  $S$  und  $V$ . Insbesondere gelten die Extremalprinzipien für  $S$  bei festem  $U, V$  und für  $U$  bei festem  $S, V$ . Experimentell sind aber oft  $T$  und  $V$ , noch öfter  $p$  und  $T$  vorgegeben; entsprechend wünschen wir uns zugehörige Potentiale für diese Fälle.

### 5.1 Legendre Transformation

Um diese Potentiale zu finden, müssen wir die in  $S$  und  $U$  enthaltene Information behalten, ein einfaches Ersetzen der Variablen in  $S$  oder  $U$  kann nicht funktionieren. Wir können aber ausnützen, dass  $S$  in  $U$  und  $V$  konkav ist, d.h.,

$$\begin{aligned} S(tX_1 + (1-t)X_2) &\geq tS(X_1) + (1-t)S(X_2) \\ X &= U, V, \end{aligned} \tag{5.1}$$

respektive,  $U$  ist in  $S$  und  $V$  konvex. Wir können dann benutzen, dass die Legendre-Transformierte einer konvexen Funktion  $f(x)$ ,

$$\mathcal{L}f(y) = \sup_x [xy - f(x)] \tag{5.2}$$

wiederum konvex ist und im strikten konvexen und differenzierbaren Fall involutiv ist,

$$\mathcal{L}(\mathcal{L}f) = f; \tag{5.3}$$

es geht also keine Information verloren.

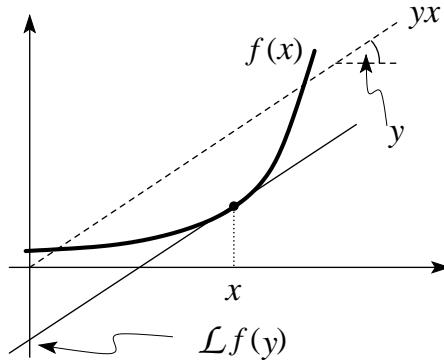


Abb. 5.1: Legendre-Transformation  $\mathcal{L}f(y)$  der Funktion  $f(x)$ .

Die graphische Darstellung der Legendre Transformation ist in Abb. 5.1 gezeigt. Ist die Funktion  $f$  nicht strikte konvex mit geraden Stücken, so gehen ‘Geraden in  $f$ ’ in ‘Knicke in  $\mathcal{L}$ ’ über, vgl. Abb. 5.2. Dies ist bei Phasenübergängen relevant.

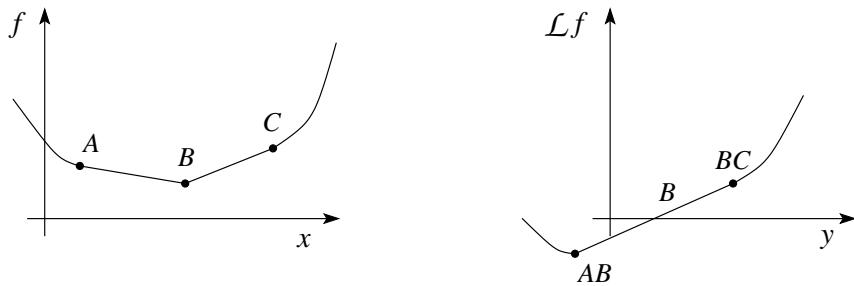


Abb. 5.2: Legendre-Transformation einer nicht streng konvexen Funktion  $f$ . Dabei werden ‘Geradenstücke’ in ‘Knicke’ überführt und umgekehrt.

Aus der Mechanik ist bekannt, dass die Legendre-Transformation mit der konjugierten Variablen gerade die Rolle der beiden Variablen vertauscht. Entsprechend erzeugen wir uns im folgenden neue thermodynamische Potentiale via Legendre-Transformation. Ausgangspunkt ist die innere Energie  $U(S, V)$ .

## 5.2 Freie Energie $F$

Die Freie Energie wird mit  $F(T, V, n)$  bezeichnet,  $n$  die Molzahl. Wir wollen die Variable  $S$  in  $U$  durch ihre konjugierte Variable  $\partial_S U|_{V,n} = T$  ersetzen und definieren  $F$  als die Legendre-Transformation von  $U$  in  $S$ ,

$$F(T, V, n) = \left[ U - \frac{\partial U}{\partial S} \Big|_{V,n} S \right] (T, V, n) = [U - TS](T, V, n). \quad (5.4)$$

Tatsächlich tauchen im Differential von  $F$  die Variablen  $T$ ,  $V$  und  $n$  als die natürlichen Variablen auf,

$$\begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT = TdS - pdV + \mu dn - TdS - SdT \\ &\Rightarrow dF = -pdV - SdT + \mu dn. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Die Differentiale ergeben

$$\frac{\partial F}{\partial V}\Big|_{T,n} = -p, \quad \frac{\partial F}{\partial T}\Big|_{V,n} = -S, \quad \frac{\partial F}{\partial n}\Big|_{T,V} = \mu, \quad (5.6)$$

und die Bedingung der Integrabilität führt (unter anderem) auf

$$\frac{\partial p}{\partial T}\Big|_V = \frac{\partial S}{\partial V}\Big|_T. \quad (5.7)$$

(5.7) ist eine der berühmten *Maxwell-Relationen*. Ersetzen wir in (5.7)  $dS = \delta Q_{\text{rev}}/T$ , so ergibt sich mit (1.18) die Beziehung

$$p\beta = \frac{\partial p}{\partial T}\Big|_V = \frac{1}{T} \frac{\delta Q}{\delta V}\Big|_T, \quad (5.8)$$

die sich im Fall von Phasenübergängen als *Clapeyron'sche Gleichung* wiederfindet ( $\delta Q/dV|_T$  ist die isotherme Ausdehnungswärme).

Nach Konstruktion ist  $F$  konvex in den extensiven Variablen  $V$  und  $n$  und konkav in der intensiven Variable  $T$ . Es gilt ein Minimumsprinzip in  $V$  und  $n$ ,

$$\begin{aligned} dF &\leq 0, & (F \text{ kann bei fixen } T, V \text{ nur abnehmen}) \\ \delta F|_{T,V,n} &= 0, & (\text{Gleichgewicht}) \\ \delta^2 F|_{T,V,n} &> 0. & (\text{Stabilität}) \end{aligned} \quad (5.9)$$

Die erste Gleichung folgt aus (4.50),

$$\begin{aligned} TdS &\geq dU + pdV & \rightarrow & -pdV \geq dU - TdS|_{T,V} \\ dF &= d(U - TS)|_{T,V} = dU - TdS & \rightarrow & 0 \geq dF. \end{aligned}$$

### 5.3 Enthalpie $H$

Die Enthalpie wird mit  $H(S, p, n)$  bezeichnet. Ausgehend von  $U(S, V, n)$  ersetzen wir  $V$  durch  $\partial_V U|_{S,n} = -p$ ,

$$H(S, p, n) = [U + pV](S, p, n). \quad (5.10)$$

$H$  ist konkav in  $p$  und konvex in  $S$  und  $n$ ;  $H$  ist im Gleichgewichtszustand *minimal* bezüglich Hemmungen in  $S$  und  $n$ . Das Differential hat die Form

$$dH = TdS + Vdp + \mu dn,$$

$$\frac{\partial H}{\partial S} \Big|_{p,V} = T, \quad \frac{\partial H}{\partial p} \Big|_{S,n} = V, \quad \frac{\partial H}{\partial n} \Big|_{S,p} = \mu. \quad (5.11)$$

## 5.4 Gibbs Potential $G$

Das Gibbs Potential wird mit  $G(T, p, n)$  (freie Enthalpie) bezeichnet. Ausgehend von  $U(S, V, n)$  ersetzen wir  $S$  durch  $\partial_S U|_{V,n} = T$  und  $V$  durch  $\partial_V U|_{S,n} = -p$ ,

$$\begin{aligned} G(T, p, n) &= [U - TS + pV](T, p, n) = [H - TS](T, p, n) \\ &= [F + pV](T, p, n). \end{aligned} \quad (5.12)$$

$G$  ist konkav in  $T$  und  $p$  und proportional zu  $n$ ; das Maximumsprinzip für  $G$  ist für das Einkomponentensystem trivial, vgl. (5.19) und (7.6). Das Differential hat die Form

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn,$$

$$\frac{\partial G}{\partial T} \Big|_{p,n} = -S, \quad \frac{\partial G}{\partial p} \Big|_{T,n} = V, \quad \frac{\partial G}{\partial n} \Big|_{T,p} = \mu. \quad (5.13)$$

## 5.5 Grosses Potential $\Omega$

Die Bezeichnung für das grosse Potential ist  $\Omega(T, V, \mu)$ . Ausgehend von  $U(S, V, n)$  ersetzen wir  $S$  durch  $\frac{\partial U}{\partial S} \Big|_{V,n} = T$  und  $n$  durch  $\frac{\partial U}{\partial n} \Big|_{S,V} = \mu$ ,

$$\Omega(T, V, \mu) = [U - TS - \mu n](T, V, n). \quad (5.14)$$

$\Omega$  ist konkav in  $T$  und  $\mu$  und proportional zu  $V$  (siehe später). Das Differential hat die Form

$$d\Omega = -SdT - pdV - nd\mu,$$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial T} \Big|_{V,\mu} = -S, \quad \frac{\partial \Omega}{\partial V} \Big|_{T,\mu} = -p, \quad \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \Big|_{T,V} = -n. \quad (5.15)$$

## 5.6 Maxwell-Relationen

Sei  $X$  ein Potential in den Variablen  $y_1, \dots, y_n$ . Die Integrabilitätsbedingungen

$$\frac{\partial^2 X}{\partial y_i \partial y_k} = \frac{\partial^2 X}{\partial y_k \partial y_i} \quad (5.16)$$

liefern die Maxwell-Relationen. Die Beziehungen (4.33) bis (4.40) sind Konsequenzen der Maxwell-Relation

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U}.$$

## 5.7 Homogenität und Gibbs-Duhem-Gleichung

Eine Funktion  $f(x_1, \dots, x_n)$  heisst homogen der Ordnung  $k$ , falls

$$f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = \lambda^k f(x_1, \dots, x_n). \quad (5.17)$$

Sei  $k = 1$ , dann ist  $f$  homogen erster Ordnung. Dann gilt das *Eulersche Theorem* (Beweis durch Ableitung von (5.17) nach  $\lambda$ ),

$$f(x_1, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} \Big|_{x_j \neq x_i} \quad (5.18)$$

Die Funktion  $U(S, V, n)$  ist homogen erster Ordnung. Es folgt, dass

$$\begin{aligned} U &= TS - pV + \mu n, \\ F &= -pV + \mu n, \\ H &= TS + \mu n, \\ G &= \mu n, \\ \Omega &= -pV. \end{aligned} \quad (5.19)$$

Das totale Differential der ersten Gleichung aus (5.19) liefert

$$dU = TdS + SdT - pdV + Vdp + \mu dn + nd\mu$$

Nutzt man die Abhängigkeit der Variablen und wählt die extensiven Größen  $S, V$ , und  $n$ , so ist gemäss (4.55)

$$dU = TdS - pdV + \mu dn. \quad (5.20)$$

Die Subtraktion der beiden Gleichungen ergibt die Beziehung von *Gibbs-Duhem*,

$$0 = SdT - Vdp + nd\mu; \quad (5.21)$$

dies bedeutet, dass die intensiven Variablen nicht unabhängig sind. Tatsächlich ist die Funktion  $p(S, V, n_k)$  homogen nullter Ordnung. Es gilt demnach, dass

$$p(S, V, n_1, \dots, n_r) = p(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_r). \quad (5.22)$$

Mit  $\lambda = 1/(n_1 + n_2 + \dots + n_r) = 1/n$ ,  $n$  = totale Stoffmenge in Mol, finden wir mit

$$x_i = \frac{n_i}{n}, \quad \sum_1^r x_i = 1$$

das Ergebnis

$$\begin{aligned} p &= p(S/n, V/n, x_1, \dots, x_r) \\ &= p(S/n, V/n, x_1, \dots, x_{r-1}, 1 - x_1 - x_2 - \dots - x_{r-1}). \end{aligned} \quad (5.23)$$

Es folgt, dass die extensiven Variablen eines  $r$ -komponentigen Systems im Gleichgewicht durch  $2 + r$  extensive Variablen festgelegt sind, während bereits  $1 + r$  intensive Variablen die anderen intensiven Variablen bestimmen (intensive Variablen sind von der Systemgrösse unabhängig). Entsprechend zeigt (5.21), dass die intensiven Variablen eines Systems nicht unabhängig sind.

Eine alternative Herleitung von (5.21) erhält man durch wiederholte Legendre Transformation,

$$\begin{aligned} U - TS &= F \\ F + pV &= G \\ G - \mu n &= 0 \\ \Rightarrow 0 &= SdT - Vdp + nd\mu \end{aligned}$$

mit  $T, p, \mu$  als Variablen.

## 5.8 Zusammenfassung

Es gibt eine Vielzahl von graphischen Hilfsmitteln, um die Resultate dieses Kapitels zu memorisieren. Die Abb. 5.3 zeigt ein hübsches Beispiel.

Die zum Potential benachbarten Variablen sind die natürlichen, zum Potential gehörenden Variablen. Konjugierte Variablen liegen einander gegenüber.

### Differentiale:

Die Differentiale ergeben sich aus der Summe der Produkte der konjugierten Variablen, wobei ein zusätzliches Vorzeichen auftritt, wenn der Pfeil in der Diagonal zum Differential hin zeigt.

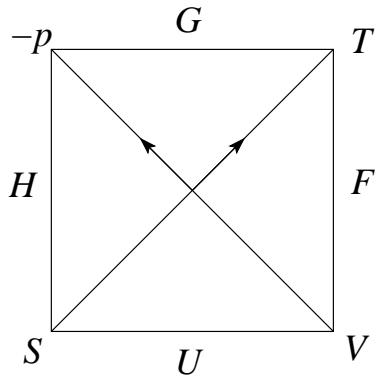


Abb. 5.3: Schema zur Memorierung der Zusammenhänge zwischen Potentialen und Variablen.

Beispiele: Für  $H(S, p)$  zeigt der Pfeil zum Differential  $(-dp)$  hin und weg von  $dS$ , also ist in  $V(-dp)$  ein zusätzliches Vorzeichen zu berücksichtigen,

$$dH = TdS - V(-dp)$$

In  $U(S, V)$  zeigen beide Pfeile weg von den Differentiellen  $dS$  und  $dV$ , also ist

$$dU = TdS + (-p)dV.$$

In  $F(V, T)$  zeigt der Pfeil zum Differential  $dT$ ,

$$dF = -SdT + (-p)dV,$$

und in  $G(p, T)$  zeigen beide Pfeile auf die Differentiale,

$$dG = -SdT - (-dp)V.$$

### Legendre Transformation:

Ausgehend von einem Potential findet man das Nachbarpotential durch Addition des Produktes der konjugierten Variablen, wobei ein zusätzliches Vorzeichen auftritt wenn der Pfeil zur neuen Variablen hinzeigt.

Beispiel  $F(V, T)$  aus  $U(S, V)$ . Die neue Variable ist  $T$ . Der Pfeil zeigt auf  $T$  also tritt ein Vorzeichen zusätzlich auf,

$$F = U - ST.$$

Beispiel  $F(V, T)$  aus  $G(p, T)$ . Die neue Variable ist  $V$ . Der Pfeil zeigt weg von  $V$  also tritt kein Vorzeichen zusätzlich auf,

$$F = G + (-p)V.$$

**Maxwell Relationen:**

Betrachte zwei aufeinanderfolgende Trippel von Ecken, vgl. Abb. 5.4. Die linke Seite der MR wird durch das eine, die rechte Seite durch das andere Trippel definiert. Vorzeichen treten auf bei Linksschrauben und Bewegungen entgegen der Pfeilrichtung, vgl. Beispiele.

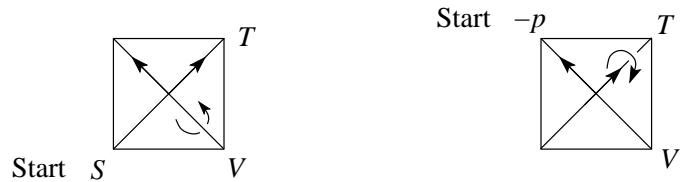


Abb. 5.4: Trippel zur Maxwellrelation  $-\partial_V S|_T = \partial_T(-p)|_V$ .

$$-\frac{\partial S}{\partial V}\Big|_T = +\frac{\partial(-p)}{\partial T}\Big|_V$$



Abb. 5.5: Trippel zur Maxwellrelation  $-\partial_{(-p)} S|_T = -\partial_T(V)|_p$ .

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

## 5.9 Experimentelle Bestimmung der Potentiale

Es sei die thermische,  $p = p(V, T)$ , und die kalorische,  $U = U(V, T)$ , Zustandsgleichung eines Systems bekannt. Mit  $V$  und  $T$  als Variablen ist  $F$  ein

gutes Potential. Wir finden die Entropie  $S(T, V)$  aus

$$\begin{aligned} TdS &= dU + pdV \\ TdS = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V dT + T \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T dV &= \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_V dT + \left( p + \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T \right) dV \\ \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V &= \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_V = \frac{c_v(V, T)}{T}, \quad (5.24) \\ \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T &= \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T + p \right), \end{aligned}$$

(5.25)

oder via Maxwell-Beziehung

$$= \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V.$$

Damit wird  $S(V, T)$  via Integration aus  $c_v$  und  $\partial_T p|_V$  oder  $\partial_V U|_T$  berechnet. Damit ist  $F(V, T)$  durch  $U(V, T)$  und  $p(V, T)$  bis auf einen Term  $TS_0$  ( $S_0$  eine Integrationskonstante) bestimmt. Die Integrationskonstante  $S_0$  wird durch den 3. Hauptsatz festgelegt.



# Kapitel 6

## Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

Der dritte Hauptsatz führt keine neuen Zustandsgrößen ein, macht aber die Zustandsgrößen  $S, F, G, \dots$  numerisch bestimmt und damit praktisch brauchbar. Die Plancksche Formulierung des Nernstschen Wärmetheorems (=3. Hauptsatz) besagt, dass sich die Entropie beim absoluten Nullpunkt einem vom Druck, Aggregatzustand, usw. unabhängigen Wert  $S_0$  nähert; ohne Beschränkung der Allgemeinheit kann  $S_0 = 0$  gewählt werden. Damit wird es möglich, Entropien verschiedener Phasen (verschiedener Zustandsflächen) und Systeme zu vergleichen. Der 3. HS wird im Rahmen der Quantenstatistik einfach verständlich (bei  $T = 0$  ist (fast) jedes System im quantenmechanischen Grundzustand). Der 3. Hauptsatz hat einige interessante Konsequenzen.

### 6.1 Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten

Die Maxwell-Relation für  $G$  besagt, dass

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T \rightarrow 0 \quad \text{für } T \rightarrow 0 \quad (6.1)$$

( $S$  wird druckunabhängig für  $T \rightarrow 0$ ), diejenige für  $F$  führt auf

$$\beta = \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V = \frac{1}{p} \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T \rightarrow 0 \quad \text{für } T \rightarrow 0. \quad (6.2)$$

## 6.2 Spezifische Wärmen

Die spezifischen Wärmen

$$c_v = T \frac{\partial s}{\partial T} \Big|_V, \quad c_p = T \frac{\partial s}{\partial T} \Big|_p \quad (6.3)$$

verschwinden für  $T \rightarrow 0$ , denn

$$s(v, T) = \int_0^T dT' \frac{c_v(v, T')}{T'} + s_v(v), \quad (6.4)$$

$$s(p, T) = \int_0^T dT' \frac{c_p(p, T')}{T'} + s_p(p), \quad (6.5)$$

und  $s_v(v) = s_{v0}$ ,  $s_p(p) = s_{p0}$ , da  $s(T \rightarrow 0)$  unabhängig von  $v$  und  $p$  wird (oBdA  $s_{v0} = 0$ ,  $s_{p0} = 0$ ). Damit die Integrale für  $T \rightarrow 0$  nicht divergieren, müssen  $c_p, c_v(T \rightarrow 0) \rightarrow 0$ . Für elastische Körper ist  $c_v \propto T^3$ , für ein Elektronengas  $c_v \propto T$ .

## 6.3 Ideales Gas

Mit  $s = s_0 + c_v \ln T/T_0 + (R/\mu) \ln(V/V_0)$  widerspricht das ideale Gas dem 3. Hauptsatz. Die Auflösung des Problems ergibt sich aus der Quantenstatistik: Bei tiefen Temperaturen versagt die Approximation des idealen Gases. Quanteneffekte sind relevant und die Statistik der Teilchen, Fermionen oder Bosonen, muss einbezogen werden. Das Verhalten der Quantengase weicht dramatisch vom idealen Gas ab: Fermionen gehen in einen entarteten Zustand über (gefüllter Fermisee), beim Bose Gas tritt Bose-Einstein-Kondensation in einen makroskopisch besetzten Zustand auf. In beiden Fällen wird der 3. Hauptsatz befolgt.

## 6.4 Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes

Mit (6.1), (6.5) erhalten wir

$$V\alpha = -\frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T = -\frac{\partial}{\partial p} \int_0^T dT' \frac{c_p(p, T')}{T'} = -\int_0^T \frac{\partial c_p}{\partial p} \Big|_{T'} \frac{dT'}{T'}.$$

Für  $c_p$  schreiben wir  $c_p = a(p)T^x + \dots$ ,

$$V\alpha = -\int_0^T dT \frac{\partial a}{\partial p} T^{x-1} = -T^x \frac{\partial_p a}{x} \propto c_p$$

$$\Rightarrow \frac{V\alpha}{c_p} \rightarrow \text{const.} \neq 0 \quad \text{für } T \rightarrow 0. \quad (6.6)$$

Mit (4.37) in der Form

$$TdS = c_p dT - TV\alpha dp$$

finden wir, dass die *adiabatische Expansion* mit Druckabfall  $dp$  für  $T \rightarrow 0$  immer kleinere Temperaturschritte  $dT < 0$  erzeugt,

$$dT = \left( \frac{V\alpha}{c_p} \right) T dp. \quad (6.7)$$

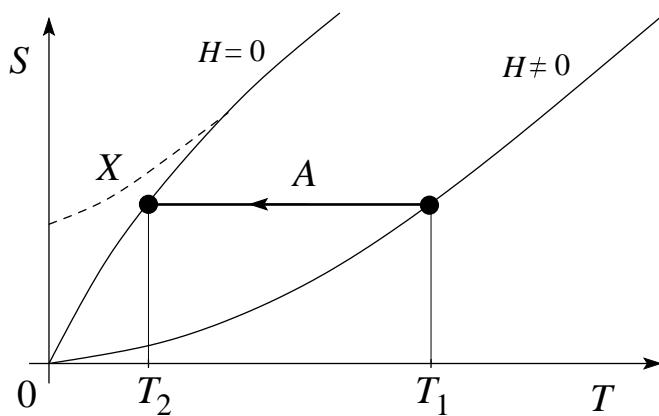


Abb. 6.1: Adiabatische Entmagnetisierung: Die obere Kurve beschreibt die Abnahme der Entropie mit fallender Temperatur wenn der Spin durch das Magnetfeld  $H$  nicht ausgerichtet wird. Ein endliches  $H$  Feld richtet die Spins aus (also wird die Entropie reduziert), weshalb die Entropiekurve für  $H > 0$  unterhalb derer bei  $H = 0$  zu liegen kommt. Die gestrichelte Kurve  $S(H = 0) = X$  widerspricht dem 3. HS.

Auch andere Abkühlmethoden erlauben es nicht den absoluten Nullpunkt zu erreichen. Im Prozess der *adiabatische Entmagnetisierung* bringt uns die Adiabate  $A$  (mit  $S = \text{const.}$ ) beim Abschalten des Feldes von  $T_1$  nach  $T_2 < T_1$ , aber nicht nach 0, vgl. Abb. 6.1. Wäre  $S(H = 0) = X$ , so würden wir  $T = 0$  erreichen, aber die Abhängigkeit  $X$  widerspricht dem 3. Hauptsatz.

## 6.5 Gläser

Ein typischer Glasformer ist  $SiO_x$  (Siliziumoxyd). Das Material kann für  $T \rightarrow 0$  in kristalliner Form auftreten (Quarz), es kann aber bei raschem

Abkühlen in einer nichtkristallinen ungeordneten Form gefangen werden; man spricht von einem Glaszustand, mit Atomen eingefroren in fixen Positionen die aber keine Ordnung zeigen. Die Unordnung im System schlägt sich in der Verletzung des 3. Hauptsatz nied — die Entropie geht nicht auf Null (die Entropie verschwindet für eine spezifische Kategorie von Freiheitsgraden, die sich im Gleichgewicht befinden (Schwingungsfreiheitsgrade)). Die Theorie der Gläser ist (relativ) neu, schwierig, und nicht vollständig entwickelt. Eine der grundlegenden Ideen ist, dass für  $T \rightarrow 0$  unendlich viele gleichwertige ungeordnete Zustände existieren, welche durch unendlich hohe Barrieren voneinander getrennt sind — das System wird in einem dieser Zustände gefangen. Verschiedene Typen von Gläsern werden diskutiert, z.B., Spin-Gläser, Orientierungsgläser, Eichgläser, Vortex-Gläser, und Fens tergläser (wahrscheinlich metastabil). Am weitesten entwickelt ist die Theorie der Spin-Gläser, wo eine exakte Lösung des Problems mit langreichweiter Wechselwirkung zwischen den Spins existiert (Sherrington-Kirkpatrick Modell, Molekularfeld Theorie, Lösung von Parisi/Talagrand, gebrochene Replica Symmetrie). Echte Spin-gläser mit kurzreichweiter Wechselwirkung (Edwards-Anderson Modell) scheinen sich wesentlich von dieser Lösung zu unterscheiden.

## Kapitel 7

# Phasenübergänge und Phasengleichgewichte

Betrachte als einfachstes System ein einkomponentiges Gas. Im Idealfall nicht-wechselwirkender Atome (ideales Gas) müssen wir erwarten, dass einzige Gasphase auftritt. Existiert aber eine Wechselwirkung zwischen den Atomen, so können wir ein interessantes *Phasendiagramm* erwarten. Betrachte zum Beispiel das *Potential* wie in der Figur mit kurzreichweiter

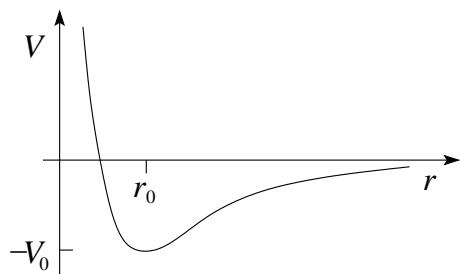


Abb. 7.1: Skizze des Van der Waals-Potentials zwischen neutralen Atomen, attraktiv bzw. repulsiv bei grossen bzw. kleinen Distanzen.

Repulsion und langreichweiter Attraktion (z.B., das Van der Waals Potential zwischen neutralen Atomen,  $V \propto -r^{-6}, -r^{-7}$  bei mittleren und grossen Distanzen, Coulomb/Pauli-Repulsion bei kurzen Distanzen). Das Potentialminimum bei  $r_0$  führt neue Energie- und Längenskalen ins System ein. Für  $T < V_0$  können die Atome dieses Energieminimum nutzen und eine neue Phase mit hoher Dichte  $\rho_0 \sim r_0^{-3}$  bilden, die in Konkurrenz mit der Gasphase  $\rho_g \ll r_0^{-3}$  steht. Die neue Hochdichtephase kann eine Flüssigkeit (keine Orientierung, keine Fernordnung, kein Schermodul, diffusive Dynamik der Teilchen) oder einen Festkörper bilden (langreichweite Orientierungs- und Positionsordnung, endlicher Schermodul, harmonische Dynamik der Teilchen (Debye-Waller Faktor)). Tatsächlich sind zumeist alle diese Phasen bei pas-

senden Umständen realisiert. In der Theorie der Phasenübergänge wird studiert, welche thermodynamischen Phasen in einem System auftreten können, wie und wann sie ineinander transformieren, und welche Eigenschaften sie charakterisieren. Das Thema ist auch heute aktuell und wird üblicherweise in zwei grossen Blöcken behandelt, einmal hier in der Thermodynamik und später noch einmal in der statistischen Mechanik Vorlesung.

## 7.1 Gibbssche Phasenregel und Phasendiagramme

Wir wollen zuerst untersuchen, welche Strukturen ein Phasendiagramm auszeichnen. Experimentell werden zumeist die intensiven Parameter  $T$ ,  $p$  und die Stoffmengen  $n_i$  vorgegeben; deren Verteilung  $n_i^{(\alpha)}$  auf die  $\nu$  Phasen (vgl. Abschnitt 4.5) wollen wir hier untersuchen. Die relevanten Gleichgewichtsparameter sind die chemischen Potentiale

$$\mu_i^{(\alpha)}(p, T, x_1^{(\alpha)}, \dots, x_{r-1}^{(\alpha)}) \quad (7.1)$$

der  $r$  Komponenten;  $x_i^{(\alpha)} = n_i^{(\alpha)} / n^{(\alpha)}$ ,  $\sum_{i=1}^r x_i^{(\alpha)} = 1$ , sind die relativen Molzahlen der  $i$ -ten Komponente in der  $\alpha$ -Phase. Im Gleichgewicht gilt, dass die chemischen Potentiale gleich sind und wir erhalten  $r(\nu - 1)$  Gleichungen

$$\mu_i^{(\alpha)}(p, T, x_1^{(\alpha)}, \dots, x_{r-1}^{(\alpha)}) = \mu_i^{(\beta)}(p, T, x_1^{(\beta)}, \dots, x_{r-1}^{(\beta)}) \quad (7.2)$$

für die  $2 + \nu r - \nu = 2 + \nu(r - 1)$  intensiven Variablen (2 aus  $p, T$ ,  $\nu r$  aus  $r$  Komponenten in  $\nu$  Phasen,  $\nu$  Gleichungen  $\sum_i x_i^{(\alpha)} = 1$ ). Dabei verbleiben uns  $f = 2 + \nu(r - 1) - r(\nu - 1)$  Freiheitsgrade im System,

$$\text{Gibbssche Phasenregel} \quad f = 2 + r - \nu. \quad (7.3)$$

Zum Beispiel gilt für ein  $r = 1$ -Komponentensystem, dass eine reine Phase ( $\nu = 1$ ) bei ‘allen’ Werten von  $p$  und  $T$  realisiert werden kann. Bei zwei koexistierenden Phasen ( $\nu = 2$ ) bleibt nur ein Freiheitsgrad übrig, d.h., der Phasenübergang mit zwei simultan existierenden Phasen definiert eine Linie im  $p, T$ -Diagramm,

$$\mu^{(\alpha)}(p, T) = \mu^{(\beta)}(p, T) \rightarrow p_{\alpha\beta}(T). \quad (7.4)$$

Schliesslich können drei Phasen  $\alpha, \beta, \gamma$  in einem Punkt des  $p, T$ -Phasendiagramms koexistieren,

$$\begin{aligned} \mu^{(\alpha)}(p, T) &= \mu^{(\beta)}(p, T) \rightarrow p_{\alpha\beta}(T), \\ \mu^{(\beta)}(p, T) &= \mu^{(\gamma)}(p, T) \rightarrow p_{\beta\gamma}(T), \\ \mu^{(\gamma)}(p, T) &= \mu^{(\alpha)}(p, T) \rightarrow p_{\gamma\alpha}(T), \end{aligned} \quad (7.5)$$

Diese drei Linien schneiden sich in einem Punkt, dem Tripelpunkt  $p_{\alpha\beta\gamma}, T_{\alpha\beta\gamma}$ .

Die Koexistenz von vier Phasen kann in einem Einkomponentensystem nicht auftreten. Ein typisches Phasendiagramm hat dann die Form wie in Abb. 7.2 skizziert. Den kritischen Endpunkt der  $\alpha$ - $\beta$ -Phasenlinie können wir verstehen, wenn wir die Phasenbedingung (7.4) genauer betrachten.

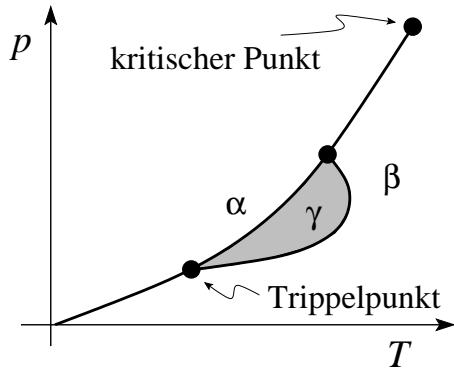


Abb. 7.2: Typisches Phasendiagramm mit mehreren Phasen und Phasenlinien/Übergängen.

## 7.2 Gibbssche Flächen und erste Ordnung Phasenübergang

Jede Phase  $\alpha$  definiert eine Fläche  $\mu^{(\alpha)}(p, T)$  (Gibbssche Fläche), vgl. Abb. 7.3.

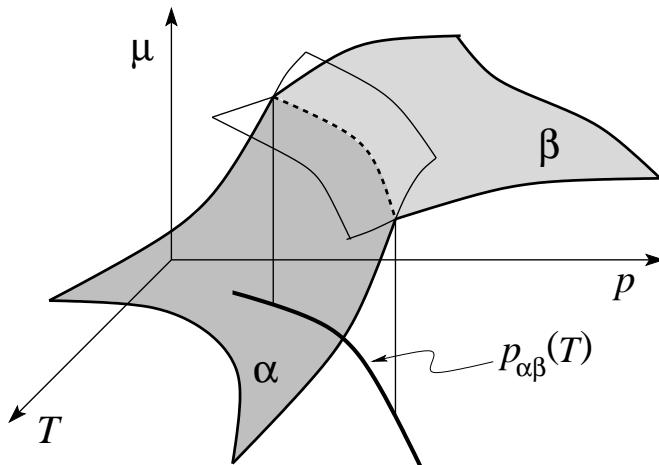


Abb. 7.3: Gibbssche Flächen für zwei Phasen  $\alpha$  und  $\beta$ . Die Phase minimaler Energie wird realisiert. Auf der Schnittlinie wandelt sich eine Phase in die andere um. Die plötzliche Änderung der Steigung der Fläche impliziert Sprünge in den konjugierten Variablen  $V$  und  $S$ . Die Sprünge werden durch die Clapeyronsche Gleichung verknüpft.

## 58 KAPITEL 7. PHASENUBERGÄNGE UND PHASENGLICHGEWICHTE

Im Gleichgewicht ist

$$G(p, T) = n^{(\alpha)} \mu^{(\alpha)}(p, T) + n^{(\beta)} \mu^{(\beta)}(p, T) \quad (7.6)$$

minimal, d.h. für  $p > p_{\alpha\beta}$  ist  $n^{(\alpha)} = 0$  und für  $p < p_{\alpha\beta}$  ist  $n^{(\beta)} = 0$ . Im allgemeinen schneiden sich die Gibbsschen Flächen unter einem endlichen Winkel und beide extensiven Variablen  $V$  (konjugiert zu  $p$ ) und  $S$  (konjugiert zu  $T$ ) springen am Phasenübergang,

$$\begin{aligned} \Delta v(T) &= v^{(\alpha)}(p_{\alpha\beta}(T), T) - v^{(\beta)}(p_{\alpha\beta}(T), T) \\ &= \frac{\partial \mu^{(\alpha)}}{\partial p} \Big|_T - \frac{\partial \mu^{(\beta)}}{\partial p} \Big|_T \neq 0, \\ \Delta s(T) &= s^{(\alpha)}(p_{\alpha\beta}(T), T) - s^{(\beta)}(p_{\alpha\beta}(T), T) \\ &= -\frac{\partial \mu^{(\alpha)}}{\partial T} \Big|_{p_{\alpha\beta}} + \frac{\partial \mu^{(\beta)}}{\partial T} \Big|_{p_{\alpha\beta}} \neq 0. \end{aligned} \quad (7.7)$$

Diese Sprünge sind wiederum thermodynamisch (geometrisch, vgl. Abb. 7.3) verknüpft: Mit (7.4) und (7.7) sowie  $d\mu = -sdT + vdp$  gilt die Gleichung von Clausius-Clapeyron (vgl. (5.8))

$$\begin{aligned} -s^{(\alpha)}dT + v^{(\alpha)}dp &= -s^{(\beta)}dT + v^{(\beta)}dp \\ \Rightarrow \frac{dp_{\alpha\beta}}{dT} &= \frac{\Delta s(T)}{\Delta v(T)}. \end{aligned} \quad (7.8)$$

Ein Phasenübergang mit Sprüngen in den ersten Ableitungen des Gibbs-Potentials (Sprüngen in den intensiven Variablen) heisst *Phasenübergang erster Ordnung*. Man spricht von einem Phasenübergang  $n$ -ter Ordnung, wenn Sprünge erstmalig in den  $n$ -ten Ableitungen des Potentials auftreten<sup>1</sup>. Einen Phasenübergang zweiter Ordnung erhalten wir, wenn die Schnittlinie der Gibbs'schen Flächen terminiert, vgl. Abb. 7.4.

### 7.2.1 Kritischer Punkt, 2-te Ordnung Übergang

Der Punkt  $C$  heisst *kritischer Punkt*; die Phasenlinie erster Ordnung  $p_{\alpha\beta}$  endet in einem Phasenübergang zweiter Ordnung.

Am Phasenübergang transformiert sich bei *konstantem  $p$  und  $T$*  eine niedrig-entropische<sup>2</sup>, kleinvolumige<sup>3</sup> Phase in eine hoch-entropische, grossvolumige Phase. Während des Umwandlungsprozesses muss die *latente Wärme*

$$\Delta h = \Delta\mu + T\Delta S + s\Delta T = T\Delta s = \ell \quad (7.9)$$

---

<sup>1</sup>Heute unterscheidet man allerdings zumeist nur zwischen Phasenübergängen erster und zweiter Ordnung.

<sup>2</sup>Wir betrachten  $T$  zunehmend.

<sup>3</sup>bei Wasser-Eis grossvolumige, siehe später

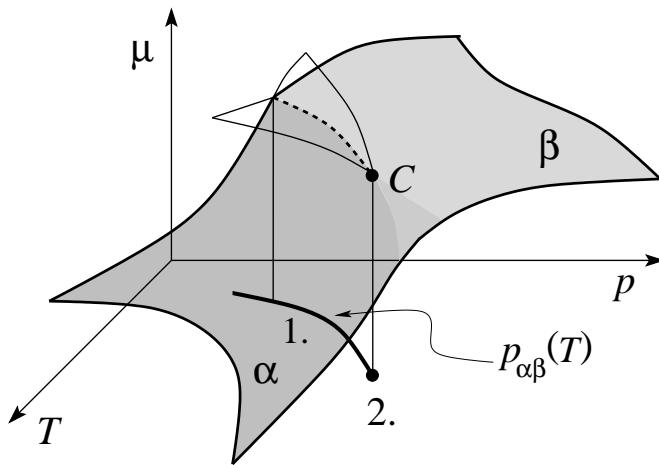


Abb. 7.4: Gibbssche Flächen für das Auftreten eines Phasenübergang zweiter Ordnung. Die Linie des erste-Ordnung Phasenüberganges terminiert in einem kritischen Punkt  $C$ , einem Phasenübergang zweiter Ordnung.

zugeführt werden. Diese latente Wärme ändert gemäss  $TdS = dU + pdV$  sowohl die innere Energie als auch das Volumen des Systems ( $TdS$  geht nicht allein in  $dU$  ein, da sich das System ausdehnt und damit Arbeit leistet).

### 7.2.2 Clausius-Clapeyron

Die CC (Clausius-Clapeyron)-Gleichung lautet dann

$$T \frac{dp}{dT} = \frac{\ell}{\Delta v}; \quad (7.10)$$

eine Messung von  $\ell$  und  $\Delta v$  bei festem  $p$  und  $T$  für verschiedene  $p$  erlaubt uns, die Übergangslinie  $p_{\alpha\beta}$  durch eine triviale Integration zu finden.

Statt des  $p, T$ -Diagramms können wir auch die  $T, v$ - und  $p, v$  Diagramme studieren; entsprechend unserer Diskussion erwarten wir einen Sprung in  $v$  am Phasenübergang, vgl. Abb. 7.5.

Die drei Diagramme sind nichts weiter als die Projektionen der  $p, v, T$ -Zustandsfläche des Einkomponenten-Systems mit zwei erlaubten Phasen; ein typisches Beispiel zeigt die Abb. 7.6. Die Regelfläche  $K$  beschreibt die Koexistenz der beiden Phasen  $\alpha$  und  $\beta$ ; ihre Projektion in die  $p, T$ -Ebene definiert die Phasenlinie  $p_{\alpha\beta}(T)$ . Oberhalb des kritischen Punktes  $C$  sind die Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  nicht mehr voneinander unterscheidbar.

Zur Projektion  $v, T$  gehört das Potential  $f(v, T)$  und das Potential in den ‘extensiven’ Variablen  $u$  und  $v$  ist die Entropiefläche  $s(u, v)$ . Wie sehen diese Potentiale beim Phasenübergang aus?

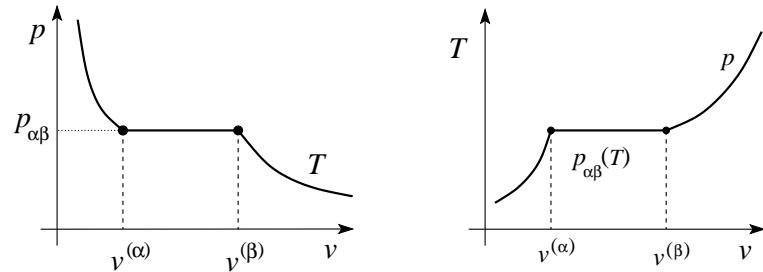


Abb. 7.5: Sprung in  $v$  bei einem erste-Ordnung Phasenübergang, dargestellt im  $p$ - $v$ -Diagramm (links) und im  $T$ - $v$ -Diagramm (rechts).

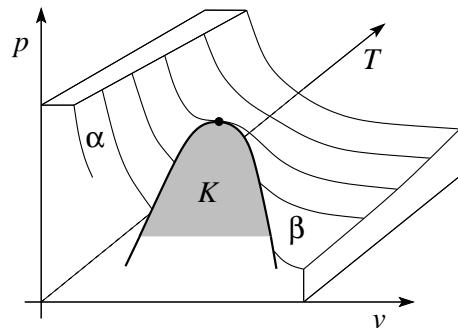


Abb. 7.6: Typische  $p$  –  $v$  –  $T$ -Zustandsfläche für ein zwei-Phasen System. Die Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  koexistieren auf der Regelfläche  $K$ .

### 7.2.3 Freie Energien

Wir betrachten zuerst  $f(v, T)$ . Die Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  definieren die freien Energien  $f^{(\alpha)}$  und  $f^{(\beta)}$ . Die Isotherme  $f(v, T = \text{const.})$  muss die Form in Abb. 7.7 haben.

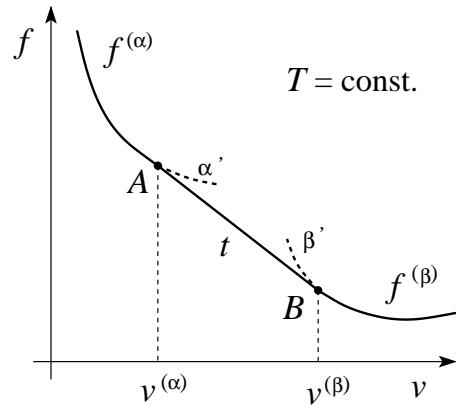


Abb. 7.7: Form der Isothermen  $f(v, T) = \text{const.}$

Dass die Tangenten  $t^{(\alpha)} = t^{(\beta)} = t$  in  $v^{(\alpha)}$  und in  $v^{(\beta)}$  gerade eindeutig

die Punkte  $A$  und  $B$  verbinden, folgt aus der Beziehung

$$p = -\frac{\partial f}{\partial v} \Big|_T \quad (7.11)$$

und der Gleichgewichtsbedingung

$$p_{\alpha\beta}(T) = p^{(\alpha)}(T, v^{(\alpha)}) = p^{(\beta)}(T, v^{(\beta)}). \quad (7.12)$$

Die *Maxwell-Konstruktion* für die gemeinsame Tangente gibt dann

$$\begin{aligned} \frac{f^{(\alpha)}(T, v^{(\alpha)}) - f^{(\beta)}(T, v^{(\beta)})}{v^{(\alpha)} - v^{(\beta)}} &= -p_{\alpha\beta} \\ \Rightarrow \mu^{(\alpha)} = (f + pv)^{(\alpha)} &= (f + pv)^{(\beta)} = \mu^{(\beta)}. \end{aligned} \quad (7.13)$$

Auf der Tangente  $t$  erhalten wir für die freie Energie den Ausdruck

$$\begin{aligned} f^{(t)}(T, v) &= f^{(\alpha)}(T, v^{(\alpha)}(t)) \frac{v^{(\beta)}(T) - v}{v^{(\beta)}(T) - v^{(\alpha)}(T)} \\ &\quad + f^{(\beta)}(T, v^{(\beta)}(T)) \frac{v - v^{(\alpha)}(T)}{v^{(\beta)}(T) - v^{(\alpha)}(T)}, \end{aligned} \quad (7.14)$$

der das zwei-Phasengemisch  $\alpha, \beta$  beschreibt. Die Äste  $\alpha'$  und  $\beta'$  beschreiben metastabile Zustände der Phasen  $\alpha$  und  $\beta$ , vgl. 7.8 (sie gehören zu den höheren Gibbsschen Flächen in Abb. 7.3). Im gas-flüssig System sind dies unterkühlte Gase und überhitzte Flüssigkeiten.

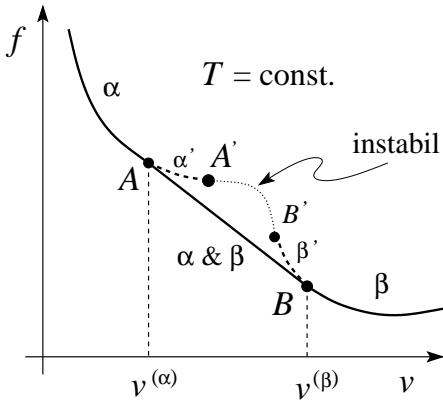


Abb. 7.8: Lage der metastabilen Zustände  $\alpha'$  und  $\beta'$  und des instabilen Bereiches (inst.) mit negativer Kompressibilität.

In  $A'$  und  $B'$  ändert die Krümmung

$$\frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \Big|_T = -\frac{\partial p}{\partial v} \Big|_T = -\frac{1}{\kappa_T v}, \quad (7.15)$$

Die Kompressibilität wird negativ und die metastabilen Phasen werden *instabil*. Die Punkte  $A'$  und  $B'$  definieren die sogenannten *Spinodalen* im  $p, v$ -Diagramm, vgl. Abb. 7.9.

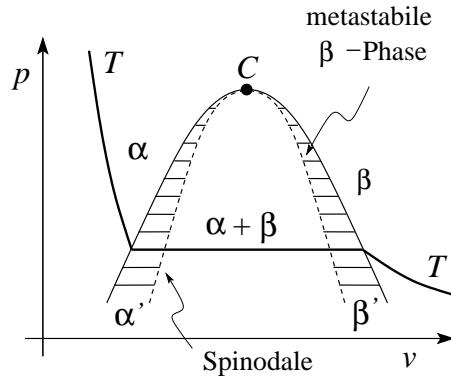


Abb. 7.9: Lage der Spinodalen im  $p$ - $v$ -Diagramm; sie begrenzen den Bereich der (meta)stabilen Phasen.

Auf der Tangente  $t$  ist

$$\frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \Big|_T = 0 \quad \Rightarrow \quad \kappa_T = \infty;$$

das Gemisch ist unendlich kompressibel, indem wir die dünne Phase unter virtuellen Druck (d.h., bei  $p \approx \text{const.}$ ) in die dichte Phase überführen (hineindrücken) können.

#### 7.2.4 Entropieflächen

Das Entropiepotential  $s(u, v)$  ist schliesslich eine Funktion rein extensiver Variablen, die am Phasenübergang erster Ordnung alle springen. Die konkavе Funktion  $s(u, v)$  setzt sich demnach aus Extrempunkten (für reine Phasen) und Simplizes (für Phasengemische) zusammen. Die Zweiphasengemische  $\alpha, \beta$  definieren eine Regelfläche, die sich aus Geradenstücken  $\alpha\beta$  ergibt. Ein Dreiphasengemisch  $\alpha, \beta, \gamma$  definiert einen Dreiecks-Simplex  $\alpha\beta\gamma$  in der Entropiefläche, vgl. Abb. 7.10.

Diese Simplices transformieren unter der Legendretransformation

$$s \rightarrow u \rightarrow f \rightarrow \mu$$

(beim Übergang  $u \rightarrow f$  via  $S \rightarrow T$  und bei  $f \rightarrow \mu$  via  $V \rightarrow p$ ) in die Phasenlinien  $p_{\alpha\beta}, p_{\beta\gamma}, p_{\gamma\alpha}$  und den Tripelpunkt  $p_{\alpha\beta\gamma}, T_{\alpha\beta\gamma}$ , vgl. Abb. 7.11. Beachte, dass wir im Übergang  $s \rightarrow \mu$  zwar Information über den Zustand im Gebiet der Phasenumwandlung verlieren<sup>4</sup>, aber wir verlieren *keine* thermodynamische Information.

<sup>4</sup>Das Mischverhältnis  $\alpha : \beta$  folgt aus der Position des betrachteten Punktes im Simplex; alle Punkte eines Simplex gehen auf einen Punkt  $p_{\alpha\beta}(T), T$  oder  $p_{\alpha\beta\gamma}, T_{\alpha\beta\gamma}$ ; die Information über die Mischverhältnisse geht beim Übergang  $s \rightarrow \mu$  verloren.

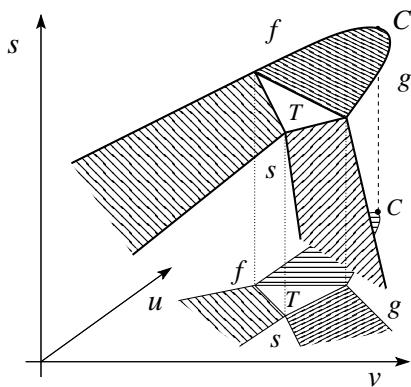


Abb. 7.10: Entropiefläche  $s(u, v)$  mit Regelflächen  $\alpha\text{-}\beta$  und Dreiecks-Simplex  $\alpha\text{-}\beta\text{-}\gamma$  bei koexistierenden Phasen. Die intensiven Variablen ergeben sich aus  $\partial_v s|_u = p/T$ ,  $\partial_u s|_v = 1/T$ .

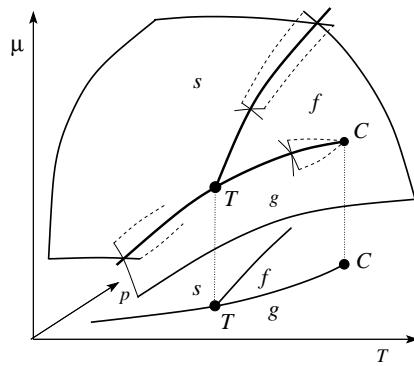


Abb. 7.11: Gibbs Energie Fläche  $\mu(p, T)$ , zweifach Legendretransformiert bezgl.  $s(u, v)$ . Die Simplices transformieren dabei in Linien entlang derer die Fläche  $\mu(p, T)$  abrupt die Steigung ändert (Knicke). Die extensiven Variablen ergeben sich aus den Ableitungen  $\partial_T \mu|_p = -s$ ,  $\partial_p \mu|_T = v$ ; diese Ableitungen springen entlang der Phasengrenzen.

### 7.2.5 Fest-Flüssig-Gas System

Schliesslich nehmen wir noch zusätzlich die feste Phase in Betracht und skizzieren die entsprechenden drei-Phasen Diagramme, vgl. Abb. 7.12.

## 7.3 Van der Waals Gas

In seiner Dissertation über ‘Die Kontinuität des Gasförmigen und Flüssigen Zustandes’ (Leiden, 1873) ist es van der Waals gelungen, eine Zustandsgleichung für reale Gase aufzustellen, die einen Gas-Flüssig-Übergang zu beschreiben vermag<sup>5</sup>. Der Ansatz ist denn auch genial: Van der Waals berücksichtigt die starke kurzreichweite Abstossung zwischen den Atomen, indem er dem Gas nur das reduzierte Volumen  $v_b$  zur Verfügung stellt<sup>6</sup>. Die langreichweite Attraktion berücksichtigt er durch eine Verringerung des äusseren Druckes um einen Term  $-a/v^2$ . Die Idee ist, dass sich Teilchen im Innern gegenseitig anziehen. Dabei machen die Teilchen  $\propto n$  = Dichte am Rande mit, die mit einer Kraft  $\propto n$  nach innen gezogen werden. Es ergibt

<sup>5</sup>Boltzmann nannte Van der Waals den Newton der realen Gase.

<sup>6</sup>\$b\$ ist das ausgeschlossene Volumen.

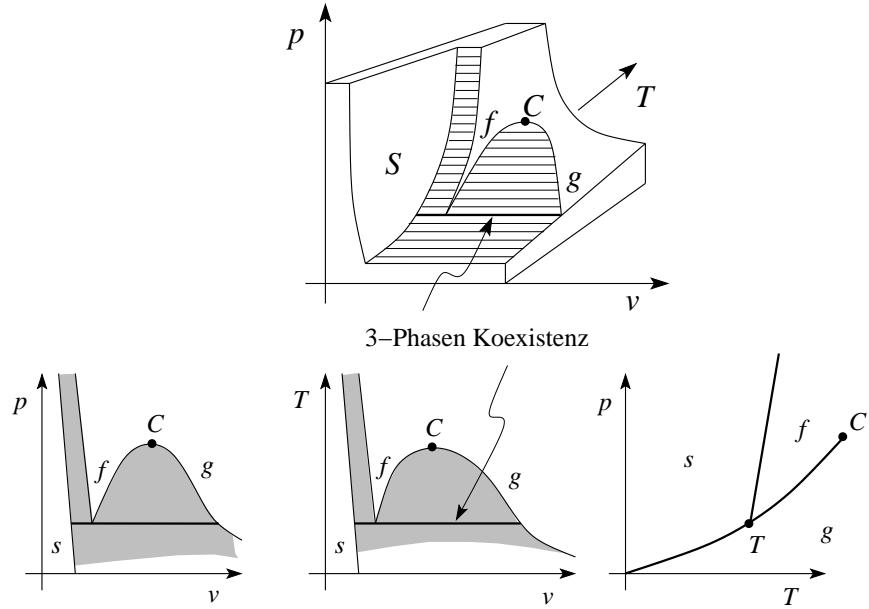


Abb. 7.12: Diagramme des drei-Phasen-, ein-Komponenten-Systems.  $s$ : solid (fest),  $f$ : flüssig,  $g$ : gasförmig,  $C$ : kritischer Punkt,  $T$ : Tripelpunkt. Auf den schraffierten (Regel-) Flächen im oberen Diagramm (und auf den entsprechenden Linien/den entsprechenden Bereichen in den Projektionen) liegen gemischte Phasen vor.

sich damit ein zusätzlicher Druck  $a/v^2$  und wir müssen ersetzen  $p \rightarrow p + a/v^2$ . Beachte, dass der Korrekturterm  $\propto 1/v^2 \propto 1/r^6 \propto$  attraktives Potential ist. Die van der Waals Zustandsgleichung lautet dann

$$(v - b) \left( p + \frac{a}{v^2} \right) = RT \quad (7.16)$$

mit den Parametern  $a, b$ . Das  $p, v$ -Diagramm zeigt Isothermen wie in Abb. 7.13 skizziert.

### 7.3.1 Universelles Gasgesetz

Für  $T > T_c$  ist  $p(v)$  monoton, unterhalb von  $T_c$  ergibt die kubische Gleichung bei fixem  $p < p_c$  und  $T < T_c$  drei Lösungen für  $v$ . Die kritischen Werte  $T_c, p_c, v_c$  folgen aus den Gleichungen

$$\begin{aligned} p = p_{\text{VdW}}(v, T) \rightarrow \frac{RT}{v - b} &= p + \frac{a}{v^2}, \\ \frac{\partial p}{\partial v} = 0 \rightarrow \frac{RT}{(v - b)^2} &= \frac{2a}{v^3}, \\ \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0 \rightarrow \frac{RT}{(v - b)^3} &= \frac{3a}{v^4}, \end{aligned} \quad (7.17)$$

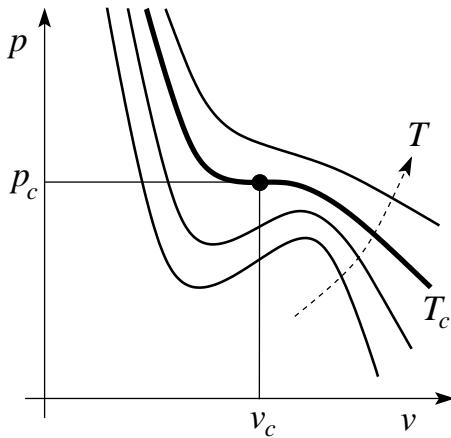


Abb. 7.13: Isothermen des Van der Waals-Gases. Bei der kritischen Temperatur  $T_c$  verschwinden die Minima/Maxima der Kurve.

und wir finden

$$p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}, \quad v_c = 3b, \quad T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{bR}. \quad (7.18)$$

Indem wir zu normierten Variablen  $\pi = p/p_c$ ,  $\nu = v/v_c$  und  $t = T/T_c$  übergehen, erhalten wir das Van der Waals Gesetz der *korrespondierenden Zustände*<sup>7</sup>,

$$\left(\pi + \frac{3}{\nu^2}\right)(3\nu - 1) = 8t \quad (7.19)$$

Aus (7.18) erhält man

$$\frac{RT_c}{p_c v_c} = \frac{8}{3}. \quad (7.20)$$

### 7.3.2 Maxwell-Konstruktion

Für  $T < T_c$  weisen die Isothermen steigende Stücke mit  $\partial_V|_T > 0$  auf, was die Stabilitätsbedingung  $\kappa_T > 0$  verletzt. Entsprechend ist die freie Energie mit  $\partial_V f|_T = -p$  nicht konvex in  $v$ , vgl. Abb. 7.8. Wir erwarten demnach einen Phasenübergang im Gebiet  $T < T_c$  und entsprechend müssen wir die VdW-Isothermen korrigieren. Dazu betrachten wir eine Isotherme  $T < T_c$  und schneiden sie mit einer Isobaren  $p < p_c$ , vgl. Abb. 7.14.

Wir suchen  $p$  so, dass  $\mu_A(p, T) = \mu_B(p, T)$  ist, mit einem Phasenübergang erster Ordnung  $A \leftrightarrow B$ . Mit  $\mu = u - Ts + pv$  müssen wir die Gleichung

$$u_B - u_A - T(s_B - s_A) + p(v_B - v_A) = 0 \quad (7.21)$$

erfüllen. Wir brauchen die Ausdrücke für  $u$  und  $s$ : Betrachte

$$ds = \frac{1}{T}(du + pdv) = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial u}{\partial T} \Big|_V dT + \frac{\partial u}{\partial v} \Big|_T dv \right) + pdv. \quad (7.22)$$

---

<sup>7</sup>Würde heute wohl das *universelle* Gasgesetz heißen.

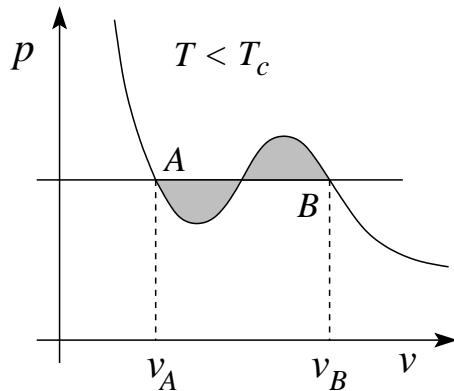


Abb. 7.14: Zur Korrektur der Van der Waals-Isothermen: gesucht ist die thermodynamisch korrekt definierte Isobare  $p < p_c$ , so dass  $\mu_A(p, T) = \mu_B(p, T)$ .

Aus

$$\frac{\partial^2 s}{\partial v \partial T} = \frac{\partial^2 s}{\partial T \partial v}$$

ergibt sich mit (7.16)

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T} &= \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial v} + \frac{R}{v-b} - \frac{a}{v^2 T} \right] \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left[ \left( -\frac{1}{T^2} \frac{\partial u}{\partial v} + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} \right) + 0 - \frac{a}{v^2 T^2} \right] \end{aligned}$$

oder benutze direkt (4.33),

$$\partial_v u|_T = T \partial_T p|_v - p \Rightarrow \frac{\partial u}{\partial v}|_T = \frac{a}{v^2}.$$

Die innere Energie  $u$  eines realen Gases ist abhängig vom Volumen  $v$   $u$ , eine Folge der Attraktion zwischen den Atomen (potentielle Energie). Für die Differenz  $u_B - u_A$  erhalten wir dann

$$\begin{aligned} u_B - u_A &= \int_A^B du = \int_A^B \left[ \frac{a}{v^2} dv + c_v(T) dT \right] \\ &\stackrel{T_A=T_B}{=} -\frac{a}{v_B} + \frac{a}{v_A}. \end{aligned} \tag{7.23}$$

Für die Entropie finden wir mit (7.22), (7.23) und (7.16)

$$\begin{aligned} ds &= \frac{c_v}{T} dT + \frac{R}{v-b} dv \\ \Rightarrow s &= s_0 + c_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v-b}{v_0-b}. \end{aligned} \tag{7.24}$$

Entsprechend finden wir

$$s_B - s_A \stackrel{T_A=T_B}{=} R \ln \frac{v_B-b}{v_A-b} \tag{7.25}$$

und die Bedingung (7.21) reduziert sich auf

$$0 = -\frac{a}{v_B} - RT \ln(v_B - b) + \frac{a}{v_A} + RT \ln(v_A - b) + p(v_A - v_B). \quad (7.26)$$

oder

$$p(v_A - v_B) = \frac{a}{v_B} + RT \ln(v_B - b) - \frac{a}{v_A} - RT \ln(v_A - b). \quad (7.27)$$

Berechnen wir andererseits die Fläche

$$\begin{aligned} \int_A^B dv p &= RT \int_A^B \frac{dv}{v-b} - \int_A^B \frac{dv}{v^2} \\ &= RT \ln(v-b) \Big|_A^B + \frac{a}{v} \Big|_A^B \end{aligned} \quad (7.28)$$

so finden wir Übereinstimmung mit (7.27), so dass

$$\int_A^B dv p = p(v_B - v_A), \quad (7.29)$$

d.h. die Gleichgewichtsbedingung  $\mu_A = \mu_B$  reduziert sich auf die Gleichheit der schraffierten Flächen in Abb. 7.14; dies ist die *Maxwell-Konstruktion* zur Korrektur der VdW-Isothermen zu thermodynamisch konsistenten (stabilen) Isothermen. Man zeigt leicht, dass obige Konstruktion der Maxwell-Konstruktion für die freie Energie (7.13) entspricht und ein konkavexes Potential erzeugt.

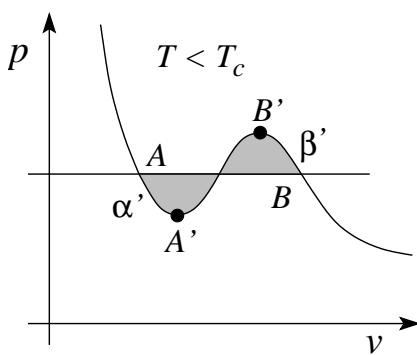


Abb. 7.15: Korrigierte Van der Waals-Isothermen zum 1-te Ordnung Phasenübergang Gas (A)–Flüssig (B). Die Punkte  $A'$  und  $B'$  definieren die Spinodalen, die Endpunkte der (meta)stabilen Phasen. Die Segmente  $\alpha'$  und  $\beta'$  beschreiben eine überhitzte Flüssigkeit (Siedeverzug) und ein unterkühltes Gas (Übersättigung).

Zusammenfassend zeigt Abb. 7.15 die korrigierte Isotherme beim 1.te Ordnung Phasenübergang Gas (A)–Flüssig (B). Die Punkte  $A'$  und  $B'$  definieren die Spinodalen, die Endpunkte der (meta)stabilen Phasen. Die Segmente  $\alpha'$  und  $\beta'$  beschreiben eine überhitzte Flüssigkeit (Siedeverzug) und ein unterkühltes Gas (Übersättigung). Führen wir die Maxwellkonstruktion für jeden Druck  $p < p_c$  durch, so erhalten wir das Koexistenzgebiet für die gas- und flüssige Phase, vgl. dazu die Abb. 7.6, 7.9 und 7.16. An der

Nebelgrenze (vgl. Abb. 7.16) treten zum ersten Mal Flüssigkeitströpfchen im Gas auf. An der Siedegrenze beobachtet man die ersten Dampfblasen in der Flüssigkeit. Gehen wir entlang  $\gamma$  um den kritischen Punkt herum, können wir stetig von der Gasphase in die flüssige Phase übergehen. Dies ist auch der Hintergrund zum Titel der Van der Waalsschen Dissertation. Beachte, dass eine Verflüssigung des Gases durch Druckerhöhung für  $T > T_c$  unmöglich ist; Gas und Flüssigkeit sind oberhalb von  $T_c$  ununterscheidbare Phasen.

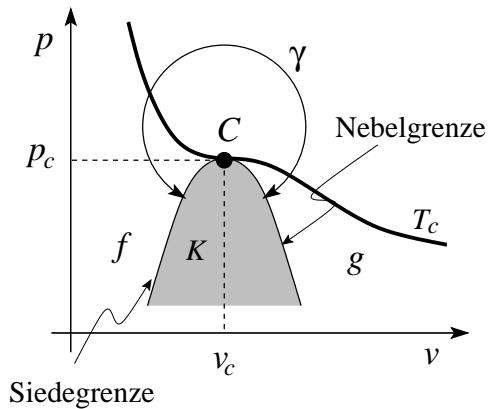


Abb. 7.16: Nebel- und Siedegrenzen im  $p$ - $v$ -Diagramm.

### 7.3.3 Eigenschaften realer Gase

Abschliessend betrachten wir noch einige physikalische Eigenschaften realer Gase. So finden wir zum Beispiel, dass der Ausdehnungskoeffizient

$$\alpha = \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_p = \frac{v - b}{vT - \frac{2a}{R} \left( \frac{v-b}{v} \right)^2} \quad (7.30)$$

(zumeist) grösser ist als der Wert  $\alpha_{\text{ig}} = 1/T$  für das ideale Gas,

$$\alpha - \frac{1}{T} = \frac{\frac{2a}{RT} \left( \frac{v-b}{v} \right)^2 - b}{vT - \frac{2a}{R} \left( \frac{v-b}{v} \right)^2} \quad \text{zumeist } > 0; \quad (7.31)$$

nur Wasserstoff und die Edelgase machen eine Ausnahme (im Bereich üblicher Temperaturen).

#### Gasverflüssigung

Weiter findet man, dass die gedrosselte Expansion realer Gase üblicherweise zu deren Abkühlung führt. Im Joule-Kelvin-Prozess ist die Enthalpie erhalten.

ten und wir finden mit<sup>8</sup>

$$\begin{aligned}\Delta h &= T\Delta s + v\Delta p = \frac{\partial s}{\partial T}\Big|_p \Delta T + \frac{\partial s}{\partial p}\Big|_T \Delta p + v\Delta p \\ &= c_p\Delta T - v\alpha\Delta p + v\Delta p \\ &= c_p\Delta T + v(1 - T\alpha)\Delta p\end{aligned}\quad (7.32)$$

für den isoenthalpischen Prozess  $\Delta h = 0$  die Charakteristik

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{vT}{c_p} \left( \alpha - \frac{1}{T} \right). \quad (7.33)$$

Für  $\alpha > 1/T$  tritt demnach mit der Entspannung auch eine Abkühlung ein. Darauf beruht die Gasverflüssigung durch Expansion. Man beachte dabei die Relevanz der Inversionskurve  $p_I(T)$  definiert durch

$$\alpha(p_I, T) = \frac{1}{T} \rightarrow p_I(T). \quad (7.34)$$

Für das Van der Waals Gas findet man (vgl. Abb. 7.17)

$$p_I(T) = p_c(24\sqrt{3T/T_c} - 12T/T_c - 27); \quad (7.35)$$

Abkühlung tritt bei Expansion nur dann auf, wenn  $p < p_I(T)$  ist. Die maximale Inversionstemperatur ist für Luft  $\sim 600$  K, für  $H_2$  aber nur  $\sim 202$  K. Tritt  $H_2$  aus einer Druckleitung aus, so besteht bei Zimmertemperatur höchste Explosionsgefahr, da sich der Wasserstoff via Erhitzung von selbst entzünden kann.

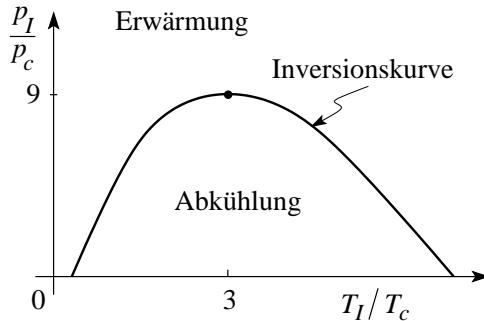


Abb. 7.17: Inversionskurve für das Van der Waals Gas.

### Gastemperatur

Auch interessant ist, wie man aus der real gemessenen Gastemperatur  $\vartheta$  (reales Gas) die absolute Temperatur  $T$  finden kann. Mit den gemessenen Größen

$$\tilde{c}_p = \frac{\partial q}{\partial \vartheta}\Big|_p, \quad \tilde{\alpha} = \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial \vartheta}\Big|_T$$

---

<sup>8</sup>Wir benutzen die Maxwell relation  $\partial_p s|_T = -\partial_T v|_p = -v\alpha$ .

findet man aus (7.33)<sup>9</sup>

$$T = T_0 \exp \left( \int_{\vartheta_0}^{\vartheta} d\vartheta \frac{v\tilde{\alpha}}{v + \tilde{c}_p \Delta\vartheta/\Delta p} \right), \quad (7.36)$$

wobei sich  $T_0$ ,  $\vartheta_0$  aus der Eichung

$$\begin{aligned} \vartheta = 0, & \quad T = T_0, \\ \vartheta = 100, & \quad T = T_0 + 100, \end{aligned}$$

bestimmen lassen, mit  $\vartheta_0 = 0$ ,

$$\ln \left( 1 + \frac{100}{T_0} \right) = \int_0^{100} d\vartheta \frac{v\tilde{\alpha}}{v + \tilde{c}_p \Delta\vartheta/\Delta p}. \quad (7.37)$$

Die Charakteristika  $\tilde{\alpha}$ ,  $\tilde{c}_p$ ,  $\Delta\vartheta/\Delta p$ ,  $v$  des Gases müssen dabei empirisch bestimmt werden.

## 7.4 Das Eis-Wasser-Dampf System

Ein bekanntes Beispiel eines fest-flüssig-gas Systems sind die Aggregatzustände des Wassers. Allerdings ist das Eis-Wasser(-Dampf) System etwas atypisch. Wir betrachten zuerst die *Phasenlinie Wasser-Wasserdampf* und benutzen die Clapeyronsche Gleichung

$$T \partial_T p = \ell / \Delta v;$$

wir approximieren

$$\Delta v = v_{\text{gas}} - v_{\text{flüssig}} \approx v_{\text{gas}} = \frac{RT}{p}, \quad \ell \approx \text{const.}$$

und erhalten für die Dampfdruckkurve das Resultat

$$p_{gf}(T) \approx p_0 e^{-\ell_{gf}/RT}. \quad (7.38)$$

Das Resultat stimmt recht gut mit experimentellen Daten überein<sup>10</sup>. Es ist  $\ell_{gf} \approx 603 \text{ cal/g}$  und man findet die in der Abb. 7.18 gezeigte Dampfdruckkurve für Wasser.

---

<sup>9</sup>Wir schreiben die Gleichung

$$c_p \frac{\Delta T}{\Delta \vartheta} = v T \alpha - v$$

um zu

$$\tilde{c}_p \frac{\Delta \vartheta}{\Delta p} = v T \tilde{\alpha} \frac{\partial \vartheta}{\partial T} - v$$

und integrieren.

<sup>10</sup>Dies ist nicht immer der Fall, insbesondere nicht für He.

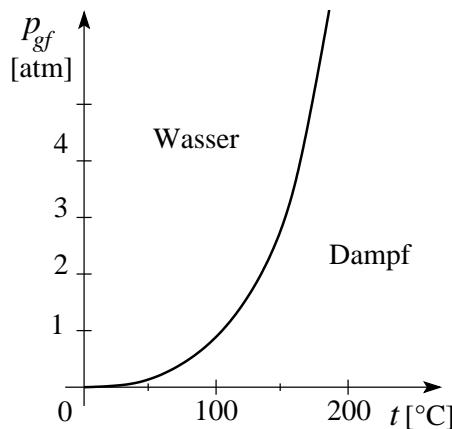


Abb. 7.18: Dampfdruckkurve von Wasser.

Als Nächstes betrachten wir die *Eis-Wasser Grenze*. Hier äussert sich die Besonderheit des Wassers: Üblicherweise ist der fest-flüssig Übergang mit einer *Expansion* ( $s$  für solid, fest)

$$\Delta v_{fs} = v_{\text{flüssig}} - v_{\text{fest}} > 0$$

verbunden, und damit ist

$$\frac{\partial p_{fs}}{\partial T} = \frac{\ell_{fs}}{T \Delta v_{fs}} > 0.$$

Im Eis-Wasser System sind die Verhältnisse umgekehrt: Beim Übergang in die feste Phase nimmt das (Eis)Volumen zu und  $\Delta v_{fs} \approx -0.091 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Mit  $\ell_{fs} \approx 80 \text{ cal/g}$  findet man

$$\frac{\partial p_{fs}}{\partial T} \approx -138 \text{ atm/grad}; \quad (7.39)$$

wir finden eine steil ansteigende, rückwärts geneigte (retrogradierte) Phasenlinie  $p_{fs}(T)$ , vgl. Abb. 7.19

Interessant ist die Umgebung des Tripelpunktes, vgl. Abb. 7.20: Es gilt

$$\ell_{sf} + \ell_{fg} + \ell_{gs} = [80 + 603 + (-683)] \text{ cal/g} = 0$$

und

$$\Delta v_{sf} + \Delta v_{fg} + \Delta v_{gs} = 0. \quad (7.40)$$

Etwas überraschend verhält sich die spezifische Wärme  $c_\varphi$  des Wasserdampfes entlang der Dampfdruckkurve  $\varphi(p, T) = \mu_f(p, T) - \mu_g(p, T) = 0$ : Sie ist *negativ*,  $c_\varphi(t = 100 \text{ }^\circ\text{C}) = -1.08 \text{ cal/gradg.}$ <sup>11</sup> Gesättigter Wasserdampf gibt demnach Wärme *ab*, wenn wir entlang der Dampfdruckkurve

<sup>11</sup>Zum besseren Verständnis berechnen wir  $c_\varphi$ : Mit dem ersten Hauptsatz

$$\frac{\delta q}{dT} = \frac{du}{dT} + p \frac{dv}{dT}$$

## 72 KAPITEL 7. PHASENUBERGÄNGE UND PHASENGLEICHGEWICHE

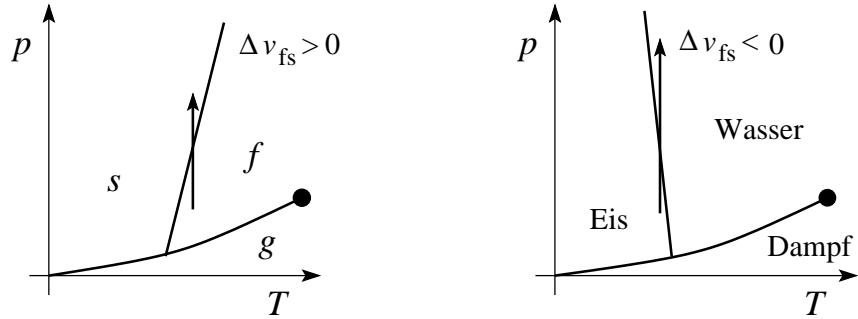


Abb. 7.19: Phasenlinien  $p_{fs}$  für normale Medien (links) und für das Eis-Wasser System (rechts). Wasser ist dichter als Eis, Eis schwimmt an der Wasseroberfläche.

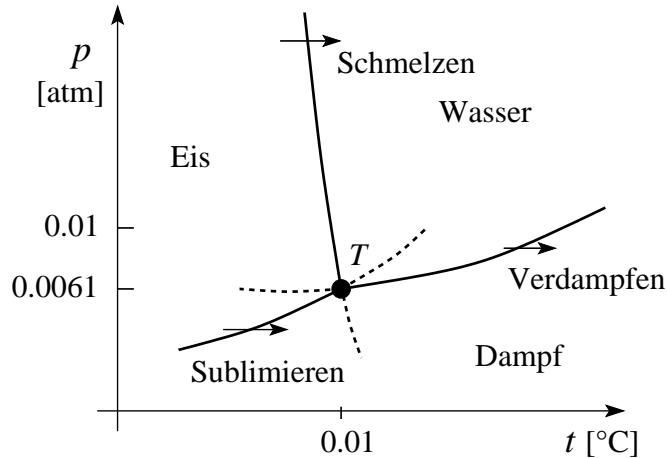


Abb. 7.20: Tripelpunkt im Eis-Wasser-Dampf System.

---

erhalten wir

$$\begin{aligned} c_\varphi = \frac{\delta q_\varphi}{dT} &= \frac{du_g}{dT} + p \frac{dv_g}{dT} \quad (\text{Wasserdampf}), \\ c_f = \frac{\delta q_{fl}}{dT} &= \frac{du_{fl}}{dT} + p \frac{dv_{fl}}{dT} \quad (\text{Wasser mit } c_{fl} = c_p \approx c_v). \\ c_\varphi - c_{fl} &= \frac{d\Delta u}{dT} + \frac{d\Delta v}{dT}. \end{aligned} \tag{7.41}$$

Entlang der Dampfdruckkurve gilt mit  $\ell = \Delta h = \Delta u + p\Delta v$ :

$$\begin{aligned} \frac{d\ell}{dT} &= \frac{d\Delta u}{dT} + p \frac{d\Delta v}{dT} + \left. \frac{dp}{dT} \right|_\varphi \Delta v \\ &\text{mit } \left. \frac{dp}{dT} \right|_\varphi = \frac{\ell}{T\Delta v} \\ c_\varphi &= c_{fl} + \frac{d\ell}{dT} - \frac{\ell}{T}. \end{aligned} \tag{7.42}$$

Mit  $c_{fl} \approx 1 \text{ cal/gradg}$ ,  $\ell = 539 \text{ cal/g}$  bei  $T = 373 \text{ K}$  und  $d\ell/dT = -0.64 \text{ cal/gradg}$  findet

die Temperatur erhöhen. Wird der Dampf adiabatisch entspannt, tritt er in die flüssige Phasenregion ein und bildet Kondensationströpfchen (vgl. Abb. 7.21, beachte den Nebel beim Öffnen einer Mineralwasserflasche).

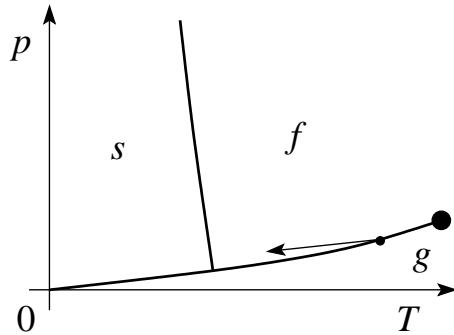


Abb. 7.21: Unter adiabatischer Expansion von Wasserdampf bilden sich Tröpfchen: der fallende Druck führt auf eine Temperaturniedrigung und es müsste Wärme zugeführt werden um auf der Dampfkurve zu bleiben. Die fehlende Wärme führt zur Kondensation von Nebel.

## 7.5 Nukleation in Phasenübergängen erster Ordnung

Wir betrachten ein System am Phasenübergang, typischerweise ein flüssig-gas System. Die beiden Phasen unterscheiden sich in ihrer Dichte  $1/v = \rho$ ,  $v = V/N =$  Volumen pro Teilchen. Aus (7.11) folgt für die freie Energie die Form in Abb. 7.22.

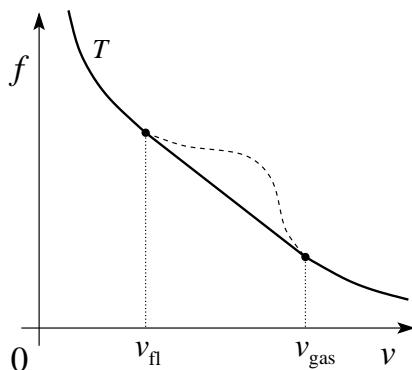


Abb. 7.22: Freie Energie bei fixer Temperatur  $T$ : Am Übergang gilt  $\partial_v f = -p_{fg}(T)$ .

Für die Gibbs freie Energie  $\mu = f + pv$  erhalten wir dann die Form in Abb. 7.23, mit den Variablen  $p$  und  $T$  und  $\rho$  als Hempparameter,  $\mu = \mu(p, T; \text{Hempparameter } \rho)$ . Aus

$$\frac{\partial f}{\partial v} = -p_{fg}(T)$$

---

man sofort  $c_\varphi = -1.08 \text{ cal/gradg} < 0$ .

## 74 KAPITEL 7. PHASENUBERGÄNGE UND PHASENGLEICHGEWICHTE

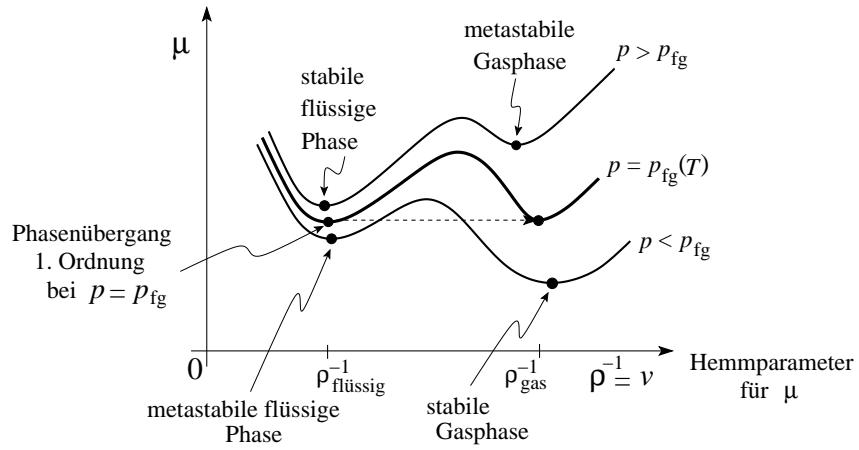


Abb. 7.23: Chemisches Potential in Abhängigkeit des Hemmparameters  $\rho^{-1}$ . Bei fixer Temperatur  $T$  verändern wir den Druck  $p$  über den Phasenübergang hinweg.

am Übergang ergibt sich tatsächlich

$$\frac{\partial \mu}{\partial \rho} \Big|_p = \frac{\partial \mu}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial \rho} = \frac{\partial v}{\partial \rho} \left( \frac{\partial f}{\partial v} + p \right) = 0$$

bei  $p = p_{fg}$ , d.h. die beiden Minima  $\mu_{gas}$  und  $\mu_{fl}$  sind gerade gleich wenn  $p = p_{fg}(T)$  ist, also am Phasenübergang.

Wie sieht der Zeitablauf des Übergangs aus? Wir starten in der Gasphase bei unterkritischem Druck  $p < p_{fg}(T)$  und erhöhen  $p$ . Wenn  $p \gtrsim p_{fg}$  wird zwar das Minimum bei  $\rho_{fl}$  günstiger, aber das System ist durch eine Barriere bei  $\rho_{gas}$  gefangen (übersättigter Dampf). Das System geht dann von  $\rho_{gas}$  via eines *Nukleationsprozesses* in die neue stabile Phase über. Unsere Aufgabe ist es, den energetisch günstigsten Weg (die kleinste Barriere) für den Prozess zu finden. In einem isotropen homogenen System ist der beste Prozess durch die Nukleation eines ‘Tröpfchens der neuen Phase’ gegeben (droplet model). Kondensiert bei  $p > p_{fg}(T)$  die Gasmenge  $\delta n_{gas}$  in einen Flüssigkeitstropfen mit Radius  $r$ , so gewinnen wir die Energie  $\delta n_{gas}(\mu_{fl} - \mu_{gas})$  mit ( $L$  ist die Avogadrozahl)

$$\delta n_{gas} = \delta n_{fl} = (4\pi/3L)r^3\rho_{fl}.$$

Andererseits müssen wir eine Gas-Flüssigkeits Grenzfläche bilden, welche pro Flächenelement  $da$  eine Energie  $\sigma_{fg}$  (= Oberflächenspannung) kostet (in der Grenzfläche ist  $\rho_{gas} < \rho_{Grenzfl} < \rho_{fl}$  und  $\mu_{Grenzfl}$  ist im Bereich des Übergangs grösser als  $\mu_{gas} \approx \mu_{fl}$ ). Die Ausdehnung des Tropfens involviert also nebst dem üblichen Volumenterm  $p dv$  zusätzlich einen Oberflächenterm  $\sigma da$ ; dann hatt die vom Tropfen geleistete Arbeit die Form

$$\delta W = pdv - \sigma da. \quad (7.43)$$

Für einen Tropfen mit Radius  $r$  bezahlen wir insgesamt die Gibbs-Energie

$$G(r) = \frac{4\pi}{3L} r^3 \rho_{\text{fl}} (\mu_{\text{fl}} - \mu_{\text{gas}}) + 4\pi r^2 \sigma_{\text{fg}} \quad (7.44)$$

mit der Avogadro-Zahl  $L$ ,  $\rho = N/V$ ,  $\mu$  = Energie/Mol,  $\sigma$  = Energie/Fläche.

Für verschiedene Kombinationen  $p, T$  hat  $G(r)$  die in Abb. 7.24 skizzierte Form mit einem Maximum in  $G(r)$  für  $p > p_{\text{fg}}$ .

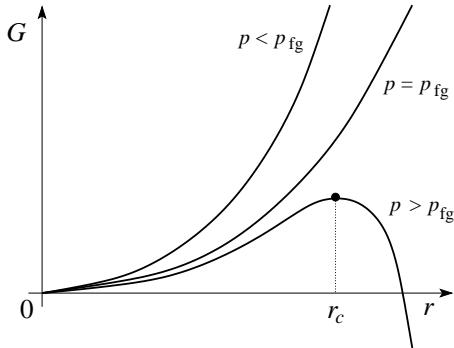


Abb. 7.24: Gibbs-Energie in Abhängigkeit der Tröpfchengrösse  $r$ . Der kubische Term  $\propto r^3$  ändert sein Vorzeichen bei  $p = p_{\text{fg}}$ ; entsprechend ergibt sich für  $p > p_{\text{fg}}$  ein Maximum in  $G(r)$ .

Der Radius des kritischen Nukleus ergibt sich aus der Bedingung  $\delta G = 0$ ,<sup>12</sup>

$$\begin{aligned} \delta G &= \delta(n_{\text{fl}} \mu_{\text{fl}} - n_{\text{gas}} \mu_{\text{gas}} + 4\pi r^2 \sigma_{\text{fg}}) \\ &= \delta n_{\text{fl}} \left( \mu_{\text{fl}} - \mu_{\text{gas}} + \frac{2\sigma_{\text{fg}} L}{r \rho_{\text{fl}}} \right) = 0 \end{aligned} \quad (7.45)$$

und wir erhalten den kritischen Radius (für  $\mu_{\text{fl}} < \mu_{\text{gas}}$ )

$$r_c = \frac{2\sigma_{\text{fg}} L}{\rho_{\text{fl}}} \frac{1}{\mu_{\text{gas}} - \mu_{\text{fl}}} \quad (7.46)$$

Um den kritischen Radius als Funktion des Druckes  $p > p_{\text{fg}}(T)$  zu finden, leiten wir die Beziehung

$$\mu_{\text{gas}} - \mu_{\text{fl}} = \frac{2\sigma_{\text{fg}} L}{\rho_{\text{fl}} r_c}$$

nach  $p$  ab und benutzen  $\partial_p \mu = L/\rho = v_{\text{mol}}$ ; damit folgt

$$\frac{1}{\rho_{\text{gas}}} - \frac{1}{\rho_{\text{fl}}} = 2\sigma_{\text{fg}} \left( -\frac{1}{\rho_{\text{fl}} r_c^2} \frac{\partial r_c}{\partial p} - \frac{1}{r_c \rho_{\text{fl}}^2} \frac{\partial \rho_{\text{fl}}}{\partial p} \right).$$

---

<sup>12</sup>Wir benutzen die Zusammenhänge

$$\delta n_{\text{gas}} = \delta n_{\text{fl}}, \quad n_{\text{fl}} = \frac{4\pi}{3} r^3 \frac{\rho_{\text{fl}}}{L} \rightarrow \frac{\partial n_{\text{fl}}}{\partial r} = 4\pi r^2 \frac{\rho_{\text{fl}}}{L}.$$

## 76 KAPITEL 7. PHASENUBERGÄNGE UND PHASENGLICHGEWICHE

Mit

$$v_{\text{fl}} \ll v_{\text{gas}} = \frac{k_{\text{B}}T}{p}, \quad \frac{\partial \rho_{\text{fl}}}{\partial p} \approx 0$$

erhalten wir die Differentialgleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial r_c}{\partial p} &= -\frac{k_{\text{B}}T \rho_{\text{fl}}}{2\sigma} \frac{r_c^2}{p}, \\ \frac{\partial \frac{1}{r_c}}{\partial p} &= \frac{k_{\text{B}}T \rho_{\text{fl}}}{2\sigma} \partial \ln p, \\ p &= p_0 \exp\left(\frac{2\sigma v_{\text{fl}}}{k_{\text{B}}}\right). \end{aligned} \quad (7.47)$$

Aus der Randbedingung  $p(r = \infty) = p_{\text{fg}}$  folgt das Schlussresultat (vgl. Abb. 7.25)

$$\begin{aligned} p &= p_{\text{fg}} \exp\left(\frac{2\sigma v_{\text{fl}}}{k_{\text{B}}T} \frac{1}{r_c}\right), \\ r_c(p, T) &= \frac{2\sigma v_{\text{fl}}}{k_{\text{B}}T \ln(p/p_{\text{fg}})}. \end{aligned} \quad (7.48)$$

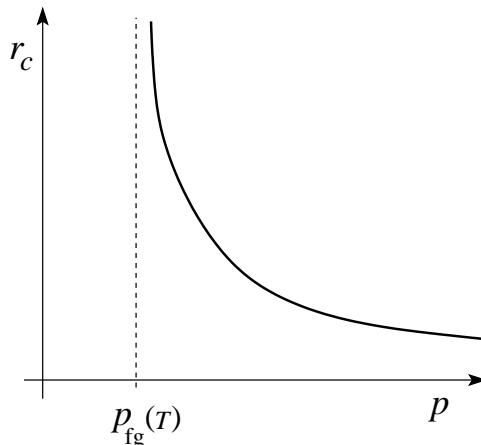


Abb. 7.25: Kritische Tröpfchengrösse als Funktion des Umgebungsdruckes  $p$ .

Um beim Druck  $p > p_{\text{fg}}$  den Phasenübergang zu triggern, muss eine thermische Fluktuation einen Nukleus (ein Tröpfchen) mit Radius  $r > r_c$  erzeugen — gemäss 7.24 ist  $\partial_r G|_{r>r_c} < 0$  und der Tropfen wächst ( $r \rightarrow \infty$ ), bis alles Gas kondensiert ist. Bei gegebenem  $p, T$  wird diese Fluktuation mit einer Rate

$$\Gamma \approx \omega_{\text{mikro}} e^{-G(r_c)/k_{\text{B}}T} \quad (7.49)$$

aufreten. Die mikroskopische Versuchsraten  $\omega_{\text{mikro}}$  ist schwierig abzuschätzen; eine grobe Abschätzung ist  $\omega \sim 1/\text{Kollisionszeit}$ .

## 7.5. NUKLEATION IN PHASENUBERGÄNGEN ERSTER ORDNUNG 77

Die obige Diskussion kann auf viele Systeme verallgemeinert werden, z.B. der Bewegung einer elastischen Membran im periodischen oder im ungeordneten Potential (siehe Übungen). Ebenso kann bei einem  $T = 0$  Quantenphasenübergang obiges Nukleationsszenario relevant sein, wobei an die Stelle der Gibbs-Energie  $G$  die (euklidische) Wirkung  $S$  tritt und die Fluktuation eine quantenmechanische ist,  $G \rightarrow S_{\text{Euklid}}$ ,  $T \rightarrow \hbar$ . Ein Beispiel ist die Nukleation der Helium B-Phase in der A-Phase (Lifshitz, Kagan).

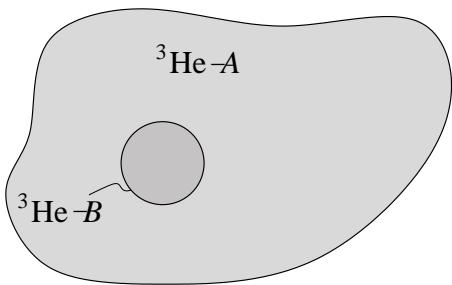


Abb. 7.26: Nukleation eines  
 ${}^3\text{He-B}$  Tropfens in  ${}^3\text{He-A}$ .

78 KAPITEL 7. PHASENUBERGÄNGE UND PHASENGLICHGEWICHTE

# Kapitel 8

## Mischungen

Wir betrachten ein Gemisch (mit Molzahlen  $n_i$ ) von (idealen) Gasen im Volumen  $V$ . Dann addieren ich die Partialdrucke  $p_i$  der  $i$ -ten Gase zum Gesamtdruck (Dalton)

$$p = \sum_i p_i. \quad (8.1)$$

Mit den Zustandsgleichungen  $p_i V = n_i R T$  des  $i$ -ten Gases folgt durch Summation

$$pV = nRT, \quad n = \sum_i n_i. \quad (8.2)$$

Für die Energie findet man (vgl. Abb. 8.1)

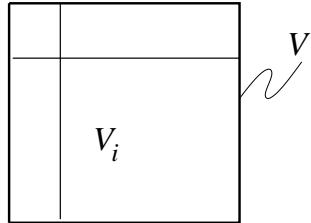


Abb. 8.1: Komprimiere das  $i$ -te Gas isotherm auf das Volumen  $V_i = V p_i / p$  und ziehe die Trennwände hinaus; da die innere Energie  $u_i$  des  $i$ -ten Gases unabhängig vom Volumen  $V_i$  ist wird durch die Expansion keine Arbeit geleistet, also ist  $U = \sum_i n_i u_i$ .

$$U = \sum_i n_i u_i, \quad u_i = c_{v_i} T. \quad (8.3)$$

Die Berechnung der Entropie einer Mischung ist nicht trivial. Wir entmischen ein Zweikomponentensystem reversibel, um dann daraus die Entropie zu berechnen. Dazu benutzen wir zwei Zylinder mit je einer halbdurchlässigen Wand und entmischen die beiden Gase, indem wir die Zylinder trennen (halte 1 fest, bewege 2, vgl. Abb. 8.2).

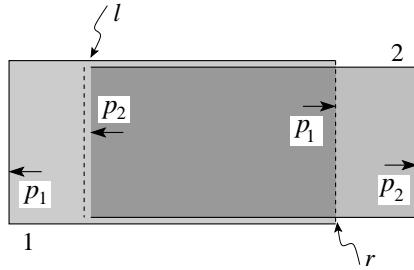


Abb. 8.2: Entmischung zweier Gase: Der Zylinder 1 ist fixiert und hält Gas 1, der Zylinder 2 wird bewegt und hält das Gas 2. Die inneren Zylinder Wände sind entsprechend selektiv durchlässig.

Auf die selektiv durchlässigen Wände wirkt nur der Partialdruck  $p_1$  (Zylinder 1) resp.  $p_2$  (Zylinder 2). Bei der Entmischung wird keine Arbeit geleistet ( $A = \text{Querschnittsfläche}$ ),

$$\delta W = \delta W_\ell + \delta W_r = -A p_2 dx_2 + A p_2 d x_2,$$

und es wird keine Wärme zugeführt,  $\delta Q = 0$ . Die reversible Entmischung erfordert demnach keine Wärme oder Arbeit und die Entropie  $S$  bleibt konstant ( $\delta Q = \delta Q_{\text{rev}} = 0$ ),

$$S(T, V) = S_1(T, V) + S_2(T, V). \quad (8.4)$$

Umgeschrieben auf die Variablen  $T$  und Druck  $p$  erhalten wir die Beziehung

$$S(T, p) = S_1(T, p_1) + S_2(T, p_2), \quad (8.5)$$

oder auf mehrere Komponenten verallgemeinert

$$S(T, p, n_1, \dots, n_r) = \sum_i n_i s_i(T, p_i). \quad (8.6)$$

Beachte, dass wir in unserem Prozess das Gesamtvolumen verdoppelt haben; die Gesamtentropie beim Gesamtdruck  $p$  ergibt sich aus der Summe der Entropien bei den Partialdrücken  $p_i$ .

Umgekehrt betrachten wir jetzt den Prozess der Mischung. Wir kompartimentieren die Gase auf die partiellen Volumina  $V_i = V p_i / p$ . Die Gesamtentropie dieses Ausgangszustandes ist

$$S_0 = \sum_i n_i s_i(T, p)$$

Im zweiten Schritt entfernen wir die Trennwände und erhalten die Gesamtentropie der Mischung

$$S = \sum_i n_i s_i(T, p_i).$$

Die Entropieänderung aufgrund der Interdiffusion der Gase ist

$$\begin{aligned} S - S_0 &= \sum_i n_i [s_i(T, p_i) - s_i(T, p)], \\ \text{mit (3.21)) ist } [\dots] &= R \ln p/p_i = R \ln v/v_i = R \ln n/n_i \\ &= R \sum_i n_i \ln(n/n_i) = R[n \ln n - \sum_i n_i \ln n_i] \quad (8.7) \end{aligned}$$

und wir finden einen Mischterm  $> 0$ , die Diffusion ist irreversibel. Die Entropie des Gasgemisches ist somit nicht einfach additiv,

$$S(T, p) = \sum_i n_i s_i(T, p) + R \sum_i n_i \ln(n/n_i). \quad (8.8)$$

## 8.1 Massenwirkungs Gesetz

Aus den Resultaten (8.1), (8.3) und (8.8) folgt sofort das *Massenwirkungsgesetz* für chemische Reaktionen. Sei der Druck  $p$  und die Temperatur  $T$  fixiert, dann reagieren verschiedene Komponenten eines chemisch aktiven Systems bis ein chemisches Gleichgewicht bei minimaler Gibbs Energie  $G(p, T)$  erreicht ist. Betrachte zum Beispiel die Knallgas-Reaktion



mit den Umwandlungsverhältnissen

$$\delta n_1 : \delta n_2 : \delta n_3 = \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 \quad (8.10)$$

für

$$\begin{aligned} \text{H}_2 &: n_1 \text{ mit } \nu_1 = 2, \\ \text{O}_2 &: n_2 \text{ mit } \nu_2 = 1, \\ \text{H}_2\text{O} &: n_3 \text{ mit } \nu_3 = -2. \end{aligned}$$

Mit

$$\begin{aligned} U &= \sum_i n_i u_i, \\ H &= \sum_i (n_i u_i + p_i V) = \sum_i n_i (u_i + RT) = \sum_i n_i h_i, \\ S &= \sum_i n_i s_i + R \sum_i n_i \ln(n/n_i), \end{aligned}$$

finden wir die Gibbs freie Energie

$$\begin{aligned} G &= \sum_i n_i [h_i(T) - Ts_i(T, p) - RT \ln(n/n_i)] \\ &= \sum_i n_i [g_i(T, p) - RT \ln(n/n_i)]. \end{aligned} \quad (8.11)$$

Die Variation von  $G$  bezüglich der Molzahlen unter Berücksichtigung der Umwandlungsverhältnisse (8.10) und  $n = \sum_i n_i$  (und  $\delta n \neq 0$ ) ergibt<sup>1</sup>

$$\begin{aligned} 0 = \delta G &= \sum_i \delta n_i [g_i(T, p) - RT \ln(n/n_i)] \\ &= \frac{\delta n_1}{\nu_1} \sum_i \nu_i [g_i(T, p) - RT \ln(n/n_i)] \\ \Rightarrow \prod_i \left(\frac{n_i}{n}\right)^{\nu_i} &= \exp\left[-\sum_i \nu_i g_i(T, p)/RT\right] \equiv K(T, p; \nu_i), \end{aligned} \quad (8.12)$$

das *Massenwirkungsgesetz*. Gehen wir zu den Konzentrationen  $c_i = n_i/n$  über und berücksichtigen wir die Zusatzbedingung  $\sum n_i = n$ ,  $\sum_i c_i = 1$ ,  $\#H - \#O - \text{Atome} = (2c_1 + 2c_3)/(2c_2 + c_3) = R_{H/O}$  (dieses Verhältnis wird durch die Präparation vorgegeben, entsprechend stehen immer genügend viele Gleichungen zur Verfügung um alle Konzentrationen zu berechnen), so können wir die Gleichgewichtskonzentrationen eindeutig bestimmen,

$$\begin{aligned} \frac{c_1^2 c_2}{c_3^2} &= K(T, p; \nu_i), \\ c_1 + c_2 + c_3 &= 1, \\ \frac{2c_1 + 2c_3}{2c_2 + c_3} &= R_{H/O}. \end{aligned} \quad (8.13)$$

## 8.2 Osmotischer Druck

Als weitere Anwendung von (8.8) betrachten wir den *osmotischen Druck*. In der Zelle (vgl. die Skizze in Abb. 8.3) verschieben wir die Membran nach rechts und gewinnen dabei die Arbeit

$$\delta W = p' dV = p' v_0 dn_0,$$

wobei  $v_0$  das Molvolumen des Wassers bezeichnet und  $dn_0$  ist die Änderung der in der Menge des Lösungsmittels bei der Verschiebung der Membran.

---

<sup>1</sup>Mit  $\delta = \sum \delta n_k (\partial/\partial n_k)$  ist  $\sum_i n_i \delta \ln(\sum_j n_j/n_i) = 0$ .

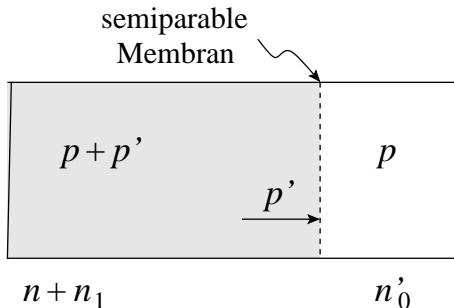


Abb. 8.3: Wasser/Zuckerwasser getrennt durch eine semipermeable Membran.  $n_0$  und  $n'$  bezeichnen die Molzahlen für das Wasser in den beiden Kompartimenten,  $n_1$  ist die Molzahl für den Zucker.

Mit  $T = \text{const.}$  entspricht diese Arbeitsleistung gerade der Änderung der freien Energie des Systems,  $dF = -p'dV = -\delta W$ . Für die freie Energie schreiben wir gemäss (8.1), (8.2), (8.3), (8.8)

$$F = (n_0 + n'_0)f_0 + n_1f_1 + RT[n_0 \ln(n_0/n) + n_1 \ln(n_1/n)],$$

wobei der letzte Term der *Mischentropie* entspricht, die für  $n \sim n_0$  als  $RTn_1 \ln(n_1/n_0)$  geschrieben werden kann. Eine Änderung  $dn_0 = -dn'_0$  erzeugt via Mischentropie die Energieänderung

$$dF = -RT \frac{n_1}{n_0} dn_0 = -\frac{RTn_1}{n_0 v_0} dV = -p'dV$$

und wir erhalten den osmotischen Druck

$$p' = n_1 \frac{RT}{V}; \quad (8.14)$$

dies ist gerade der Gasdruck des im Lösungsmittel (Volumen  $V$ , Temperatur  $T$ ) gelösten Salzes. Bekannt ist das Bild der Zuckerlösungssäule, wo  $p' = \rho gh$ ,  $\rho$  = Massendichte der Lösung, direkt gemessen wird.

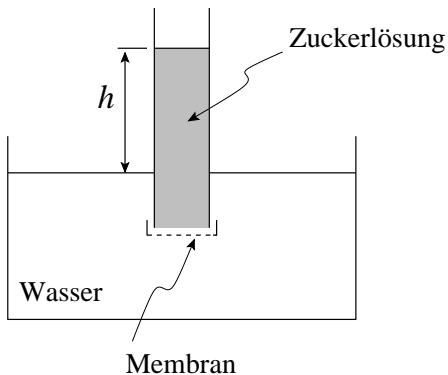


Abb. 8.4: Typisches Experiment zum osmotischen Druck, mit der Zuckerlösungssäule aufragend über das Niveau des Wassers.

### 8.2.1 Dampfdruck Erniedrigung in der Lösung

Ebenso wohlbekannt ist die *Erniedrigung des Dampfdruckes* einer Lösung gegenüber des Lösungsmittels, vgl. Abb. 8.5

$$\Delta p_{\text{Dampf}} = \frac{\rho_{\text{Dampf}}}{\rho_{\text{Lösung}}} \frac{n_1}{n_0} \frac{RT}{v_0}$$

oder via Clausius-Clapeyron

$$\Delta T = \Delta p_{\text{Dampf}} \left( \frac{dp}{dT} = \frac{\ell}{T \Delta v} \right)^{-1} \approx \frac{n_1}{n_0} \frac{RT}{\ell} T$$

die *Erhöhung der Siedetemperatur*. Wieviel Salz wird gebraucht, um auf dem Everest ein Ei kochen zu können?

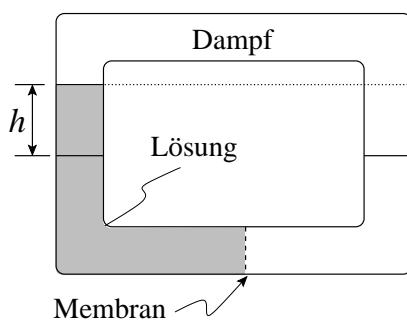


Abb. 8.5: Der Unterschied  $\Delta p_{\text{Dampf}}$  im Dampfdruck ergibt sich aus der Überhöhung der Lösungssäule,  $\Delta p_{\text{Dampf}} = \rho_{\text{Dampf}} gh$ , wobei sich die Höhe  $h$  der Säule aus dem osmotischen Druck  $p' = \rho_{\text{Lösung}} gh$  ergibt.

## 8.3 Gibbsches Paradoxon

Betrachte die Mischungsentropie (8.7) und gehe zum Grenzfall identischer Atome über. Die Mischentropie  $S - S_0$  bleibt unverändert, obwohl wir erwarten würden, dass im Grenzfall identischer Atome keine Mischentropie mehr auftritt,  $S - S_0 = 0$ . Entsprechend existiert kein kleiner Parameter, der die Unterscheidbarkeit der Atome quantifiziert: Der Atomismus der Materie verbietet den Grenzübergang. Beachte, dass ein  $^3\text{He}-^4\text{He}$  Isotopengemisch eine Mischentropie aufweist, obwohl die Elektronenhüllen gleich sind (Entmischung bei  $T \rightarrow 0$ , 3. HS).

## 8.4 Ausklang

Es gibt eine Vielzahl von thermodynamischen Modellsystemen, die wir aus Zeitgründen nicht behandeln können. Einige Beispiele werden wir in den Übungen untersuchen, andere tauchen später in der Vorlesungen über ‘Statistische Mechanik’ und ‘Phasenübergänge’ auf. Besonders bekannt sind die

**Hohlraumstrahlung:** Plancks Interpolation der Entropie um die Wissenschaften und Rayleigh-Jeans-Gesetze gleichermassen zu befriedigen, Planck'sches Strahlungsgesetz.

**Supraleitung**

**Phasenseparation** (Entmischung)

**Magnetismus**

**Galvanische Elemente**

**Elastische Festkörper**



# Kapitel 9

## Thermodynamik irreversibler Prozesse / Transport\*

Als letztes Thema der Thermodynamik betrachten wir Transportphänomene, was unter dem Titel ‘Thermodynamik irreversibler Prozesse/Transport’ zusammengefasst wird. Wir bemerken, dass die beiden Gebiete der *Phasenumwandlungen* und des *Transportes* zu den aktiven Forschungsgebieten zählen (speziell Transport in kleinen Strukturen wo sich Quanteneffekte bemerkbar machen, Verhalten von Zuständen (weit) weg vom Gleichgewicht).

### 9.1 Wärmeleitung

Wir beginnen mit der *Wärmeleitung* im homogenen, isotropen Festkörper (wir vernachlässigen thermische Expansionseffekte). Weg vom Gleichgewicht werden die Zustandsgrößen ortsabhängig: Dabei entfernen wir uns nur wenig vom Gleichgewicht, so dass wir das System immer noch als *lokal* im Gleichgewicht betrachten können. Das System lässt sich dann durch *lokale* Gleichgewichtsparameter wie die lokale Temperatur  $T(\vec{r}, t)$ , der lokale Druck  $p(\vec{r}, t)$ , oder das lokale chemische Potential  $\mu(\vec{r}, t)$ , und lokale Zustandsgrößen wie innere Energie  $u(\vec{r}, t)$ , und Entropie  $s(\vec{r}, t)$ , ... beschreiben. Beachte dabei, dass eine ortsabhängige Temperatur  $T(\vec{r}, t)$  auch eine Ortsabhängigkeit der inneren Energie  $u(\vec{r}, t)$  (pro Masseneinheit) impliziert. Weiter induziert der Temperaturgradient  $\vec{\nabla}T$  einen Wärmefluss,

$$\vec{w}(\vec{r}, t) = -\kappa \vec{\nabla}T \quad (9.1)$$

(Fourierscher Ansatz). In (9.1) nehmen wir an, dass  $\vec{\nabla}T$  genügend klein ist (mit dem System nahe am Gleichgewicht), so dass die ‘Antwort  $\vec{w}$ ’ auf die ‘Kraft  $\vec{\nabla}T$ ’ linear ist. Die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  müssen wir durch eine

mikroskopische Betrachtung finden<sup>1</sup>.

Die Erhaltung der Energie verlangt die Kontinuitätsgleichung ( $\rho =$  Massendichte)

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{w} = 0, \quad (9.2)$$

mit den Einheiten  $[u] = \text{Energie/g}$ ,  $[\rho] = \text{g/Volumen}$ . Mit der zweiten konstitutiven Gleichung

$$\rho du = c_v dT \rightarrow \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{c_v}{\rho} \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (9.3)$$

$[c_v] = \text{Energie/Volumen grad}$ , erhalten wir die Wärmeleitungsgleichung

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{c_v} \Delta T = \mathcal{D} \Delta T, \quad (9.4)$$

mit der Diffusionskonstanten  $\mathcal{D} = v^2 \tau / 3$ .

## 9.2 Entropiebilanz

Wir wissen, dass die Diffusion (von Teilchen in Mischungen) ein irreversibler Prozess ist und interessieren uns deshalb für die Entropiebilanz. Mit  $du = T ds$  und (9.2) finden wir

$$\rho \frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T} \vec{\nabla} \cdot \vec{w} = -\vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{w}}{T} - \frac{1}{T^2} \vec{w} \cdot \vec{\nabla} T.$$

Indem wir  $\vec{w}/T \equiv \vec{j}_s$  als Entropiefluss auffassen, finden wir mit der Entropiequelle  $\vartheta = -[\vec{w} \cdot \vec{\nabla} T]/T^2 \stackrel{(9.1)}{=} (\kappa/T^2)(\vec{\nabla} T)^2 > 0$  die Kontinuitätsgleichung für die Entropie,

$$\rho \frac{\partial s}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_s = \vartheta. \quad (9.5)$$

Im abgeschlossenen System ergibt (9.4) für  $t \rightarrow \infty$ ,  $T = \text{const.}$ ,  $\vec{\nabla} T = 0$ , Entropiequelle  $\rightarrow 0$ , Entropiefluss  $\rightarrow 0$  und  $\partial_t s = 0$ , eine konstante Entropie  $s = \text{const.}$  Mit  $\vartheta > 0$  kann die lokale Entropieerzeugung nie negativ sein, in Übereinstimmung mit dem 2. HS (beachte auch, dass gemäß (9.1) mit  $\kappa > 0$  Wärme immer vom heißeren zum kälteren Ort fliesst.)

---

<sup>1</sup>Z.B. über die Streulänge  $\ell$  ändert sich der Wärmeinhalt um  $c_v \ell \vec{\nabla} T$  mit  $\ell$  der mittleren feien Weglänge. Diese Wärme wird mit der Geschwindigkeit  $v$  der Teilchen transportiert, also ist der Wärmestrom  $w \sim c_v \ell v \vec{\nabla} T = c_v \tau v^2 \vec{\nabla} T$ , mit der Streuzeit  $\tau = \ell/v$ . Die Mittelung über  $v^2$  ergibt noch einen Faktor  $1/3$ , also ist  $\kappa \approx (1/3)v^2 \tau c_v$ .

### 9.3 Thermoelektrische Effekte

Als nächstes wollen wir *thermoelektrische* Effekte etwas genauer untersuchen: Die Teilchen, welche die Wärme transportieren, seien jetzt zusätzlich auch noch geladen, z.B., Elektronen mit Ladung  $-e$  ( $e > 0$ ). Bei der Formulierung der Energieerhaltung müssen wir jetzt zusätzlich die potentielle Energie

$$\Phi \frac{\partial q}{\partial t} = -\Phi \vec{\nabla} \cdot \vec{j}$$

(mit der Ladungsdichte  $q = \rho n L(-e)$  = und der Stromdichte  $\vec{j} =$ ) und die dissipierte Energie  $\vec{j} \cdot \vec{E}$ ,  $\vec{E} = -\vec{\nabla} \Phi$  = elektrisches Feld, berücksichtigen,

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{w} + \vec{j} \cdot \vec{E} - \Phi \vec{\nabla} \cdot \vec{j}. \quad (9.6)$$

Als konstitutive Gleichungen haben wir  $\vec{w} = -\kappa \vec{\nabla} T$  und  $\vec{j} = \sigma \vec{E} = -\sigma \vec{\nabla} \Phi$ ; das elektrische Potential  $\Phi$  spielt im Ladungstransport die gleiche Rolle wie das Temperaturfeld  $T$  im Wärmetransport. Die Leitfähigkeit  $\sigma$  erhalten wir aus der Überlegung, dass anstelle von Wärme Ladung transportiert werden soll ( $n = N/V$ ):

$$\kappa \sim v^2 c_v \tau \sim v^2 n k_B \tau \sim m v^2 n k_B \tau / m \sim (n \tau / m) k_B^2 T \rightarrow (n \tau / m) e^2.$$

Dies ergibt die Drude Leitfähigkeit

$$\sigma = e^2 n \tau / m.$$

Das Verhältnis  $\kappa / \sigma T = (3/2)(k_B/e)^2$  (Wiedemann und Franz) hängt nur von Naturkonstanten ab.

Die Kontinuitätsgleichung für die Entropie erhalten wir aus (9.6) und

$$T ds = du - (\mu - Le\Phi) dn, \quad (9.7)$$

mit dem elektrochemischen Potential zusammengesetzt aus chemischem und elektrischem Potential. Wir leiten nach der Zeit ab und benutzen die Ladungserhaltung

$$-\frac{\partial q}{\partial t} = \rho Le \frac{\partial n}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \vec{j}.$$

um zu finden, dass

$$\begin{aligned} T \rho \frac{\partial s}{\partial t} &= \rho \frac{\partial u}{\partial t} - \rho(\mu - Le\Phi) \frac{\partial n}{\partial t} \\ &= \rho \frac{\partial u}{\partial t} + \left( \Phi - \frac{\mu}{Le} \right) \vec{\nabla} \cdot \vec{j}. \end{aligned} \quad (9.8)$$

Einsetzen von (9.6) und Einführung des chemischen Potentials pro Teilchen  $\xi = \mu/L$  ergibt dann die Kontinuitätsgleichung für die spezifische Entropie  $s$ ,

$$\rho \frac{\partial s}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \underbrace{\frac{\vec{w} + \xi \vec{j}/e}{T}}_{\vec{j}_s} = -\underbrace{\frac{\vec{w}}{T} \vec{\nabla} T}_{\vartheta} + \underbrace{\frac{\vec{j}}{T} \left( \vec{E} + \vec{\nabla} \frac{\xi}{e} \right)}_{\vartheta} \quad (9.9)$$

mit der Entropistromdichte  $\vec{j}_s \equiv \vec{w}/T = (\vec{w} + \xi \vec{j}/e)/T$  und dem elektrochemischen Kraftfeld  $\vec{\varepsilon} = \vec{E} + \vec{\nabla} \xi/e$ . Die Entropiequelle  $\vartheta$  fassen wir wiederum als Produkt des verallgemeinerten Stromes ( $\vec{w}, \vec{j}$ ) und der verallgemeinerten Kräfte  $(-(\vec{\nabla} T)/T, \vec{\varepsilon})$  auf. Für den Wärme- und Ladungstransport stellen wir den folgenden linearen Ansatz auf,

$$\begin{aligned} \vec{w} &= -\alpha \frac{\vec{\nabla} T}{T} + \beta \vec{\varepsilon}, \\ \vec{j} &= -\gamma \frac{\vec{\nabla} T}{T} + \delta \vec{\varepsilon}. \end{aligned} \quad (9.10)$$

Auflösen nach  $\vec{w}$  und  $\vec{\varepsilon}$  ergibt die Standardform

$$\begin{aligned} \vec{w} &= \vec{w} + \frac{\xi}{e} \vec{j} = -\kappa \vec{\nabla} T - \Pi \vec{j}, \\ \vec{\varepsilon} &= \vec{E} + \vec{\nabla} \frac{\xi}{e} = \frac{1}{\sigma} \vec{j} - \varepsilon \vec{\nabla} T, \end{aligned} \quad (9.11)$$

mit

$$\begin{aligned} \alpha &= \kappa T + \sigma \Pi \varepsilon T, \\ \beta &= -\sigma \Pi, \\ \gamma &= -\varepsilon \sigma T, \\ \delta &= \\ \text{sigma,} & \end{aligned} \quad (9.12)$$

$$\begin{aligned} \kappa &= \text{Wärmeleitungskoeffizient,} \\ \sigma &= \text{Leitfähigkeit,} \\ \Pi &= \text{Peltierkoeffizient,} \\ \varepsilon &= \text{Thermokraft.} \end{aligned} \quad (9.13)$$

Aus der *Onsager-Relation*  $\gamma = \beta$  (siehe später) folgt  $\varepsilon = \Pi/T$ . Der Peltierkoeffizient ist nicht einfach abzuschätzen.

Aus der ersten Gleichung von (9.11) folgt für  $\vec{j} = 0$  die *Wärmeleitungsgleichung*. In diesem Fall muss gemäß der zweiten Gleichung von (9.11) der Temperaturgradient  $\vec{\nabla} T$  durch ein elektrisches Feld  $\vec{E}$  kompensiert werden,  $\vec{E} = -\varepsilon \vec{\nabla} T (-\vec{\nabla} \xi/e)$ , woraus sich die Bezeichnung ‘Thermokraft’ für den Koeffizienten  $\varepsilon$  in natürlicher Weise ergibt. Für  $T, \xi$  homogen folgt das

*Ohm'sche Gesetz*  $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ . Allgemeiner gilt  $\vec{j} = \sigma(\vec{E} + \vec{E}_e)$  mit der *eingeprägten* elektrischen Feldstärke  $\vec{E}_e = \varepsilon \vec{\nabla} T (+\vec{\nabla} \xi/e)$ . Beachte, dass für  $\vec{j} \neq 0$  auch bei  $\vec{\nabla} T = 0$  ein Wärmetransport stattfindet,  $\vec{w} = -\Pi \vec{j}$ . Der Term  $\vec{\nabla} \xi/e$  kommt in Metallkontakte zum Tragen: Betrachte zwei verschiedene, kontaktierende Metalle im Gleichgewicht. Mit  $\vec{j} = \vec{w} = \vec{\nabla} T = 0$  gilt

$$\vec{E} = -\vec{\nabla} \frac{\xi}{e} \rightarrow \Delta \Phi = \frac{\Delta \xi}{e} = \text{Kontaktspannung.} \quad (9.14)$$

Unter den *thermoelektrischen* Effekten

indexEffekt!thermoelektrischer erwähnen wir den *Thomson-Effekt*: Für einen stationären Transport mit  $\vec{j} \neq 0$ ,  $\vec{\nabla} T \neq 0$ ,  $\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0$  findet man durch Einsetzen von (9.11) in (9.6) und  $\vec{\nabla} \Pi = (\partial \Pi / \partial T) \vec{\nabla} T$

$$\rho \partial_t u = \vec{\nabla} \cdot (\kappa \vec{\nabla} T) + \left( \frac{\partial \Pi}{\partial T} - \varepsilon \right) \vec{j} \cdot \vec{\nabla} T + \frac{1}{\sigma^2} \vec{j} \cdot \vec{j}, \quad (9.15)$$

wobei der erste und letzte Term auf der rechten Seite durch Wärmeleitung und Joulesche Wärme entstehen; der mittlere Term beschreibt die Thomson-Wärme. Der *Peltier-Effekt* ist das Phänomens des Wärmestaus  $\Delta \Pi j$  an der Kontaktstelle zweier verschiedener Metalle. Schliesslich erwähnen wir die *Elektromotorische Kraft* in einem Stromkreis mit verschiedenen Metallen bei  $\vec{\nabla} T \neq 0$ ,

$$V_{EMK} = \Delta \varepsilon (T_2 - T_1), \quad (9.16)$$

mit den verschiedenen Temperaturen  $T_i$  der beiden Lötstellen und  $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{II} - \varepsilon_I$ , vgl. Abb. 9.1

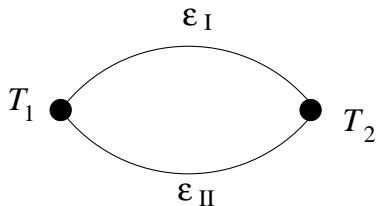


Abb. 9.1: Zur elektromotorischen Kraft in einem Stromkreis mit verschiedenen Metallen und getrieben durch eine Temperaturdifferenz zwischen den beiden Lötstellen.

## 9.4 Onsager Relationen

Eine wichtige Gesetzmässigkeit in all diesen Transportphänomenen sind die *Onsager-Casimir-Reziprozitätsbeziehungen* für die Transportkoeffizienten. Hier geben wir nur deren Formulierung; ihre Herleitung erfordert eine mikroskopische Betrachtung. Wir gehen aus von der Kontinuitätsgleichung für die Entropie,

$$\rho \frac{ds}{dt} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_s = \vartheta \quad (9.17)$$

(ohne Korrekturen, d.h. (9.17) gilt im mitströmenden System). Die lokale Entropieerzeugung  $\vartheta$  lässt sich immer als Summe von Produkten von Flüssen  $X_i$  und thermodynamischen Kräften  $K_i$  schreiben,

$$\vartheta = \frac{1}{T} \sum_i X_i K_i. \quad (9.18)$$

Nahe beim Gleichgewicht ergeben sich die Flüsse aus den Kräften durch den linearen Zusammenhang

$$X_i = \sum_{j=1}^n a_{ij} K_j. \quad (9.19)$$

Dann erfüllen die *Transportkoeffizienten*  $a_{ij}$  die folgenden Onsager-Casimir-Reziprozitätsbeziehungen:

$$\begin{aligned} a_{ij} &= \varepsilon_i \varepsilon_j a_{ji}, \\ \varepsilon_i &= \begin{cases} 1, & \text{falls } K_i(t) = K_i(-t) \\ -1, & \text{falls } K_i(t) = -K_i(-t). \end{cases} \end{aligned} \quad (9.20)$$

Die Richtigkeit dieser Beziehungen basiert auf der mikroskopischen Zeitumkehr-Invarianz.

Betrachte als Beispiel die Wärmeleitung im anisotropen Medium. Es gilt

$$\begin{aligned} w_i &= - \sum_j \kappa_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j}, \\ \kappa_{ij} &= \kappa_{ji}. \end{aligned} \quad (9.21)$$

Im Magnetfeld verallgemeinert sich der zweite Teil von (9.21) zu

$$\kappa_{ij}(\vec{B}) = \kappa_{ji}(-\vec{B})$$

(für Elektronen im Magnetfeld gilt  $m\dot{\vec{v}} = -e(\vec{v} \times \vec{B})/c$ ; diese Dynamik ist unter gleichzeitiger Umkehr  $t, \vec{B} \rightarrow -t, -\vec{B}$ ).

## Kapitel 10

# Statistische Beschreibungen

Wir beginnen nun damit, die Resultate der Thermodynamik mikroskopisch herzuleiten und in verschiedene Richtungen zu erweitern. Entsprechend wollen wir ein Vielteilchensystem betrachten, das wir durch einen Satz von Koordinaten beschreiben können, die gegeben sind durch

$$(p, q) \equiv \{p_1, \dots, p_{3N}, q_1, \dots, q_{3N}\} \in \Gamma \quad (10.1)$$

mit dem *Zustand*  $(p, q)$  und dem *Zustandsraum*  $\Gamma$ ,  $\dim \Gamma = 6N$ , und  $N$  die Teilchenzahl. Mit der Hamiltonfunktion  $\mathcal{H}(p, q)$  wird die Dynamik des Systems festgelegt,

$$\begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}, \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}. \end{aligned} \quad (10.2)$$

Im Experiment wird das System untersucht, indem eine Messgrösse  $\mathcal{M}(p, q)$  über einen Zeitraum  $T$  betrachtet wird — man ist am Wert des *Zeitmittels* interessiert,

$$\overline{\mathcal{M}}^T = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \mathcal{M}[p(t), q(t)] \quad (10.3)$$

wobei  $[p(t), q(t)]$  eine *Trajektorie* in  $\Gamma$  beschreiben. Für ein System im thermodynamischen Gleichgewicht ergibt (10.3) ein endliches Resultat. Für den Theoretiker ist der *Zeitmittelwert*  $\overline{\mathcal{M}}^T$  praktisch nicht zugänglich. Mit modernen Computern können  $\sim 10^9$  Teilchen über einige Millionen Zeitschritte in molekulardynamischen Simulationen beschrieben werden; mit typischen Stosszeiten im Bereich  $10^{-12}$  s entspricht dies einem Zeitintervall von  $10^{-6}$  s — nicht nur sind derartige Rechnungen weit weg von den  $10^{23}$  Teilchen, die über Zeiträume von Millisekunden bis Tage oder länger experimentell untersucht werden; auch sind wir meist an der resultierenden riesigen Datenmenge

wenig interessiert und extrahieren daraus nur spezifische Kenngrößen des Systems. Im *statistisch mechanischen Zugang* wird der Zeitmittelwert (10.3) als Zielgröße durch den *Ensemble-Mittelwert*

$$\langle M \rangle = \frac{\int d^{3N}p d^{3N}q \mathcal{M}(p, q) \rho(p, q)}{\int d^{3N}p d^{3N}q \rho(p, q)} \quad (10.4)$$

ersetzt. Dabei besagt die *Dichtefunktion*

$$\rho(p, q) d^{3N}p d^{3N}q \quad (10.5)$$

mit welcher *Wahrscheinlichkeit* das System im Volumen  $d^{3N}p d^{3N}q$  um den Punkt  $(p, q)$  des Phasenraumes  $\Gamma$  anzutreffen ist. Im allgemeinen ist  $\rho(p, q, t)$  zeitabhängig: Die Dichteänderung  $\partial\rho/\partial t$  im Volumen  $\omega \subset \Gamma$  kann nur durch Abfluss/Zufluss von Dichte durch den Rand  $\partial\omega$  erfolgen,

$$\begin{aligned} \int_{\omega \subset \Gamma} d\omega \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \int_{\partial\omega} d\vec{\sigma} \cdot (\dot{p}, \dot{q}) \rho \\ &\stackrel{\text{Gauss}}{=} - \int_{\omega} d\omega (\nabla_p, \nabla_q)[(\dot{p}, \dot{q})\rho], \quad \forall \omega \\ \rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} &= -(\nabla_p, \nabla_q)[(\dot{p}, \dot{q})\rho] \\ &= \sum_{i=1}^{3N} -\frac{\partial(\dot{p}_i \rho)}{\partial p_i} - \frac{\partial(\dot{q}_i \rho)}{\partial q_i} \\ &= \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} - \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \end{aligned} \quad (10.6)$$

wobei wir benutzt haben, dass

$$\begin{aligned} \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} &= 0, \\ \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} = -\dot{p}_i, \quad \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} &= \dot{q}_i. \end{aligned}$$

Offensichtlich verschwindet die massive Ableitung von  $\rho$ ,

$$[\partial_t + (\dot{p}, \dot{q})(\nabla_p, \nabla_q)]\rho = \frac{d\rho}{dt} = 0, \quad (10.7)$$

das *Liouvillesche Theorem*, aber die partielle Ableitung  $\partial_t \rho \neq 0$  verschwindet im allgemeinen nicht<sup>1</sup>.

In der statistischen Mechanik interessiert uns aber nicht ein allgemeiner Zustand des Systems, sondern spezifisch der *thermodynamische Gleichgewichtszustand*. Für ein *isoliertes* System (Volumen  $V$ , Teilchenzahl  $N$ ,

---

<sup>1</sup>Man interpretiert die Zustandsdichte  $\rho$  dann als die Dichte einer *inkompressiblen* Flüssigkeit im  $\Gamma$ -Raum.

Energie  $E$ ) wird die Dichtefunktion  $\rho(p, q)$  durch das *Postulat gleicher a priori Wahrscheinlichkeit*

$$\rho(p, q) = \begin{cases} \text{const}, & E < \mathcal{H}(p, q) < E + \Delta, \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad (10.8)$$

für jeden mit den Nebenbedingungen verträglichen Zustand  $(p, q)$  festgelegt. Da  $\rho(p, q) = \rho(\mathcal{H}(p, q))$ , gilt mit (10.6) sofort  $\partial_t \rho = 0$ , d.h.,  $\rho$  ist im thermodynamischen Gleichgewichtszustand zeitunabhängig.

Man nennt einen Satz von Systemen präpariert unter identischen makroskopischen Bedingungen (z.B.  $V, N, E$  fixiert) ein *Ensemble*. Zum (Gleichgewichts-) Ensemble gehört die Dichtefunktion  $\rho(p, q)$ ; das Ensemble charakterisiert durch  $V, N, E$  und  $\rho(p, q)$  gemäss (10.8) heisst *mikrokanonisch*.

Die Grundidee der statistischen Mechanik ist dann, dass Zeitmittel und Ensemblemittel übereinstimmen,

$$\begin{aligned} \overline{\mathcal{M}}^T &= \langle \mathcal{M} \rangle, \\ \text{Zeitmittel} &= \text{Ensemblemittel}. \end{aligned} \quad (10.9)$$

Man überzeugt sich leicht, dass (10.9) richtig ist, falls das im Labor präparierte *individuelle* System im Zeitraum  $T$  der Messung alle mit den Nebenbedingungen  $N, V, E$  verträglichen Zustände in  $\Gamma$  gleich oft besucht, d.h. die Trajektorie  $[p(t), q(t)]$  überstreicht  $\Gamma_{N,V,E}$  homogen. Diese *Ergodenhypothese* ist nichttrivial. Welche dynamischen Systeme sie (nicht) erfüllen, ist Gegenstand aktueller Forschung. Die Ergodenhypothese wird im Rahmen der Physik der Gläser relevant verletzt<sup>2</sup>.

Im Zusammenhang mit (10.9) steht auch die Idee der *Selbstmittelung*: Wir könnten (10.9) glaubhaft realisieren, indem wir statt eines Systems eine grosse Anzahl derselben ausmessen,

$$\langle \mathcal{M} \rangle = \sum_{\text{viele Systeme}} \frac{\overline{\mathcal{M}}^T}{\text{Anzahl Systeme}}. \quad (10.10)$$

Die Idee der Selbstmittelung besagt dann, dass wir ein System von  $10^{23}$  Teilchen in  $V$  als eine Menge von statistisch unabhängigen Systemen in den Teilvolumina  $\delta V_i$ ,  $V = \sum_i \delta V_i$  auffassen können. Ebenso können wir das Zeitintervall  $T$  in Subintervalle  $\delta T_i$ ,  $T = \sum_i \delta T_i$  teilen und derart zu einer Menge von statistisch unabhängigen Experimenten gelangen. Wichtig ist dabei, dass die Volumina  $\delta V$  und Intervalle  $\delta T$  grösser sind als die im

---

<sup>2</sup>Wenn das System in den Glaszustand einfriert, entstehen für Temperaturen  $T \rightarrow 0$  unendlich hohe Barrieren, die den Phasenraum  $\Gamma$  in Subräume unterteilen, aus denen das System nur in hierarchisch längeren unendlichen Zeiträumen entfliehen kann; d.h. das System wird in engen Teilgebieten von  $\Gamma$  eingefangen.

System auftauchenden *Korrelationen* in Ort und Zeit,  $\delta V \gg \xi^3$ ,  $\delta T \gg \tau$ ,  $\xi = \text{Korrelationslänge}$ ,  $\tau = \text{Korrelationszeit}$ .

Ausgehend von obigen Konzepten lässt sich die statistische Physik in verschiedene Richtungen entwickeln:

1. Wir *entwickeln die Thermodynamik* aus dem *a priori* Ansatz für  $\rho_{\text{mikro}}$  im mikrokanonischen Ensemble und gehen anschliessend via Ankopplung des Systems an *Reservoir* ( $T$ -Reservoir,  $E$  fluktuiert;  $\mu$ -Reservoir,  $N$  fluktuiert) zu neuen Ensembles. Die neuen Ensembles sind das kanonische mit  $\rho_{\text{kan}} \sim \exp[-\mathcal{H}(p, q)/T]$ , und das grosskanonische mit  $\rho_{\text{gkan}} \sim \exp[-(\mathcal{H} - \mu N)/T]$  über. Die natürlichen, zu den drei Ensembles gehörigen thermodynamischen Potentiale sind entsprechend der fixierten Variablen gerade  $S(U = E, V, N)$  (mikrokanonisch),  $F(T, V, N)$  (kanonisch), und  $\Omega(T, V, z(\mu))$  (grosskanonisch).
2. Wir verallgemeinern diese klassischen Ideen auf *quantenmechanische* Systeme,

$$\rho(p, q) \rightarrow \text{Dichteoperator } \rho = \sum_i w_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i| \quad (10.11)$$

mit  $w_i$  der Wahrscheinlichkeit das System im Zustand  $|\Psi_i\rangle$  zu finden.

3. Wir vereinfachen die statistische Beschreibung und analysieren die Physik weg von aber in der Nähe des Gleichgewichtes. Dies bringt uns zur Physik der *Transportphänomene* und der Relaxation.
4. Wir verallgemeinern die Nichtgleichgewichtsphysik/Transport auf Quantensysteme.
5. Wir studieren die Theorie stochastischer Prozesse, insbesondere die Langevin Dynamik dissipativer Systeme.

In dieser Vorlesung werden wir Aspekte von 3 und 1 (in dieser Reihenfolge) diskutieren. Eine tiefere Behandlung von 1 und 2 ist das Thema der Vorlesung ‘Statistische Physik’; die Themen 4 und 5 sind sehr interessant aber mehr spezieller Natur.

Als Einstieg zur Transport/Nichtgleichgewichts Physik vereinfachen wir die statistische Beschreibung. Im Rahmen der *klassischen kinetischen Theorie* wird anstelle der ad hoc Annahme (10.8) das Konzept des *molekularen Chaos* eingeführt. Hierbei geht man durch Integration über die Koordinaten  $(\vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N; \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N)$  zu einer *Einteilchen-Verteilungsfunktion*  $f(\vec{p}, \vec{q}, t)$  über,

$$f(\vec{p}, \vec{q}, t) = N \int d^3 p_2 \dots d^3 p_N d^3 q_2 \dots d^3 q_N \rho(\vec{p}, \vec{p}_2, \dots; \vec{q}, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N), \quad (10.12)$$

wobei der Faktor  $N$  aus der Normierung

$$\int_{\Gamma} d\omega \rho = 1 \quad (10.13)$$

und der Symmetrie von  $\rho$  in den Argumenten  $(\vec{p}_i, \vec{q}_i)$  folgt (kann jedes der  $N$  Teilchen als Repräsentant wählen). Eine Beschreibung des Systems via der Einteilchenverteilungsfunktion  $f$  macht nur Sinn, wenn die *Korrelationen* im System klein sind, was typischerweise in einem Gas der Fall ist. Mit

$$f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1; \vec{p}_2, \vec{q}_2; t) = \frac{N(N-1)}{2} \int d^3 p_3 \dots d^3 q_N \rho(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3, \dots, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N) \quad (10.14)$$

entspricht dies der Forderung

$$f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1; \vec{p}_2, \vec{q}_2; t) \approx f(\vec{p}_1, \vec{q}_1, t) f(\vec{p}_2, \vec{q}_2, t), \quad (10.15)$$

der Forderung des *molekularen Chaos*. Üblicherweise verlangt man (10.15) bei  $\vec{q}_1 = \vec{q}_2 = \vec{q}$ . Für die Einteilchenverteilungsfunktion  $f(\vec{p}, \vec{q}, t)$  können wir dann eine kinetische Gleichung, die *Boltzmann-Transport-Gleichung*, aufstellen und zu lösen versuchen.



## Kapitel 11

# Kinetische Gastheorie

Wir betrachten ein Gas<sup>1</sup> von Teilchen und beschreiben seine statistischen Eigenschaften durch die Einteilchenverteilungsfunktion

$$f(\vec{p}, \vec{q}, t) d^3 p d^3 q = \begin{aligned} & \text{Anzahl Teilchen zur Zeit } t \\ & \text{im Volumen } d^3 p d^3 q \text{ um den Punkt } (\vec{p}, \vec{q}) \in \mu \\ & \text{des Einteilchenphasenraumes } \mu. \end{aligned} \quad (11.1)$$

Es gilt die Normierung

$$\int d^3 p d^3 q f(\vec{p}, \vec{q}, t) = N. \quad (11.2)$$

Die Homogenität in  $\vec{q}$  ergibt (sofern diese vorliegt)

$$\int d^3 p f(\vec{p}, \vec{q}, t) = \frac{N}{V} = n, \quad (11.3)$$

mit der Teilchendichte  $n = N/V$ . Die Kontinuitätsgleichung im  $\mu$ -Raum besagt, dass keine Teilchen verschwinden,

$$\partial_t f + \partial_{x_\mu} (v_\mu f) = 0, \quad x_\mu = (\vec{p}, \vec{q}), \quad v_\mu = \dot{x}_\mu,$$

oder, in mehr konventioneller Notation,

$$\partial_t f + \dot{\vec{q}} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{q}} f + \dot{\vec{p}} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} f = 0. \quad (11.4)$$

Die Hamiltongleichungen  $\dot{\vec{p}} = -\partial_{\vec{q}} \mathcal{H} = \vec{F}$  und  $\dot{\vec{q}} = \partial_{\vec{p}} \mathcal{H}$  ergeben die auf die Teilchen wirkende Kraft und die Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Position  $(\vec{p}, \vec{q})$  im Phasenraum.

---

<sup>1</sup>schwach wechselwirkend, nur Stöße sind relevant

Die Gleichung (11.4) gilt im reinen Strömungsfall. Die zwischen den Teilchen auftretenden Stöße müssen via eines Stossterms, vgl. Abb. 11.1,

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{Stöße}}$$

berücksichtigt werden und wir erhalten die Boltzmann Transportgleichung,

$$\partial_t f + \dot{\vec{q}} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{q}} f + \dot{\vec{p}} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} f = \left. \partial_t f \right|_{\text{Stöße}}. \quad (11.5)$$

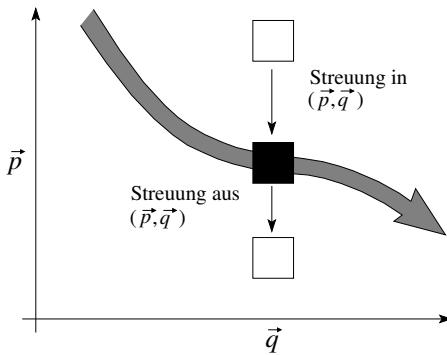


Abb. 11.1: Beiträge zur Veränderung von  $f(\vec{p}, \vec{q}, t)$  am Ort  $\vec{q}$  aufgrund von Streuprozessen in das Volumen um  $\vec{p}$  hinein und um das Volumen um  $\vec{p}$  hinaus.

Beachte, dass  $\vec{p}$  in (11.5) der kanonische Impuls ist; eventuell ergibt sich die Notwendigkeit zur Transformation auf den kinetischen Impuls. Für ein Gas im Kraftfeld  $\vec{F}$  ist  $\dot{\vec{q}} = \vec{p}/m$ ,  $\dot{\vec{p}} = \vec{F}$ .

## 11.1 Stossterme

Der Stossterm in der Boltzmann Transportgleichung ist üblicherweise sehr komplex und hängt vom System ab. Als *einfachstes* Beispiel können wir den Fall betrachten, wo die Gasteilchen an lokalen Defektpotentialen, Verunreinigungen stossen (vgl. Diagramme in Abb. 11.2, z.B., das dünne, sich klassisch verhaltende Elektronen in einem dotierten Halbleiter. Die Streuraten<sup>2</sup>

$$w_{\vec{p}', \vec{p}} \approx \frac{2\pi}{\hbar} N_{\text{imp}} |\langle \vec{p}' | V_{\text{imp}} | \vec{p} \rangle|^2 \delta(\varepsilon_{p'} - \varepsilon_p) \rho(p') = w_{\vec{p}, \vec{p}'} \quad (11.6)$$

wird als mikroskopischer Prozess im Rahmen der Quantenmechanik berechnet. Die Deltafunktion mit den Energien  $\varepsilon_p$ ,  $\varepsilon_{p'}$  ist eine Folge der *Energieerhaltung* im Streuprozess (das Defektpotential ist statisch); bei der Teilchen-Defekt Streuung ist der Impuls des Teilchens nicht erhalten.

Für das Stossintegral erhalten wir den Ausdruck

$$\left. \partial_t f \right|_{\text{Stöße}} = - \int d^3 p' w_{\vec{p}', \vec{p}} [f(\vec{p}) - f(\vec{p}')]. \quad (11.7)$$

---

<sup>2</sup>Man vergewissere ich, dass dieser Ausdruck dimensionell korrekt ist.

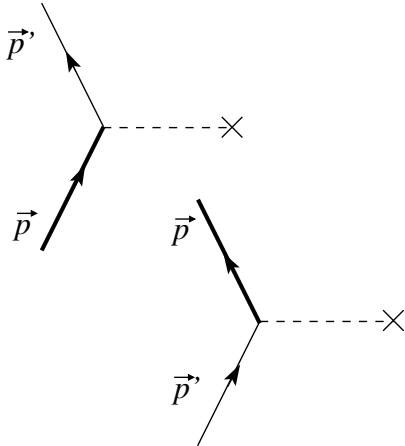


Abb. 11.2: Diagramme zur Teilchen-Defekt Streuung, mit Prozessen die das Gewicht im Kanal um den Impuls  $\vec{p}$  verringern (oben) beziehungsweise erhöhen (unten).

Sind Streuprozesse zwischen den Teilchen zu berücksichtigen<sup>3</sup> so tritt anstelle von (11.7) der Ausdruck

$$\begin{aligned} \partial_t f|_{\text{Stöße}} = & - \int d^3 p' d^3 p_1 d^3 p'_1 [w_{\vec{p}', \vec{p}_1'; \vec{p}, \vec{p}_1} f(\vec{p}) f(\vec{p}_1) \\ & - w_{\vec{p}, \vec{p}_1; \vec{p}', \vec{p}_1'} f(\vec{p}') f(\vec{p}_1')]. \end{aligned} \quad (11.8)$$

Graphisch lassen sich diese Streuprozesse durch die in Abb. 11.3 skizzierten Diagramme darstellen.

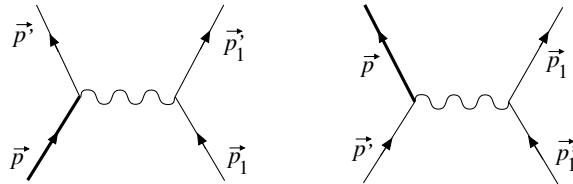


Abb. 11.3: Diagramme zur Teilchen-Teilchen Streuung, mit Prozessen die aus dem Volumen  $d^3 p$  um  $\vec{p}$  hinaus (links) und hinein (rechts) führen.

Die Matrixelemente (Streuraten) folgen wiederum aus quantenmechanischen Betrachtungen und weisen folgende Symmetrieeigenschaften auf,

$$\begin{aligned} w_{\vec{p}', \vec{p}_1'; \vec{p}, \vec{p}_1} &= w_{R\vec{p}', R\vec{p}_1'; R\vec{p}, R\vec{p}_1} && \text{Rotation } R, \\ w_{\vec{p}', \vec{p}_1'; \vec{p}, \vec{p}_1} &= w_{-\vec{p}, -\vec{p}_1; -\vec{p}', -\vec{p}_1'} && \text{Zeitumkehr } T, \\ w_{\vec{p}', \vec{p}_1'; \vec{p}, \vec{p}_1} &= w_{-\vec{p}', -\vec{p}_1'; -\vec{p}, -\vec{p}_1} && \text{Parität } P, \\ TP \rightarrow w_{\vec{p}', \vec{p}_1'; \vec{p}, \vec{p}_1} &= w_{\vec{p}, \vec{p}_1; \vec{p}', \vec{p}_1'} && \text{mikroskopisches Glgw.} \end{aligned} \quad (11.9)$$

<sup>3</sup>Im Gas ist dies der einzige Streuprozess, der das Gleichgewicht herstellen kann.

Aus der Kombination von (11.8) und den Symmetrien (11.9) erhalten wir

$$\partial_t f|_{\text{Stösse}} = - \int d^3 p' d^3 p_1 d^3 p'_1 w_{\vec{p}', \vec{p}'_1; \vec{p}, \vec{p}_1} [f(\vec{p}) f(\vec{p}_1) - f(\vec{p}') f(\vec{p}'_1)]. \quad (11.10)$$

Für die Teilchen-Teilchen Streuung gilt die Erhaltung von Energie *und* Impuls, weshalb die Streuraten folgende  $\delta$ -Funktionen involvieren,

$$w_{\vec{p}', \vec{p}'_1; \vec{p}, \vec{p}_1} \propto \delta^3(\vec{p} + \vec{p}_1 - \vec{p}' - \vec{p}'_1) \delta(\varepsilon_p + \varepsilon_{p_1} - \varepsilon_{p'} - \varepsilon_{p'_1}). \quad (11.11)$$

Das Resultat (11.10) ist zentral für die Betrachtungen in diesem Kapitel. Versteckt haben wir die Annahme des *molekularen Chaos* gebraucht:

In (11.10) sollten wir anstelle der Produkte jeweils die Zweiteilchen Verteilungsfunktion  $f_2(\vec{p}, \vec{q}; \vec{p}_1, \vec{q}; t)$  und  $f_2(\vec{p}', \vec{q}; \vec{p}'_1, \vec{q}; t)$  benutzen. Dann müssten wir eine kinetische Gleichung für  $f_2$  aufstellen, die dann via Teilchen-Teilchen-Streuung an  $f_3$  koppelt, usf. Es resultiert die Bogoliubov-Born-Green-Kirkenwood-Yvon Hierarchie für die  $n$ -Teilchen Verteilungsfunktionen  $f_n$ . Indem wir die BBGKY-Hierarchie mit dem Ansatz  $f_2(\vec{p}, \vec{q}; \vec{p}_1, \vec{q}; t) \approx f(\vec{p}, \vec{q}, t) f(\vec{p}_1, \vec{q}, t)$  des molekularen Chaos abbrechen, vernachlässigen wir Vielteilchen-Korrelationen im Gas.

### 11.1.1 Verallgemeinerungen des Stosszahlansatzes\*

Der Vollständigkeit halber erwähnen wir noch einige weitere Punkte im Zusammenhang mit dem Stosszahlansatz  $\partial_t f|_{\text{Stösse}}$ ; diese Diskussion soll uns die vielseitige Anwendbarkeit der Boltzmann-Transportgleichung aufzeigen.

#### Statistik

Beim Übergang zur quantenmechanischen Beschreibung der Streuprozesse ist die Statistik der Teilchen zu berücksichtigen. Insbesondere können Fermionen nicht in einen bereits besetzten Zustand hineingetrennt werden und die Verteilungsfunktion  $f$  nimmt Werte im Intervall  $[0, 1]$  an. Ein erfolgreicher Ansatz der diese Pauliblockade in der Teilchen-Defekt Streuung im (entarteten) Elektronengas berücksichtigt hat die Form

$$(11.7) : w[\quad] \rightarrow w_{\vec{p}', \vec{p}} f(\vec{p})(1 - f(\vec{p}')) - w_{\vec{p}, \vec{p}'} f(\vec{p}')(1 - f(\vec{p})) \\ = w_{\vec{p}', \vec{p}} [f(\vec{p}) - f(\vec{p}')], \quad (11.12)$$

wobei wir die Symmetrie  $w_{\vec{p}, \vec{p}'} = w_{\vec{p}', \vec{p}}$  genutzt haben. Offensichtlich hat die Pauliblockade keinen Einfluss auf die Form der Teilchen-Defekt Streuung. Für die Teilchen-Teilchen Streuung ergibt sich die Verallgemeinerung

$$(11.10) : [\quad] \rightarrow f(\vec{p}) f(\vec{p}_1) (1 - f(\vec{p}')) (1 - f(\vec{p}'_1)) \\ - f(\vec{p}') f(\vec{p}'_1) (1 - f(\vec{p})) (1 - f(\vec{p}_1)). \quad (11.13)$$

Gehen wir vom entarteten Fermigas (im Metall) zum nicht nichtentarteten Gas (in einem Halbleiter) über, so nimmt  $f$  immer kleine Werte an und wir können die Korrekturfaktoren  $1 - f \approx 1$  vernachlässigen. Für Bosonen mit der Verteilungsfunktion  $N \in [0, \infty]$  sind ebenfalls Korrekturen  $N \rightarrow N + 1$  zu berücksichtigen.

Beachte, dass diese ‘quantenmechanische’ Beschreibung nur als Approximation betrachtet werden kann, da eine Verteilungsfunktion  $f(\vec{p}, \vec{q}, t)$  mit scharfen Werten von  $\vec{p}$  und  $\vec{q}$  dem Heisenberg Unschärfe Prinzip widerspricht. Eine vollständig quantenmechanische Beschreibung einer kinetischen Gleichung ist enorm kompliziert und bringt (in der Praxis, zumeist) nur kleine Korrekturen hervor.

### Teilchen-Moden Streuung

Oft stossen die Teilchen mit anderen quantisierten Anregungen des Systems welche Teilchencharakter aufweisen. Ein typisches Beispiel ist die Elektron-Phonon Wechselwirkung im Festkörper, die durch Elektron-Phonon Streuprozesse im Stosszahlansatz beschrieben wird (vgl. Abb. 11.4),

$$\begin{aligned} \partial_t f|_{\text{Stösse}} = & - \int d^3 p' w_{\vec{p}, -\vec{q}}^{(+)} [f(\vec{p})(1 - f(\vec{p} + \vec{q}))(1 + N_{-\vec{q}}) \\ & - f(\vec{p} + \vec{q})(1 - f(\vec{p}))(N_{-\vec{q}})] \quad (11.14) \\ & + w_{\vec{p}, \vec{q}}^{(-)} [f(\vec{p})(1 - f(\vec{p} + \vec{q}))N_{\vec{q}} \\ & - f(\vec{p} + \vec{q})(1 - f(\vec{p}))(1 + N_{\vec{q}})], \end{aligned}$$

wo  $N_{\vec{q}}$  die bosonische Verteilungsfunktion der Phononen bezeichnet,  $N_{\vec{q}} = 1/[1 + \exp(\varepsilon_{\vec{q}}/k_B T)]$  im Gleichgewicht.

Die Erhaltung der Gesamtenergie im Streuprozess erzeugt die entsprechenden  $\delta$ -Funktionen in den Streuraten,

$$\begin{aligned} w_{\vec{p}, -\vec{q}}^{(+)} &\propto \delta(\varepsilon_{\vec{p} + \vec{q}} - \varepsilon_{\vec{p}} + \hbar\omega_{-\vec{q}}) \\ w_{\vec{p}, \vec{q}}^{(-)} &\propto \delta(\varepsilon_{\vec{p} + \vec{q}} - \varepsilon_{\vec{p}} - \hbar\omega_{\vec{q}}); \quad (11.15) \end{aligned}$$

entsprechend ist in der Teilchen-Moden Streuung weder die Energie noch der Impuls der Teilchen erhalten (nur die Gesamtenergie von Teilchen und Moden ist erhalten).

Weiter sehen wir, dass wir in (11.14) das Pauli-Prinzip und die spontane Emission von Phononen berücksichtigt haben, indem wir die Besetzungsfaktoren  $[1 - f(\vec{p})]$  und  $[N_{\vec{q}} + 1]$  inkorporiert haben.

Schliesslich müssen wir noch beachten, dass die Lösung von (11.14) im allgemeinen simultan mit der Lösung einer BTG für die Phononen erfolgen muss. Der Stossterm für das Phononengas enthält dann bosonische

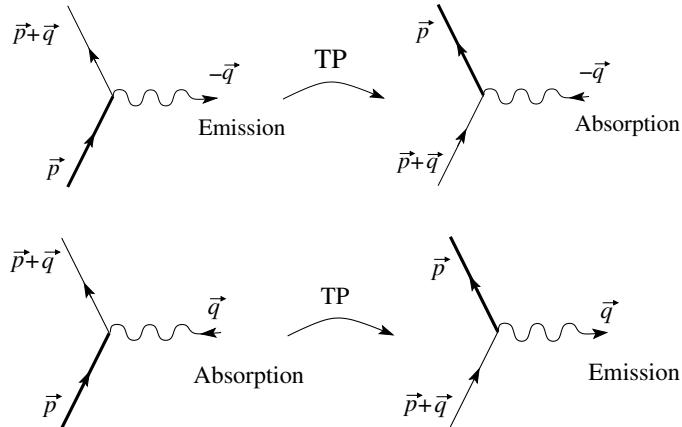


Abb. 11.4: Teilchen-Moden Streuprozesse; oben die vom ersten Term in (11.14) beschriebenen Prozesse mit Moden Emission (links) und Moden Absorption. Die unten skizzierten Prozesse werden im zweiten Term berücksichtigt.

Besetzungszahlfaktoren

$$N_{\vec{q}} N_{\vec{q}_1} (1 + N_{\vec{q}'})(1 + N_{\vec{q}'_1}) - N_{\vec{q}'} N_{\vec{q}'_1} (1 + N_{\vec{q}})(1 + N_{\vec{q}_1}). \quad (11.16)$$

### 11.1.2 Erhaltungssätze

Von besonderer Wichtigkeit sind die im Stosszahlansatz  $\delta_t f|_{\text{Stöße}}$  auftretenden *Erhaltungssätze*: Gemäss (11.6), (11.11) und (11.15) finden wir für die Teilchen-Defekt (T-D), die Teilchen-Teilchen (T-T) und die Teilchen-Moden (T-M) Streuung die Erhaltungssätze in der Tabelle 11.1.2.

Erhalten	Prozess		
	T-D	T-T	T-M
Teilchenzahl	+	+	+
Energie	+	+	-
Impuls	-	+	-

Wir sehen, dass die T-M Streuung erlaubt, Energie und Impuls aus dem Teilchensystem zu entfernen. Im Gas mit T-T Streuung allein bleiben Energie und Impuls dagegen immer erhalten.

Im allgemeinen stellt die Lösung der BTG ein schwieriges Problem dar: Zu lösen ist eine nichtlineare, partielle Integrodifferentialgleichung. Überlassen wir aber das System sich selber, so stellt sich nach einiger Zeit das thermodynamische Gleichgewicht ein. Als Nächstes wollen wir die entsprechende Gleichgewichts-Verteilungsfunktion  $f_0$  finden.

## 11.2 H-Theorem und Maxwell-Boltzmann Verteilung

Wir betrachten ein Gas, beschrieben durch die Verteilungsfunktion  $f(\vec{p}, \vec{q}, t)$ , welche die Lösung der BTG sein muss,

$$\partial_t f + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{q}} f + \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} f = \partial_t f|_{\text{Stösse}}, \quad (11.17)$$

$$\begin{aligned} \partial_t f|_{\text{Stösse}} &= - \int d^3 p' d^3 p_1 d^3 p'_1 \\ &\quad \times w_{\vec{p}', \vec{p}_1'; \vec{p}, \vec{p}_1} [f(\vec{p}) f(\vec{p}_1) - f(\vec{p}') f(\vec{p}_1')]. \end{aligned} \quad (11.18)$$

Im ungetriebenen Fall ( $\vec{F} = 0$ ) stellt sich mit der Zeit Homogenität ( $\vec{\nabla}_{\vec{q}} f = 0$ ) und Zeitunabhängigkeit ( $\partial_t f = 0$ ) ein. Entsprechend muss  $\partial_t f|_{\text{Stösse}}$  im thermodynamischen Gleichgewicht verschwinden und wir suchen die Gleichgewichtslösung  $f_0$  von (11.17) mit  $\partial_t f_0|_{\text{Stösse}} = 0$ . Unsere Leitidee ist, dass sich für  $t \rightarrow \infty$  alles ändert, ausser den durch  $\partial_t f|_{\text{Stösse}}$  erhaltenen Grössen. Betrachte dann irgend eine Grösse

$$\Phi[\vec{p}, f(\vec{p}, \vec{q}, t)]$$

und ihre assozierte Dichte

$$\rho_\Phi(\vec{q}, t) = \int d^3 p \Phi[\vec{p}, f] f(\vec{p}, \vec{q}, t). \quad (11.19)$$

Unter Stössen ändert sich  $\rho_\Phi$  gemäss

$$\begin{aligned} \partial_t \rho_\Phi|_{\text{Stösse}} &= \int d^3 p \partial_f (\Phi f) \partial_t f|_{\text{Stösse}} \\ &= \int d^3 p d^3 p' d^3 p_1 d^3 p'_1 [\Phi + f \partial_f \Phi] w_{\vec{p}', \vec{p}_1'; \vec{p}, \vec{p}_1} (f' f'_1 - f f_1). \end{aligned} \quad (11.20)$$

Wir vertauschen die Variablen  $\vec{p}, \vec{p}', \vec{p}_1, \vec{p}'_1$  und nutzen dabei die Symmetrien in  $w_{\vec{p}', \vec{p}_1'; \vec{p}, \vec{p}_1}$ :

$$\begin{aligned} w_{\vec{p}', \vec{p}_1'; \vec{p}, \vec{p}_1} &= w_{\vec{p}_1', \vec{p}', \vec{p}_1, \vec{p}} \\ \text{PT} \rightarrow &= w_{\vec{p}_1, \vec{p}; \vec{p}_1', \vec{p}'} \\ &= w_{\vec{p}, \vec{p}_1; \vec{p}', \vec{p}'_1}. \end{aligned} \quad (11.21)$$

Indem wir diese Vertauschungen in (11.20) ausführen, erhalten wir die vier Versionen (wir schreiben  $\bar{\Phi} = \Phi + f \partial_f \Phi$ )

$$\begin{aligned} \partial_t \rho_\Phi|_{\text{Stösse}} &= \int d^3 p d^3 p' d^3 p_1 d^3 p'_1 w_{\vec{p}', \vec{p}_1'; \vec{p}, \vec{p}_1} \\ &\quad \left\{ \begin{array}{l} \bar{\Phi}(\vec{p})(f' f'_1 - f f_1) \\ \bar{\Phi}(\vec{p}_1)(f'_1 f' - f_1 f) \\ \bar{\Phi}(\vec{p}_1')(f_1 f - f'_1 f') \\ \bar{\Phi}(\vec{p}')(f f_1 - f' f'_1) \end{array} \right.. \end{aligned} \quad (11.22)$$

Wir rekonstruieren (11.20), indem wir je einen Viertel der vier Varianten von (11.22) nehmen und addieren,

$$\begin{aligned}\partial_t \rho_\Phi|_{\text{Stösse}} &= - \int d^3 p d^3 p' d^3 p_1 d^3 p'_1 w_{\vec{p}', \vec{p}''; \vec{p}, \vec{p}_1} (f f_1 - f' f'_1) \\ &\quad \times \frac{1}{4} [\bar{\Phi} + \bar{\Phi}_1 - \bar{\Phi}' - \bar{\Phi}'_1].\end{aligned}\quad (11.23)$$

Das Resultat (11.23) ist äusserst zweckmässig. Indem wir  $\Phi = \ln f$  setzen, erhalten wir das Boltzmann'sche  $H$ -Theorem<sup>4</sup>

$$\begin{aligned}\Phi &= \ln f \\ \rho_{\ln f} &= \int d^3 p f \ln f \equiv H(t) \\ \rightarrow \partial_t H|_{\text{Stösse}} &= -\frac{1}{4} \int d^3 p d^3 p' d^3 p_1 d^3 p'_1 w_{\vec{p}', \vec{p}''; \vec{p}, \vec{p}_1} \\ &\quad \underbrace{(f f_1 - f' f'_1) \ln \frac{f f_1}{f' f'_1}}_{(x-y) \ln(x/y)} \geq 0.\end{aligned}\quad (11.24)$$

Die durch Stösse erzeugte  $H$ -Produktion ist immer negativ,

$$\partial_t H|_{\text{Stösse}} \leq 0. \quad (11.25)$$

Mit der Definition der Entropiedichte ( $k_B$  die Boltzmann-Konstante)

$$s(\vec{q}, t) = -k_B \int d^3 p f \ln f$$

findet man entsprechend, dass Stösse zu einer Zunahme der Entropie(dichte) führen (siehe auch (11.40), (11.41)),

$$\partial_t s|_{\text{Stösse}} \geq 0. \quad (11.26)$$

Im Gleichgewicht muss  $\partial_t H|_{\text{Stösse}} = 0$  sein ( $\rightarrow \partial_t s|_{\text{Stösse}} = 0$  und  $s$  maximal). Aus (11.24) folgt, dass

$$\partial_t H|_{\text{Stösse}} = 0 \leftrightarrow f_0(\vec{p}) f_0(\vec{p}_1) = f_0(\vec{p}') f_0(\vec{p}'_1) \quad (11.27)$$

gelten muss, im Gleichgewicht ist  $\log f_0$  unter Stößen erhalten,

$$\log f_0(\vec{p}) + \log f_0(\vec{p}_1) = \log f_0(\vec{p}') + \log f_0(\vec{p}'_1). \quad (11.28)$$

Andererseits wissen wir, dass für die Teilchen-Teilchen Streuung die Grössen  $\Phi = 1$ ,  $\vec{p}$ ,  $p^2$  (Teilchenzahl, Impuls und Energie) erhalten sind. Entsprechend folgt aus (11.23), dass  $\partial_t \rho_1|_{\text{Stösse}} = 0$ ,  $\partial_t \rho_{\vec{p}}|_{\text{Stösse}} = 0$ ,  $\partial_t \rho_{p^2}|_{\text{Stösse}} = 0$ .

---

<sup>4</sup>Mit  $\vec{F} = 0$  nehmen wir üblicherweise Homogenität an.

Wir ziehen den Schluss, dass  $\log f_0$  eine Linearkombination der erhaltenen Grössen  $1, \vec{p}, p^2 = 2m\varepsilon$  ist,

$$\log f_0 = A 1 + \vec{B} \cdot \vec{p} - C \varepsilon \quad (11.29)$$

$$= \log a - \frac{C}{2m} (\vec{p} - \vec{p}_0)^2, \quad \vec{B} = \frac{C}{m} \vec{p}_0.$$

$$f_0 = a \exp[-(C/2m)(\vec{p} - \vec{p}_0)^2]. \quad (11.30)$$

Der Faktor  $a$  ergibt sich aus der Normierung

$$\begin{aligned} n &= a \int d^3 p e^{-\frac{C}{2m}(\vec{p} - \vec{p}_0)^2} = a \int d^3 p e^{-\frac{C}{2m}p^2} = a \left( \frac{2\pi m}{C} \right)^{3/2} \\ &\rightarrow a = n \left( \frac{C}{2\pi m} \right)^{3/2}. \end{aligned} \quad (11.31)$$

Der Vektor  $\vec{p}_0$  beschreibt gerade die konvektive Strömung des Gases (Galilei-Invarianz)

$$\langle \vec{p} \rangle = \frac{\int d^3 p \vec{p} f_0}{\int d^3 p f_0} = \vec{p}_0. \quad (11.32)$$

Schliesslich erhalten wir die Konstante  $C$  aus der Berechnung des Druckes  $p$  auf eine Wand bei  $x = \text{const}$ ,

$$\begin{aligned} p &= \int_{v_x > 0} d^3 p 2p_x v_x f_0 = \frac{a}{m} \int d^3 p p_x^2 e^{-\frac{C}{2m}p^2} \\ &= \frac{n}{m} \left( \frac{C}{2\pi m} \right)^{3/2} \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty dp p^4 e^{-\frac{C}{2m}p^2} = \frac{n}{C}, \end{aligned} \quad (11.33)$$

mit  $2p_x$  dem Impulsübertrag auf die Wand und der einfallenden Stromdichte  $v_x f_0$  ( $F$ ,  $A$  die Kraft auf und die Fläche der Wand)<sup>5</sup>,

$$\frac{\partial p_x}{\partial t} = \frac{F_x}{A} = p.$$

Durch Vergleich mit der Zustandsfunktion des Gases  $pV = Nk_B T$ ,  $p = nk_B T$ , folgt

$$C = \frac{1}{k_B T}. \quad (11.34)$$

Für die Einteilchen-Verteilungsfunktion im thermodynamischen Gleichgewicht erhalten wir damit den Ausdruck (*Maxwell-Boltzmann*)

$$f_0 = f_{\text{MB}}(\vec{p}) = n \underbrace{\left( \frac{1}{2\pi k_B T m} \right)^{3/2}}_{(\lambda/h)^3} e^{-\frac{(\vec{p} - \vec{p}_0)^2}{2mk_B T}}, \quad (11.35)$$

---

<sup>5</sup>Wir integrieren gemäss

$$\int_0^\infty dp p^4 e^{-\frac{C}{2m}p^2} = \partial_\alpha^2 \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \Big|_{\alpha=C/2m} = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \frac{1}{\alpha^2} \Big|_{\alpha=C/2m}.$$

wobei sich die Länge  $\lambda$  aus der Beziehung

$$\lambda^2 = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}$$

ergibt. Dabei ist  $\hbar = h/2\pi$  die Plancksche Konstante und  $\lambda$  entspricht der de Broglie Wellenlänge eines Teilchens mit Energie  $k_B T$ . Der Vorfaktor zu  $f_{MB}$  hat dann die elegante Form  $n\lambda^3/h^3$ , wobei  $n\lambda^3$  der dimensionslose Gasparameter ist und  $h^3$  die Wirkung  $h$  die korrekte Einheit der Verteilungsfunktion garantiert. Der tiefere physikalische Sinn dieser Schreibweise ergibt sich natürlich beim Übergang zu Quantengasen; hier erhalten wir eine praktische Form.

Die mittlere Energie  $\langle \varepsilon \rangle$  ergibt sich zu ( $\vec{p}_0 = 0$ )

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\int d^3 p \frac{p^2}{2m} f_0}{\int d^3 p f_0} = \frac{3}{2} k_B T \quad (11.36)$$

und die wahrscheinlichste ( $\partial_p(4\pi p^2 f_0(p))|_{\vec{p}} = 0$ ) und mittlere Geschwindigkeit sind (wieder für  $\vec{p}_0 = 0$ ) gegeben durch

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}, \\ \langle v^2 \rangle^{1/2} &= \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} > \bar{v}. \end{aligned} \quad (11.37)$$

Typische Geschwindigkeiten in Gasen bei Zimmertemperatur sind  $v \sim 10^5 \text{ cm/s}$  ( $\text{O}_2$ ). Bei einem Wirkungsquerschnitt von  $\sigma \sim \pi r^2 \sim 3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$  ergibt sich die freie Weglänge  $\ell \sim 1/n\sigma \sim 1000 \text{ \AA}$ , wobei man  $n = L/V_{mol} \simeq 2.7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  aus der Loschmidt'schen Zahl und dem Molvolumen bei Zimmertemperatur und Normaldruck findet. Daraus resultiert eine typische Stosszeit  $\tau \sim 10^{-10} \text{ s}$ . Beachte, dass der mittlere Abstand  $a = 1/n^{1/3} \sim 30 \text{ \AA} \ll \ell \sim 1000 \text{ \AA}$  ist; im Gas ist die Wechselwirkung zwischen den Atomen/Molekülen klein und Stöße sind selten.

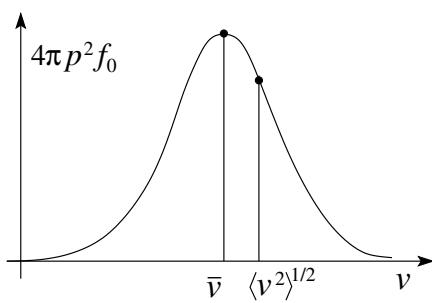


Abb. 11.5: Maxwell-Boltzmann Verteilung im klassischen Gas. Typische Werte bei Druck  $p \approx 760 \text{ Torr}$  und Temperatur  $T \approx 300 \text{ K}$  sind  $a \sim 30 \text{ \AA}$  (Abstand zwischen Atomen), mittlere freie Weglänge  $\ell \sim 1000 \text{ \AA}$ , Streuzeit  $\tau \sim 10^{-10} \text{ s}$ , Geschwindigkeiten  $v \sim 10^5 \text{ cm/s}$ , Dichten  $n \sim 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

Um die Thermodynamik des idealen Gases vollständig zu bestimmen, berechnen wir noch die innere Energie aus (11.36).

$$U = N\varepsilon = \frac{3}{2}Nk_B T = \frac{3}{2}n_{\text{mol}}RT, \quad (11.38)$$

$$\rightarrow C_v = \frac{3}{2}Nk_B, \quad (11.39)$$

sowie die Boltzmann  $H$ -Funktion im Gleichgewicht,

$$H_0 = \int d^3p f_0 \log f_0 = n \log \frac{n}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} - \frac{3}{2}n.$$

Aus  $H_0$  erhalten wir durch Multiplikation mit  $-k_B V$  die Entropie

$$S = Nk_B \log \frac{T^{3/2}V}{N} + \text{const.} \quad (11.40)$$

Der Vergleich mit (3.21),

$$\begin{aligned} S &= n_{\text{mol}}(c_v \ln T + R \ln V) \\ &= Nk_B \ln T^{3/2}V \end{aligned} \quad (11.41)$$

erbringt die Verbesserung  $V \rightarrow V/N$ , wodurch  $S$  jetzt wirklich extensiv ist. Solange wir uns nur um Entropieänderungen im abgeschlossenen System mit  $N = \text{const}$  beschäftigen, ist diese Korrektur irrelevant. Wir werden später darauf zurückkommen.

### 11.2.1 Verteilungsfunktion für Fermionen und Bosonen\*

Wir haben bereits erwähnt, dass wir beim Übergang von klassischen Teilchen zu Fermionen den quantenstatistischen Aspekt dieser Quantengase in die BTG inkorporieren können, indem wir im Stosszahlansatz den Faktor  $ff_1 - f'f'_1$  durch die entsprechenden Ausdrücke ersetzen, vgl. (11.13) und auch (11.16). Die Kombination von (11.13), (11.16) mit (11.28), (11.29) ergibt sofort die Gleichgewichtsverteilungen in den Quantengasen ( $\vec{p}_0 = 0$ ),

**Fermionen:** Aus (11.13) folgt

$$\begin{aligned} \frac{f_0(\vec{p})}{1 - f_0(\vec{p})} \frac{f_0(\vec{p}_1)}{1 - f_0(\vec{p}_1)} &= \frac{f_0(\vec{p}')}{1 - f_0(\vec{p}')} \frac{f_0(\vec{p}'_1)}{1 - f_0(\vec{p}'_1)} \quad (11.42) \\ \stackrel{(11.29)}{\rightarrow} \log \frac{f_0}{1 - f_0} &= \frac{\mu}{k_B T} - \frac{\varepsilon_{\vec{p}}}{k_B T} \\ \rightarrow f_0 &= f_{\text{FD}} = \frac{1}{\exp[(\varepsilon_{\vec{p}} - \mu)/k_B T] + 1}. \end{aligned}$$

**Bosonen:** Aus (11.16) folgt

$$\begin{aligned} \frac{N_0(\vec{q})}{1 + N_0(\vec{q})} \frac{N_0(\vec{q}_1)}{1 + N_0(\vec{q}_1)} &= \frac{N_0(\vec{q}')}{1 + N_0(\vec{q}')} \frac{N_0(\vec{q}'_1)}{1 + N_0(\vec{q}'_1)} \quad (11.43) \\ \xrightarrow{(11.29)} \log \frac{N_0(\vec{q})}{1 + N_0(\vec{q})} &= \frac{\mu}{k_B T} - \frac{\varepsilon_{\vec{q}}}{k_B T} \\ \rightarrow N_0 &= N_{\text{BE}} = \frac{1}{\exp[(\varepsilon_{\vec{q}} - \mu)/k_B T] - 1}. \end{aligned}$$

Für  $\vec{p}_0 \neq 0$  geht  $\varepsilon_{\vec{p}}$  über in  $\varepsilon_{\vec{p}} - \vec{p} \cdot \vec{p}_0$  (Galilei-Transformation).

### 11.3 Alternative Herleitung von $f_{\text{MB}}^*$

Eine bemerkenswerte Eigenschaft der Maxwell-Boltzmann Verteilung ist ihre Unabhängigkeit von jeglichen Details des Stossprozesses. Diese Universalität von  $f_{\text{MB}}$  lässt vermuten, dass sich  $f_{\text{MB}}$  auch ohne Rückführung auf eine kinetische Gleichung finden lässt. Tatsächlich lässt sich  $f_{\text{MB}}$  aus einem statistischen Konzept herleiten.

Wir unterteilen den Ein-Teilchen-Phasenraum  $\mu$  in  $K$  Boxen mit Volumen  $\omega = \Delta^3 p \Delta^3 q$  um die Positionen  $(\vec{p}_i, \vec{q}_i) \in \mu$ . Die diskrete Einteilchenverteilungsfunktion  $f_i$  ergibt sich aus der Angabe der Teilchenzahl  $N_i$  in der  $i$ -ten Box,

$$f_i = \frac{N_i}{\omega}. \quad (11.44)$$

Indem wir (11.44) über das *mikrokanonische Ensemble* (10.8) mitteln, erhalten wir die Verteilungsfunktion im Gleichgewicht (vgl. (10.12))

$$f_{0i} = \frac{\langle N_i \rangle}{\omega}, \quad (11.45)$$

wobei die Nebenbedingungen

$$\sum_{i=1}^K N_i = N, \quad \sum_{i=1}^K N_i \frac{p_i^2}{2m} = E \quad (11.46)$$

zu erfüllen sind. Es ist klar, dass viele Punkte  $(p, q) \in \Gamma_{E,V,N}$  dieselbe Verteilungsfunktion  $f_i$  definieren. Wir suchen diejenige Verteilung von  $\{N_i\}_1^K$ , die das grösste Volumen in  $\Gamma_{E,V,N}$  einnimmt, indem wir annehmen, dass die wahrscheinlichste Verteilung gerade die Verteilung des Gleichgewichtes ist. Sei  $\Omega\{N_i\}$  das zu  $\{N_i\}_1^K$  gehörige Volumen in  $\Gamma_{E,V,N}$ . Mit  $N!/N_1!N_2!\dots N_k!$  Anzahl Möglichkeiten  $N$  ununterscheidbare Teilchen auf  $K$  Boxen zu verteilen mit  $N_i$  Teilchen in der  $i$ -ten Box und  $\rho_{\text{mikro}} = \text{const.}$  ist

$$\Omega\{N_i\} \propto \frac{N!}{N_1!N_2!\dots N_k!} g_1^{N_1} \dots g_K^{N_K}; \quad (11.47)$$

dabei sind die Zählparameter am Schluss auf 1 zu setzen,  $g_i = 1$ . Wir berechnen den Logarithmus des Volumen unter Verwendung der Formel von Stirling,  $\log N! \approx N \log N - N$ ,

$$\begin{aligned}\log \Omega\{N_i\} &= \log N! - \sum_{i=1}^K \log N_i! + \sum_{i=1}^K N_i \log g_i + C \quad (11.48) \\ &\approx N \log N - \sum_{i=1}^K N_i \log N_i + \sum_{i=1}^K N_i \log g_i + C\end{aligned}$$

Wir finden das Maximum von  $\log \Omega$  unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen (11.46) durch Variation nach  $N_i$  des Ausdruckes ( $\alpha$  und  $\beta$  sind die zu den Nebenbedingungen gehörigen Lagrange Parameter),

$$\begin{aligned}\delta[\log \Omega - \alpha \sum N_i - \beta \sum N_i \varepsilon_i] &= 0 \\ \rightarrow -(1 + \log N_{0i}) + \log g_i - \alpha - \beta \varepsilon_i &= 0 \\ \rightarrow N_{0i} &= g_i \exp[-\alpha - \beta \varepsilon_i - 1] \\ \rightarrow f_{0i} &= C \exp[-\beta p_i^2 / 2m]. \quad (11.49)\end{aligned}$$

Mit den üblichen Bedingungen ( $\int f = n$ ,  $p = nk_B T$ ) ergibt sich aus (11.49) die Maxwell-Boltzmann Verteilung als die wahrscheinlichste aller Verteilungen, die mit den Nebenbedingungen (11.46) verträglich ist.

Wir können uns noch fragen, wie wahrscheinlich diese wahrscheinlichste Verteilung ist. Dazu betrachten wir die Varianz

$$\begin{aligned}\langle N_k^2 \rangle - \langle N_k \rangle^2 &= \frac{\sum_{\{N_i\}} N_k^2 \Omega\{N_i\}}{\sum_{\{N_i\}} \Omega\{N_i\}} - \left( \frac{\sum_{\{N_i\}} N_k \Omega\{N_i\}}{\sum_{\{N_i\}} \Omega\{N_i\}} \right)^2 \\ &= g_k \frac{\partial}{\partial g_k} \langle N_k \rangle \stackrel{(11.49)}{=} N_{0k} \quad (11.50)\end{aligned}$$

$$\left[ \left\langle \left( \frac{N_k}{N} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{N_k}{N} \right\rangle^2 \right]^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{N}} \left( \frac{N_{0k}}{N} \right)^{1/2}. \quad (11.51)$$

Die Verteilung  $\mathcal{P}(N_k)$  ist also eng um den Maxweel-Boltzmann Wert  $N_{0k}$  herum verteilt. Für ein grosses System ist die Verteilungsfunktion  $f_i$  praktisch immer beliebig nahe an der MB-Verteilung,  $f_i \approx f_{0i}$ , fast immer. Wir nennen Verteilungsfunktionen im Peak von  $\mathcal{P}(N_k)$  ‘essentiell MB’.

Einige Bemerkungen zum  $H$ -Theorem, molekularem Chaos, Maxwell-Boltzmann Verteilung und Boltzmann Transport Gleichung. Das  $H$ -Theorem besagt, dass, falls das Gas im Zustand molekularen Chaos ist, dann gilt

$$\frac{dH}{dt} \Big|_{0+} \leq 0 \quad \text{und} \quad \frac{dH}{dt} \Big|_{0+} = 0 \Leftrightarrow f = f_{\text{MB}}. \quad (11.52)$$

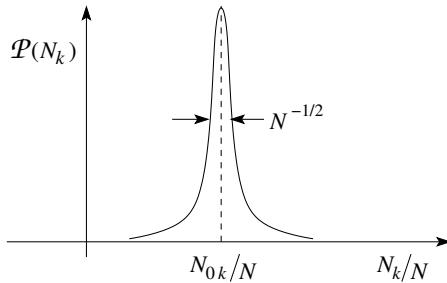


Abb. 11.6: Verteilungsfunktion  $\mathcal{P}(N_k)$  zentriert um  $N_{0k}/N$  und Breite  $\propto 1/\sqrt{N}$  welche im thermodynamischen Limes  $N, V \rightarrow \infty$  verschwindet.

Aus der mikroskopischen Zeitumkehrinvarianz folgt, dass dann auch

$$\frac{dH}{dt} \Big|_{0-} \geq 0. \quad (11.53)$$

Eine Trajektorie der Funktion  $H$  hat damit auf einer mikroskopischen Skala das in Abbildung 11.7 skizzierte Aussehen. Beachte, dass das  $H$ -Theorem

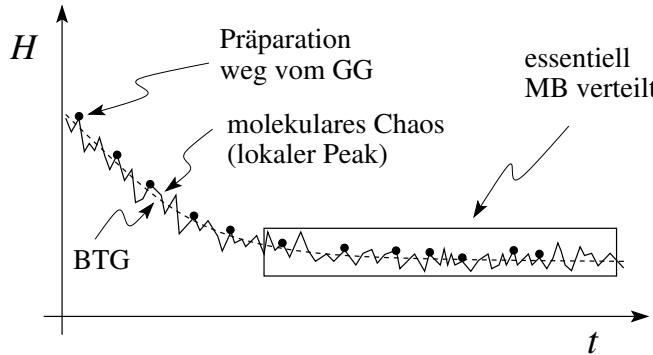


Abb. 11.7: Zeitliche Trajektorie von der Funktion  $H$  für ein System welches sich dem Gleichgewicht annähert und dann durch eine essentiell Maxwell-Boltzmann Verteilung beschrieben wird. In den durch einen Punkt bezeichneten lokalen Spitzen gilt molekulares Chaos.

nur in ausgewählten Zuständen des molekularen Chaos gilt. Entsprechend ist  $H$  *keine* mikroskopisch stetige Funktion. Ursache der Unstetigkeiten sind die Stöße.

## 11.4 Approximationen zur Boltzmanngleichung

Ausser in Spezialfällen ist die Lösung der Boltzmann Transportgleichung illusorisch. In diesem Kapitel betrachten wir Approximationen zur Boltzmann Transportgleichung, die eine systematische Lösung erzeugen. Dabei wollen

wir Situationen betrachten in denen wir uns nicht zu weit vom Gleichgewicht entfernen. Ein wichtiges Konzept in diesem Zusammenhang ist die Einführung des *lokalen Gleichgewichtes* beschrieben durch die *lokale Maxwell-Boltzmann* Verteilungsfunktion  $f_{\ell 0}$ ,

$$f_{\ell 0} = \frac{n(\vec{r})}{(2\pi k_B T(\vec{r})m)^{3/2}} \exp[-(\vec{p} - \vec{p}_0(\vec{r}))^2/2mk_B T(\vec{r})]. \quad (11.54)$$

wobei  $n(\vec{r})$ ,  $\vec{p}_0(\vec{r})$  und  $T(\vec{r})$  lokale Gleichgewichtsparameter der Dichte ( $\leftrightarrow$  chemisches Potential  $\mu(\vec{r})$ ), der Konvektion, und der Temperatur bezeichnen (entsprechend den Invarianten  $1 \leftrightarrow n, \mu; \vec{p} \leftrightarrow \vec{p}_0; \vec{p}^2 \leftrightarrow T$ ). Im Falle zeitabhängiger Phänomene tritt eine zusätzliche Zeitabhängigkeit in diesen Parametern auf. Die Verteilung  $f_{\ell 0}$  ist *keine* Lösung der Boltzmann Transportgleichung, denn

$$\begin{aligned} \mathcal{D}f_{\ell 0} &\equiv \left[ \partial_t + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} \right] f_{\ell 0} \neq 0, \text{ aber} \\ \partial_t f_{\ell 0}|_{\text{Stösse}} &= 0. \end{aligned} \quad (11.55)$$

Um eine Lösung zu finden, müssen wir eine Korrektur  $g$  berücksichtigen,  $f = f_{\ell 0} + g$ . Bleiben wir in der Nähe des (lokalen) Gleichgewichtes so können wir  $g$  als klein annehmen und linearisieren. Dabei konzentrieren wir uns typischerweise auf Lösungen zu Problemen vom Typ

- i) **Relaxation:** Gegeben  $f(\vec{p}, \vec{r}, t = 0)$ ; wie relaxiert  $f$  gegen  $f_0$  (keine Treiber) oder gegen  $f_s$  (zeitunabhängige Treiber,  $f_s$  beschreibt die stationäre Lösung).
- ii) **Stationärer Transport:** Gegeben ein Satz zeitunabhängiger Treiber, z.B.,  $\vec{F} \neq 0$ ,  $\vec{\nabla}T \neq 0$ ,  $\vec{\nabla}\mu \neq 0$  oder  $\vec{\nabla}n \neq 0$ : wie sieht die stationäre Lösung  $f_s$  aus?

### 11.4.1 Linearisierung

Linearisiert wird zumeist an zwei Orten in der Boltzmann Transportgleichung, im Flussterm  $\mathcal{D}f$  und im Stossterm  $\partial_t f|_{\text{Stösse}}$ . Wir konzentrieren uns zunächst auf den Stossterm (11.10) und machen den Ansatz

$$f = f_{\ell 0}(1 + \Psi). \quad (11.56)$$

mit  $\Psi \ll 1$  eine kleine Störung. Konkret heißt die für das Relaxationsproblem i), dass  $f(t = 0)$  nahe an  $f_s$  ist; im Transportproblem ii) soll der Treiber  $\vec{\mathcal{F}}$  klein sein, wobei  $\vec{\mathcal{F}} = \vec{F}, \vec{\nabla}T, \Delta\mu, \dots$ <sup>6</sup>. Mit  $\partial_t f_{\ell 0}|_{\text{Stösse}} = 0$  finden

---

<sup>6</sup>Beachte auch, dass der Stossansatz (11.7) für die Teilchen-Defekt Streuung bereits linear ist.

wir ausgehend von (11.10) sofort

$$\begin{aligned}\partial_t f|_{\text{Stöße}} &= -f_{\ell 0}(\vec{p}) \int d^3 p' d^3 p_1 d^3 p'_1 w_{\vec{p}', \vec{p}''; \vec{p}, \vec{p}_1} f_{\ell 0}(\vec{p}_1) \\ &\quad \times [\Psi(\vec{p}) + \Psi(\vec{p}_1) - \Psi(\vec{p}') - \Psi(\vec{p}'')] \\ &\equiv f_{\ell 0}(\vec{p}) L \Psi,\end{aligned}\tag{11.57}$$

mit  $L$  einem *linearen* Operator. Als nächstes wenden wir uns dem Flussterm  $\mathcal{D}f$  zu. Mit (11.56) finden wir

$$\mathcal{D}f = \mathcal{D}f_{\ell 0}(1 + \Psi) + f_{\ell 0} \mathcal{D}\Psi.\tag{11.58}$$

Betrachte zuerst die Aufgabe i), Relaxation: der Einfachheit halber sei  $\vec{\mathcal{F}} = 0$ ,  $\vec{\nabla}_{\vec{r}} = 0$  (Homogenität). Dann ist  $f_{\ell 0} = f_0$ ,  $\mathcal{D}f_0 = 0$ , und zu lösen bleibt das lineare Problem

$$\partial_t \Psi = L \Psi.\tag{11.59}$$

Im Transportproblem ii) ist  $\partial_t = 0$  (Stationarität) und mit  $\mathcal{F}$  klein können wir  $\mathcal{D}f$  linearisieren,

$$\begin{aligned}\mathcal{D}f &\approx \mathcal{D}f_{\ell 0} \propto \vec{\mathcal{F}}, \\ \Psi &\propto \vec{\mathcal{F}}.\end{aligned}\tag{11.60}$$

Das zu lösende zweifach (in  $\vec{\mathcal{F}}$  und in  $\Psi$ ) linearisierte Problem lautet dann

$$\mathcal{D}f_{\ell 0} = f_{\ell 0} L \Psi.\tag{11.61}$$

### Relaxation\*

Wir wenden uns erst der Lösung des Relaxationsproblems i) zu. Mit dem Separationsansatz

$$\Psi = \alpha(t) g(\vec{p})\tag{11.62}$$

erhalten wir das Eigenwertproblem

$$Lg_{\lambda}(\vec{p}) = -\lambda g_{\lambda}(\vec{p}),\tag{11.63}$$

wobei der Eigenwert  $\lambda$  den Zerfall der Komponente  $\Psi_{\lambda}(\vec{p}, t) = e^{-\lambda t} g_{\lambda}(\vec{p})$  beschreibt. Dass die Lösungen  $\Psi_{\lambda}$  wirklich zerfallen (d.h.  $\lambda > 0$ ), folgt aus der Negativität des Operators  $L$  bezüglich des Skalarproduktes

$$\begin{aligned}(g_1, g_2) &\equiv \int d^3 p f_0(\vec{p}) g_1(\vec{p}) g_2(\vec{p}), \\ (g, Lg) &\leq 0.\end{aligned}\tag{11.64}$$

Die Negativität (11.64) folgt aus  $w > 0$  und den Symmetrieeigenschaften (11.21). Beachte auch, dass  $L$  bezüglich (11.64) hermitesch ist,  $(g_1, Lg_2) =$

$(g_2, Lg_1)$ . Eine Ausnahme bilden die Erhaltungsgrößen  $g_0^1 \sim 1$ ,  $(g_0^{p_x}, g_0^{p_y}, g_0^{p_z}) \sim \vec{p}$ ,  $g_0^{p^2} \sim p^2$ , die alle zum Eigenwert  $\lambda = 0$  gehören und daher nicht zerfallen. Mit der vollständigen Basis  $g_\lambda(\vec{p})$  können wir die Lösung zu (11.59) entwickeln,

$$\Psi = \sum_{\lambda \neq 0} A_\lambda g_\lambda(p) e^{-\lambda t}, \quad (11.65)$$

wobei die Gewichte  $A_\lambda$  durch die Anfangsbedingung  $\Psi(0)$  gegeben sind,

$$\begin{aligned} A_\lambda &= \int d^3 p f_0(\vec{p}) g_\lambda(\vec{p}) \Psi(\vec{p}, t=0) \\ &= (g_\lambda, \Psi(t=0)). \end{aligned} \quad (11.66)$$

Obwohl substantiell vereinfacht, stellt die Lösung des Eigenwert-Problems (11.63) immer noch ein aufwändiges Problem dar, das nur in Ausnahmefällen einfach lösbar ist. Ein bekanntes Beispiel sind die Maxwell-Moleküle mit  $V_{rep}(r) \propto r^{-4}$ , siehe Übungen.

## Transport

Das generische Beispiel für Transport im klassischen Gas ist der Wärmetransport im Temperaturgradienten  $\vec{\nabla}T$ . Mit

$$f_{\ell 0} = \exp[-(\varepsilon_p - \mu(\vec{r}))/k_B T(\vec{r})] \quad (11.67)$$

finden wir

$$\mathcal{D}f_{\ell 0} = \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f_{\ell 0} = -\frac{\partial f_{\ell 0}}{\partial \varepsilon_p} \vec{v} \cdot \left[ \frac{\varepsilon_p - \mu}{T} \vec{\nabla}T + \vec{\nabla}\mu \right].$$

Wir schreiben  $\vec{\nabla}\mu$  um auf  $\vec{\nabla}T$ : Im strömungsfreien Fall mit  $\vec{p}_0 = 0$  ist der Druck  $p = \text{const.}$  und mit  $\mu = \mu(T)$  erhalten wir

$$\vec{\nabla}\mu = \frac{\partial \mu}{\partial T} \Big|_p \vec{\nabla}T.$$

Mit  $\mu = G/N$ ,  $\partial G / \partial T = -S$  und der Enthalpie  $H = G + TS$  ist

$$\mu - T \frac{\partial \mu}{\partial T} = \frac{1}{N}(G + TS) = \frac{H}{N} = h \quad (11.68)$$

und wir finden

$$\mathcal{D}f_{\ell 0} = -\frac{\partial f_{\ell 0}}{\partial \varepsilon_p} (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}T) \frac{\varepsilon_p - h}{T}. \quad (11.69)$$

Für ein klassisches Gas ist  $\partial_{\varepsilon_p} f_{\ell 0} = -f_{\ell 0}/k_B T$  und das Transportproblem (11.61) reduziert sich mit (11.69) zu

$$\mathcal{D}f_{\ell 0}/f_{\ell 0} = \frac{\varepsilon_p - h}{k_B T^2} \vec{v} \cdot \vec{\nabla}T = L\Psi. \quad (11.70)$$

Bezeichnen wir den Treiber mit

$$X = -\frac{\varepsilon_p - h}{k_B T^2} \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T \quad (11.71)$$

so gilt es, die Lösung  $\Psi = -L^{-1}X \propto \vec{\nabla} T$  zu finden. Die Wärmestromdichte  $w$  ist definiert als

$$w = \int d^3 p f \vec{v} \varepsilon_p \quad (11.72)$$

und gehorcht dem Fourierschen Gesetz,

$$w = -\kappa \vec{\nabla} T. \quad (11.73)$$

### Formaler Ausdruck für $\kappa^*$

Setzen wir die formale Lösung  $\Psi = -L^{-1}X \propto \vec{\nabla} T$  in die Definition (11.72) ein, so finden wir einen kompakten Ausdruck für den Wärmeleitungskoeffizienten  $\kappa$ <sup>7</sup>,

$$\begin{aligned} \vec{w} &= \int d^3 p f \vec{v} \varepsilon_p = \int d^3 p f_{\ell 0} (1 + \Psi) \vec{v} \varepsilon_p \\ &= \underbrace{(\vec{v} \varepsilon_p, 1)}_{=0} + (\vec{v} \varepsilon_p, \Psi) - \underbrace{(\vec{v} h, \Psi)}_{=h(\vec{v}, \Psi)=0} \\ &= (\vec{v} (\varepsilon_p - h), \Psi) \\ &= - \left[ k_B \frac{T^2}{(\vec{\nabla} T)^2} (X, \Psi) \right] \vec{\nabla} T, \\ \rightarrow \kappa &= -k_B \left( \frac{T}{\vec{\nabla} T} \right)^2 (X, \Psi). \end{aligned} \quad (11.74)$$

Mit  $\Psi = \sum_{\lambda \neq 0} A_\lambda g_\lambda$  und

$$(X, g_\mu) = -(L \sum_{\lambda \neq 0} A_\lambda g_\lambda, g_\mu) = \lambda_\mu A_\mu \rightarrow A_\mu = (X, g_\mu) / \lambda \mu$$

erhalten wir das elegante Resultat

$$\kappa = k_B \left( \frac{T}{\vec{\nabla} T} \right)^2 \sum_{\lambda \neq 0} \frac{(X, g_\lambda)^2}{\lambda}. \quad (11.75)$$

Das obige Schema lässt sich in gleicher Weise zur Bestimmung anderer Transportkoeffizienten nutzen. Methoden zur ‘Lösung’ der inhomogenen Integralgleichung (11.70) besprechen wir in den nächsten beiden Abschnitten.

---

<sup>7</sup>Der Ausdruck  $h(\vec{v}, \Psi)$  verschwindet, da  $\Psi \perp \text{Eig}_{\lambda=0}^H$ , vgl. nächster Abschnitt, sonst wäre  $\vec{w} \neq 0$  nach Abschalten von  $\vec{\nabla} T$ .

### 11.4.2 Variationsprinzip\*

Mit der Definition

$$H = -L \quad (11.76)$$

lautet unsere Aufgabe, eine Lösung des inhomogenen Problems

$$H\Psi = X \quad (11.77)$$

zu finden, wobei  $X$  der bekannte Treiber und  $L$  der linearisierte Stossoperator in (11.57) ist. Dabei muss die Funktion  $X$  orthogonal zu den Erhaltungsgrößen sein,  $X \perp \text{Eig}_{\lambda=0}^H = \{g_0^1, \vec{g}_0, g_0^{p^2}\}$  (damit die Gleichung (11.77) lösbar ist) und  $\Psi \perp \text{Eig}_{\lambda=0}^H$ , damit sich für  $t \rightarrow \infty, \vec{\mathcal{F}} \rightarrow 0$  das Gleichgewicht einstellt. Gemäss der Definition (11.76) und der Eigenschaft (11.64) ist  $H$  positiv (semi-)definit.

Unser Ziel ist die Bestimmung von Transportkoeffizienten vom Typ (siehe (11.74))

$$(X, \Psi). \quad (11.78)$$

Dabei erweist sich das folgende *Variationsprinzip* al nützlich: Sei  $U(\vec{p})$  eine beliebige Funktion von  $\vec{p}$ . Dann ist

$$(X, \Psi) \geq \frac{(X, U)^2}{(U, HU)}$$

und wir erhalten eine *untere Schranke* für den entsprechenden Transportkoeffizienten. Oft ergibt  $U = X$  eine gute erste Abschätzung<sup>8</sup>.

### 11.4.3 Relaxationszeitapproximation

Mit der linearisierten Transportgleichung (11.61), den expliziten Ausdrücken (11.69) (Liouville Term) und (11.70) (Treiber), und (11.76) besteht unsere Aufgabe in der Lösung der Differentialgleichung

$$\mathcal{D}f_{\ell 0} = -f_{\ell 0}X = -f_{\ell 0}H\Psi, \quad (11.79)$$

wobei  $f_{\ell 0}$  lokal Maxwell-Boltzmannsch ist und  $X$  als bekannt betrachtet wird, z.B., für einen Temperaturgradienten als Treiber im Problem der Wärmeleitung ist

$$X = -\frac{\varepsilon_p - h}{k_B T^2} \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T.$$

Die Invertierung  $\Psi = H^{-1}X$  ist im allgemeinen schwierig. Eine drastische Vereinfachung bringt die *Relaxationszeitapproximation*. Dabei geht man von

---

<sup>8</sup>Zum Beweis minimiert man den Ausdruck  $((\Psi - \lambda U), H(\Psi - \lambda U)) \geq 0$  bezgl.  $\lambda$ :  $\lambda = (U, H\Psi)/(U, HU)$ . Einsetzen ergibt die Schwarz'sche Ungleichung  $(\Psi, H\Psi)(U, HU) \geq (U, H\Psi)^2$ .

der Annahme aus, dass Stöße die Verteilungsfunktion  $f$  innerhalb einer charakteristischen Stoßzeit  $\tau_r$  zu  $f_r$  relaxieren. Der Stossterm  $f_{\ell 0} H \Psi$  reduziert sich dann zu

$$f_{\ell 0} H \Psi \rightarrow \frac{f - f_r}{\tau_r}. \quad (11.80)$$

Es ergibt sich die wichtige Frage: Was sind physikalisch vernünftige Ansätze für  $f_r$  und  $\tau_r$ ? Wir werden später genauer darauf eingehen und konzentrieren uns vorerst auf die Konsequenzen der Approximation (11.80). Dabei betrachten wir  $\tau_r$  als Stoßzeit Parameter und brauchen für  $f_r$  den Ansatz  $f_r \sim f_{\ell 0}$ . Damit reduziert sich (11.80) zu

$$H \Psi \rightarrow \frac{\Psi}{\tau}. \quad (11.81)$$

Mit dem Ansatz (11.81) ersetzen wir das Spektrum des linearen Operators  $H \geq 0$  durch einen einzigen Wert  $1/\tau$ . Mit (11.79) finden wir sofort die Lösung

$$\Psi = \tau X = -\frac{\tau}{k_B T^2} (\varepsilon_p - h) \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T \quad (11.82)$$

für die Wärmeleitung<sup>9</sup>. Die Definition der Wärmestromdichte und der Fourieransatz

$$\vec{w} = \int d^3 p f_{\ell 0} \vec{v} \varepsilon_p \Psi = -\kappa \vec{\nabla} T \quad [= -\kappa(\partial_x T, 0, 0)]$$

ergeben für den Wärmeleitungs koeffizienten den Ausdruck (wir benutzen die Isotropie  $v_x^2 = v^2/3 = 2\varepsilon_p/3m$ )

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{\tau}{k_B T^2} \int d^3 p f_{\ell 0} v_x^2 \varepsilon_p (\varepsilon_p - h) \\ &= \frac{2\tau n}{3mk_B T^2} \langle \varepsilon_p^2 (\varepsilon_p - h) \rangle, \end{aligned}$$

wobei wir den Erwartungswert

$$\langle A \rangle = \frac{\int d^3 p f_{\ell 0} A}{\int d^3 p f_{\ell 0}} \quad (11.83)$$

definieren. Für ein ideales Gas ist  $h = c_p T = 5k_B T/2$  und die Momente  $\langle \varepsilon_p^n \rangle$  ergeben sich zu<sup>10</sup>

$$\langle \varepsilon_p^n \rangle = (k_B T)^n \frac{\Gamma(n + 3/2)}{\Gamma(3/2)}; \quad (11.84)$$

damit erhalten wir das Schlussresultat

$$\kappa = nc_p \tau \frac{k_B T}{m}. \quad (11.85)$$

---

<sup>9</sup>Zeige, dass (11.82) tatsächlich  $(\vec{v}, \Psi) = 0$  erfüllt.

<sup>10</sup> $\Gamma(x + 1) = x\Gamma(x)$

### Spektrum von $H$

Im nächsten Schritt wollen wir die Natur der Relaxationszeit  $\tau_r$  besser verstehen. Dazu betrachten wir die Teilchen–Defekt–Streuung als einfachstes Beispiel. Das Teilchen–Defekt Eigenwertproblem ist exakt lösbar und gibt uns Einblick in die Funktionsweise der Relaxationszeitapproximation. Ausgehend von der Streureate (11.6) mit der Zustandsdichte  $\rho(p') = 1/(2\pi\hbar)^3$ ,  $\text{Vol} = 1$  und dem Ansatz

$$N_{\text{imp}} |\langle \vec{p}' | V_{\text{imp}} | \vec{p} \rangle|^2 = \sum_{\ell} W_{\ell} P_{\ell}(\cos \vartheta), \quad \cos \vartheta = \hat{p}' \cdot \hat{p}, \quad (11.86)$$

schreiben wir das Stossintegral um auf die Form

$$\partial_t f|_{\text{Stösse}} = -\frac{2\pi}{\hbar} \int d\Omega_{\hat{p}'} \frac{dp' p'^2}{(2\pi\hbar)^3} \sum_{\ell} W_{\ell} P_{\ell}(\cos \vartheta) \delta(\varepsilon_p - \varepsilon_{p'}) [f(\vec{p}) - f(\vec{p}')]. \quad (11.87)$$

Wir zerlegen  $f(\vec{p})$  in seine Winkelanteile

$$f(\vec{p}) = \sum_{\ell', m'} f_{\ell', m'}(\varepsilon_p) Y_{\ell', m'}(\theta, \phi) \quad (11.88)$$

und benutzen das Additionstheorem

$$P_{\ell}(\cos \vartheta) = \frac{4\pi}{2\ell + 1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}(\theta, \phi) Y_{\ell m}^*(\theta', \phi'), \quad (11.89)$$

$$\begin{aligned} \partial_t f|_{\text{Stösse}} &= -\frac{2\pi}{\hbar} \int d\Omega_{\hat{p}'} \frac{dp' p'^2}{(2\pi\hbar)^3} \sum_{\ell, m, \ell', m'} \frac{4\pi}{2\ell + 1} W_{\ell} f_{\ell' m'} \delta(\varepsilon_p - \varepsilon_{p'}) \\ &\quad \times Y_{\ell m}(\theta, \phi) Y_{\ell m}^*(\theta', \phi') [Y_{\ell' m'}(\theta, \phi) - Y_{\ell' m'}(\theta', \phi')] \\ &= -\sum_{\ell, m} Y_{\ell m}(\theta, \phi) \frac{2\pi}{\hbar} \int d\varepsilon_{p'} \frac{\sqrt{2m\varepsilon_{p'} m}}{(2\pi\hbar)^3} \delta(\varepsilon_p - \varepsilon_{p'}) \\ &\quad \times \left[ W_0 - \frac{W_{\ell}}{2\ell + 1} \right] f_{\ell m}(\varepsilon_{p'}); \end{aligned}$$

die Integrale über den Raumwinkel  $\Omega_{\hat{p}'}$  ergeben für den Term  $Y_{\ell' m'}(\theta, \phi)$  das Resultat  $\delta_{\ell 0} \delta_{m 0} Y_{\ell' m'}(\theta, \phi)$  und für  $Y_{\ell' m'}(\theta', \phi')$  den Ausdruck  $\delta_{\ell \ell'} \delta_{m m'} Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ . Offensichtlich sind die Funktionen  $f_{\ell m}(\varepsilon_p)$  gerade Eigenfunktionen zum Operator  $\partial_t f|_{\text{Stösse}}$ ,

$$\begin{aligned} \partial_t f_{\ell m}(\varepsilon_p)|_{\text{Stösse}} &= -\frac{1}{\tau_{\ell}(\varepsilon_p)} f_{\ell m}(\varepsilon_p), \\ \frac{1}{\tau_{\ell}(\varepsilon_p)} &= \frac{2\pi}{\hbar} \frac{m \sqrt{2m\varepsilon_p}}{(2\pi\hbar)^3} \left[ W_0(\varepsilon_p) - \frac{W_{\ell}(\varepsilon_p)}{2\ell + 1} \right]. \end{aligned} \quad (11.90)$$

Für Fermionen spielt sich der Transport an der Fermifläche ab und wir können  $\varepsilon_p = \varepsilon_F$  setzen. Das Resultat (11.90) zeigt uns, dass jede Deformation  $f_{\ell m}$  der Verteilungsfunktion mit ihrer eigenen Zeitskala  $\tau_\ell(\varepsilon_p)$  zerfällt. Beachte, dass alles Gewicht beim jeweiligen  $\varepsilon_p$  bleibt, eine Folge der Energieerhaltung  $\delta(\varepsilon_p - \varepsilon_{p'})$  im Streuprozess. Auch beinhaltet die Komponenten  $f_{\ell > 0, m}$  keine netto Teilchenzahl da  $\int d\Omega Y_{\ell \geq 0, m} = 0$ . Entsprechend ist der Eigenwert  $\tau_0^{-1} \propto [W_0 - W_\ell/(2\ell+1)]_{\ell=0} = 0$ , die Teilchenzahl ist eine Invariante. Besonders relevant ist die Relaxationszeit  $\tau_1$  der ‘Dipol’-Komponente  $f_{1, m}$  von  $f(\vec{p})$ : Die meisten Treiber erzeugen eine Dipolquelle  $\mathcal{D}f_{\ell 0} \propto \vec{v} \cdot \vec{\mathcal{F}} \rightarrow Y_{1m}$  und die entsprechende Relaxationszeit lässt sich schreiben als

$$\frac{1}{\tau_1} = \int d^3 p' w_{\vec{p}', \vec{p}} (1 - \hat{p}' \cdot \hat{p}) \equiv \frac{1}{\tau_{\text{Transport}}}. \quad (11.91)$$

Wir sehen, dass die Vorwärtsstreuung mit  $\hat{p}' \cdot \hat{p} = 1$  den Dipol nicht relaxiert, während die Umkehrstreuung mit  $\hat{p}' \cdot \hat{p} = -1$  doppelt effizient ist.

Aus unserem Beispiel lernen wir zwei wichtige Dinge:

1. In der Relaxationszeit Approximation  $-(f - f_r)/\tau_r$  soll die Relaxationszeit der Symmetrie der Quelle  $X$  angepasst werden. Für einen Dipoltreiber  $X$  ist  $\tau_r = \tau_{\text{Transport}}$  eine gute Wahl. Beachte, dass die Streuzeit  $\tau_{\text{Streu}} = \int d^3 p' w_{\vec{p}', \vec{p}} \neq \tau_{tr}$  keine Gewichtung im Winkel aufweist.
2. Die Verteilung  $f_r$ , zu der  $f$  relaxiert, soll den Erhaltungssätzen angepasst werden. Im Beispiel der Teilchen–Defekt Streuung haben wir gesehen, dass jede Inhomogenität  $f_{\ell > 0}$  in der Winkelstreuung relaxiert und nur  $f_{\ell=0} = \langle f \rangle_\Omega$

$$\langle f \rangle_\Omega = \int \frac{d\Omega}{4\pi} f(\varepsilon_p, \Omega)$$

überlebt. Ein guter Ansatz für  $f_r$  im Problem der Teilchen–Defekt Streuung ist deshalb  $f_r = \langle f \rangle_\Omega$ .

Aus 1. und 2. ergibt sich für die Relaxationszeit Approximation bei der Teilchen–Defekt Streuung der Ansatz

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{T--D} \approx -\frac{f - \langle f \rangle_\Omega}{\tau_{\text{Transport}}}. \quad (11.92)$$

Entsprechend findet man gute Relaxationszeit Approximationen für die Probleme der Teilchen–Teilchen und der Teilchen–Moden Streuung:

**T–T Streuung:** Die Teilchen–Teilchen Streuung vermag den Dipol nicht zu relaxieren ( $\vec{p}$  ist erhalten). Das erste relaxierte Moment ist der Quadrupol und entsprechend ist die Streuzeit  $\tau_r = \tau_2$  relevant. Trotzdem

benutzt man oft  $\tau_r = \tau_{\text{Streu}}$  als einfachsten Ansatz,

$$\tau_{\text{Streu}}(p) = \int d^3 p' d^3 p_1 d^3 p'_1 w_{\vec{p}', \vec{p}_1'; \vec{p}, \vec{p}_1}.$$

Für die relaxierte Verteilung  $f_r$  wählt man die *lokale* Maxwell-Boltzmann Verteilung  $f_{\ell 0}$ , wobei die Erhaltungssätze berücksichtigt werden, indem  $n$ ,  $T$ ,  $\vec{p}_0$  für  $f$  und  $f_{\ell 0}$  die gleichen Erwartungswerte liefern. Die lokalen Werte von  $n$ ,  $T$ ,  $\vec{p}_0$  ergeben sich aus der Hydrodynamik, siehe Kapitel 12. Zusammenfassend hat die Relaxationszeit Approximationen für die Teilchen–Teilchen die Form

$$\frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{T--T} \approx -\frac{f - f_{\ell 0}}{\tau_{\text{Streu}}}. \quad (11.93)$$

**T–M Streuung:** Die Teilchen–Moden Streuung relaxiert die Verteilung zum Gleichgewicht  $f_0$ , wobei  $T$  durch die Temperatur des Modenbades (z.B. Phononentemperatur = Temperatur des Kristalles) gegeben ist. Für  $\tau_r$  benutzt man meist die Teilchen–Moden Streuzeit  $\tau_{T--M}$ ,

$$\frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{T--M} \approx -\frac{f - f_0}{\tau_{T--M}}. \quad (11.94)$$

Ein beliebter Ansatz, der die Invarianten sauber berücksichtigt, ist die Substitution (vgl. (11.81))

$$H\Psi \rightarrow \frac{1}{\tau} \left[ \Psi - \sum_i (g_0^{(i)}, \Psi) g_0^{(i)} \right] \quad (11.95)$$

mit  $Hg_0^{(i)} = 0$ , den Invarianten von  $H$ . Der Ansatz (11.95) ersetzt das Spektrum von  $H$  durch die zwei Eigenwerte 0 und  $1/\tau$ . Für die Teilchen–Teilchen Streuung sind die gemäss (11.64) normierten Funktionen gegeben durch

$$\begin{aligned} g_0^1 &= \frac{1}{\sqrt{n}}, \\ g_0^{p_i} &= \frac{p_i}{m} \sqrt{\frac{nk_B T}{m}}, \quad i = x, y, z, \\ g_0^{p^2} &= \sqrt{\frac{2}{3n}} \left[ \frac{p^2}{2mk_B T} - \frac{3}{2} \right]. \end{aligned} \quad (11.96)$$



# Kapitel 12

## Hydrodynamik

Die Grundidee der Hydrodynamik ist die Reduktion der kinetischen Gleichung (11.17) für ein Gas/Fluidum auf ein System von Transportgleichungen für die ersten drei Momente der Verteilungsfunktion  $f$ . Entsprechend wird angenommen, dass  $f$  durch diese Momente charakterisiert wird und man betrachtet den Ansatz

$$f = f_{\ell 0} + g \quad (12.1)$$

mit der lokalen Maxwell-Boltzmann Verteilung

$$f_{\ell 0} = n(\vec{r}, t) \left( \frac{m}{2\pi k_B T(\vec{r}, t)} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{m(\vec{v} - \vec{u}(\vec{r}, t))^2}{2k_B T(\vec{r}, t)} \right]. \quad (12.2)$$

Der Ansatz (12.2) beinhaltet die fünf (hydrodynamischen) Parameter

$$\begin{aligned} n(\vec{r}, t) & \quad \text{Dichte,} \\ \vec{u}(\vec{r}, t) & \quad \text{konvektive Strömung,} \\ T(\vec{r}, t) & \quad \text{Temperatur.} \end{aligned} \quad (12.3)$$

Die Bedingung, dass (12.1) die Boltzmann Transport Gleichung erfüllen soll,

$$\mathcal{D}f = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{Stöße}},$$

erlaubt es, die Korrektur  $g$  durch  $f_{\ell 0}$  auszudrücken: in erster Ordnung finden wir unter Nutzung der Relaxationszeit Approximation

$$\mathcal{D}f_{\ell 0} + \underbrace{\mathcal{D}g}_{=0} = -\frac{f - f_{\ell 0}}{\tau} = -\frac{g}{\tau}. \quad (12.4)$$

In *nullter Ordnung* vernachlässigen wir  $g$  und verlangen, dass

$$\mathcal{D}f_{\ell 0} = 0 \quad (12.5)$$

sei. Die nullte Ordnung Betrachtung wird uns auf die Euler-Gleichungen führen. In erster Ordnung lösen wir die Boltzmann Transportgleichung in Relaxationszeitapproximation und bestimmen  $g$  aus  $f_{\ell 0}$ ,

$$g = -\tau \mathcal{D}f_{\ell 0}, \quad (12.6)$$

um daraus die Navier-Stokes-Gleichungen zu erhalten. Die Momente von  $f_{\ell 0}$  erhalten wir aus den fünf Erhaltungssätzen der BTG:

Sei  $\phi = 1, \vec{p}, p^2$  eine Erhaltungsgröße, dann gilt

$$\begin{aligned} \int d^3p \mathcal{D}f \phi &= \int d^3p \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{Stöße}} \phi = 0. \\ &\parallel \\ \left[ \frac{\partial}{\partial t} \int d^3p f \phi + \vec{\nabla}_r \int d^3p \vec{v} f \phi - \vec{F} \int d^3p (\vec{\nabla}_{\vec{p}} \phi) f \right] \end{aligned} \quad (12.7)$$

Den letzten Term erhält man nach partieller Integration und  $f \rightarrow 0$  für  $p \rightarrow \infty$ . Die resultierenden Gleichungen haben die Form

$$\begin{aligned} \phi = 1 &: \partial_t n + \partial_i j_i = 0, \\ \phi = \vec{p} &: \partial_t j_k + \frac{1}{m} \partial_i \Pi_{ik} = \frac{n}{m} F_k, \\ \phi = p^2 &: \partial_t e + \partial_i \varepsilon_i = j_i F_i. \end{aligned} \quad (12.8)$$

Dabei haben wir die Größen

$$\begin{aligned} \text{Dichte: } n &= \int d^3p f, \\ \text{Stromdichte: } j_k &= \int d^3p v_k f, \\ \text{Energie: } e &= \int d^3p \frac{p^2}{2m} f, \\ \text{Geschw.stromdichte: } \Pi_{ik} &= \int d^3p v_i v_k f, \\ \text{Energiestromdichte: } \varepsilon_k &= \int d^3p \frac{p^2}{2m} v_k f, \end{aligned} \quad (12.9)$$

eingeführt. Beachte, dass gemäß Definition die Momente  $n, j_k, e$  bezgl.  $f$  und  $f_{\ell 0}$  identisch sind (Erhaltungssätze). Andererseits sind  $\Pi_{ik}$  und  $\varepsilon_k$  für  $f$  und  $f_{\ell 0}$  verschieden. Entsprechend differieren diese Größen in nullter ( $f \approx f_{\ell 0}$ ) und erster Ordnung ( $f \approx f_{\ell 0} - \tau \mathcal{D}f_{\ell 0}$ ). Indem wir für  $f$  in (12.9) einsetzen, können wir alle Größen in (12.8) durch  $n, \vec{u}$  und  $T$  ausdrücken und erhalten einen Satz von fünf Transportgleichungen für die fünf Unbekannten  $n, \vec{u}$  und  $T$ .

Die Hydrodynamik beschreibt erfolgreich die Transportphänomene in Gasen und in Flüssigkeiten, die sich durch lokales Gleichgewicht beschreiben

lassen ( $f$  nahe am Gleichgewicht). Die Zeitskalen ( $\partial_t \sim \omega$ ) und Längenskalen ( $\vec{\nabla} \sim \vec{k}$ ), auf denen sich  $n$ ,  $\vec{u}$  und  $T$  ändern, müssen dabei gross gegenüber den mikroskopischen Skalen  $\tau = \text{Streuzzeit}$  und  $\ell = v\tau = \text{freie Weglänge}$  sein, das heisst es gilt für  $X = n$ ,  $\vec{u}$ ,  $T$ , dass

$$\frac{|\partial_t X|}{X} \ll \frac{1}{\tau}, \quad \frac{|\vec{\nabla} X|}{X} \ll \frac{1}{\ell},$$

$$\omega\tau \ll 1, \quad k\ell \ll 1. \quad (12.10)$$

Typische Anwendungsgebiete der hydrodynamischen Idee sind die Fluidynamik, Verbrennung, Aerodynamik, Atmosphärenphysik, Wärme- und Ladungstransport in Festkörpern/Flüssigkeiten/Gasen, Akustik, etc.

Im Folgenden skizzieren und diskutieren wir die Herleitung und die Struktur/Eigenschaften der Eulergleichungen und der Navier-Stokes-Gleichung. Wir verzichten auf detaillierte Rechnungen, die aufwendig, aber trivial sind. In 12.3 diskutieren wir einige Anwendungen.

## 12.1 Nullte Ordnung, Euler-Gleichung

Wir separieren die Ausdrücke in (12.9) in konvektive Anteile ( $\vec{u}$ ) und thermische Anteile ( $\vec{\nu}$ ),

$$\vec{v} = \vec{u} + \vec{\nu}, \quad (12.11)$$

$$\int d^3 p \vec{v} f = n \vec{u}, \quad \int d^3 p \vec{\nu} f = 0.$$

Für die Grössen  $\vec{j}$ ,  $e$ ,  $\Pi_{ik}$ , und  $\varepsilon_k$  erhalten wir konvektive und thermische Anteile,

$$\begin{aligned} j_k &= n u_k, \\ e &= \frac{mn}{2} u^2 + q, \quad q = \frac{m}{2} \int d^3 p \nu^2 f, \\ \Pi_{ik} &= m n u_i u_k + p_{ik}, \quad p_{ik} = m \int d^3 p \nu_i \nu_k f, \\ \varepsilon_k &= \frac{mn}{2} u^2 u_k + q u_k + u_i p_{ik} + w_k, \quad w_k = \frac{m}{2} \int d^3 p \nu^2 \nu_k f. \end{aligned} \quad (12.12)$$

In nullter Ordnung ist  $f = f_{\ell 0}$  und wir finden

$$\begin{aligned} q &= (3/2) n k_B T \quad (= U/V, U = \text{innere Energie}), \\ p_{ik} &= \delta_{ik} p, \quad p = n k_B T \quad (= \text{isotroper Druck}), \\ w_k &= 0 \quad (\text{keine Wärmestromdichte}). \end{aligned} \quad (12.13)$$

Einsetzen in (12.8) ergibt die Eulergleichungen (zweite Zeile)

$$\begin{aligned}\partial_t n + \partial_i(nu_i) &= 0, \quad (\text{Kontinuitätsgleichung}), \\ m\partial_t(nu_k) + \partial_i(mnu_i u_k + \delta_{ik}nk_B T) &= nF_k, \\ \partial_t\left(\frac{mn}{2}u^2 + \frac{3}{2}nk_B T\right) + \partial_i\left[\left(\frac{mn}{2}u^2 + \frac{5}{2}nk_B T\right)u_i\right] &= nF_i u_i.\end{aligned}\quad (12.14)$$

Eine elegantere Form findet man mit Hilfe der *substantiellen Ableitung*

$$D_t \equiv \partial_t + u_i \partial_i. \quad (12.15)$$

Sei  $X(\vec{r}, t) = X(\vec{r}' + \vec{u}t, t)$  die interessierende Grösse. Dann ist

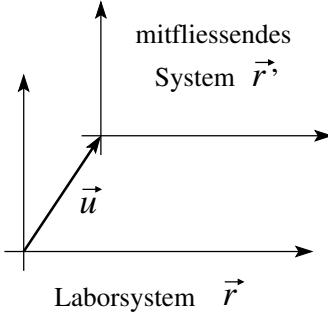


Abb. 12.1: Zur Definition der substantiellen Ableitung. Die Transformation ins mitfliessende System involviert die Ersetzung  $\vec{r} = \vec{r}' + \vec{u}t$  und entsprechend lässt sich das Feld  $X$  schreiben als  $X(\vec{r}, t) = X(\vec{r}' + \vec{u}t, t)$ .

$$\frac{dX}{dt} = \partial_t X + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} X = D_t X.$$

$X$  enthält damit zwei Zeitabhängigkeiten, eine ‘echte’ ( $\partial_t$ ) und eine triviale, von der Konvektion herrührende ( $\vec{u} \cdot \vec{\nabla}$ ). Die Gleichungen (12.14) vereinfachen sich dann zu

$$\begin{aligned}D_t n + n \vec{\nabla} \cdot \vec{u} &= 0, \\ mn D_t \vec{u} + \vec{\nabla} (nk_B T) &= n \vec{F}, \\ \frac{3}{2} D_t T + T \vec{\nabla} \cdot \vec{u} &= 0.\end{aligned}\quad (12.16)$$

Diese 0. Ordnung Gleichungen sind speziell: Es tritt keine Dissipation auf; die durch die Kraft  $\vec{F}$  ins System hineingepumpte Energie geht in konvektiven Fluss über (idealer Leiter). Wärme wird nur via Konvektion transportiert. Entlang einer Stromlinie herrscht Adiabatizität:

$$\begin{aligned}D_t n &= -n \vec{\nabla} \cdot \vec{u}, \\ -\frac{3}{2} \frac{n}{T} D_t T &= n \vec{\nabla} \cdot \vec{u}, \\ \sum \rightarrow D_t n - \frac{3}{2} \frac{n}{T} D_t T &= D_t(nT^{-3/2}) = 0,\end{aligned}\quad (12.17)$$

und mit  $nT^{-3/2} \propto (n^{-5/3}p)^{-3/2} = \text{const.}$  entlang einer Stromlinie finden wir die Adiabatengleichung (3.17),

$$pv^{5/3} = \text{const.} \quad (12.18)$$

entlang der Stromlinie.

## 12.2 Erste Ordnung, Navier-Stokes-Gleichung

Wir evaluieren die Ausdrücke (12.12) mit (siehe (12.6))

$$f \approx f_{\ell 0} - \tau \mathcal{D}f_{\ell 0} \quad (12.19)$$

und benutzen die 0. Ordnung Gleichung (12.16) um den Ausdruck für  $\mathcal{D}f_{\ell 0}$  zu vereinfachen ( $\mathcal{D}f_{\ell 0}$  ist bereits die Korrektur 1. Ordnung). Man findet nach einigen Rechnungen

$$\frac{1}{f_{\ell 0}} \mathcal{D}f_{\ell 0} = \frac{m}{k_B T} N_{ik} U_{ik} + \left( \frac{m}{2k_B T} \nu^2 - \frac{5}{2} \right) \nu_i \frac{\partial_i T}{T}, \quad (12.20)$$

mit  $N_{ik} = \nu_i \nu_k - \delta_{ik} \nu^2 / 3$ ,  $U_{ik} = [\partial_i u_k + \partial_k u_i] / 2$ .

Einsetzen von (12.19) und (12.20) in (12.12) ergibt die neuen Ausdrücke für  $p_{ik}$  und  $w_k$ ,

$$\begin{aligned} p_{ik} &= \left( nk_B T + \frac{2}{3} \eta \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \right) \delta_{ik} - \eta (\partial_i u_k + \partial_k u_i), \\ w_k &= -\kappa \partial_k T. \end{aligned} \quad (12.21)$$

Dabei findet man den *Viskositätskoeffizienten*

$$\eta = nk_B T \tau = p \tau$$

und den *Wärmeleitungs koeffizienten* (vgl. (11.85))

$$\kappa = \frac{1}{m} c_p k_B T \tau, \quad c_p = \frac{5}{2} n k_B. \quad (12.22)$$

Beachte, dass die Beziehung

$$\kappa = \frac{c_p}{nm}$$

den Wärmetransport  $\kappa$  und den Impulstransport  $\eta$  via einer Konversion von Wärmedichte ( $c_p$ ) zu Massendichte ( $nm$ ) ineinander überführt. Einsetzen dieser Resultate in (12.8) ergibt die *Navier-Stokes-Gleichung* für den Transport des Impulses: Mit

$$\hat{\mathbf{p}} = \hat{p}_{ik} = -\eta (\partial_i u_k + \partial_k u_i) + \frac{2}{3} \eta (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) \delta_{ik}$$

finden wir die Kontinuitätsgleichung, Navier-Stokes-Gleichung und Entropie-Gleichung in erster Ordnung,

$$\begin{aligned} D_t n + n \vec{\nabla} \cdot \vec{u} &= 0, \\ mn D_t \vec{u} + \vec{\nabla} (nk_B T) &= n \vec{F} - \vec{\nabla} \cdot \hat{\mathbf{p}}, \\ nk_B \left[ \frac{3}{2} D_t T + T \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \right] &= \vec{\nabla} \cdot (\kappa \vec{\nabla} T) - (\hat{\mathbf{p}} \cdot \vec{\nabla}) \cdot \vec{u}, \end{aligned} \quad (12.23)$$

Beachte, dass  $\kappa$  und  $\eta$  von  $n$  und  $T$  abhängen.

Die Gleichungen (12.23) beschreiben die Dynamik eines *realen* Fluidums und berücksichtigen *dissipative Prozesse* wie *viskosen Fluss* und *Wärmeleitung*. Beachte aber, dass wiederum alle ins System via  $\vec{F}$  eingespiesene Energie im System verbleibt. Allerdings kann jetzt konvektive Strömungsenergie in Wärme transformiert werden, was zu einer Erhöhung der Temperatur  $T$  führt. Oft vernachlässigt man die Terme  $\propto u^2$  auf der rechten Seite der Entropie-Gleichung. Für  $\vec{u} = 0$  findet man die Diffusionsgleichung für die Temperatur  $T$  (vgl.(9.4)),

$$\partial_t T = \frac{\kappa}{c_v} \nabla^2 T, \quad c_v = \frac{3}{2} nk_B. \quad (12.24)$$

Die letzte Gleichung von (12.23) wird oft als Energie<sup>1</sup>- oder als Entropie<sup>2</sup>-Transportgleichung geschrieben,

$$\begin{aligned} \partial_t \left( \frac{mn}{2} u^2 + q \right) + \vec{\nabla} \cdot \left[ \left( \frac{mn}{2} u^2 + h \right) \vec{u} \right] &= n \vec{F} \cdot \vec{u} - \vec{\nabla} \cdot (\hat{\mathbf{p}} \cdot \vec{u} + \vec{w}), \\ T [\partial_t s + \vec{\nabla} \cdot (s \vec{u})] &= -\vec{\nabla} \cdot \vec{w} - (\hat{\mathbf{p}} \cdot \vec{\nabla}) \cdot \vec{u}. \end{aligned} \quad (12.25)$$

Beachte, dass  $dU = TdS - pdV$ ,  $U = uV$ ,  $S = sV$ ,  $dV/V = -dn/n$ ,  $g = u - Ts + p$ ; zusammen ergibt dies  $du = Tds + g(dn/n)$ , wobei wir hier  $u$  durch  $q$  ersetzt haben, um Verwechslungen mit der Konvektion vorzubeugen. Im Vergleich von (12.25) mit (9.5) beachte man, dass wir im Kapitel 9 das Volumen und damit die Dichte  $n$  fixiert haben. Auch ist mit  $\kappa \propto T$  die Divergenz des Wärmestromes gegeben durch

$$-\frac{\vec{\nabla} \cdot \vec{w}}{T} = \kappa \left( \frac{\vec{\nabla} T}{T} \right)^2 + \kappa \frac{\nabla^2 T}{T}.$$

## 12.3 Anwendungen

Hier beschränken wir uns auf *ideale Fluida*. Die hydrodynamischen Gleichungen können in verschiedene Formen gebracht werden.

---

<sup>1</sup> $q = (3/2)nk_B T = h - p$

<sup>2</sup> $Tds = dq - g(dn/n)$

### Zur Eulergleichung

Wir starten mit der Eulergleichung in der Form

$$mn[\partial_t \vec{u} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u}] = n\vec{F} - \vec{\nabla}p.$$

Aus der Entropiegleichung (12.25),  $\partial_t s + \vec{\nabla}(s\vec{u}) = 0$  ( $\kappa = 0, \eta = 0$  im idealen Fluidum) folgt sofort  $D_t(s/n) = 0$ , d.h., die *Entropie pro Teilchen* entlang der Strömungslinien ist konstant; man nennt diese Strömung adiabatisch (vgl. (12.18)). Ist  $s/n = \text{const.}$  im Fluidum zur Zeit  $t = 0$ , so gilt  $s/n = \text{const.}$  zu jedem späteren Zeitpunkt. Mit der thermodynamischen Beziehung

$$d\left(\frac{h}{n}\right) = Td\left(\frac{s}{n}\right) + \frac{dp}{n} = \frac{dp}{n}$$

finden wir für die adiabatische Strömung den Zusammenhang

$$\vec{\nabla}\left(\frac{h}{n}\right) = \frac{\vec{\nabla}p}{n}$$

und damit lässt sich die Eulergleichung in die Form

$$m[\partial_t \vec{u} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u}] = \vec{F} - \vec{\nabla}\left(\frac{h}{n}\right) \quad (12.26)$$

bringen. Beachte, dass  $d(s/n) = 0$  *nicht*  $ds = 0$  fordert; die Entropie pro Teilchen, nicht pro Volumen, ist erhalten. Mit der Vektoridentität

$$\vec{\nabla}(\vec{a} \cdot \vec{b}) = (\vec{a} \cdot \vec{\nabla})\vec{b} + (\vec{b} \cdot \vec{\nabla})\vec{a} + \vec{a} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{b}) + \vec{b} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{a})$$

findet man sofort

$$\frac{1}{2}\vec{\nabla}u^2 = (\vec{u} \cdot \vec{\nabla})\vec{u} + \vec{u} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{u}),$$

und es gibt sich die weitere Form

$$m[\partial_t \vec{u} - \vec{u} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{u})] = \vec{F} - \vec{\nabla}\left(\frac{mu^2}{2} + \frac{h}{n}\right); \quad (12.27)$$

deren Rotation ergibt (die rechte Seite ist potential/longitudinal,  $\vec{\nabla} \wedge \vec{F} = -\vec{\nabla} \wedge \vec{\nabla}\Phi = 0$ )

$$\partial_t(\vec{\nabla} \wedge \vec{u}) = \vec{\nabla} \wedge (\vec{u} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{u})). \quad (12.28)$$

Die Formen (12.26), (12.27) und (12.28) der Eulergleichung sind sehr nützlich. Zusammenfassend gilt für ideale Fluida (Kontinuitätsgleichung, drei

Formen der Eulergleichung, zwei Adiabatengleichungen):

$$\begin{aligned}
 D_t n + n \vec{\nabla} \cdot \vec{u} &= \partial_t n + \vec{\nabla} \cdot (n \vec{u}) = 0, \\
 m D_t \vec{u} &= \vec{F} - \frac{\vec{\nabla} p}{n} = \vec{F} - \left( \frac{h}{n} \right), \\
 m [\partial_t \vec{u} - \vec{u} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{u})] &= \vec{F} \left( \frac{mu^2}{2} + \frac{h}{n} \right), \\
 \partial_t (\vec{\nabla} \wedge \vec{u}) &= \vec{\nabla} \wedge [\vec{u} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{u})], \\
 n D_t \left( \frac{s}{n} \right) &= \partial_t s + \vec{\nabla} \cdot (s \vec{u}) = 0, \\
 \partial_t \left( \frac{mn}{2} u^2 + q \right) + \vec{\nabla} \cdot \left[ \left( \frac{mn}{2} u^2 + h \right) \cdot \vec{u} \right] &= n \vec{F} \cdot \vec{u}. \tag{12.29}
 \end{aligned}$$

### Strömungslinien

Wir haben mehrmals den Begriff der ‘Strömungslinien’ benutzt. Diese sind definiert als Lösung der Differentialgleichungen

$$\frac{dx}{u_x} = \frac{dy}{u_y} = \frac{dz}{u_z} \quad (d\vec{r} \parallel \vec{u}). \tag{12.30}$$

Für eine stationäre Strömung geben die Strömungslinien gerade die Teilchentrajektorien; im zeitabhängigen Fall geben die Tangenten der Strömungslinien die momentane Strömungsrichtung an. Beachte, dass die Strömungslinien beliebig parametrisierbar sind (Tangente  $\neq$  Geschwindigkeit im allgemeinen). Oft wird vom auf 1 normierten Tangentialfeld  $\vec{t}$  Gebrauch gemacht,  $|\vec{t}| = 1$ ,  $\vec{t} \cdot \vec{u} = \vec{u}$ ,  $\vec{t} \cdot (\vec{\nabla} X) = \partial X / \partial \ell =$  Ableitung entlang der Strömungsrichtung (= Ableitung entlang der Strömung für  $\partial_t = 0$ .)

### Typen von Strömungen, Flüssigkeiten

Schliesslich führen wir noch einige Begriffe ein: Eine Strömung heisst

$$\begin{aligned}
 \text{adiabatisch, falls } D_t(s/n) &= 0, \\
 \text{stationär, falls } \partial_t \vec{u} &= 0, \\
 \text{rotierend, falls } \vec{\nabla} \wedge \vec{u} &\neq 0, \\
 \text{nicht-rotierend, falls } \vec{\nabla} \wedge \vec{u} &= 0, \\
 \text{potential} &\quad \vec{u} = \vec{\nabla} \Phi. \tag{12.31}
 \end{aligned}$$

Eine Flüssigkeit heisst

$$\begin{aligned}
 \text{inkompressibel, falls } n &= \text{const.}, \xrightarrow{\text{kont.Gl.}} \vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0, \\
 \text{ideal, falls } \kappa &= 0, \eta = 0. \tag{12.32}
 \end{aligned}$$

### 12.3.1 Hydrostatik

In der Hydrostatik ist  $\partial_t = 0$ ,  $\vec{u} = 0 \rightarrow \vec{\nabla}p = n\vec{F}$ .

#### Inkompressibles Fluidum

Für ein inkompressibles Fluidum der Massendichte  $\rho = mn$  im Gravitationsfeld gilt dann

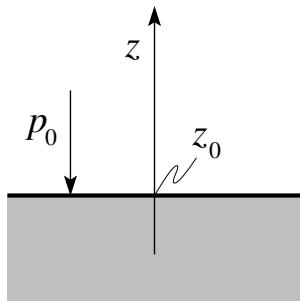


Abb. 12.2: Inkompressibles Fluidum im Gravitationsfeld.

$$\begin{aligned}\vec{F} &= -mG\hat{z}, \\ p(z) &= p_0 + \rho G(z_0 - z).\end{aligned}\quad (12.33)$$

#### Kompressibles Gas

Für ein Gas im thermodynamischen Gleichgewicht ( $T = \text{const.}$ ) folgt aus  $d(g/n) = -(s/n)dT + dp/n$

$$\frac{\vec{\nabla}p}{n} = \vec{\nabla}\left(\frac{g}{h}\right)$$

und im Gravitationsfeld  $\vec{F} = -\vec{\nabla}\Phi$ ,  $\Phi = Gz$ , findet man mit Hilfe der Eulergleichung

$$\vec{\nabla}(g/n + Gz) = 0 \rightarrow g/n + Gz = \text{const.} \quad (12.34)$$

Die Relation (12.34) ist die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung im Gravitationsfeld. Mit dem Potential  $g(p, T)$  in der Form

$$\frac{g(p, T)}{n} = g_0(T) + k_B T \ln \frac{p}{p_0}$$

erhalten wir die *barometrische Höhenformel*

$$p(z) = p(0)e^{-Gz/k_B T}. \quad (12.35)$$

### Stabiler Stern

Für einen gravitationel stabilen Stern ist

$$\begin{aligned}\vec{F} &= -m\vec{\nabla}\Phi, \quad \text{mit} \quad \Delta\Phi = 4\pi G_0\rho, \\ \vec{\nabla}p &= -\rho\vec{\nabla}\Phi, \\ \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla}p/\rho) &= -4\pi G_0\rho.\end{aligned}\tag{12.36}$$

Mit der Zustandsgleichung  $p(\rho, T)$  erhalten wir aus (12.36) die Massenverteilung des Sterns. Im allgemeinen ist  $T \neq \text{const.}$  und man muss auch eine Gleichung für das Temperaturprofil  $T$  lösen; mit  $T \neq \text{const.}$  ergibt sich dann auch Konvektion, also kommt noch eine Gleichung für  $\vec{u}$  dazu. Entsprechend ist (12.36) stark idealisiert.

### Konvektion\*

In diesem Zusammenhang ist es interessant, die Stabilität des Systems gegenüber konvektiver Strömung zu untersuchen<sup>3</sup>. Betrachte ein Massenelement des Fluidums auf der Höhe  $z$ , mit Volumen  $v_m$ , Entropie  $s_m$  und bei Druck  $p$ ; wir wählen  $s_m, p$  als Variablen,  $v_m = v_m(p, s_m)$ . Wir lassen das Fluidum um  $dz$  nach oben ( $z' = z + dz$ ) driften, das Volumen ändert sich zu  $v_m(p', s_m)$  aufgrund des neuen Druckes  $p'$  bei  $z'$ . Im Gleichgewicht muss dieser Prozess eine rücktreibende Kraft erfahren: diese entspricht dem Massenunterschied zwischen dem neuen Volumen  $v_m(p', s_m)$  und dem verdrängten Volumen  $v_m(p', s'_m)$ , welches durch die Entropie  $s'_m$  bei  $z'$  determiniert wird,

$$\vec{F}_{\text{rück}} \propto (v_m(p', s'_m) - v_m(p', s_m)) \sim \frac{\partial v_m}{\partial s_m} \Big|_p \frac{\partial s_m}{\partial z} > 0.$$

Gemäß (4.37) ist der Faktor  $\partial_{s_m} v_m|_p = (T/c_p)\partial_T V|_p > 0$  und deshalb gilt

$$\frac{\partial s_m}{\partial z} > 0.\tag{12.37}$$

Mit der Zustandsgleichung

$$ds = \frac{c_p}{T}dT - \frac{\partial V}{\partial T}dp$$

und (12.33),  $\partial_z p = -G\rho$ , findet man als Stabilitätskriterium

$$-\frac{dT}{dz} < G\beta \frac{T}{c_p}.\tag{12.38}$$

Für ein ideales Gas ist  $\beta = 1/T$ ,  $c_p = 5k_B/2m$ ,

$$\frac{dT}{dz} > -\frac{2}{5} \frac{Gm}{k_B}.\tag{12.39}$$

---

<sup>3</sup>Ein solches System ist thermisch nicht im Gleichgewicht.

Ist das Fluidum/Gas in der Höhe zu kalt, so fällt es runter und es entsteht eine konvektive Strömung<sup>4</sup>.

### 12.3.2 Bernoullis Gesetz

Wir betrachten eine *stationäre Strömung* mit

$$\partial_t \vec{u} = 0. \quad (12.40)$$

Dann folgt aus (12.29) die Eulergleichung in der Form

$$\vec{u} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{u}) = \vec{\nabla} \left( \frac{1}{2} u^2 + \frac{h}{\rho} + \frac{\Phi}{m} \right). \quad (12.41)$$

Die Multiplikation mit dem Strömungsvektor  $\vec{t}$  ergibt mit  $\vec{u} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{u}) \perp \vec{t}$  das Gesetz von Bernoulli:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{2} u^2 + \frac{h}{\rho} + \frac{\Phi}{m} \right) &= 0, \\ \frac{1}{2} u^2 + \frac{h}{\rho} + \frac{\Phi}{m} &= \text{const.} \end{aligned} \quad (12.42)$$

entlang der Strömung. Für ein Gas ist  $h = (5/2)n k_B T = (5/2)p$  und wir finden für  $\vec{F} = 0$

$$\frac{1}{2} \rho u^2 + \frac{5}{2} p = \text{const.} \quad (12.43)$$

Für ein *inkompressibles Fluidum* ist  $\vec{\nabla}(h/\rho) = \vec{\nabla}(p/\rho)$  und damit

$$\frac{1}{2} \rho u^2 + p = \text{const;} \quad (12.44)$$

der Druck ist dort am grössten, wo die Strömungsgeschwindigkeit am kleinsten ist.

### 12.3.3 Nichtrotierende Strömungen\*

Wir definieren die Rotation des Geschwindigkeitsfeldes entlang der Schleife  $\gamma$  als

$$\Gamma = \oint_{\gamma} d\vec{\ell} \cdot \vec{u}. \quad (12.45)$$

Man zeigt leicht, dass

$$\frac{d\Gamma}{dt} = D_t \Gamma = 0 : \quad (12.46)$$

im idealen Fluidum ist die Rotation erhalten (Helmholtz-Kelvin-Theorem). Im Beweis ist zu beachten, dass sich nicht nur das Geschwindigkeitsfeld  $\vec{u}$ , sondern auch die Position der Schleife  $\gamma$  verändert. Mit  $d\vec{\ell} = \delta \vec{r}$  ist

---

<sup>4</sup>Beachte, dass (12.39) ein System weg vom thermodynamischen Gleichgewicht charakterisiert.

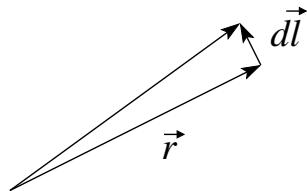


Abb. 12.3: Das Differential  $d\vec{\ell} = \delta\vec{r}$  entlang der Schleife.

$$D_t \Gamma = \oint D_t \vec{u} \cdot \delta\vec{r} + \oint \vec{u} \cdot D_t \delta\vec{r}$$

Der erste Term ist Potential und verschwindet,

$$\oint D_t \vec{u} \cdot \delta\vec{r} = - \oint \vec{\nabla} \left( \frac{h}{\rho} + \frac{\Phi}{m} \right) \cdot \delta\vec{r} = 0$$

Im zweiten Term schreiben wir  $D_t \delta\vec{r} = \partial_t \delta\vec{r} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \delta\vec{r} = \delta\vec{u}$ ; das Schleifenintegral über  $\vec{u} \delta\vec{u} = \delta u^2 / 2$  verschwindet, also ist  $D_t \Gamma = 0$ . Beachte, dass (12.46) nur für isentrope Strömungen gilt.

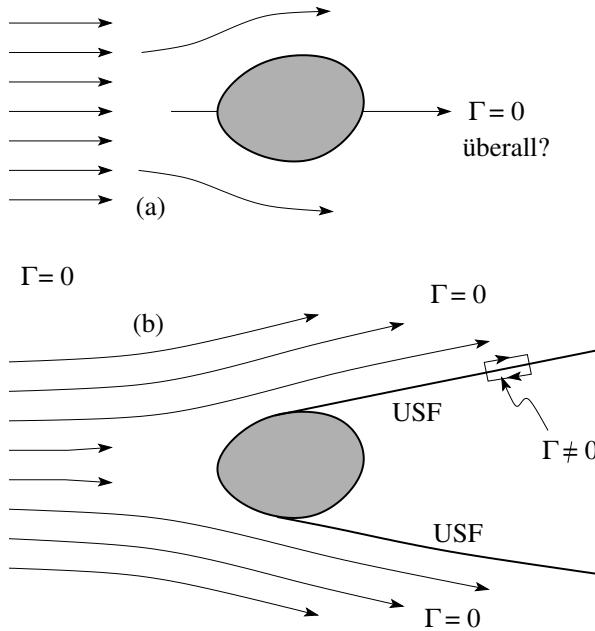


Abb. 12.4: (a) Wird die im Eingangskanal nicht rotierende Strömung ( $\Gamma = 0$ ) hinter dem Hindernis weiterhin rotationsfrei fliessen? (b) Hinter dem umflossenen Objekt bilden sich Unstetigkeitsflächen (USF) innerhalb deren die Strömung turbulent (also auch rotierend) wird.

Aus (12.46) folgt für eine stationäre Strömung, dass die Rotation entlang einer Strömungslinie erhalten ist<sup>5</sup>. Man möchte schliessen, vgl. Abb.

---

<sup>5</sup>Für  $\partial_t \vec{u} \neq 0$  gilt die Erhaltung der Rotation entlang der Teilchentrajektorien.

[12.4\(a\)](#), dass für eine stationäre Strömung um einen Körper herum die Strömung nicht rotiert, wenn sie asymptotisch im Eingangskanal nicht rotiert.

Dieser Schluss ist falsch. Der Grund liegt darin, dass Strömungslinien, die dem Körper folgen, von diesem separieren können, es entsteht eine *Unstetigkeitsfläche* mit einem *Sprung* in der Strömungsgeschwindigkeit, vgl. Abb. [12.4\(b\)](#). Die hydrodynamischen Gleichungen lassen eine Vielzahl von Lösungen mit Unstetigkeitsflächen zu. Die zugehörigen tangentialen Unstetigkeiten sind instabil, die Strömung wird turbulent. In diesem Bereich bricht die Approximation eines idealen Fluidums zusammen und die endliche Viskosität der Flüssigkeit muss berücksichtigt werden.

Trotzdem gibt es Beispiele, wo die Annahme einer nichtrotierenden Strömung um einen Körper Sinn macht:

1. Ein *stromlinienförmiger Körper* erzeugt Turbulenz nur in einem engen Schattenkanal, vgl. Abb. [12.5](#).

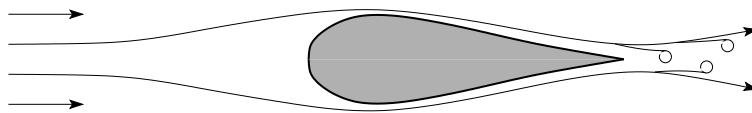


Abb. 12.5: Schattenkanal mit Turbulenz hinter einem stromlinienförmigen Körper.

2. Ein oszillierender Körper erzeugt bei genügend kleiner Amplitude  $a \ll \ell = \text{Dimension des Körpers}$  keine Wirbel. Dazu schätzen wir die Grösse der verschiedenen Terme in [\(12.29\)](#) ab,

$$\partial_t \vec{u} + \vec{u} (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) = -\vec{\nabla} \left( \frac{h}{\rho} + \frac{\Phi}{m} \right).$$

Mit  $v = \omega a$  der Geschwindigkeit des Körpers ist

$$\begin{aligned} \vec{u} (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) &\sim v^2 / \ell, \\ \partial_t \vec{u} \sim \omega v &\sim v^2 / a \gg v^2 / \ell, \quad \rightarrow \quad \partial_t \vec{u} \approx -\vec{\nabla} \left( \frac{h}{\rho} + \frac{\Phi}{m} \right) \\ \partial_t (\vec{\nabla} \wedge \vec{u}) \approx 0, \quad \vec{\nabla} \wedge \vec{u} \approx 0. \end{aligned} \tag{12.47}$$

Wir nennen eine nichtrotierende Strömung auch eine *Potentialströmung* und schreiben

$$\vec{u} = \vec{\nabla} \varphi. \tag{12.48}$$

Mit der Eulergleichung [\(12.29\)](#) folgt sofort

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{1}{2} u^2 + \frac{h}{\rho} + \frac{\Phi}{m} = f(t). \tag{12.49}$$

OBdA können wir  $f = 0$  setzen (Umeichung von  $\Phi$  durch  $f(t)$ ). Ist die Strömung stationär, so folgt das Gesetz von Bernoulli,

$$\frac{1}{2}u^2 + \frac{h}{\rho} + \frac{\Phi}{m} = \text{const.} \quad (12.50)$$

in verstärkter Form: In (12.42) hängt die Konstante von der Strömungslinie ab, in (12.50) ist die Konstante dieselbe im ganzen Fluidum.

### 12.3.4 Inkompressible Fluide und Potentialströmung

Aus der Kontinuitätsgleichung folgt

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0 \quad (12.51)$$

und mit (12.29) gilt

$$\partial_t(\vec{\nabla} \wedge \vec{u}) = \vec{\nabla} \wedge (\vec{u} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{u})). \quad (12.52)$$

Gemäß (12.44) lautet die Bernoulli-Gleichung

$$\frac{1}{2}\rho u^2 + p + \frac{\rho\Phi}{m} = \text{const.} \quad (12.53)$$

Ist die Strömung potential, so ist const. universell im Fluidum und mit  $\vec{\nabla} \wedge \vec{u} = 0$ ,  $\vec{u} = -\vec{\nabla}\Phi$  gilt

$$\Delta\Phi = 0. \quad (12.54)$$

Besonders elegant lassen sich rotationssymmetrische Strömungen um einen entsprechenden Körper herum lösen, vgl. Abb. 12.6. Das 2D-Problem kann

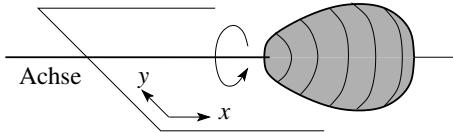


Abb. 12.6: Rotationssymmetrische Strömung um einen rotationssymmetrischen Körper.

mit Hilfe der Methoden der Funktionentheorie gelöst werden. Aus  $\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0$  folgt

$$u_x = \partial_y\Psi, \quad u_y = -\partial_x\Psi, \quad (12.55)$$

und  $\vec{\nabla} \wedge \vec{u} = 0$  ergibt

$$u_x = \partial_x\Phi, \quad u_y = \partial_y\Phi, \quad (12.56)$$

$$\Rightarrow u_x = \partial_x\Phi = \partial_y\Psi, \quad u_y = \partial_y\Phi = -\partial_x\Psi. \quad (12.57)$$

Dies sind gerade die Cauchy-Riemann Bedingungen für die in  $z = x + iy$  analytische Funktion  $w = \Phi + i\Psi$ . Für  $w$  gilt dann (mit  $\partial_z = (\partial_x - i\partial_y)/2$  und  $\partial_{\bar{z}} = (\partial_x + i\partial_y)/2$ )

$$\frac{dw}{dz} = u_x - iu_y, \quad \frac{dw}{d\bar{z}} = 0. \quad (12.58)$$

Die Randbedingung  $\vec{u}_n = 0$  ( $\vec{n}$  = Oberflächennormale, Körper in Ruhe) bedeutet, dass das Körperprofil eine Strömungslinie ist. Die Aufgabe besteht dann im Auffinden der Funktion  $w \in \mathcal{A}$  mit  $w$  reell auf dem Körperprofil.

Ein beliebtes Beispiel ist der Potentialfluss um die Kugel

$$\begin{aligned} \Delta\varphi &= 0, \\ \vec{u} = \vec{\nabla}\varphi &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} \vec{u}_0, \quad \vec{u}_n = 0. \end{aligned} \quad (12.59)$$

Transformieren auf das Fluidsystem ergibt die Strömung um die *bewegte Kugel*,

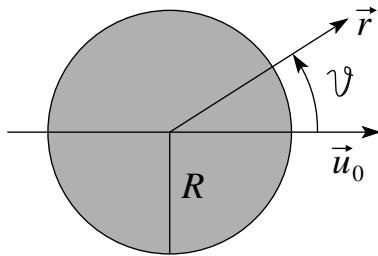


Abb. 12.7: Zur Geometrie der Strömung um die bewegte Kugel.

$$\begin{aligned} \Delta\varphi &= 0, \\ \left. \frac{\partial\varphi}{\partial r} \right|_{r=R} &= u_0 \cos\vartheta, \quad \varphi \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0. \end{aligned}$$

Man findet leicht die Lösung in der Form eines *Dipolfeldes*

$$\begin{aligned} \varphi(\vec{r}) &= -\frac{u_0}{2} R^3 \frac{\cos\vartheta}{r^2}, \quad r > R, \\ \vec{u}(\vec{r}) &= -\frac{u_0}{2} R^3 \vec{\nabla} \frac{\cos\vartheta}{r^2}, \quad r > R. \end{aligned} \quad (12.60)$$

Mit  $m_0$  der Masse der Kugel findet man die *effektive Masse im Fluidum* und die kinetische Energie

$$\begin{aligned} m_{\text{eff}} &= m_0 + \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} R^3 \rho = m_0 + m', \\ E &= \frac{1}{2} (m_0 + m') u_0^2. \end{aligned} \quad (12.61)$$

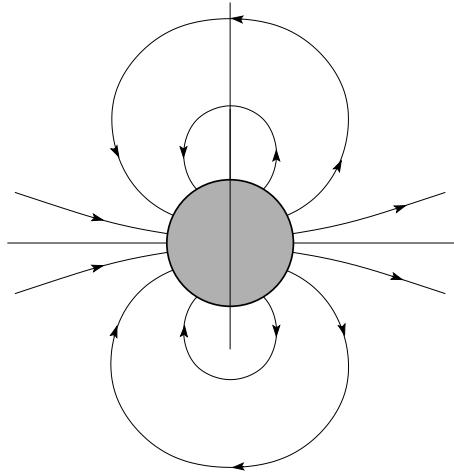


Abb. 12.8: Dipolfeld der bewegten Kugel; beachte den Rückfluss (backflow) in der Strömung.

### 12.3.5 Schallwellen

Wir starten mit den Gleichungen (12.29) in der Form

$$\begin{aligned}\partial_t \rho + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{u}) &= 0, \\ \partial_t \vec{u} + \vec{u} \vec{\nabla} \cdot \vec{u} &= -\frac{\vec{\nabla} p}{\rho},\end{aligned}\quad (12.62)$$

und suchen eine Lösung der Form  $\rho, p, T, \vec{u} \sim \text{const.} + Ae^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)}$ . Die Amplituden  $A \sim \rho', p', T', \vec{u}$  sollen klein sein, so dass wir (12.62) entwickeln können. Dann ist in erster Ordnung

$$\begin{aligned}\partial_t \rho' + \rho_0 \vec{\nabla} \cdot \vec{u} &= 0, \\ \partial_t \vec{u} + \frac{1}{\rho_0} \vec{\nabla} p' &= 0.\end{aligned}\quad (12.63)$$

In (12.63) eliminieren wir  $\rho'$  zugunsten von  $p'$  und benutzen dabei die Adiabatizität  $D_t(s/n) = 0$ ,

$$p' = \left. \frac{\partial p_0}{\partial \rho_0} \right|_{s/n} \rho'. \quad (12.64)$$

Einsetzen in (12.63) ergibt in erster Ordnung<sup>6</sup>

$$\begin{aligned}\partial_t p' + \rho_0 (\partial_{\rho_0} p_0)_{s/n} \vec{\nabla} \cdot \vec{u} &= 0, \\ \partial_t \vec{u} + \frac{1}{\rho_0} \vec{\nabla} p' &= 0.\end{aligned}\quad (12.65)$$

Wir zwei zwei klassische Lösungswege vor:

---

<sup>6</sup>Wir nutzen, dass

$$\partial_t \rho' = \partial_t \left[ \frac{\partial p_0}{\partial \rho_0} \right] \rho' + \partial_t \rho' \cdot \frac{\partial p_0}{\partial \rho_0} \quad \text{und} \quad \partial_t \left[ \frac{\partial p_0}{\partial \rho_0} \right] = 1. \text{ Ordnung.}$$

1. via Fouriertransformation:

$$\begin{aligned} -i\omega p' + i\rho_0(\partial_{\rho_0}p_0)_{s/n}\vec{q} \cdot \vec{u} &= 0, \\ \vec{q} \cdot | -i\omega \vec{u} + \frac{i}{\rho_0}\vec{q}p' &= 0, \\ \rightarrow -i\omega \vec{q} \cdot \vec{u} + i\frac{q^2}{\rho_0}p' &= 0. \end{aligned} \quad (12.66)$$

In Matrixschreibweise finden wir sofort die Säkulargleichung

$$\begin{pmatrix} -\omega & \rho_0(\partial_{\rho_0}p_0)_{s/n} \\ q^2/\rho_0 & -\omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p' \\ \vec{q} \cdot \vec{u} \end{pmatrix} = 0, \\ \rightarrow \omega^2 - \left(\frac{\partial p_0}{\partial \rho_0}\right)q^2 = 0,$$

und daraus die Dispersion

$$\omega = \sqrt{\left.\frac{\partial p_0}{\partial \rho_0}\right|_{s/n}} = cq. \quad (12.67)$$

Beachte: Der Schall ist eine kollektive Mode. Sie beruht auf der Kompressibilität

$$\frac{\partial p_0}{\partial \rho_0} = \frac{1}{mn_0\kappa_s}$$

und involviert Oszillationen in Dichte versus Druck. Der Schall im Gas ist longitudinal, für  $\vec{q} \cdot \vec{u} = 0$  (transversaler Schall) ergibt sich keine propagierende Lösung. Der Grund ist, dass eine Dichteschwankung an den Druck koppelt, was eine rücktreibende Kraft erzeugt. Für eine transversale Mode ist  $\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0$  und es ergibt sich keine Dichteschwankung und somit auch keine rücktreibende Kraft.

2. Wir setzen  $\vec{u} = \vec{\nabla}\varphi$ ,  $p' = -\rho_0\partial_t\varphi$  (aus (12.65.b)) und finden die Wellengleichung aus (12.65.a)

$$\partial_t^2\varphi - c^2\Delta\varphi = 0, \quad c = \sqrt{\left.\frac{\partial p_0}{\partial \rho_0}\right|_{s/n}}. \quad (12.68)$$

Die Lösung von (12.68) hat die Form (wir betrachten die Propagation entlang der  $x$ -Achse)

$$\varphi = f(x - ct) \rightarrow u = \partial_x f = f'.$$

Der Vergleich mit

$$p' = -\rho_0\partial_t f = \rho_0 c f'$$

ergibt

$$u = \frac{1}{\rho_0 c} p'.$$

Ersetzen wir mit (12.64)  $p' = c^2 \rho'$  so finden wir

$$u = \frac{c}{\rho_0} \rho'.$$

Mit  $T' = \partial_p T|_{s/n} p' = (T/c_p) \partial_T V|_p p'$  vgl. (4.37), finden wir die Temperaturschwankungen

$$T' = \frac{c\beta T}{c_p} u. \quad (12.69)$$

Für ein ideales Gas ist  $\kappa_T = 1/p$ ,  $\kappa_s = (c_v/c_p)\kappa_T = (3/5)\kappa_T$ ,  $c^2 = (5/3)k_B T/m$ , unabhängig vom Druck. Für die Amplituden gilt

$$\begin{aligned} \frac{T'}{T} &= \frac{2}{3} \frac{\rho'}{\rho} = \frac{2}{5} \frac{p'}{p} = \sqrt{\frac{4m}{15k_B T}} u, \\ c^2 &\approx 10^4 \frac{T}{\# \text{Nukleonen}} \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}. \end{aligned} \quad (12.70)$$

## Kapitel 13

# Klassische statistische Mechanik

Wir kommen auf unsere Diskussion statistischer Beschreibungen im Kapitel 10 zurück und entwickeln die Thermodynamik (allgemein und spezifischer Systeme) aus den verschiedenen Ensembles. Wir erinnern an das Konzept des  $6N$ -dimensionalen Phasenraumes  $\Gamma$ , dessen Punkte  $(p, q) = (p_1, \dots, p_{3N}, q_1, \dots, q_{3N})$  den (momentanen) Zustand eines Systems beschreiben. Ebenso erinnern wir an die auf  $\Gamma$  definierte Dichtefunktion  $\rho(p, q)$ , mit deren Hilfe wir die Ensemblemittelwerte

$$\langle \mathcal{M} \rangle = \frac{\int d^{3N}p d^{3N}q \mathcal{M}(p, q)\rho(p, q)}{\int d^{3N}p d^{3N}q \rho(p, q)} \quad (13.1)$$

definieren, die unter der Annahme von Ergodizität gleich den gemessenen Zeitmittelwerten  $\overline{\mathcal{M}}^T$  sind. Der Wert der Dichtefunktion  $\rho$  auf  $\Gamma$  hängt vom Ensemble ab. In der Folge diskutieren wir die drei relevanten Ensembles der statistischen Mechanik (es ist  $E$  die Energie,  $V$  das Volumen und  $N$  die Teilchenzahl des Systems):

$E, V, N$  fest, abgeschlossenes System, *mikrokanonisches Ensemble*

$V, N$  fest, System im Kontakt mit einem Wärmereservoir der *Temperatur  $T$ , kanonisches Ensemble*.

$V$  fest, System im Kontakt mit einem Wärme- und Teilchenreservoir der *Temperatur  $T$  und mit chemischem Potential  $\mu$ , grosskanonisches Ensemble*.

### 13.1 Mikrokanonisches Ensemble

Wir basieren die statistische Mechanik auf dem Postulat gleicher a priori Wahrscheinlichkeit  $\rho(p, q)$  für jeden mit den Bedingungen  $E, V, N$  verträglichen Zustand in  $\Gamma$ ,

$$\rho(p, q) = \begin{cases} 1/h^{3N} N!, & E < \mathcal{H}(p, q) < E + \Delta, \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (13.2)$$

Die Konstante  $h$  hat die Dimension einer Wirkung und fällt in (13.1) raus. Der Faktor  $N!$  beruht auf einem Ansatz von Gibbs und löst das Gibbsche Paradoxon: Das Mischen gleicher Atome wird unter Berücksichtigung dieses Faktors keine Mischentropie erzeugen. Mit diesem Faktor zählen wir alle permutierten Zustände  $(p_{\pi(1)}, \dots, p_{\pi(3N)}, q_{\pi(1)}, \dots, q_{\pi(3N)})$ ,  $\pi \in S^{3N}$ , nur einmal → ‘korrektes Boltzmann-Zählen’. Dass die Atome wirklich unterscheidbar sind, ist ein Postulat aus der Quantenstatistik und geht (im Prinzip) über die klassische Beschreibung hinaus.

Wir definieren das durch das mikrokanonische Ensemble besetzte (dimensionslose) Volumen

$$\begin{aligned} \Gamma(E) &\equiv \int d^{3N}p d^{3N}q \rho(p, q) \\ &= \int_{E < \mathcal{H}(p, q) < E + \Delta} \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{N! h^{3N}} \end{aligned} \quad (13.3)$$

im Zustandsraum  $\Gamma$ . Mit den Definitionen

$$\begin{aligned} \Sigma(E) &\equiv \int_{\mathcal{H}(p, q) < E} \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N} N!} \\ \omega(E) &\equiv \frac{d\Sigma(E)}{dE} \quad (\text{Zustandsdichte}) \end{aligned} \quad (13.4)$$

können wir  $\Gamma$  schreiben als

$$\Gamma(E) = \Sigma(E + \Delta) - \Sigma(E) \approx \omega(E)\Delta. \quad (13.5)$$

Mit (13.3) definieren wir die Grösse  $S(E, V, N)$ ,

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Gamma(E), \quad (13.6)$$

mit  $k_B = 1.380 \cdot 10^{-16} \text{ erg/K} = (1/11605) \text{ eV/K}$  und  $1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ . Die Grösse  $S$  ist (Beweis siehe unten)

- extensiv in  $E, N, V$
- maximal im abgeschlossenen System, d.h.

$$S(E, V, N) > S(E, V, N; \text{Hemmungen}). \quad (13.7)$$

Aufgrund der Aussagen (13.7) identifizieren wir  $S(E, V, N)$  mit der *Entropie* des Systems. Wir erkennen damit auch die mikroskopische Bedeutung der Entropie: Sie zählt die zur Verfügung stehenden Zustände im  $\Gamma$ -Raum und steuert das System in Richtung maximaler molekularer Unordnung.

**$S$  ist extensiv:** Wir unterteilen das System  $E, V, N$  in zwei Teilsysteme  $E_1, V_1, N_1$  und  $E_2, V_2, N_2$  (die Wechselwirkung zwischen den Systemen skaliert mit  $V^{2/3}$  und wir vernachlässigen diesen Beitrag in den folgenden Betrachtungen). Die isolierten Systeme 1 und 2 mit Energien in  $(E_1, E_1 + \Delta)$  und  $(E_2, E_2 + \Delta)$  haben die Entropien

$$\begin{aligned} S_1(E_1, V_1, N_1) &= k_B \ln \Gamma_1(E_1), \\ S_2(E_2, V_2, N_2) &= k_B \ln \Gamma_2(E_2), \end{aligned} \quad (13.8)$$

wo  $\Gamma_{1,2}$  die von den Systemen 1, 2 besetzten Volumina in  $\Gamma$  sind, siehe Abb. 13.1. Für die Energen  $E, E_1, E_2$  gelten die Relationen

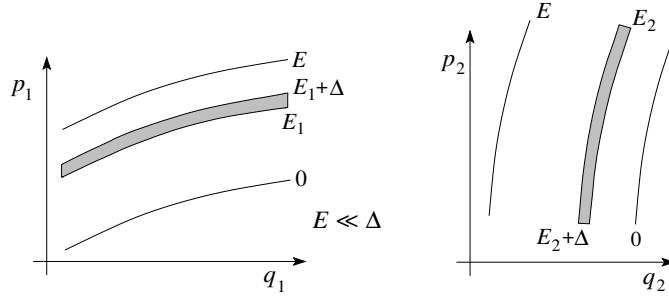


Abb. 13.1: Aufteilung des Volumen  $\Gamma$  im Phasenraum.

$$E < E_1 + E_2 < E + 2\Delta. \quad (13.9)$$

Zum (gehemmten) System mit den partiellen Energie  $E_1$  und  $E_2$  gehört das Phasenraumvolumen

$$\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_2). \quad (13.10)$$

Die Energie  $E$  des ursprünglichen Systems lässt sich beliebig auf die Subsysteme verteilen, so dass

$$\begin{aligned} \Gamma(E) &= \sum_i^{E/\Delta} \Gamma_1(E_i)\Gamma_2(E - E_i) \text{ und} \\ S(E, V, N) &= k_B \log \sum_i^{E/\Delta} \Gamma_1(E_i)\Gamma_2(E - E_i) \end{aligned} \quad (13.11)$$

(hier haben wir nur die Hemmung in  $E$  aufgehoben). Betrachte jetzt den grössten Summanden in (13.11),

$$\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2) \quad \text{mit} \quad \bar{E}_1 + \bar{E}_2 = E.$$

Dann ist

$$\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2) \leq \Gamma(E) \leq \frac{E}{\Delta}\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2). \quad (13.12)$$

Da aber  $\log \Gamma_i \propto N_i$ ,  $\log E/\Delta \sim \log N$  ist, finden wir sofort das Resultat

$$S(E, V, N) = S_1(\bar{E}_1, V_1, N_1) + S_2(\bar{E}_2, V_2, N_2) + \mathcal{O}(\log N) \quad (13.13)$$

und  $S$  ist extensiv. Da  $\bar{E}_1$  und  $\bar{E}_2$  den Hauptbeitrag zur Entropie geben verschwindet die Variation

$$\delta[\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_2)] \Big|_{\bar{E}_1, \bar{E}_2} = 0 \quad (13.14)$$

und wir finden einen Gleichgewichtsparameter,

$$\begin{aligned} \frac{\delta \Gamma_1}{\Gamma_1} &= -\frac{\delta \Gamma_2}{\Gamma_2}, \quad \text{und mit } \delta E_1 = -\delta E_2 \\ \frac{\partial}{\partial E_1} \log \Gamma_1 &= \frac{\partial}{\partial E_2} \log \Gamma_2 \\ \rightarrow \frac{1}{T_1} \equiv \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \Big|_{\bar{E}_1} &= \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \Big|_{\bar{E}_2} \equiv \frac{1}{T_2}; \end{aligned} \quad (13.15)$$

die Ableitung von  $S$  nach  $E$  definiert einen Gleichgewichtsparameter, den wir mit der (inversen) *Temperatur*  $T$  identifizieren,

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{V, N}. \quad (13.16)$$

**$S$  ist maximal:** Die Konvektivität von  $S$  folgt unmittelbar aus (13.11).

Diese Argumente lassen sich für Hemmungen in  $V$  und  $N$  wiederholen, woraus sich die weiteren Gleichgewichtsparameter  $p$  (Druck) und  $\mu$  (chemisches Potential) ergeben,

$$p = T \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{E, N}, \quad \mu = T \frac{\partial S}{\partial N} \Big|_{E, V}. \quad (13.17)$$

Mit der offensichtlichen Identifizierung  $U \equiv E$  haben wir mit (13.6) gerade die Entropie  $S$  als Funktion der extensiven Variablen  $E, V, N$  als *thermodynamisches Potential* gefunden,

$$S(U \equiv E, V, N) = k_B \log \Gamma(E). \quad (13.18)$$

Die Auflösung nach  $U(S, V, N)$  gibt uns die innere Energie als Funktion der Variablen  $S, V, N$  und die thermischen ( $p = \dots, \mu = \dots$ ) und die kalorische (eliminiere  $S$  in  $U(S, V, N)$  mit Hilfe von  $T = \dots$ ) Zustandsgleichungen,

$$\begin{aligned} T &= \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N}, \\ p &= -\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N}, \\ \mu &= \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S,V}. \end{aligned} \quad (13.19)$$

Mit der Berechnung von  $\Gamma(E)$  (oder  $\Sigma(E), \omega(E)$ ) und (13.18) erhalten wir die gesamte Thermodynamik des abgeschlossenen Systems charakterisiert durch die extensiven Variablen  $E, V, N$ . Beachte, dass  $\log \Gamma \sim \log \Sigma \sim \log \omega$ . Durch Legendretransformation können wir mit  $F = U - TS$ ,  $G = U - TS + pV$  zu offenen Systemen übergehen.

### Beispiel: Ideales Gas

Mit dem Hamiltonian der freien Gasteilchen

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2 = E, \quad N, V = \text{const.} \quad (13.20)$$

ist das Integral

$$\Sigma(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \underbrace{\int d^3 q_1 \dots d^3 q_N}_{V^N} \int_{\mathcal{H} < E} d^3 p_1 \dots d^3 p_N \quad (13.21)$$

zu berechnen. Die Integration über die  $3N$ -dimensionale Kugel mit Radius  $\sqrt{\sum_i p_i^2} = \sqrt{2mE} \equiv R$  ergibt das Volumen<sup>1</sup>

$$S^{3N}(R) = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2 + 1)} R^n \Big|_{n=3N} \quad (13.22)$$

---

<sup>1</sup>Es ist

$$\begin{aligned} \Gamma(1/2) &= \sqrt{\pi}, & \Gamma(z+1) &= z\Gamma(z) \stackrel{z \in \mathbb{N}}{\equiv} n! \\ S^1 &= \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\pi/2}} R = 2R, & S^2 &= \frac{\pi}{1} R^2, \\ S^3 &= \frac{\sqrt{\pi}\pi}{(3/4)\sqrt{\pi}} R^3 = \frac{4\pi}{3} R^3. \end{aligned}$$

und wir erhalten das Resultat

$$\Sigma(E) = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2 + 1)} (2mE)^{3N/2}. \quad (13.23)$$

Mit der Stirling'schen Formel

$$\Gamma(1+z) = z^z e^z \sqrt{2\pi z} (1+r(z)), \quad 0 < r(z) < 1/12z + \dots \quad (13.24)$$

finden wir die Entropie des idealen Gases (Sackur-Tetrode),

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &= k_B \log \Sigma \\ &= Nk_B \left[ \log \frac{V}{N} + \log \left( \frac{4\pi m E}{3N h^2} \right)^{3/2} + \frac{5}{2} \right]. \end{aligned} \quad (13.25)$$

Dabei ist der Vorfaktor  $\propto N$  extensiv und die beiden Summanden in der Klammer sind intensiv,  $\propto N/V$  (von  $N!$ ) und  $\propto E/N$  (von  $\Gamma(3N/2 + 1)$ ). Für die innere Energie ergibt sich der Ausdruck

$$U(S, V, N) = \frac{3h^2}{4\pi m} \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3} N \exp \left[ \frac{2}{3} \frac{S}{Nk_B} - \frac{5}{3} \right], \quad (13.26)$$

woraus sich leicht die Temperatur und kalorische Zustandsgleichung

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V = \frac{2}{3} \frac{U}{Nk_B}, \quad U = \frac{3}{2} Nk_B T = E \quad (13.27)$$

finden lassen. Mit der spezifischen Wärme

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \frac{3}{2} Nk_B \quad (13.28)$$

erhalten wir den vertrauten Ausdruck für  $S(V, T)$  zurück,

$$S = Nk_B \log \frac{V}{N} + C_V \log T + \text{const.} \quad (13.29)$$

Die thermische Zustandsfunktion folgt aus

$$p = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = \frac{2}{3} \frac{U}{V} = \frac{Nk_B T}{V}. \quad (13.30)$$

Damit haben wir die Zustandsfunktionen des idealen Gases mikroskopisch hergeleitet.

### Äquipartitionsprinzip

Als zweite Anwendung der statistischen Mechanik formuliert im mikrokanonischen Ensemble leiten wir das Äquipartitionsprinzip her; dieses besagt, dass der Erwartungswert der Produkte  $x_i \partial \mathcal{H} / \partial x_j$  gegeben ist durch

$$\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{ij} k_B T. \quad (13.31)$$

Für das *ideale Gas* mit  $\mathcal{H} = \sum p_i^2 / 2m$  ergibt sich mit  $x_i = p_i$ ,  $x_j = p_i$ ,

$$\left\langle \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{k_B T}{2}, \quad (13.32)$$

d.h., im Gleichgewicht trägt jeder Freiheitsgrad der Bewegung die Energie  $k_B T / 2$ ; entsprechend ergibt sich für die Gesamtenergie des idealen Gases

$$\langle \mathcal{H} \rangle = U = \frac{3}{2} N k_B T, \quad C_V = \frac{3}{2} k_B, \quad (13.33)$$

in Übereinstimmung mit (13.27) und (13.28).

Für ein System von *harmonischen Oszillatoren*,  $\mathcal{H} = \sum_i a_i p_i^2 + b_i q_i^2$  erhalten wir

$$\left\langle p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} + q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right\rangle = \langle 2\mathcal{H} \rangle \stackrel{a_i, b_i \neq 0}{=} \sum_i 2 k_B T. \quad (13.34)$$

Damit trägt jeder kinetische und jeder potentielle Freiheitsgrad die Energie  $k_B T / 2$ .

### Beweis:

Unter Zuhilfenahme der Umformung

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{H} < E} dp dq x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} &= \int dp dq x_i \frac{\partial(\mathcal{H} - E)}{\partial x_j} \\ &= \underbrace{\int_{\mathcal{H} < E} dp dq \frac{\partial}{\partial x_j} (x_i(\mathcal{H} - E))}_{\text{Gauss} \rightarrow 0, \text{ da } \mathcal{H} - E = 0 \text{ auf dem Rand}} - \delta_{ij} \int_{\mathcal{H} < E} dp dq (\mathcal{H} - E) \end{aligned}$$

finden wir

$$\begin{aligned} \left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \right\rangle &= \frac{1}{\Gamma} \int_{E < \mathcal{H} < E + \Delta} dp dq x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} = \frac{\Delta}{\Gamma} \frac{\partial}{\partial E} \int_{\mathcal{H} < E} dp dq x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \\ &= \frac{\delta_{ij}}{\omega} \frac{\partial}{\partial E} \int_{\mathcal{H} < E} dp dq (E - \mathcal{H}) = \frac{\delta_{ij}}{\omega} \int_{\mathcal{H} < E} dp dq = \frac{\delta_{ij}}{\omega} \Sigma \\ &= \delta_{ij} \frac{1}{\partial_E \log \Sigma} = \delta_{ij} \frac{k_B}{\partial_E S} = \delta_{ij} k_B T. \end{aligned}$$

Mit  $\dot{p}_i = -\partial_{q_i} \mathcal{H}$  erhält man sofort das Virialtheorem,

$$-\sum_{i=1}^{3N} \left\langle q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right\rangle = \underbrace{\left\langle \sum_{i=1}^{3N} q_i \dot{p}_i \right\rangle}_{\text{Virial d. kl. Mechanik}} = -3Nk_B T. \quad (13.35)$$

Ein paar warnende Worte zum Äquipartitionsprinzip: Man ist versucht zu argumentieren, dass  $c_V$  für harmonische Systeme immer trivial sei,  $c_V = (f/2)k_B$ , mit  $f$  der Anzahl Freiheitsgrade pro Teilchen, sowohl kinetische als auch potentielle. Dies gilt nur für ein klassisches System, wo jeder Freiheitsgrad durch beliebig kleine Energien angeregt wird. In der Quantenmechanik muss oft eine endliche Energie  $E_g$  erbracht werden, um eine Mode/ein Freiheitsgrad anzuregen (z.B.,  $E_g = \hbar\omega$  im harmonischen Oszillator). Erst wenn  $T > E_g$  ist, nimmt der Freiheitsgrad mit vollem Gewicht  $k_B T/2$  an der spezifischen Wärme teil. Die Gewichtsfunktion ist gerade  $\hbar\omega \coth(\hbar\omega/2T) \xrightarrow[T \rightarrow 0]{} 0$ ,  $\xrightarrow[T > \hbar\omega/2T]{} 2T$ .

## 13.2 Kanonisches Ensemble

Wir betrachten ein System  $(E_1, V_1, N_1)$  im Kontakt mit einem grossen System  $(E_2, V_2, N_2) \gg (E_1, V_1, N_1)$ , das wir als Energiereservoir interpretieren. Wir betrachten das Gesamtsystem als abgeschlossen mit der Energie  $E < (E_1 + E_2) < E + 2\Delta$ . Es bezeichne  $\Gamma_2(E_2)$  das zum Reservoir gehörige Volumen des Phasenraumes, dann ist die Wahrscheinlichkeit,  $\rho(p_1, q_1)$  das System 1 im Zustand  $(p_1, q_1)$  zu finden, gegeben durch

$$\rho(p_1, q_1) \propto \Gamma_2(E - E_1). \quad (13.36)$$

Aus der vorhergegangenen Diskussion zur Extensivität von  $S$ , siehe (13.13), folgt, dass nur ein Energiewert  $E_1 = \bar{E}_1 \ll E$  relevant ist, so dass wir  $\Gamma_2(E - E_1)$  entwickeln können,

$$\begin{aligned} \Gamma_2(E - E_1) &= e^{\log \Gamma_2} = e^{S_2(E - E_1)/k_B} \\ &\approx e^{S_2(E)/k_B} e^{-(E_1 k_B) \partial_{E_2} S_2|_E} \\ &= \text{const. } e^{-E_1/k_B T_2}, \end{aligned} \quad (13.37)$$

wo  $T_2$  gerade die Temperatur des Reservoirs ist. Mit  $E_1 = \mathcal{H}(p_1, q_1)$  können wir die Wahrscheinlichkeitsdichte des *kanonischen Ensembles* definieren als

$$\rho(p, q) = \frac{1}{h^{3N} N!} e^{-\mathcal{H}(p, q)/k_B T}. \quad (13.38)$$

Wir definieren die *kanonische Zustandssumme*  $Z_N$  als

$$\begin{aligned} Z_N(V, T) &= \int d^{3N}p d^{3N}q \rho(p, q) \\ &= \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N} N!} \exp\left[-\frac{\mathcal{H}(p, q)}{k_B T}\right], \end{aligned} \quad (13.39)$$

und definieren die Grösse<sup>2</sup>

$$F(V, T, N) = -k_B T \log Z_N(V, T) \quad (13.40)$$

Die Grösse  $F$  ist extensiv<sup>3</sup> und erfüllt die Beziehung (Beweis folgt)

$$F = U - TS. \quad (13.41)$$

Entsprechend interpretieren wir den Ausdruck  $F = -k_B T \log Z_N$  als die *freie Energie* des Systems. Das Resultat (13.41) folgt aus der Normierung (wir definieren  $\beta = 1/k_B T$ )

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{1}{Z_N} \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N} N!} e^{-\mathcal{H}/k_B T} \\ Z_N = e^{-\beta F} &= \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N} N!} e^{-\beta \mathcal{H}} \end{aligned}$$

und Ableitung nach  $\beta$ ,

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z_N} \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N} N!} e^{-\beta \mathcal{H}} [F - \mathcal{H} + \beta \partial_\beta F] &= 0 \\ \rightarrow \langle \mathcal{H} \rangle &= F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} \\ \rightarrow U &= F - T \frac{\partial F}{\partial T}. \end{aligned} \quad (13.42)$$

Die Differentialgleichung (13.42) ist gerade die aus der Legendretransformation folgende Differentialgleichung für die freie Energie  $F$ .

Für ein kanonisches Ensemble ergibt sich demnach die Thermodynamik aus der Berechnung der *Zustandssumme*

$$Z_N(T, V) = \int d^{3N}p d^{3N}q \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(p, q)}}{h^{3N} N!}$$

---

<sup>2</sup>Beachte, dass wir die Einschränkung  $E_1 < E$  in (13.39) haben fallen lassen, da grosse Energien  $\mathcal{H}(p, q)$  einen verschwindenden Beitrag zu  $Z_N$  liefern.

<sup>3</sup> $Z_{N_1+N_2}(V_1 + V_2; T) \approx Z_{N_1}(V_1, T) Z_{N_2}(V_2, T)$

und der daraus folgenden *freien Energie*

$$\begin{aligned}
 F(T, V, N) &= -k_B T \ln Z_N(T, V), \\
 S &= -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N}, \\
 U &= F + TS, \quad \text{kalorische Zustandsgleichung,} \\
 p &= -\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N}, \quad \text{thermische Zustandsgleichung,} \\
 \mu &= \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V}, \quad \text{thermische Zustandsgleichung.}
 \end{aligned} \tag{13.43}$$

### 13.3 Grosskanonisches Ensemble

Wir betrachten ein System  $(V_1, N_1)$  angekoppelt an ein Teilchenreservoir  $(V_2, N_2) \gg (V_1, N_1)$  (und das Gesamtsystem angekoppelt an ein Wärmereservoir  $T$ ). Die Zustandssumme

$$Z_N(V, T) = \int \frac{d^{3N} p d^{3N} q}{h^{3N} N!} e^{-\beta \mathcal{H}(p, q, N)} \tag{13.44}$$

lässt sich als Produkt des partitionierten Systems schreiben wo jeweils  $N_1 = N - N_2$  Teilchen im betrachteten Volumen  $V_1$  (unser System) verweilen,

$$\begin{aligned}
 Z_N &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int dp_1 dp_2 \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1! N_2!} \int dq_1 e^{-\beta \mathcal{H}(p_1, q_1, N_1)} \\
 &\quad \int dq_2 e^{-\beta \mathcal{H}(p_2, q_2, N_2)} \\
 &= \sum_{N_1=0}^N \int \frac{dp_1 dq_1}{h^{3N_1} N_1!} e^{-\beta \mathcal{H}(p_1, q_1, N_1)} \int \frac{dp_2 dq_2}{h^{3N_2} N_2!} e^{-\beta \mathcal{H}(p_2, q_2, N_2)} \\
 &\equiv \sum_{N_1=0}^N \int dp_1 dq_1 \rho(p_1, q_1, N_1) Z_N,
 \end{aligned} \tag{13.45}$$

mit der Zustandsdichte

$$\begin{aligned}
 \rho(p_1, q_1, N_1) &= \frac{1}{Z_N(T, V)} \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(p_1, q_1, N_1)}}{h^{3N_1} N_1!} \underbrace{\int \frac{dp_2 dq_2}{h^{3N_2} N_2!} e^{-\beta \mathcal{H}(p_2, q_2, N_2)}}_{Z_{N_2}(T, V_2)} \\
 &= \frac{Z_{N_2}(T, V_2)}{Z_N(T, V)} \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(p_1, q_1, N_1)}}{h^{3N_1} N_1!}
 \end{aligned} \tag{13.46}$$

und der Normierung

$$\sum_{N_1=0}^N \int dp_1 dq_1 \rho(p_1, q_1, N_1) = 1.$$

Aus (13.43) folgt (wir nutzen die Zustandsgleichungen  $\partial_V F = -p$  = Druck,  $\partial_N F = \mu$  = chemisches Potential im Reservoir  $T, V_2, N_2$ .

$$\begin{aligned} \frac{Z_{N_2}(T, V_2)}{Z_N(T, V)} &= e^{-\beta[F(T, V - V_1, N - N_1) - F(T, V, N)]} \\ &\approx e^{-\beta[pV_1 - \mu N_1]}. \end{aligned} \quad (13.47)$$

Indem wir die *Fugazität*

$$z = e^{\beta\mu} \quad (13.48)$$

einführen, erhalten wir für die *Dichtefunktion des grosskanonischen Ensembles* den Ausdruck

$$\begin{aligned} \rho(p, q, N) &= \frac{z^N}{h^{3N} N!} e^{-\beta pV - \beta \mathcal{H}(p, q)} \\ &= \frac{e^{-\beta[\mathcal{H} - \mu N + pV]}}{h^{3N} N!}. \end{aligned} \quad (13.49)$$

Das Reservoir ist durch die intensiven Parameter  $p, T$  und  $\mu$  charakterisiert. Indem wir  $V \rightarrow \infty$  streben lassen, sind alle Werte  $0 \leq N < \infty$  zulässig. Wir definieren die *grosskanonische Zustandssumme*

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(T, V, z) &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T, V) \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{d^{3N} p d^{3N} q}{h^{3N} N!} e^{-\beta[\mathcal{H}(p, q) - \mu N]} \end{aligned} \quad (13.50)$$

und finden mit Hilfe der Normierung (13.46) und der Dichtefunktion (13.49) das *Grosse Potential*<sup>4</sup>

$$-\Omega = pV = k_B T \log \mathcal{Z}(T, V, z). \quad (13.51)$$

Die grosskanonische Zustandssumme liefert uns direkt die *thermische Zustandsgleichung*  $p = p(T, V, \mu)$ . Die *kalorische Zustandsgleichung* finden wir

---

<sup>4</sup>Es ist

$$1 = \sum_N \int dp dq \rho = e^{-pV/k_B T} \sum_N z^N \int \frac{d^{3N} p d^{3N} q}{h^{3N} N!} e^{-\beta \mathcal{H}} = e^{-pV/k_B T} \mathcal{Z}.$$

durch Berechnung der mittleren Energie

$$\begin{aligned} U &= \langle \mathcal{H} \rangle = \sum_N \int d^{3N}p d^{3N}q \mathcal{H}(p, q) \rho(p, q, N) \\ &= \underbrace{e^{-\beta pV}}_{1/\mathcal{Z}} \sum_N z^N \underbrace{\int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N} N!} \mathcal{H}(p, q) e^{-\beta \mathcal{H}(p, q)}}_{-\partial_\beta Z_N(T, V)}, \\ U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \mathcal{Z}(\beta, V, z) \Big|_{V, z}. \end{aligned} \quad (13.52)$$

Ebenso findet man für die Teilchenzahl

$$N = \langle N \rangle = \frac{\sum_N N z^N Z_N}{\sum_N z^N Z_N} = z \frac{\partial}{\partial z} \log \mathcal{Z}(\beta, V, z) \Big|_{\beta, V}. \quad (13.53)$$

Die Ableitung nach  $V$  gibt trivial die *thermische Zustandsgleichung*

$$p = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \log \mathcal{Z}(\beta, V, z) \Big|_{\beta, z}. \quad (13.54)$$

Aus (13.52-13.54) lassen sich alle Potentiale konstruieren, z.B.,

$$\begin{aligned} F &= U - TS \quad \text{aus } U \text{ gemäss (13.52)} \\ \text{und } S &= \int_0^T dT \frac{c_V}{T}, \quad c_V = \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_V. \end{aligned}$$

## 13.4 Fluktuationen\*

Wir untersuchen die Fluktuationen in der Energie  $E$  im kanonischen Ensemble und die Fluktuationen in der Teilchenzahl  $N$  im grosskanonischen Ensemble. Wir zeigen, dass die Fluktuationen in den extensiven Größen  $E$  und  $N$  klein sind, von der Ordnung  $\sqrt{N}$ ,

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 &= k_B T^2 C_V, \quad \langle \mathcal{H} \rangle \sim N, \quad C_V \sim N, \\ \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 &= k_B T \frac{N^2}{V} \kappa_T, \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T. \end{aligned} \quad (13.55)$$

### 13.4.1 Energiefluktuationen im kanonischen Ensemble

Aus

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle = \frac{1}{Z_N} \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N} N!} \mathcal{H} e^{-\beta \mathcal{H}}$$

folgt mit  $Z_N = e^{-\beta F}$

$$\int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N} N!} [U - \mathcal{H}] e^{-\beta(\mathcal{H}-F)} = 0$$

und die Ableitung nach  $\beta$  ergibt

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} + \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N} N!} [U - \mathcal{H}] \underbrace{[F + \beta \partial_\beta F - \mathcal{H}]}_{=\langle \mathcal{H} \rangle = U} e^{-\beta(\mathcal{H}-F)} = 0,$$

woraus wir die gewünschte Fluktuationsgrösse bekommen,

$$\langle (U - \mathcal{H})^2 \rangle = -\frac{\partial U}{\partial \beta}. \quad (13.56)$$

Die Umformung

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} = -k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T} = -k_B T^2 C_V$$

ergibt sofort das Resultat (13.55a). Mit  $\langle \mathcal{H} \rangle \sim N$ ,  $C_V \sim N$  verschwinden die relativen Fluktuationen wie  $1/\sqrt{N}$  für grosse Teilchenzahlen  $N$ ,

$$\frac{\Delta \mathcal{H}}{\mathcal{H}} \equiv \frac{(\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2)^{1/2}}{\langle \mathcal{H} \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0. \quad (13.57)$$

Wir geben noch eine alternative Herleitung dieses Resultates: Wir fassen alle Zustände mit Energie  $E$  zusammen, wobei diese mit dem Gewicht der mikrokanonischen Zustandsdichte  $\omega(E)$  zur kanonischen Zustandssumme  $Z_N$  beitragen; entsprechend schreiben wir die Zustandssumme  $Z_N$  in der Form

$$\begin{aligned} Z_N &= \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N} N!} e^{-\beta \mathcal{H}} = \int_0^\infty dE \omega(E) e^{-\beta E} \\ &= \int_0^\infty dE e^{-\beta E + \log \omega(E)} \\ &= \int_0^\infty dE \exp[\beta \overbrace{TS(E) - E}^{-\mathcal{F}(E)}], \end{aligned} \quad (13.58)$$

wobei  $\mathcal{H} = E$  in der Schale mit Energie  $E$  ist. Ausgedrückt durch die freien Energien  $F$  und  $\mathcal{F}(E)$  erhalten wir

$$e^{-\beta F} = \int_0^\infty dE e^{-\beta \mathcal{F}(E)}.$$

Das Integral in (13.58) ist dominiert durch das Maximum des Exponenten

$\mathcal{F}(E) = TS - E$ . Wir entwickeln dann um das Maximum,

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(E) &\simeq \mathcal{F}(\bar{E}) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial E^2} \Big|_{\bar{E}} (E - \bar{E})^2, \\ \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial E} \Big|_{\bar{E}} &= T \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{\bar{E}} - 1 = 0 \quad \rightarrow \partial_E S|_{E=\bar{E}} = \frac{1}{T}, \\ \text{wir schreiben } \partial_E S &= \tilde{T}(E)^{-1}, \quad \tilde{T}(\bar{E}) = T, \\ \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial E^2} \Big|_{\bar{E}} &= T \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \Big|_{\bar{E}} \quad (13.59) \\ &= T \frac{\partial}{\partial E} \frac{\partial S}{\partial E} = -\frac{1}{T} \frac{\partial \tilde{T}}{\partial E} = -\frac{1}{TC_V}. \\ \rightarrow \mathcal{F}(E) &\stackrel{\bar{E}=U}{\simeq} [TS(U) - U] - \frac{1}{2TC_V}(E - U)^2. \quad (13.60) \end{aligned}$$

Die Zustandsfunktion  $Z_N$  ist somit gegeben durch ein Gauss'sches Integral

$$\begin{aligned} Z_N &\approx \exp \underbrace{[-\beta(U - TS(U))]}_F \underbrace{\int_0^\infty dE \exp \left[ -\frac{(E-U)^2}{2k_B T^2 C_V} \right]}_{\sqrt{2\pi k_B T^2 C_V} (\sim \Delta \mathcal{H})} \quad (13.61) \\ &\approx \sqrt{2\pi k_B T^2 C_V} e^{-\beta(U-TS)} = e^{-\beta F}; \end{aligned}$$

entsprechend ist die Verteilung der inneren Energie  $U$  im kanonischen Ensemble gegeben durch eine gaussche Verteilungsfunktion der Breite  $\Delta \mathcal{H} = \sqrt{2\pi k_B T^2 C_V}$ , vgl. Abb. 13.2. Im Vergleich der Entropien im kanonischen

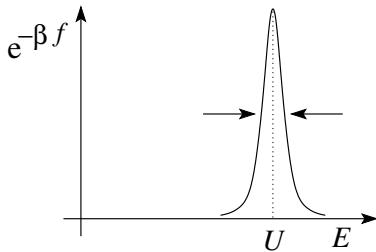


Abb. 13.2: Fluktuationen  $\Delta U$  der Energie  $E$  um  $U$ . Die Breite der Verteilung misst  $\sqrt{2\pi k_B T^2 C_V}$ .

und im mikrokanonischen Ensemble finden wir Übereinstimmung bis auf eine (irrelevante) logarithmische Korrektur,

$$\begin{aligned} F &= U - TS_{\text{mikrok}} - \frac{1}{2} k_B T \log C_V, \\ \rightarrow S_{\text{kan}} &= S_{\text{mikrok}} + \frac{1}{2} \underbrace{\log C_V}_{\mathcal{O}(\log N)}. \quad (13.62) \end{aligned}$$

Entsprechend erzeugen die beiden Ensembles die gleiche Thermodynamik. Auch illustriert diese Rechnung die Aussage, dass von allen Energien  $E_1 =$

$E - E_{\text{Reservoir}}$  nur ein bestimmter Wert  $\bar{E}_1 = U = \langle \mathcal{H} \rangle$  relevant sei — (13.57) und (13.61) zeigen, dass die Fluktuationen um diese Energie herum klein sind. Verantwortlich dafür ist die Tatsache, dass der Integrand in  $Z_N$  ein Produkt der Zustandsdichte

$$e^{\log \omega(E)} \sim e^{\alpha E}$$

mit dem Boltzmannfaktor

$$e^{-\beta \mathcal{H}} \sim e^{-\beta E}$$

ist; mit  $E \propto N \rightarrow \infty$  ergibt sich eine scharf zentrierte Funktion, vgl. Abb. 13.61.

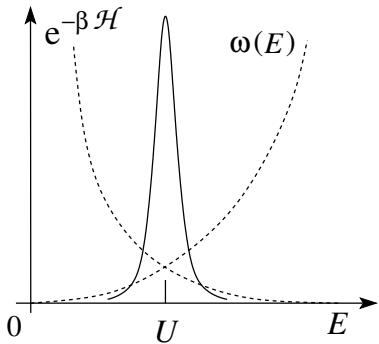


Abb. 13.3: Scharf lokalisierter Integrand in (13.61).

### 13.4.2 Dichtefluktuationen im grosskanonischen Ensemble

Die Teilchenzahlfluktuationen  $\Delta N$  ergeben sich aus (13.50) (siehe auch (13.53)) zu

$$\begin{aligned} \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 &= z \frac{\partial}{\partial z} z \underbrace{\frac{\partial}{\partial z} \log \mathcal{Z}(T, V, z)}_{pV/kT} \\ &\stackrel{\frac{\partial}{\partial z} = \frac{1}{\beta z} \frac{\partial}{\partial \mu}}{=} \frac{V}{k_B T} \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 p}{\partial \mu^2} = V k_B T \frac{\partial^2 p}{\partial \mu^2}. \end{aligned} \quad (13.63)$$

Wir formen  $\partial_\mu^2 p$  um, indem wir die Homogenitätseigenschaften von  $F$  benutzen,

$$F(T, V, N) = N f(T, v = V/N). \quad (13.64)$$

Mit

$$\begin{aligned} p &= -\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{\partial f}{\partial v}, \\ \mu &= \frac{\partial F}{\partial N} = f - v \frac{\partial f}{\partial v} \end{aligned}$$

finden wir für die zweite Ableitung  $\partial_\mu^2 p$  den Ausdruck<sup>5</sup>

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 p}{\partial \mu^2} &= \frac{\partial}{\partial \mu} \frac{\partial p}{\partial \mu} \\ &= -\frac{1}{v^2} \frac{\partial v}{\partial \mu} = \frac{1}{v^3} \frac{1}{\partial_v^2 f} = -\frac{1}{v^3 \partial_v p} = \frac{\kappa_T}{v^2}\end{aligned}$$

und wir erhalten das Resultat (13.55b)

$$(\Delta N)^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = k_B T \frac{N^2}{V} \kappa_T. \quad (13.65)$$

Beachte, dass beide Fluktuationsgrößen  $\Delta E$  und  $\Delta N$  durch ihre jeweiligen linearen Antwortkoeffizienten<sup>6</sup>  $C_V$  und  $\kappa_T$  gegeben sind; dieser Sachverhalt steht im Zusammenhang mit dem *Fluktuations – Dissipationstheorem*, vgl. Landau-Lifshitz.

Wiederum können wir aufgrund der kleinen Fluktuationen in  $N$  den Term mit  $N = \langle N \rangle = \bar{N}$  in (13.50) als den dominanten Term identifizieren und erhalten

$$\mathcal{Z} \approx z^{\bar{N}} Z_{\bar{N}} = e^{\beta(F - \mu \bar{N})} \quad (13.66)$$

mit der kanonischen freien Energie  $F(T, V, \bar{N})$  im Exponenten. Das Resultat (13.66) gibt uns einen nützlichen Zusammenhang zwischen der grosskanonischen Zustandssumme  $\mathcal{Z}$  und der freien Energie,

$$F(T, V, \bar{N}) = k_B T [\bar{N} \log z - \log \mathcal{Z}(T, V, z)] \quad (13.67)$$

wobei  $z$  aus  $\bar{N} = z \partial_z \log \mathcal{Z}(T, V, z)$  zu berechnen ist. Beachte auch, dass wir  $\bar{N}$  analog zur Diskussion zu den Energiefunktuationen im kanonischen Ensemble finden können,

kanonisch

$$\begin{aligned}Z_N &= \int_0^\infty dE e^{\beta[TS(E)-E]} = \int_0^\infty dE e^{\beta f(E)} \\ \rightarrow \bar{E} &= U \text{ aus } \max f(E) \rightarrow \left. \frac{\partial f}{\partial E} \right|_{\bar{E}} = 0.\end{aligned}$$

grosskanonisch

$$\begin{aligned}\mathcal{Z}_N &= \sum_N z^N Z_N = \sum_N e^{\beta[\mu N - F(T, V, N)]} \\ \rightarrow \bar{N} &\quad \text{aus } \max[\mu N - F] \rightarrow \mu - \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{\bar{N}} = 0.\end{aligned} \quad (13.68)$$

---

<sup>5</sup>Wir nutzen die Relationen

$$\begin{aligned}\partial_v p &= -\partial_v^2 f, \quad \partial_\mu v = \partial_v f - \partial_v f - v \partial_v^2 f)^{-1} = -1/v \partial_v^2 f, \\ \partial_\mu p &= \partial_v p \partial_\mu v = 1/v.\end{aligned}$$

<sup>6</sup>lineare Antwort:  $\delta U = C_V \delta T$ ,  $\delta N = -(V/v^2) \delta v = N \kappa_T \delta p = (N^2/V) \kappa_T \delta \mu$ .

Die Rolle des chemischen Potentials im grosskanonischen Ensemble ist die eines Lagrange Multiplikators, der die Erhaltung der Teilchenzahl berücksichtigt. Können in einem System Teilchen spontan entstehen, so ist üblicherweise die *Differenz* von Teilchen- und Antiteilchenzahl erhalten,  $N_T - N_{AT} = \text{const.}$  Entsprechend tritt anstelle von  $\mu N$  der Ausdruck  $\mu(N_T - N_{AT})$  in der Formel für die grosskanonische Zustandssumme,

$$\mathcal{Z} = \sum_{N_T, N_{AT}} Z_{N_T} Z_{N_{AT}} e^{\beta \mu(N_T - N_{AT})}. \quad (13.69)$$

Die Definition (13.69) ist relevant im Kontext der Baryon-A-Baryon- (QCD), Elektron-Positron- (QED), Elektron-Loch- (Halbleiter), Vortex-Antivortex- (Supraleiter, XY-Spinsystem in 2D), etc. Erzeugung durch thermische Fluktuationen (siehe Übungen).

Schliesslich bemerken wir noch, dass gemäss (13.55) die Fluktuation in Energie und Dichte gross werden, wenn  $C_V, \kappa_T \rightarrow \infty$ . Insbesondere ist  $\partial_v p = 0$ ,  $\kappa_T = \infty$  am 1. Ordnung Phasenübergang des Gas-Flüssigkeit-Systems, siehe Kapitel 7. Die Divergenz in  $\kappa_T$  zeigt grosse Dichtefluktuationen im Gas-Flüssigkeit-Phasenübergang an. Man kann zeigen, dass in der grosskanonischen Zustandssumme  $\mathcal{Z}$  ein ganzer Bereich von Teilchenzahlen relevant wird: Mit  $v_g = V_{\text{gas}}/N$ ,  $v_{\text{fl}} = V_{\text{fl}}/N$  findet man für die Terme  $W(N) = z^N Z_N$  in  $\mathcal{Z}$  ein Verhalten wie in Abb. 13.4 gezeigt.

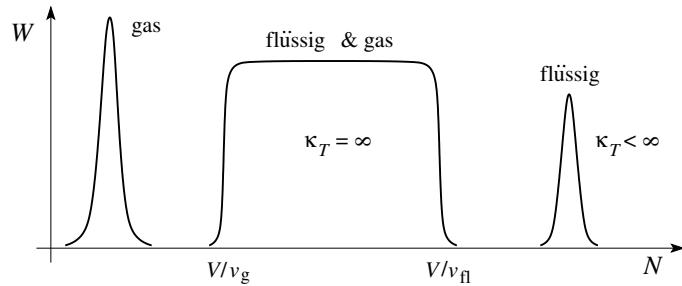


Abb. 13.4: Relevante Bereiche der Teilchenzahl  $N$  in der grosskanonischen Zustandssumme am flüssig-gas Übergang.

Zum Verständnis von Abb. 13.4 definieren wir die freie Energiedichte  $f(v)$ ,

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= -k_B T \log Z_N \\ &\equiv -k_B T V f(v = V/N) \end{aligned}$$

und die ‘grosse Potentialdichte’

$$\phi(v, z) = \frac{1}{v} \log z + f(v),$$

so dass

$$\mathcal{Z}(V, T, z) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{V((1/v) \log z - F/Vk_B T)} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{V\phi(v, z)}.$$

Die freie Energiedichte  $f$  hängt gemäss

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \left( f + v \frac{\partial f}{\partial v} \right)$$

mit dem Druck zusammen. Via Integration findet man

$$f(v) = \frac{\beta}{v} \int_{v_0}^v dv' p(v') \quad (13.70)$$

und daraus die Funktion  $W(N)$ ,

$$W(N) = e^{V\phi(v, z)} \quad \text{mit} \quad v\phi(v, z) = \log z + \beta \int_{v_0}^v dv' p(v'). \quad (13.71)$$

Die Funktion  $\phi(v)$  ist konkav in  $1/v$ ,  $\partial^2\phi/\partial(1/v)^2 \leq 0$ , in denjenigen Gebieten, die nicht instabil sind, d.h.  $\partial p/\partial v \leq 0$  (Gleichheit am Phasenübergang). Das Maximum in  $\phi$  ergibt die Teilchenzahl  $\bar{N} = V/\bar{v}$ ,  $\partial_v \phi|_{v=\bar{v}} = 0$ . Für ein gegebenes  $p - v$  Diagramm lässt sich  $\phi$  und damit  $W$  bestimmen.

# Index

- Ableitung
  - substantielle, 126
- Abwärme, 23, 24
- Additionstheorem, 119
- Adiabate, 21, 24
- Adiabatengleichung, 21, 127
- Adiabatizität, 126
- Analytizität, 136
- Antiteilchen, 157
- Anwendungen
  - Hydrodynamik, 125
- Approximation
  - Relaxationszeit, 118, 123
- Äquipartitionsprinzip, 147
- Arbeit, 10, 17
- Ausdehnungskoeffizient, 12, 15, 51
  - reales Gas, 68
- Avogadro, 15
- Barion, 157
- barometrische Formel, 131
- Bernoulli Gesetz, 133, 136
- Boltzmann
  - H-Theorem, 106
- Boltzmanngleichung, 100, 105
- Bosonen, 109
- Boyle-Mariotte, 15
- Carnot, 23
- Carnotmaschine
  - Medium, 27
  - reversible, 25
- Cauchy-Riemann, 137
- Chaos
  - molekulares, 96, 102, 111
- chemische Reaktion, 81
- chemisches Potential, 157
- Clausius-Clapeyron, 43, 58, 84
- Dalton, 79
- Dampf, 70
- Dampfdruck
  - Erniedrigung, 84
- Dampfdruckkurve, 70
- Dampfmaschinen, 20
- de Broglie
  - Wellenlänge, 108
- Dichte
  - grosskanonisch, 150, 151
  - kanonisch, 148
  - mikrokanonisch, 142
- Dichtefunktion
  - im Phasenraum, 94
- Dichteoperator, 96
- Differential, 6
  - Pfaffsches, 7
  - vollständiges, 6
- Diffusion, 81
  - Konstante, 88
- Diffusionsgleichung, 128
- Dipol, 137
- dissipative Systeme, 96
- Drossel, 19
- Druck, 3
  - osmotischer, 82
  - Partial-, 80
- Dynamik
  - Langevin, 96
- Edwards-Anderson, 54
- Effekt
  - Peltier, 90, 91

thermoelektrischer, 89  
 Eigenwertproblem, 114  
 Einheiten  
     Druck, 11  
     Mol, 11  
     Stoffmenge, 11  
     Temperatur, 10, 27  
     Wärme, 11  
 Einteilchenphasenraum, 99  
 Eis, 70  
 Eis-Wasser-Dampf, 70  
 Endpunkt  
     kritischer, 57  
 Energie  
     freie, 4, 42, 149  
     innere, 4, 17  
     minimale, 38  
 Energieerhaltung, 100  
 Ensemble  
     grosskanonisch, 96  
     kanonisch, 96, 148  
     mikrokanonisch, 95, 96, 142  
     Mittelwert, 94  
 Enthalpie, 4, 19, 115  
 Entmagnetisierung, 53  
 Entropie, 4, 109  
     Bilanz, 88  
     Definition, 27  
     einer Mischung, 79  
     flächen, 62  
     ideales Gas, 22  
     Kontinuitätsgleichung, 90  
     maximale, 35  
     mikrokanonisch, 142  
     mikroskopische, 106  
     Quelle, 88  
     Sackur-Tetrode, 146  
 Entwicklung  
     historische, 13  
 Ergodenhypothese, 95  
 Ergodizität, 141  
 Erhöhung  
     Siedetemperatur, 84  
 erhaltene Dichte, 105

Erhaltungsgrösse, 115  
 Energie, 100, 104  
 Impuls, 104  
 Teilchenzahl, 104  
 Erhaltungsgrössen, 124  
 Erhaltungssätze, 104  
 Erniedrigung  
     Dampfdruck, 84  
 Eulergleichung, 124, 126, 130  
 Eulersches Theorem, 45  
 Expansion, 20  
     freie, 30  
     isotherme, 30  
     reversibel, 8, 30  
 Explosionsgefahr, 69  
 Faktor  
     ‘desintegrierend’, 10  
     integrierend, 7  
 Fermionen, 109  
 Fernordnung, 55  
 Festkörper, 55  
 Fläche  
     Gibbssche, 57  
 Flüssigkeit, 55  
     überhitzt, 61  
 Fluidum  
     inkompressibel, 131, 133  
     reales, 128  
 Fluktuationen, 3, 76  
     Dichte, 155  
     Energie, 152  
     Teilchenzahl, 152, 155  
 Fluktuations – Dissipationstheorem, 156  
 Formel  
     barometrische, 131  
     Sackur-Tetrode, 146  
     Stirling, 111, 146  
     Fourieransatz, 87, 118  
     Fouriersches Gesetz, 116  
     freie Energie, 149  
     Freiheitsgrad, 147  
     kinetischer, 18

- potentieller, 18
- Fugazität, 151
- Funktion
  - homogen, erste Ordnung, 45
  - homogen, nullte Ordnung, 46
- Galilei-Invarianz, 107
- Gas
  - Bosonen, 52
  - Fermionen, 52
  - ideales, 52
  - kompressibles, 131
  - Quanten-, 109
  - reales, 63, 128
  - unterkühlt, 61
- Gasgesetz
  - universelles, 64
- Gaskonstante, 4, 15
- Gasparameter, 108
- Gastemperatur, 69
- Gastheorie
  - kinetische, 3
- Gasverflüssigung, 69
- Gay-Lussac, 15, 17
- Gemisch, 79
- Geschichte, 13
- Geschwindigkeit
  - im Gas, 108
- Gesetz
  - Bernoulli, 133, 136
  - Fourier, 87, 116
  - Massenwirkungs-, 81
  - Ohm, 91
- Gibbs-Duhem, 45
- Gibbssche Fläche, 57
- Gibbssche Phasenregel, 56
- Gibbssches Paradoxon, 84, 142
- Glas, 53, 95
- Gleichgewicht
  - lokales, 113, 125
  - Nicht-, 3
  - Parameter, 4
  - thermodynamisches, 3
- Gleichgewichtsparameter, 144
- chemisches Potential, 56
- lokale, 87
- Gleichung
  - Adiabaten-, 127
  - Boltzmann, 97, 100, 105
  - Diffusions-, 128
  - Euler, 124, 126, 130
  - kalorische, 109
  - kinetische, 97
  - Kontinuitäts-, 99
  - Navier-Stokes, 124, 128
  - Transport, 97, 100, 105
  - Wellen-, 139
- Größen
  - konvektive, 125
  - thermische, 125
- Gravitation, 131
- Hauptsatz
  - der Thermodynamik, 12
  - dritter, 49, 51
  - erster, 17
  - zweiter, 23
- Helmholtz-Kelvin Theorem, 133
- Hempparameter, 73
- Hemmung, 34, 143
- Herleitung
  - mikroskopische, 93
- Hierarchie
  - BBGKY, 102
- Historik, 13
- Hydrodynamik
  - Anwendungen, 125
- Hydrostatik, 131
- Information, 41
- Integrabilität, 7, 31, 43
- Invarianten, 121
- Invarianz
  - Zeitumkehr-, 112
- Inversion, 7
- Inversionskurve, 69
- involutiv, 41
- Isotherme, 24

- van der Waals, 64
- Joule-Kelvin, 19
- Joule-Thomson, 19
- Kühlung, 53
- kalorische Zustandsgleichung, 146, 152
- Kettenregel, 7, 8
- kinetische Theorie, 96
- Knallgas, 81
- Knick, 42
- Koeffizient
  - Viskosität, 127
  - Wärmeleitung, 116, 127
- Koexistenzgebiet, 67
- Kollisionszeit, 76
- Komponenten, 38
- Kompressibilität, 61
  - adiabatische, 12
  - thermische, 12, 15
- Kompression, 20
- konkav, 43
- Konstruktion Maxwell, 61
- Kontinuitätsgleichung, 88, 99
- Konvektion, 132
- konvex, 41, 43
- Korrelationen, 97
  - Vielteilchen, 102
- Korrelationslänge, 96
- Korrelationszeit, 96
- korrespondierende Zustände, 65
- Kraft
  - thermodynamische, 92
- Kraftmaschine, 25
- Kreisprozess, 17
  - Carnot, 24
- kritischer Endpunkt, 57
- kritischer Punkt, 58
- Ladungserhaltung, 89
- Lagrangeparameter, 111
- Langevin Dynamik, 96
- latente Wärme, 58
- Legendre Transformation, 41
- Leitfähigkeit
- Drude, 89
- Linearisierung
  - in der BTG, 113
- Liouville Theorem, 94
- lokales Gleichgewicht, 113
- Magnetfeld, 3, 92
- Magnetisierung, 3
- Maschine
  - Carnot, 23
- Massenwirkungs Gesetz, 81
- maximale Entropie, 35
- Maxwell
  - Konstruktion, 65
  - Maxwell Konstruktion, 61
  - Maxwell Relation, 43, 45
  - Maxwell-Boltzmann
    - essentiell, 111
  - Maxwell-Boltzmann Verteilung, 107
  - Maxwell-Moleküle, 115
  - Membran
    - elastische, 77
    - semipermeable, 82
  - Messgrösse, 93
  - mikroskopische Herleitung, 93
  - minimale innere Energie, 38
  - Mischentropie, 83
    - Gibbssches Paradoxon, 84
      - in Helium, 84
  - Mischungen, 79
  - Mittelwert
    - Ensemble-, 94, 141
    - Selbst-, 95
    - Zeit-, 93
  - Mol, 11, 38
    - volumen, 15
  - Moleküle
    - Maxwell, 115
  - molekularen Chaos, 96
  - molekulares Chaos, 102, 111
  - Navier-Stokes Gleichung, 124, 128
  - Nebelgrenze, 68
  - Nebenbedingung, 111

- Nichtgleichgewichtsphysik, 96  
Normierung, 107  
    grosskanonische Dichte, 151  
Nukleation, 74  
Nukleus  
    kritischer, 75  
Nullpunkt  
    absoluter, 52  
  
Oberflächenspannung, 74  
Ohmsches Gesetz, 91  
Onsager-Casimir, 91  
Ordnung  
    langreichweitige, 55  
osmotischer Druck, 82  
  
Paradoxon  
    Gibbssches, 84, 142  
Parameter  
    Gas-, 108  
    hydrodynamische, 123  
    Lagrange, 111  
    Stosszeit-, 118  
Partialdruck, 80  
Pauliblockade, 102  
Peltiereffekt, 91  
Phasen, 38  
Phasenübergang, 55  
    gas-flüssig, 157  
    n-ter Ordnung, 58  
Phasendiagramm, 57, 59  
Phasengleichgewicht, 55  
Phasenkoexistenz, 56  
Phasenlinie, 59  
    retrogradierte, 71  
Phasenraum, 141  
    Einteilchen, 99  
Phasenregel  
    Gibbssche, 56  
Postulat  
    Clausius, 23  
    Kelvin, 23  
Potential  
    chemisches, 3, 39, 157  
Enthalpie, 43  
Entropie, 30  
freie Energie, 42  
Gibbs, 44  
Graphik, 46  
grosses, 44  
innere Energie, 31, 37  
konvex, 67  
thermodynamisches, 4, 30  
Prinzip  
    Äquipartition, 147  
    maximaler Entropie, 35  
    minimaler innerer Energie, 38  
Prozess  
    adiabatisch, 9, 19  
    Carnot, 24  
    irreversibel, 8, 28, 87  
        Diffusion, 81  
        Gay-Lussac, 17  
        Joule-Kelvin, 19  
    isentrop, 29  
    isobar, 9  
    isochor, 9  
    isoenthalpisch, 69  
    isotherm, 9  
    Joule-Kelvin, 19, 69  
    reversibel, 8, 25  
    stationär, 19  
    stochastischer, 3, 96  
Punkt  
    kritischer, 58  
Quantengas, 109  
Quantenmechanik, 96  
Reaktion  
    chemische, 81  
Regelflächen, 63  
Reibung  
    innere, 25  
Relation  
    Maxwell, 43, 45  
Relaxation, 114  
Relaxationszeit, 120

- Relaxationszeitapproximation, 118, 123  
 Replica Theorie, 54  
 Reservoir, 9, 96  
 Reziprozitätsbeziehungen  
     Onsager-Casimir, 91  
 Salz, 83  
 Schall, 139  
 Schermodul, 55  
 Selbstmittelung, 95  
 Separationsansatz, 114  
 Sherrington-Kirkpatrick, 54  
 Siedegrenze, 68  
 Siedetemperatur  
     Erhöhung, 84  
 Siedeverzug, 67  
 Simplex, 62  
 Skalarprodukt, 114  
 Spannungskoeffizient, 12, 15, 51  
 Spektrum, 118  
 spezifische Wärme, 146  
 Spinglas, 54  
 Spinodale, 61  
 Stabilität, 36, 39  
 Stammfunktion, 7  
 Stern, 132  
 Stirlingformel, 111, 146  
 Stossintegral  
     Erhaltungssätze, 104  
     für Fermionen, 102  
     Teilchen-Defekt, 100  
     Teilchen-Moden, 103  
     Teilchen-Teilchen, 101  
 Stossterm, 100  
 Stosszeit, 118  
     im Gas, 108  
 Strömung  
     isentropische, 134  
     nicht rotierende, 133  
     Potential-, 135, 136  
     Typen, 130  
     Unstetigkeit, 135  
 Strömungslinie, 130  
 Streureate, 100  
 Symmetrien, 101  
 Stromlinie, 126  
 substantielle Ableitung, 126  
 Symmetrien  
     der Streureate, 101  
 Teilchenzahl, 3  
 Temperatur, 3  
     absolute, 26  
     Gas-, 15  
     Grad Celsius, 15  
 Theorem  
     Additions-, 119  
     Boltzmann  $H$ -Theorem, 106  
     Euler, 45  
     Fluktuations – Dissipations-, 156  
     Helmholtz-Kelvin, 133  
     Liouville, 94  
     Nernst, 51  
     Virial-, 148  
 Theorie  
     kinetische, 96  
     thermische Zustandsgleichung, 152  
 Thermokraft, 90  
 Thomson-Effekt, 91  
 Tröpfchenbildung, 74  
 Trajektorie  
     im Phasenraum, 93  
     von  $H$ , 112  
 Transformation  
     Legendre, 41  
 Transport, 3, 4, 87, 96, 114  
     Koeffizienten, 92  
     Wärme-, 115  
 Transportgleichung, 100, 105  
 Transportzeit, 120  
 Trippelpunkt, 56, 63, 71  
 Übersättigung, 67  
 Umwandlung  
     chemische, 81  
 Unstetigkeitsfläche, 135  
 van der Waals  
     Gas, 63

- Potential, 55  
Variable  
  extensive, 4, 31  
  intensive, 4  
  konjugierte, 42  
  natürliche, 43  
Varianz, 111  
Variationsprinzip, 117  
Verteilung  
  lokale Maxwell-Boltzmann, 123  
Verteilungsfunktion  
  Einteilchen-, 96, 99  
  lokal Maxwell-Boltzmann, 113  
  Maxwell-Boltzmann, 107  
  Normierung, 99  
  Zweiteilchen, 102  
Virialtheorem, 148  
Viskositätskoeffizient, 127  
Volumen, 3  
Vortex, 157  
  
Wärme, 10, 17  
  Fluss, 87  
  latente, 58  
  Leitfähigkeit, 88  
  Leitung, 87  
  spezifische, 10, 52, 146  
    konstanter Druck, 18  
    konstantes Volumen, 18  
  Strom, 88  
  Thomson, 91  
Wärmeleitung  
  anisotrope Medien, 92  
Wärmeleitungskoeffizient, 116, 127  
  ideales Gas, 118  
Wärmemaschine, 24  
Wärmepumpe, 24  
Wärmetransport, 115  
Wahrscheinlichkeit, 94  
  a priori, 95  
Wasser, 70  
Weglänge  
  freie, 88  
Wellengleichung, 139  
  
Wellenlänge  
  de Broglie, 108  
Wirkungsgrad, 24  
  
Zeitmittel, 93  
Zeitrichtung, 29  
Zeitumkehrinvarianz, 92, 112  
Zuckerlösung, 83  
Zusammenhang  
  spezifische Wärmen, 33  
  thermisch-kalorisch, 32  
Zustände  
  korrespondierende, 65  
Zustandsgleichung  
  ideales Gas, 16  
  kalorische, 4, 18, 31, 146, 152  
  thermische, 4, 31, 146, 152  
  van der Waals, 64  
Zustandsgrösse, 3–5  
Zustandsraum, 5, 93, 142  
Zustandssumme  
  grosskanonische, 152  
  kanonische, 149  
Zustandsvariablen, 6  
Zyklus  
  der Carnotmaschine, 24