

Kapitel 2

Thermodynamik

In diesem Kapitel beschäftigen wir uns mit den vier Hauptsätzen der Thermodynamik und den Vorhersagen, die mit ihrer Hilfe gemacht werden können. Dabei wird deutlich, dass die Thermodynamik eine elegante Theorie ist, die sich auf der Grundlage von wenigen Axiomen entfaltet, und dabei gerade wegen ihrer Abstraktion weitreichende *konkrete* Vorhersagen mit einer großen Bandbreite von Anwendungen ermöglicht.

Wir untersuchen im Folgenden zunächst die Eigenschaften von Wärmemaschinen und führen eine absolute Temperatur ein. Wir diskutieren thermodynamische Potentiale, die eine zentrale Rolle in der Thermodynamik spielen, da man aus ihnen im Prinzip alle relevanten thermodynamischen Größen herleiten kann. Insbesondere befassen wir uns mit Antwortfunktionen (Suszeptibilitäten), die – abgesehen von ihrer intrinsischen physikalischen Relevanz – auch die Stabilität eines thermodynamischen Systems gegenüber Fluktuationen bestimmen.

2.1 Thermodynamische Systeme: einige Beispiele

Wir diskutieren einige typische thermodynamische Systeme anhand ihrer *Zustandsgleichungen*. Eine Zustandsgleichung ist eine *Beziehung zwischen zwei konjugierten „mechanischen“ Variablen*, wie Druck P und Volumen V , Magnetisierung \mathbf{M} und Magnetfeld \mathbf{H} oder elektrische Polarisation \mathbf{P} und elektrisches Feld \mathbf{E} , die in der Regel auch explizit von der Temperatur T abhängig ist. Die im Folgenden genannten thermodynamischen Systeme dienen hier lediglich als Beispiele. Sie werden alle entweder in diesem Kapitel oder später im Buch noch im Detail behandelt.

2.1.1 Gase

Die relevanten mechanischen Variablen in einem Gas sind der Druck P , also die Kraft, die das Gas pro Flächeneinheit auf die Wand ausübt, und das Volumen V . Für den einfachen Fall eines *klassischen idealen Gases*, in dem sowohl die Wechselwirkung zwischen den Gasmolekülen als auch die Effekte ihrer endlichen Ausdehnung vernachlässigt werden, hat die Zustandsgleichung, die P und V verknüpft, bekanntermaßen die Form

$$PV = \nu RT \quad \text{oder} \quad PV = Nk_{\text{B}}T ,$$

wenn ν die Mol- und N die Teilchenzahl des Gases ist. Wir haben dieses Gesetz für ideale Gase, das 1811 von Avogadro formuliert wurde, bereits bei den „historischen Höhepunkten“ der Thermodynamik in Abschnitt [1.2] kennengelernt.

Für *reale Gase* ist diese Idealisierung sicherlich nicht adäquat, wie wir ebenfalls bereits aus der Einführung wissen. Eine sehr erfolgreiche Modellzustandsgleichung für reale Gase ist die *Van-der-Waals-Gleichung*:

$$\left(P + a \frac{N^2}{V^2}\right)(V - Nb) = Nk_B T,$$

die sogar den Übergang zwischen der gasförmigen und der flüssigen Phase phänomenologisch beschreiben kann. Die Interpretation der Van-der-Waals-Gleichung lässt sich sehr einfach an ihrer alternativen Schreibweise

$$P = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - a \frac{N^2}{V^2}$$

ablesen: Das effektiv verfügbare Volumen wird durch die *endliche Ausdehnung* b der N Gasteilchen um Nb verringert. Dementsprechend wird Nb auch als *ausgeschlossenes Volumen* bezeichnet. Außerdem wird der Druck im Vergleich zu einem idealen Gas in einem Volumen $V - Nb$ noch um einen Term $a \frac{N^2}{V^2}$ abgesenkt, der von der *attraktiven Van-der-Waals-Wechselwirkung* zwischen Teilchen herrührt und daher proportional zum Quadrat der Teilchendichte $\rho = N/V$ ist.

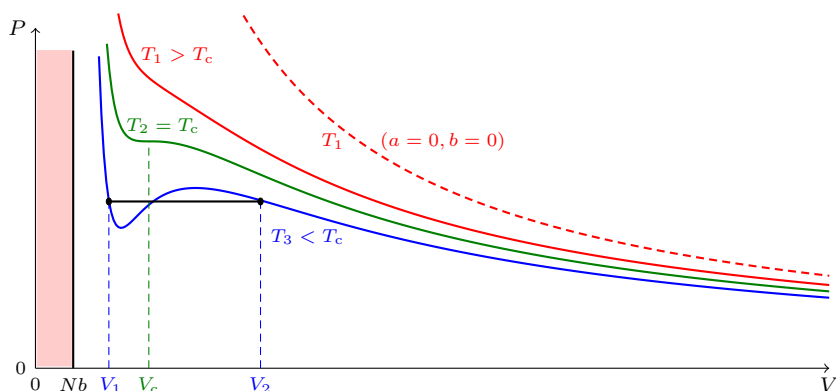


Abb. 2.1 Das P - V -Diagramm des Van-der-Waals-Gases

Einige drastische Effekte der Wechselwirkung und des ausgeschlossenen Volumens für das physikalische Verhalten des Gases sind bereits aus dem P - V -Diagramm in Abbildung 2.1 ersichtlich, in dem der Gasdruck P für drei unterschiedliche Temperaturen $T_1 > T_2 > T_3$ über dem Volumen V aufgetragen ist: Für die höhere Temperatur T_1 sagt die Van-der-Waals'sche Zustandsgleichung ein monoton abfallendes Verhalten von $P(V)$ vorher, wie es in der roten Kurve dargestellt ist. Man beachte jedoch, dass der Druck des *realen* Van-der-Waals-Gases auch für die Temperatur T_1 bereits merklich abgesenkt ist im Vergleich zum (rot gestrichelt eingezeichneten) Druck eines *idealen* Gases bei derselben Temperatur. Die (grün

ingezeichnete) P - V -Kurve für die mittlere Temperatur T_2 zeigt, dass die Druckabsenkung relativ zum idealen Gas bereits so weit fortgeschritten ist, dass die Kurve für einen einzigen Volumenwert $V = V_c$ *waagrecht* verläuft. Für die noch niedrigere Temperatur $T_3 < T_2$ verläuft die (in Abb. 2.1 blau skizzierte) P - V -Kurve nicht mehr monoton fallend. Da die $P(V)$ -Kurve für $T = T_2$ offensichtlich einen Übergang zwischen fundamental unterschiedlichen Kurvenverläufen markiert, bezeichnen wir T_2 als die „kritische“ Temperatur ($T_2 = T_c$).

Im Laufe dieses Kapitels (speziell in Abschnitt [2.14] und in einigen Übungsaufgaben) werden wir ausführlich auf die Van-der-Waals-Gleichung und auf die Interpretation des P - V -Diagramms in Abb. 2.1 zurückkommen. Wir werden zeigen, dass bei der „kritischen“ Temperatur T_c ein *Phasenübergang* zwischen einer Gasphase und einer flüssigen Phase auftritt und dass die nicht-monoton verlaufende (blaue) $P(V)$ -Kurve für $T_3 < T_2$ aufgrund zwingender thermodynamischer Überlegungen zwischen den Volumenwerten V_1 und V_2 durch die schwarz eingezeichnete gerade Strecke zu ersetzen ist. Die schwarze Strecke ist dann als *Koexistenzbereich* der beiden Phasen „Gas“ und „Flüssigkeit“ zu interpretieren. Wegen des Auftretens eines Phasenübergangs ist die Van-der-Waals-Gleichung als phänomenologische Beschreibung realer Gase innerhalb der Thermodynamik von großer Bedeutung.

Es ist generell hilfreich, Zustandsgleichungen für reale Gase nach Potenzen der Teilchendichte $\rho = N/V$ zu entwickeln, da man aus den verschiedenen Ordnungen einer solchen Entwicklung bereits viel über die Wechselwirkungseffekte innerhalb des Gases lernt. Entwickelt man z. B. die Van-der-Waals'sche Zustandsgleichung nach Potenzen der Dichte, so erhält man:

$$P = \frac{\rho k_B T}{1 - \rho b} - a \rho^2 = \rho k_B T \left[1 + \rho \left(b - \frac{a}{k_B T} \right) + \sum_{l=2}^{\infty} (\rho b)^l \right].$$

Allgemein kann man eine Potenzreihenentwicklung für den Druck beliebiger realer Gase in der Form

$$P = \rho k_B T \sum_{l=0}^{\infty} B_{l+1}(T) \rho^l = k_B T \left[\rho + \sum_{l=2}^{\infty} B_l(T) \rho^l \right]$$

angeben, die als *Virialentwicklung* bezeichnet wird; die Koeffizienten $B_l(T)$ heißen dementsprechend *Virialkoeffizienten*. Für klassische Gase gilt allgemein $B_1(T) = 1$. Für den Spezialfall der Van-der-Waals-Gleichung erhält man außerdem $B_2(T) = b - \frac{a}{k_B T}$ und $B_l(T) = b^{l-1}$ für $l > 2$. Tatsächlich findet man experimentell für viele Gase, dass $B_2(T) > 0$ für hohe und $B_2(T) < 0$ für niedrige Temperaturen gilt.

2.1.2 Elastizität

Das eindimensionale Analogon des Drucks – oder vielmehr: des *negativen* Drucks – ist die Seilspannung Σ (gemessen in N), die auf einen elastischen Draht ausgeübt wird und somit zu einer Längenänderung ΔL führt. Falls die Seilspannung nicht zu groß ist, gilt ein linearer Zusammenhang zwischen Σ und ΔL , der als „Hooke'sches Gesetz“ bekannt ist:

$$\Sigma(\Delta L) = K(T) \frac{\Delta L}{L}, \quad \Delta L \equiv L - L_0.$$

In dieser Zustandsgleichung, die nun die Dehnung ΔL mit der ausgeübten Kraft Σ verknüpft, ist L die Länge des Drahts, L_0 die Ruhelänge und $K(T)$ die entsprechende Proportionalitätskonstante. Die Wirkung der Seilspannung auf einen Draht ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Die Dehnung des Drahts führt dazu, dass im Draht eine potentielle Energie $V(\Delta L)$ gespeichert ist:

$$V(\Delta L) = \int_0^{\Delta L} dx \Sigma(x) = \int_0^{\Delta L} dx \frac{K(T)}{L} x = \frac{K(T)}{2L} (\Delta L)^2 .$$

Da die Ruhelage $\Delta L = 0$ dem Gleichgewicht und somit dem *Potentialminimum* entsprechen soll, muss unbedingt $K(T) > 0$ gelten.



Abb. 2.2 Dehnung eines Drahts

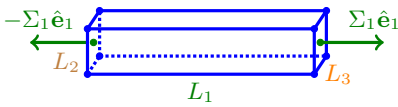


Abb. 2.3 Einseitige Dehnung eines quaderförmigen Stabs

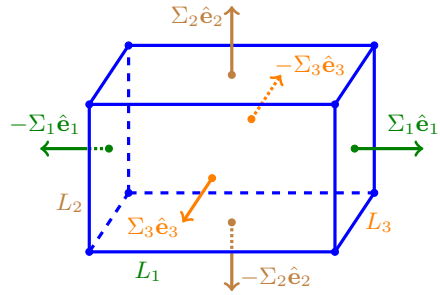


Abb. 2.4 Dreiseitige Dehnung eines dreidimensionalen Quaders

Ähnliche Zustandsgleichungen gibt es auch für elastische Körper in drei Dimensionen: Eine sehr schöne Darstellung findet sich in Ref. [36]. Zur Illustration betrachten wir zunächst – wie in Abbildung 2.3 dargestellt – statt des eindimensionalen Drahts einen (homogenen, isotropen) dreidimensionalen quaderförmigen Stab mit den Seitenlängen L_1 , L_2 und L_3 , auf dessen rechte und linke Seitenflächen die Kräfte $\Sigma_1 = -pL_2L_3\hat{e}_1$ bzw. $-\Sigma_1 = pL_2L_3\hat{e}_1$ wirken. Die Kräfte $\pm\Sigma_1$ sollen wiederum nicht zu groß sein („Hooke’sches Gesetz“), gleichmäßig an den Seitenflächen angreifen und somit effektiv einem *Druck* $-p$ entsprechen. Eine *positive* \hat{e}_1 -Komponente der Kraft Σ_1 führt also zu einer Dehnung des Stabs und entspricht somit einem *negativen* Druck (und umgekehrt). Die Wirkung der Kräfte auf die beiden Seitenflächen führt im Allgemeinen nicht nur zu einer *Dehnung* des Stabs in \hat{e}_1 -Richtung, sondern auch zu einer *Querkontraktion* in \hat{e}_2 - und \hat{e}_3 -Richtung:

$$\frac{\Delta L_1}{L_1} = -\alpha p \quad , \quad \frac{\Delta L_2}{L_2} = \frac{\Delta L_3}{L_3} = \sigma \alpha p . \quad (2.1)$$

Hierbei sind die Materialparameter α und σ grundsätzlich temperaturabhängig. Der Parameter $\alpha(T)$ wird als *Elastizitätskoeffizient* und $\sigma(T)$ als *Querkontraktionskoeffizient* bezeichnet. Aus der Forderung, dass die Ruhelage dem Potentialminimum entsprechen soll, folgt nun die Eigenschaft $\alpha(T) > 0$.

Übt man im Beispiel des dreidimensionalen quaderförmigen Stabs – wie in Abbildung 2.4 dargestellt – in allen drei Raumrichtungen Kräfte $\pm\Sigma_i\hat{e}_i$ mit

$$\Sigma_1 = -p_1L_2L_3 \quad , \quad \Sigma_2 = -p_2L_1L_3 \quad , \quad \Sigma_3 = -p_3L_1L_2$$

auf die Seitenflächen aus, so ergibt die Überlagerung der in Gleichung (2.1) für eine einseitige Dehnung bestimmten Ergebnisse die Zustandsgleichung:

$$\begin{pmatrix} \Delta L_1/L_1 \\ \Delta L_2/L_2 \\ \Delta L_3/L_3 \end{pmatrix} = -\chi_{\text{el}}(T) \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix}, \quad \chi_{\text{el}}(T) \equiv \alpha \begin{pmatrix} 1 & -\sigma & -\sigma \\ -\sigma & 1 & -\sigma \\ -\sigma & -\sigma & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

Die Forderung, dass die Ruhelage dem Potentialminimum entsprechen soll, impliziert nun aufgrund des Prinzips „Arbeit = Kraft \times Weg“:

$$0 \leq \int_0^1 d\lambda \sum_{i=1}^3 (\lambda \Sigma_i) \Delta L_i = -\frac{1}{2} V \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \Delta L_1/L_1 \\ \Delta L_2/L_2 \\ \Delta L_3/L_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} V \mathbf{p}^T \chi_{\text{el}}(T) \mathbf{p}.$$

Die rechte Seite dieser Ungleichung kann aber nur dann für alle möglichen Kombinationen von Drücken $\mathbf{p} = (p_1, p_2, p_3) \neq \mathbf{0}$ positiv sein, sodass die Ruhelage *eindeutig* ist, wenn die Matrix $\chi_{\text{el}}(T)$ positiv definit ist. Dies erfordert, dass die drei Eigenwerte von $\chi_{\text{el}}(T)$ [also $\alpha(1 - 2\sigma)$ und zweimal $\alpha(1 + \sigma)$] positiv sein müssen. Wegen $\alpha > 0$ folgt hieraus schließlich die wichtige Ungleichung $-1 < \sigma < \frac{1}{2}$ für den Querkontraktionskoeffizienten σ . In der Praxis beobachtet man übrigens in der Regel, dass eine Dehnung in einer Richtung mit einer *Kontraktion* ($\sigma \geq 0$) in den beiden orthogonalen Raumrichtungen einhergeht, sodass *praktisch* die schärfere Ungleichung $0 \leq \sigma < \frac{1}{2}$ gilt. Die (wenigen) Materialien mit negativem Querkontraktionskoeffizienten ($-1 < \sigma < 0$) werden als *auxetisch* bezeichnet [von Griechisch $\alpha\upsilon\tilde{\xi}\eta\tau\iota\chi\acute{o}\varsigma$ („wachsend“)].

2.1.3 Magnetische Materialien

Magnetismus ist ein hochinteressantes und kompliziertes Phänomen, das primär von der Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Festkörper hervorgerufen wird. Es gibt viele Modelle, die diese Wechselwirkung und den aus ihr hervorgehenden „spontanen“ Magnetismus bei tieferen Temperaturen beschreiben können [man denke an das berühmte *Ising-Modell* (1.6), das bereits in der Einführung zur Sprache kam]. Bei höheren Temperaturen ist die Wechselwirkung zwischen magnetischen Momenten jedoch unwichtig. Das Verhalten von magnetischen Materialien in einem äußeren Feld \mathbf{H} wird dann durch das Curie'sche Gesetz beschrieben:

$$\mathbf{M} = \chi_{\text{m}}(T) \mathbf{H}, \quad \chi_{\text{m}}(T) \sim \frac{\text{const.}}{T}, \quad \mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M}. \quad (2.3)$$

Hierbei wird $\chi_{\text{m}}(T)$ als magnetische Suszeptibilität bezeichnet. Zustandsgleichungen der Form $\mathbf{M} = \chi_{\text{m}}(T) \mathbf{H}$ sind natürlich nur näherungsweise gültig. Es wird angenommen, dass das Medium *linear* ist, d. h., dass Beiträge zur Magnetisierung \mathbf{M} , die nicht-linear von \mathbf{H} abhängen, vernachlässigt werden können. In *anisotropen* linearen Medien soll $\chi_{\text{m}}(T)$, analog zur Matrix $\chi_{\text{el}}(T)$ in Abschnitt [2.1.2], als *Tensor* interpretiert werden.

Es ist daher klar, dass ein Gesetz wie (2.3) nur für nicht zu starke Magnetfelder gelten kann: Für hinreichend starke \mathbf{H} -Felder werden in der $\mathbf{M}(\mathbf{H})$ -Beziehung sicherlich auch nicht-lineare Terme auftreten. Es ist sogar durchaus denkbar, dass die Magnetisierung nicht eindeutig durch das \mathbf{H} -Feld bestimmt wird: Falls *Hysterese*

auftritt (also eine Abhängigkeit der Magnetisierung von der Art der Präparation der Probe), existiert keine einfache Zustandsgleichung der Form $\mathbf{M} = \mathbf{M}(\mathbf{H})$. Im Folgenden nehmen wir daher in der Regel an, dass die zu beschreibenden thermodynamischen Systeme eindeutige Zustandsgleichungen besitzen und daher insbesondere keine Hysterese aufweisen.

2.1.4 Dielektrika

Wird ein nichtleitendes Material (Dielektrikum) einem elektrischen Feld \mathbf{E} ausgesetzt, dann entsteht eine Polarisierung \mathbf{P} des Mediums, die (für nicht zu starke Felder) eine lineare Funktion von \mathbf{E} ist:

$$\frac{1}{\varepsilon_0} \mathbf{P} = \chi_e(T) \mathbf{E} \quad , \quad \chi_e(T) \sim a + \frac{b}{T} .$$

Hierbei soll die Temperatur T wiederum nicht zu niedrig sein. Außerdem gilt die angegebene Formel auch in diesem Fall nur für lineare Medien, wobei $\chi_e(T)$ für anisotrope Systeme Tensorcharakter hat; wir nehmen also implizit an, dass keine Hysterese auftritt.

2.1.5 Weitere Beispiele

Zwei weitere Beispiele von Kräften, die makroskopische Eigenschaften eines thermodynamischen Systems und somit ihre Zustandsgleichungen beeinflussen, sind Beschleunigungen oder Schwerfeldfelder, die den Schwerpunkt eines Körpers ändern können, und Rotationen, die durch eine Winkelgeschwindigkeit $\boldsymbol{\Omega}$ Einfluss auf den Drehimpuls \mathbf{L} haben.

2.2 Einige Definitionen

Um die Hauptsätze der Thermodynamik sinnvoll diskutieren zu können, sollten die folgenden Begriffe geklärt sein:

- *Thermodynamische Variable* sind messbare makroskopische Größen, wie die *thermischen* Variablen Temperatur und Entropie (T, S) , die *mechanischen* Variablen $(-P, V)$, (Σ, L) , (\mathbf{E}, \mathbf{p}) , (\mathbf{H}, \mathbf{m}) und $(\boldsymbol{\omega}, \mathbf{L})$ oder die *chemischen* Variablen $\{\mu_i, N_i\} \equiv (\boldsymbol{\mu}, \mathbf{N})$, wobei der Index i die verschiedenen Teilchensorten mit entsprechendem chemischem Potential μ_i bezeichnet. Die Größen \mathbf{p} und \mathbf{m} stellen *elektrische* bzw. *magnetische Dipolmomente* dar, die gemäß

$$\mathbf{p} \equiv \int_V d\mathbf{x} \, \mathbf{P}(\mathbf{x}) \quad , \quad \mathbf{m} \equiv \int_V d\mathbf{x} \, \mathbf{M}(\mathbf{x})$$

mit den lokal definierten Größen Polarisierung $\mathbf{P}(\mathbf{x})$ und Magnetisierung $\mathbf{M}(\mathbf{x})$ zusammenhängen. Thermodynamische Variable sind entweder *extensiv* (proportional zur Systemgröße) oder *intensiv* (unabhängig von der Systemgröße). Beispiele für extensive Variable sind die Entropie S , das Volumen V , die Länge L , die Teilchenzahlen \mathbf{N} , das elektrische Dipolmoment \mathbf{p} , das magnetische Dipolmoment \mathbf{m} oder der Drehimpuls \mathbf{L} . Beispiele für intensive Variable

sind die Temperatur T , der (negative) Druck $-P$, die Spannung Σ , die chemischen Potentiale μ der verschiedenen Teilchensorten, das elektrische Feld \mathbf{E} , das Magnetfeld \mathbf{H} oder die Winkelgeschwindigkeit ω . Die Bedeutung eines „chemischen Potentials“ wird spätestens bei der Behandlung des *ersten Hauptsatzes* der Thermodynamik in Abschnitt [2.4] deutlich.

- Ein *thermodynamischer Zustand* wird durch einen ausreichenden Satz thermodynamischer Variabler charakterisiert.
- *Thermodynamisches Gleichgewicht* liegt vor, wenn der thermodynamische Zustand sich nicht zeitlich ändert.
- Eine *thermodynamische Transformation* ist eine Zustandsänderung. Für ein Gleichgewichtssystem kann eine Transformation nur durch äußere Einflüsse hervorgerufen werden. Die Transformation heißt *quasi-statisch*, wenn sie so langsam vollzogen wird, dass das System sich ständig näherungsweise im Gleichgewicht befindet. Die Transformation heißt *reversibel*, wenn sie bei einer Umkehrung der äußeren Einflüsse vollständig rückgängig gemacht werden kann. Reversible Transformationen sind quasi-statisch; das Umgekehrte ist nicht notwendigerweise wahr. Eine Transformation, die nicht reversibel ist, heißt *irreversibel*. Irreversible Prozesse sind häufig schnell und gehen mit Reibung einher; die Zwischenzustände sind in diesem Fall keine Gleichgewichtszustände. Es ist jedoch durchaus möglich, dass auch langsame (quasi-statische) Prozesse irreversibel sind; man denke zum Beispiel an eine insgesamt makroskopische freie Expansion eines Gases, die jedoch sehr langsam (in vielen kleinen Schritten) durchgeführt wird (vgl. Übungsaufgabe 2.10).
- *Wärme* ist diejenige Energieform, die von einem homogenen System absorbiert wird, wenn seine Temperatur ansteigt, ohne dass Arbeit geleistet wird oder sich die Teilchenzahl ändert.
- Ein *Wärmebad* ist ein so großes System, dass die Aufnahme oder Abgabe von endlichen Wärmemengen seine Temperatur nicht merkbar ändert.
- *Trennwände* zwischen zwei thermodynamischen Systemen A und B können *thermisch leitend* oder *thermisch isolierend* sein. Keine der beiden Varianten ist durchlässig für Materie; die leitende Trennwand ist jedoch durchlässig für Wärme, die isolierende nicht. Im Fall einer (unbeweglichen) isolierenden Trennwand hat eine Zustandsänderung im System A keinen Einfluss auf B und umgekehrt.
- Ein thermodynamisches System kann *isoliert*, *geschlossen* oder *offen* sein. Ein isoliertes System kann keine Materie und keine Wärme, ein geschlossenes System Wärme, aber keine Materie, und ein offenes System sowohl Wärme als auch Materie mit der Umgebung austauschen.
- Ein *adiabatischer Prozess* ist eine Zustandsänderung in einem isolierten System. Es findet also kein Austausch von Wärme oder Materie mit der Umgebung statt.

Mit Hilfe dieser Definitionen sind wir nun instande, die Hauptsätze der Thermodynamik zu formulieren und ihre konkreten Konsequenzen zu analysieren.

2.3 Der nullte Hauptsatz

Im vorigen Abschnitt wurde das thermodynamische Gleichgewicht eines *einzelnen* Systems dadurch definiert, dass sein thermodynamischer Zustand sich zeitlich nicht ändern soll. Analog bezeichnen wir zwei Systeme als *im thermischen Gleichgewicht miteinander*, wenn sich ihre Zustände nicht zeitlich ändern, falls sie durch eine thermisch leitende Wand miteinander in Kontakt gebracht werden. Für Systeme im thermischen Gleichgewicht gilt der nullte Hauptsatz der Thermodynamik: „*Befindet sich System A im thermischen Gleichgewicht mit System B, und B ebenso mit einem dritten System C, dann sind auch A und C im thermischen Gleichgewicht miteinander.*“ Führen wir die Notation

$$A \overset{T}{\sim} B$$

für die Relation zweier thermodynamischer Systeme A und B ein, die sich miteinander im thermischen Gleichgewicht befinden, dann besagt der nullte Hauptsatz also, dass diese Relation transitiv ist:

$$A \overset{T}{\sim} B \wedge B \overset{T}{\sim} C \Rightarrow A \overset{T}{\sim} C .$$

Da die Relation $\overset{T}{\sim}$ trivialerweise reflexiv:

$$A \overset{T}{\sim} A$$

und symmetrisch ist:

$$A \overset{T}{\sim} B \Rightarrow B \overset{T}{\sim} A ,$$

liegt also eine *Äquivalenzrelation* vor. Der nullte Hauptsatz unterteilt die Gesamtheit aller thermodynamischen Systeme also in Äquivalenzklassen: Alle Systeme einer Klasse sind miteinander im thermischen Gleichgewicht.

Diese Äquivalenzrelation ermöglicht die Konstruktion eines *Thermometers*: Ein System B_ϑ , das, abhängig von seinem thermodynamischen Zustand ϑ , mehreren Äquivalenzklassen angehören kann, ist als Thermometer zu gebrauchen. Der Parameter ϑ , der den Zustand von B charakterisiert, wird dann die *empirische Temperatur* genannt. Diese empirische Temperatur ist eine Funktion der später einzuführenden absoluten Temperatur T . In der Thermometrie ist es daher essenziell, die Beziehung $\vartheta(T)$ möglichst genau festzulegen. In der Praxis ist es natürlich so, dass ein Thermometer anfangs im Allgemeinen noch nicht im thermischen Gleichgewicht ist mit dem System, dessen empirische Temperatur zu bestimmen ist. Damit das zu untersuchende System möglichst wenig gestört wird, sollte das Thermometer also eine möglichst kleine Wärmekapazität haben. Umgekehrt stellt das System also ein effektives Wärmebad für das Thermometer dar.

Wichtig ist noch, dass man die Äquivalenzklassen thermodynamischer Systeme mit Hilfe eines speziellen Thermometers (z. B. eines Gas- oder Quecksilberthermometers) *ordnen* kann: System B heißt *wärmer* als System A , falls die vom Thermometer angegebene empirische Temperatur von System B „höher“ ist (d. h., falls das

Gasvolumen bei konstantem Druck bzw. die Länge des Quecksilberfadens größer ist). Wir deuten die Relation „ A ist kälter als B “ an durch

$$A \overset{T}{<} B.$$

Diese Ordnungsrelation ist rechtsgerichtet, da es zu jedem Paar von Systemen (A, B) immer ein noch wärmeres System C , aber zum Grundzustand eines thermodynamischen Systems kein noch kälteres System gibt. Diese Ordnungsrelation ist dann natürlich auch unabhängig vom verwendeten Thermometer.

2.4 Der erste Hauptsatz

Der erste Hauptsatz kann in der folgenden Gleichung zusammengefasst werden:

$$\boxed{dU = \dot{d}Q - \dot{d}W + \sum_i \mu_i dN_i.} \quad (2.4)$$

Diese Gleichung besagt, dass ein thermodynamisches System eine Energiemenge U , die *innere Energie*, enthält, die sich dadurch ändern kann, dass dem System eine Wärmemenge $\dot{d}Q$ zugeführt wird, dass das System eine Energiemenge $\dot{d}W$ in mechanische Arbeit umsetzt oder dass dem System Materie (also chemische Energie) zugeführt wird.¹ Die Summe im Materieterm deutet an, dass das System durchaus aus verschiedenen Teilchensorten mit unterschiedlichen Teilchenzahlen N_i und chemischen Potentialen μ_i aufgebaut sein darf. Der Bezeichnung „innere“ Energie rührt daher, dass U für Systeme definiert ist, deren Massenschwerpunkt im Inertialsystem des Beobachters *ruht*. Die kinetische Energie des Massenschwerpunkts wird hierbei also nicht mitberücksichtigt.

Die vom System geleistete mechanische Arbeit $\dot{d}W$ im ersten Hauptsatz (2.4) kann aus verschiedenen Quellen stammen:

$$\dot{d}W = PdV - \Sigma dL - \mathbf{E} \cdot d\mathbf{p} - \mu_0 \mathbf{H} \cdot d\mathbf{m} - \boldsymbol{\omega} \cdot d\mathbf{L} + \dots = -\mathbf{Y} \cdot d\mathbf{X}, \quad (2.5)$$

wobei wir die thermodynamischen Variablen

$$(-P, \Sigma, \mathbf{E}, \mu_0 \mathbf{H}, \boldsymbol{\omega}, \dots) \equiv \mathbf{Y}$$

als die auf das System wirkenden *verallgemeinerten Kräfte* und die Variablen

$$(V, L, \mathbf{p}, \mathbf{m}, \mathbf{L}, \dots) \equiv \mathbf{X}$$

als die *verallgemeinerten Koordinaten* auffassen können. Dieser Sprachgebrauch ist analog zur Klassischen Mechanik, in der die allgemeine Bewegungsgleichung $m\ddot{\mathbf{x}} = \mathbf{F}(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{x}}, t)$ für die Zeitabhängigkeit des Ortsvektors $\mathbf{x}(t)$ eines Teilchens ebenfalls zu einer Beziehung der Form

$$dE_{\text{kin}} = d\left(\frac{1}{2}m\dot{\mathbf{x}}^2\right) = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{x}$$

¹Hierbei können $\dot{d}Q$, $\dot{d}W$, $\mu_i dN_i$ und dU selbstverständlich auch *negativ* sein. Das Zuführen einer *negativen* Energie entspricht dem *Abführen* einer positiven. Die Notation \dot{d} (im Unterschied zum Differential „ d “) wird später unter Gleichung (2.7) erklärt.

führt. Die ersten beiden Terme PdV und $-\Sigma dL$ in Gleichung (2.5) haben auch genau die Form $\mathbf{F} \cdot d\mathbf{x}$, sodass die Analogie zur Klassischen Mechanik klar ersichtlich ist. Auch der Term $-\boldsymbol{\omega} \cdot d\mathbf{L}$ folgt direkt durch eine statistische Mittelung aus der Klassischen Mechanik – die Herleitung dieses Terms wird in Anhang [A.1] behandelt. In Anhang [A.2] besprechen wir dann die elektro- bzw. magnetostatischen Terme $-\mathbf{E} \cdot d\mathbf{p}$ und $-\mu_0 \mathbf{H} \cdot d\mathbf{m}$. Diese beiden Terme sind interpretationsbedürftig, da sie die Trennung von Materie- und Feldfreiheitsgraden erfordern.

Aufgrund von Gleichung (2.5) und mit den Definitionen $\boldsymbol{\mu} \equiv (\mu_1, \mu_2, \dots)$ und $\mathbf{N} \equiv (N_1, N_2, \dots)$ lautet der erste Hauptsatz (2.4) in kompakter Notation:

$$dU = \delta Q + \mathbf{Y} \cdot d\mathbf{X} + \boldsymbol{\mu} \cdot d\mathbf{N} . \quad (2.6)$$

Er besagt also, dass die innere Energie aus thermischer, mechanischer und chemischer Energie aufgebaut ist und dass diese Energieformen ineinander umgewandelt werden können und daher äquivalent sind.

Die thermodynamischen Größen $(U, \mathbf{X}, \mathbf{N})$ sind *Zustandsgrößen*, d. h., sie sind eindeutig durch den thermodynamischen Zustand eines Systems festgelegt. Kehrt das System nach einer Zustandsänderung wieder in die Ausgangslage zurück,² so hat sich z. B. die innere Energie insgesamt nicht geändert,

$$\oint dU = 0 , \quad (2.7)$$

und Analoges gilt für andere Zustandsgrößen: $\oint d\mathbf{X} = \mathbf{0}$ bzw. $\oint d\mathbf{N} = \mathbf{0}$. Gleichung (2.7) bedeutet mathematisch, dass dU ein *exaktes Differential* ist. In diesem Fall ist die Notation „ df “ üblich für infinitesimale Änderungen einer Größe f . Ganz anders ist die Situation bei den Änderungen δQ und δW der Wärme bzw. der mechanischen Energie, die zwar auch Differentialformen erster Ordnung darstellen, jedoch im Allgemeinen *nicht* als Differentiale von Funktionen Q oder W interpretiert werden können. In diesem Fall sind Integrale über geschlossene Wege keineswegs unbedingt gleich null; es liegt also kein exaktes Differential vor. Um den Unterschied zum Ausdruck zu bringen, wird traditionell meist das Symbol „ δ “ verwendet.³

2.5 Die Carnot-Maschine

Sadi Carnot hat sich um 1824 Gedanken über die Maximierung des Wirkungsgrades von Wärmemaschinen gemacht und in diesem Kontext eine periodisch arbeitende Maschine vorgeschlagen, die nur *reversible* Arbeitsprozesse ausführt. Wie in den Abbildungen 2.5 und 2.6 schematisch dargestellt, findet in jeder Periode ein Kreisprozess („Carnot-Prozess“) statt, der aus vier reversiblen Schritten aufgebaut ist:

1 \rightarrow 2 : isotherme Absorption der Wärmemenge ΔQ_+ aus einem Wärmebad mit der (empirischen) Temperatur ϑ_+ ,

²Eine solche Zustandsänderung kann also als „geschlossener Weg“ im Raum der thermodynamischen Zustände angesehen werden. Man denke z. B. an eine reversible zeitliche Änderung der Temperatur T , der verallgemeinerten Kräfte \mathbf{Y} und der chemischen Potentiale $\boldsymbol{\mu}$, deren Anfangs- und Endwerte zur Zeit t_i bzw. t_f gleich sind: $\{T(t_i), \mathbf{Y}(t_i), \boldsymbol{\mu}(t_i)\} = \{T(t_f), \mathbf{Y}(t_f), \boldsymbol{\mu}(t_f)\}$.

³Statt „ δ “ findet man gelegentlich auch die unglückliche, da mehrdeutige Notation δ .

2 → 3: adiabatische Zustandsänderung von der *höheren* Temperatur ϑ_+ zur *niedrigeren* empirischen Temperatur $\vartheta_- < \vartheta_+$,

3 → 4: isotherme Abgabe der Wärmemenge ΔQ_- an ein Wärmebad mit der niedrigeren Temperatur ϑ_- ,

4 → 1: adiabatische Rückkehr in den Ausgangszustand mit der Temperatur ϑ_+ .

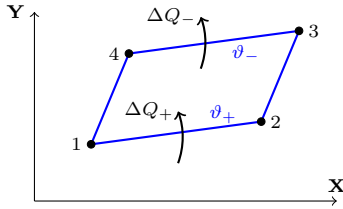


Abb. 2.5 Carnot-Prozess im \mathbf{Y} - \mathbf{X} -Diagramm

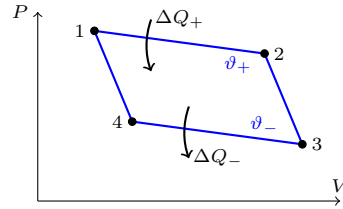


Abb. 2.6 Carnot-Prozess im P - V -Diagramm

Es ist wichtig zu verstehen, dass der so definierte Carnot-Prozess völlig allgemein ist: Es werden keine Annahmen über die konkrete Natur der Arbeitssubstanz oder über die mechanischen Variablen \mathbf{Y} und \mathbf{X} gemacht. In Abb. 2.5 findet sich eine qualitative Skizze der Isothermen und Adiabaten⁴ des *allgemeinen* Carnot-Prozesses im \mathbf{Y} - \mathbf{X} -Diagramm. Man beachte, dass dieser *allgemeine* Carnot-Prozess $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ *gegen* den Uhrzeigersinn verläuft. Zum Vergleich wird in Abb. 2.6 der *spezielle* Carnot-Prozess für den Fall skizziert, dass die Arbeitssubstanz ein einfaches klassisches ideales Gas (oder ein reales Gas bei niedriger Dichte) ist. Die Umlaufrichtung im P - V -Diagramm (nun *im* Uhrzeigersinn) weicht natürlich von derjenigen im allgemeinen \mathbf{Y} - \mathbf{X} -Diagramm ab, da \mathbf{Y} im Fall eines Gases dem *negativen* Druck entspricht. Die Arbeitsvorgänge beim idealen Gas sind: (1 → 2) isotherme Expansion unter Wärmezufuhr, (2 → 3) adiabatische Expansion, (3 → 4) isotherme Kompression mit Wärmeabgabe und (4 → 1) adiabatische Kompression.

Wir betrachten den allgemeinen Carnot-Prozess im \mathbf{Y} - \mathbf{X} -Diagramm (Abb. 2.5) etwas genauer. Die während einer Periode⁵ von der Maschine geleistete Arbeit ist gleich

$$\Delta W = \oint dW = - \oint \mathbf{Y} \cdot d\mathbf{X} ,$$

wobei die während einer Periode geleistete Arbeit ΔW im Allgemeinen *positiv* ist.⁶ Wir definieren den *Wirkungsgrad* η der Carnot-Maschine als das Verhältnis der geleisteten Arbeit zur im Vorgang (a) absorbierten Wärme:

$$\eta \equiv \frac{\Delta W}{\Delta Q_+} .$$

⁴Wie der Name schon andeutet, sind *Isothermen* Kurven konstanter Temperatur und *Adiabaten* (oder „Isentropen“) Kurven konstanter Entropie (also ohne Wärmeaustausch).

⁵Diese Darstellung der geleisteten Arbeit als Kreisintegral im \mathbf{Y} - \mathbf{X} -Raum zeigt übrigens, dass die „periodisch“ arbeitende Maschine keineswegs *zeitlich* periodisch funktionieren muss. Es sollen nur im Zustandsraum immer wieder die gleichen Arbeitsvorgänge wiederholt werden.

⁶Dies ist im Fall des idealen Gases ohne Weiteres klar, da $\Delta W = \oint P dV$ die Fläche des von der Kurve $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ umschlossenen Gebiets darstellt. Im Allgemeinen folgt dies aus dem zweiten Hauptsatz (siehe Abschnitt [2.6]), da dieser impliziert, dass der Wirkungsgrad aller Carnot-Prozesse gleich ist.

Aufgrund des ersten Hauptsatzes gibt es einen einfachen Zusammenhang zwischen ΔW und den Wärmemengen ΔQ_λ ($\lambda = \pm$). Da die innere Energie eine Zustandsgröße ist und daher vor und nach dem Zyklus $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ gleich ist, gilt:

$$0 = \Delta U = \Delta Q - \Delta W = \Delta Q_+ - \Delta Q_- - \Delta W \quad \text{bzw.} \quad \Delta W = \Delta Q_+ - \Delta Q_- .$$

Man kann den Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses daher auch in der Form

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{\Delta Q_-}{\Delta Q_+}} \quad (2.8)$$

schreiben. Wir werden im Folgenden sehen, dass aufgrund des zweiten Hauptsatzes der Wirkungsgrad einer Carnot-Maschine immer positiv ist, den Wert Eins jedoch nicht erreichen kann. Die bei der tieferen Temperatur ϑ_- abgegebene Wärmemenge ist also *kleiner* als die bei ϑ_+ absorbierte. Im Endeffekt wird also Wärme aus der Umgebung absorbiert und in Arbeit umgesetzt.

Als konkretes Beispiel betrachten wir den schematisch in Abb. 2.6 dargestellten Carnot-Prozess mit einem klassischen einatomigen idealen Gas als Arbeitssubstanz, $(\mathbf{Y}, \mathbf{X}) = (-P, V)$. Das klassische Gas hat die innere Energie $U = \frac{3}{2}\nu RT$ und erfüllt die Zustandsgleichung $PV = \nu RT$, wobei ν die Molzahl ist.

Im ersten Arbeitsschritt, $1 \rightarrow 2$, findet eine *isotherme* Expansion statt. Da die Temperatur konstant ist, ändert sich in diesem Arbeitsschritt auch die innere Energie $U = \frac{3}{2}\nu RT$ nicht. Es folgt daher: $0 = dU = dQ - dW$, sodass die absorbierte Wärme durch

$$dQ = PdV = \nu RT_+ \frac{dV}{V}$$

gegeben ist. Durch Integration ergibt sich:

$$\Delta Q_+ = \nu RT_+ \int_{V_1}^{V_2} d(\ln V) = \nu RT_+ \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) . \quad (2.9)$$

Im zweiten Arbeitsschritt wird eine *adiabatische* Expansion vorgenommen. Es findet also kein Wärmeaustausch zwischen System und Umgebung statt, $dQ = 0$. Aufgrund des ersten Hauptsatzes gilt daher $dU = -dW$ und somit auch:

$$\frac{3}{2}\nu R dT = -PdV = -\frac{\nu RT}{V} dV .$$

Es folgt

$$\frac{3}{2} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} = d[\ln(T^{3/2}V)] = 0 , \quad (2.10)$$

sodass die Größe $T^{3/2}V$ während dieses adiabatischen Vorgangs konstant ist. Insbesondere findet man eine Beziehung zwischen den Zustandsgrößen in Zustand 2 und 3, nämlich

$$T_+^{3/2}V_2 = T_-^{3/2}V_3 . \quad (2.11)$$

Im dritten Arbeitsschritt (isotherme Kompression, $3 \rightarrow 4$) findet man analog zum Schritt $1 \rightarrow 2$:

$$\Delta Q_- = \nu R T_- \ln \left(\frac{V_3}{V_4} \right), \quad (2.12)$$

und der vierte Schritt (adiabatische Kompression, $4 \rightarrow 1$) ergibt:

$$T_+^{3/2} V_1 = T_-^{3/2} V_4. \quad (2.13)$$

Aus (2.13) und (2.11) folgt eine einfache Beziehung für die Volumina der Zustände 1, 2, 3 und 4:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (2.14)$$

Durch Einsetzen von (2.9) und (2.12) in (2.8) unter Verwendung von (2.14) ergibt sich nun sofort der lediglich von den Arbeitstemperaturen T_+ und T_- abhängige Ausdruck

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{\Delta Q_-}{\Delta Q_+} = 1 - \frac{T_- \ln(V_3/V_4)}{T_+ \ln(V_2/V_1)} = 1 - \frac{T_-}{T_+}} \quad (2.15)$$

für den Wirkungsgrad einer Carnot-Maschine mit einem klassischen idealen Gas als Arbeitssubstanz. Tatsächlich sieht man, dass $0 < \eta < 1$ gilt, da T_- die niedrigere der beiden (absoluten) Temperaturen ist: $0 < T_- < T_+ < \infty$. Der Wirkungsgrad der Maschine ist möglichst groß, wenn die Temperaturdifferenz $\Delta T = T_+ - T_-$ zwischen beiden Bädern möglichst groß ist.

Aufgrund unserer Analyse des Carnot-Prozesses mit einem klassischen idealen Gas als Arbeitssubstanz können wir diesen Zyklus nun auch quantitativ korrekt in einem P - V -Diagramm darstellen. Das Ergebnis findet sich in Abbildung 2.7. Man sieht, dass dieser Zyklus tatsächlich die gleiche Struktur wie die schematische Darstellung in Abb. 2.6 hat, im Detail jedoch erheblich davon abweicht. Die Volumenabhängigkeit des Drucks ist für die *isothermen* Arbeitsschritte $1 \rightarrow 2$ und $3 \rightarrow 4$ durch $P \propto V^{-1}$ gegeben. Für die *adiabatischen* Arbeitsschritte $2 \rightarrow 3$ und $4 \rightarrow 1$ gilt $P \propto T/V \propto V^{-5/3}$, wobei also eingeht, dass $T^{3/2}V$ (und somit auch $TV^{2/3}$) während eines adiabatischen Vorgangs konstant ist.

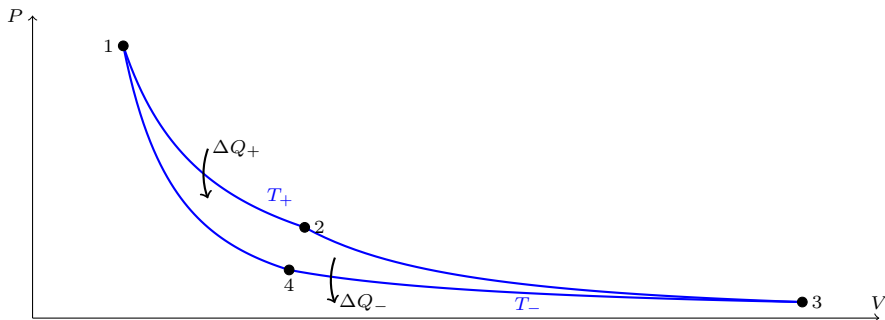


Abb. 2.7 Carnot-Prozess im P - V -Diagramm eines klassischen idealen Gases

Man kann den Carnot-Prozess natürlich auch umkehren, da er per definitionem reversibel ist. Die umgekehrte Carnot-Maschine gibt periodisch Wärme an die Umgebung ab, wenn an der Maschine Arbeit geleistet wird. Der umgekehrte Carnot-Prozess definiert also eine *Kältemaschine*; eine typische Anwendung ist der Kühlschrank.

2.6 Der zweite Hauptsatz

Der erste Hauptsatz reicht offensichtlich nicht aus, um das Verhalten thermodynamischer Systeme zu beschreiben. Es gibt Prozesse, die das Gesetz der Energieerhaltung erfüllen und dennoch nie beobachtet werden. So gleichen sich zum Beispiel zwischen Körpern, die in thermodynamischen Kontakt gebracht werden, Temperaturdifferenzen aus; man sieht nie, dass sie anwachsen. Gas verteilt sich gleichmäßig über einen Behälter; man sieht nie, dass es sich spontan in eine Ecke zurückzieht und im restlichen Behälter ein Vakuum entsteht. Um solche experimentellen Fakten in der Thermodynamik zu berücksichtigen, benötigt man den *zweiten* Hauptsatz, der in verschiedenen Formulierungen vorliegt. Erwähnt seien nur die Formulierungen von William Thomson (Lord Kelvin) und Rudolf Clausius:

Kelvin: Es gibt keine thermodynamische Transformation, deren *einzigster* Effekt ist, einem Wärmebad Wärme zu entnehmen und diese vollständig in Arbeit umzusetzen.

Clausius: Es gibt keine thermodynamische Transformation, deren *einzigster* Effekt ist, einem kälteren Wärmebad Wärme zu entnehmen und diese in ein wärmeres Wärmebad einzuspeisen.

Das Wort „*einzigster*“ ist entscheidend; es zeigt an, dass sich das System, das den Prozess durchläuft, vor und nach der Transformation im selben thermodynamischen Zustand befinden soll, d. h., dass ein *zyklischer* oder *Kreisprozess* vorliegt. Die Formulierung von Clausius ist auch deshalb so interessant, da sie einen *Zeitpfeil* impliziert: Wärme fließt offenbar immer von warm zu kalt und niemals andersherum, obwohl die Gesetze der Mechanik und Quantenmechanik eigentlich invariant unter Zeitumkehr sind. Wir erklären in Abschnitt [7.3.2], wie dieses auf den ersten Blick paradoxe Verhalten zu interpretieren ist.

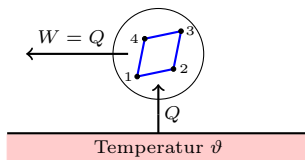


Abb. 2.8 „Kelvin“: Diese thermodynamische Maschine existiert *nicht*.

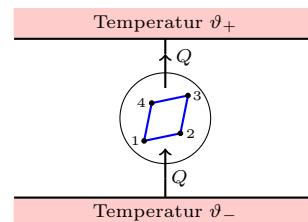


Abb. 2.9 „Clausius“: Diese thermodynamische Maschine existiert *nicht*.

Die Transformation, die es laut Kelvins bzw. Clausius' Formulierung *nicht* gibt,

heißt auch „Perpetuum mobile der zweiten Art“,⁷ sodass der zweite Hauptsatz alternativ auch so formuliert werden kann:

Es gibt kein Perpetuum mobile der zweiten Art.

Der zweite Hauptsatz kann auch bequem in einem Bild dargestellt werden und lautet dann: Die Prozesse in Abbildung 2.8 und 2.9 existieren *nicht*.

In der Formulierung von Clausius soll das Wärmebad mit der empirischen Temperatur ϑ_+ wärmer als das Bad mit der Temperatur ϑ_- sein. Es ist leicht zu zeigen, dass die Formulierungen von Kelvin (K) und Clausius (C) äquivalent sind. Hierzu beweisen wir zuerst $\neg K \Rightarrow \neg C$ und dann $\neg C \Rightarrow \neg K$ und folgern durch Kombination beider Aussagen, dass $\neg K \Leftrightarrow \neg C$ oder äquivalent $K \Leftrightarrow C$ gilt.⁸

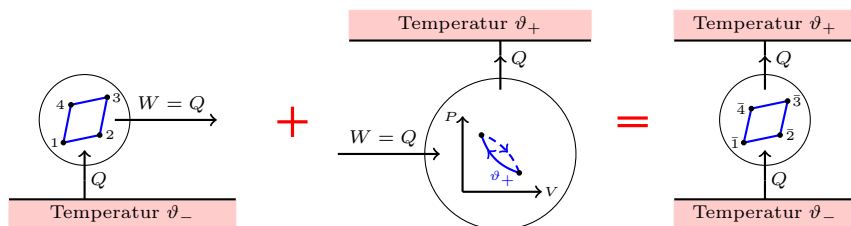


Abb. 2.10 Aus $\neg K$ folgt $\neg C$!

Wir nehmen zuerst an, dass $\neg K$ gilt. Dann existiert also eine Transformation, mit deren Hilfe man einem Wärmebad der Temperatur ϑ_- die Wärmemenge Q entnehmen und vollständig in Arbeit ($W = Q$) umsetzen kann. Diese mechanische Energie kann man vollständig in Wärme umwandeln, die dann in Kontakt zu einem Bad mit der höheren Temperatur ϑ_+ freigesetzt wird. Hierzu kann man z. B. ein klassisches ideales Gas bei der Temperatur ϑ_+ isotherm komprimieren – dabei wird Arbeit in Wärme umgewandelt – und sich anschließend frei ausdehnen lassen. Insgesamt hat man dann nur einen einzigen Effekt erreicht, nämlich Wärme aus einem kälteren in ein wärmeres Wärmebad einzuspeisen. Folglich muss $\neg C$ gelten. Man kann diese Vorgänge wie in Abbildung 2.10 grafisch darstellen.

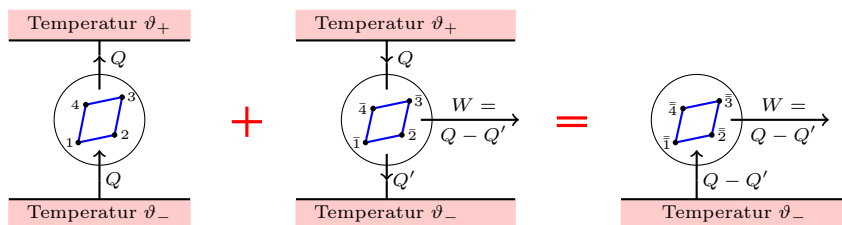


Abb. 2.11 Aus $\neg C$ folgt $\neg K$!

Nehmen wir nun umgekehrt an, dass $\neg C$ gilt, d. h., dass wir die Wärmemenge Q aus einem kälteren Bad (Temperatur ϑ_-) in ein wärmeres (Temperatur ϑ_+) einspeisen können. Wenn man diese Wärmemenge daraufhin dem wärmeren Bad wieder

⁷Ein „Perpetuum mobile der ersten Art“ würde den *ersten* Hauptsatz der Thermodynamik (also die Energieerhaltung) verletzen.

⁸Wir verwenden das Standardsymbol \neg für die Negation (Verneinung) aus der klassischen Logik, sodass $\neg K$ „nicht-K“ bzw. „nicht-Kelvin“ und $\neg C$ analog „nicht-Clausius“ bedeutet.

entnimmt, um sie teils in Arbeit umzusetzen, z. B. mit Hilfe eines Carnot-Prozesses mit einem klassischen idealen Gas als Arbeitssubstanz, dann hat man effektiv dem kälteren Bad die Wärmemenge $Q - Q'$ entnommen und diese vollständig in Arbeit umgesetzt, im Widerspruch zu „Kelvin“. Also gilt $\neg K$. Dieses Gedankenexperiment ist grafisch in Abbildung 2.11 dargestellt.

Durch Kombination der beiden Aussagen ergibt sich nun $K \Leftrightarrow C$, sodass die Formulierungen von Kelvin und Clausius in der Tat äquivalent sind.

2.7 Der zweite Hauptsatz und Carnot-Prozesse

Wir betrachten zwei gekoppelte thermodynamische Maschinen A und B, wie in Abbildung 2.12 skizziert: eine nicht notwendigerweise reversible Wärmemaschine A, die in einem Zyklus die Wärmemenge ΔQ_+^A absorbiert und die Arbeit ΔW leistet, und die (per definitionem *reversible*) Carnot-Maschine B, an der unter Abgabe der Wärmemenge ΔQ_+^B pro Zyklus die Arbeit ΔW verrichtet wird. Das Wärmebad mit der empirischen Temperatur ϑ_+ soll wärmer als das Bad mit der Temperatur ϑ_- sein. Die Carnot-Maschine wird in Abb. 2.12 also als *Kältemaschine* eingesetzt. Im Endeffekt wird dem kälteren Bad die Wärmemenge $\Delta Q_+^B - \Delta Q_+^A$ entnommen und in das wärmere Bad eingespeist (falls $\Delta Q_+^B > \Delta Q_+^A$ gilt), oder es wird $\Delta Q_+^A - \Delta Q_+^B$ in umgekehrter Richtung transportiert (im Fall $\Delta Q_+^B \leq \Delta Q_+^A$). Die erste Variante würde ein Perpetuum mobile der zweiten Art darstellen und ist somit aufgrund des zweiten Hauptsatzes ausgeschlossen. Es folgt daher, dass notwendigerweise

$$\Delta Q_+^B \leq \Delta Q_+^A$$

gilt, sodass der Wirkungsgrad der Wärmemaschine A höchstens gleich dem Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses sein kann:

$$\eta_A = \frac{\Delta W}{\Delta Q_+^A} \leq \frac{\Delta W}{\Delta Q_+^B} = \eta_B. \quad (2.16)$$

Im letzten Schritt geht entscheidend ein, dass die Wirkung der Carnot-Maschine B *reversibel* ist, sodass $\Delta W/\Delta Q_+^B$ auch den Wirkungsgrad von B darstellt, falls sie als *Wärmemaschine* eingesetzt wird. Wir kommen daher zum wichtigen Schluss, dass keine Wärmemaschine effizienter als der Carnot-Prozess ist.

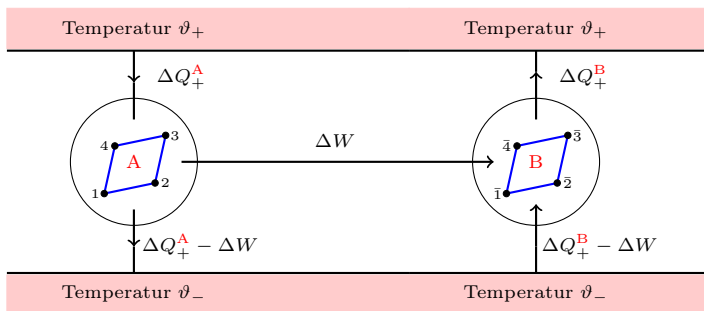


Abb. 2.12 Zwei gekoppelte thermodynamische Maschinen: B ist immer eine Carnot-Maschine.

Falls nun auch A eine Carnot-Maschine ist, kann man in obigem Gedankenexperiment die Rollen von A und B vertauschen. Zusätzlich zu (2.16) folgt nun $\eta_B \leq \eta_A$ und somit durch Kombination beider Resultate $\eta_A = \eta_B$. Alle denkbaren Carnot-Prozesse haben also denselben Wirkungsgrad, unabhängig von der Arbeitssubstanz.⁹ Dieser Wirkungsgrad kann daher lediglich von den empirischen Temperaturen ϑ_+ und ϑ_- der beiden Wärmebäder abhängen:

$$\frac{\Delta Q_-}{\Delta Q_+} = 1 - \eta = f(\vartheta_+, \vartheta_-)$$

$$f(\vartheta, \vartheta) = 1. \quad (2.17)$$

Da alle Carnot-Prozesse denselben Wirkungsgrad besitzen und wir bereits aus Gleichung (2.15) wissen, dass für den Carnot-Prozess mit einem klassischen idealen Gas als Arbeitssubstanz $0 < \eta < 1$ gilt, können wir zunächst einmal für alle Arbeitstemperaturen $\vartheta_+ \neq \vartheta_-$ folgern: $0 < f(\vartheta_+, \vartheta_-) < 1$.

Man kann die mögliche Form der Funktion $f(\vartheta_+, \vartheta_-)$ aber auch leicht konkret berechnen, indem man – wie in Abbildung 2.13 skizziert – zwei Carnot-Prozesse mit den Arbeitstemperaturen $(\vartheta_+, \vartheta_0)$ und $(\vartheta_0, \vartheta_-)$ aneinanderkoppelt. Der Gesamtprozess, der zwischen den Temperaturen ϑ_+ und ϑ_- verläuft, wird durch (2.17) bestimmt. Für die Teilprozesse gilt:

$$f(\vartheta_+, \vartheta_0) = \frac{\Delta Q_0}{\Delta Q_+}, \quad f(\vartheta_0, \vartheta_-) = \frac{\Delta Q_-}{\Delta Q_0},$$

sodass für alle $(\vartheta_+, \vartheta_0, \vartheta_-)$ folgt:

$$f(\vartheta_+, \vartheta_-) = f(\vartheta_+, \vartheta_0)f(\vartheta_0, \vartheta_-) \quad , \quad f(\vartheta, \vartheta) = 1$$

oder äquivalent:

$$\ln[f(\vartheta_+, \vartheta_-)] = \ln[f(\vartheta_+, \vartheta_0)] + \ln[f(\vartheta_0, \vartheta_-)] \quad , \quad \ln[f(\vartheta, \vartheta)] = 0. \quad (2.18)$$

Hierbei muss für alle Arbeitstemperaturen $\vartheta_+ \neq \vartheta_-$ gelten: $\ln[f(\vartheta_+, \vartheta_-)] < 0$. Wie man leicht beweist, hat die Lösung von Gleichung (2.18) für irgendeine Funktion $\tau(\vartheta)$ notwendigerweise die Form

$$\ln[f(\vartheta_+, \vartheta_-)] = \tau(\vartheta_-) - \tau(\vartheta_+).$$

Wegen $\ln(f) < 0$ gilt $\Delta\tau \equiv \tau(\vartheta_+) - \tau(\vartheta_-) > 0$. Die neue empirische Temperatur $\tau(\vartheta)$ ist also interessanterweise immer rechtsgerichtet geordnet („höher ist wärmer“),

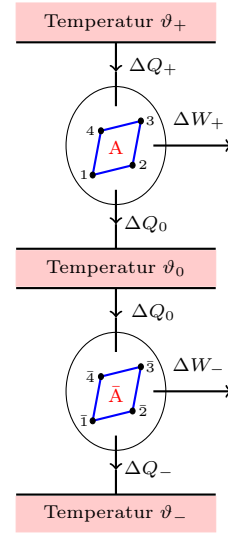


Abb. 2.13 Berechnung des Wirkungsgrades einer Carnot-Maschine

⁹Diese Aussage lässt sich leicht verallgemeinern: In der Herleitung von $\eta_A = \eta_B$ wird nicht explizit verwendet, dass A ein Carnot-Prozess ist, sondern nur, dass A *reversibel* ist. Es folgt daher generell, dass alle *reversiblen* thermodynamischen Maschinen, die zwischen zwei Wärmebädern mit den empirischen Temperaturen ϑ_+ und ϑ_- geschaltet sind, den gleichen Wirkungsgrad haben, der daher insbesondere gleich dem Wirkungsgrad des (reversiblen) Carnot-Prozesses sein muss.

sogar wenn dies für die ursprüngliche empirische Temperatur ϑ selbst nicht gilt. Der Wirkungsgrad des Gesamtprozesses folgt nun als:

$$\eta = 1 - f(\vartheta_+, \vartheta_-) = 1 - e^{-\Delta\tau} . \quad (2.19)$$

Dieses Resultat ermöglicht die Definition einer *absoluten Temperatur*, wobei „absolut“ bedeutet, dass die Temperaturskala völlig unabhängig von der verwendeten Arbeitssubstanz ist. Hierzu muss man die Beziehung zwischen der absoluten Temperatur und der Funktion $\tau(\vartheta)$ per Konvention festlegen. Erwähnt seien zwei Möglichkeiten, die beide rechtsgerichtet geordnet sind:

(Th) Fordert man, dass der Wirkungsgrad einer Carnot-Maschine nur von der Temperatur*differenz* der Bäder abhängen darf, so erhält man die *Thomson-Skala*:

$$\eta = 1 - e^{-\lambda[T_+^{(\text{Th})} - T_-^{(\text{Th})}]} ,$$

wobei der Parameter λ und der Nullpunkt der Skala noch frei zu wählen sind. Die Thomson-Temperatur ist also proportional zur Funktion $\tau(\vartheta)$.

(K) Fordert man, dass der Wirkungsgrad linear vom Temperatur*verhältnis* der Bäder abhängen soll, so erhält man die *Kelvin-Skala*:

$$\eta = 1 - \frac{T_-^{(\text{K})}}{T_+^{(\text{K})}} , \quad (2.20)$$

wobei $T^{(\text{K})}$ zunächst nur bis auf einen konstanten Faktor bestimmt ist. Dieser Faktor wird dadurch festgelegt, dass die Temperatur des Tripelpunkts von Wasser per definitionem gleich 273,16 K gesetzt wird.¹⁰ Die Kelvin-Temperatur ist somit proportional zu $\exp[\tau(\vartheta)]$.

Die absolute *Kelvin-Skala* entspricht genau der aus dem idealen Gasgesetz bekannten Gastemperatur, wie man aus dem Vergleich von (2.20) und (2.15) sieht. Beide Temperaturskalen stammen natürlich von William Thomson (Lord Kelvin). Grundsätzlich wichtig ist also, dass diese *absoluten* Temperaturen *unabhängig von der verwendeten Arbeitssubstanz* definiert werden können.

2.8 Carnot-Prozesse und Entropie

Aus dem Ausdruck für den Wirkungsgrad einer allgemeinen Carnot-Maschine:

$$\eta = 1 - \frac{\Delta Q_-}{\Delta Q_+} = 1 - \frac{T_-}{T_+}$$

folgt sofort:

$$0 = \frac{\Delta Q_+}{T_+} + \frac{-\Delta Q_-}{T_-} = \oint_c \frac{dQ}{T} , \quad (2.21)$$

¹⁰Die Bedeutung des Tripelpunkts von Wasser wird in Abschnitt [2.16.1] erklärt.

wobei der geschlossene Integrationsweg \mathcal{C} den Carnot-Prozess $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ im \mathbf{Y} - \mathbf{X} -Diagramm darstellt. Die Identität gilt nicht nur für einen Carnot-Prozess, sondern allgemein für *alle reversiblen Prozesse*, da man durch Kombination von – evtl. unendlich vielen – Carnot-Prozessen jeglichen reversiblen Prozess konstruieren kann. Führen wir nun die Notation

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

ein, dann folgt sofort aus (2.21), dass S eine Zustandsgröße ist, da für reversible Prozesse

$$\oint dS = 0$$

gilt. Diese neue Zustandsgröße wird *Entropie*¹¹ genannt. Bezeichnet man die Entropie eines Referenzzustands A willkürlich als S_A , dann folgt die Entropie eines beliebigen Zustands B als

$$S_B = S_A + \int_A^B \frac{\delta Q}{T}, \quad (2.22)$$

wobei der Pfad zwischen beiden Zuständen reversibel sein muss, ansonsten jedoch beliebig ist. Die Anwesenheit einer frei wählbaren Integrationskonstante S_A in (2.22) zeigt, dass die thermodynamische Entropie generell nur bis auf eine Konstante definiert ist. Diese Integrationskonstante kann also bei Bedarf geschickt gewählt werden – wir kommen in Abschnitt [2.9] hierauf zurück. Es sei noch darauf hingewiesen, dass der erste Hauptsatz aufgrund der Beziehung $\delta Q = T dS$ als

$dU = T dS + \mathbf{Y} \cdot d\mathbf{X} + \boldsymbol{\mu} \cdot d\mathbf{N}$

(2.23)

geschrieben werden kann. Die Temperatur und die Entropie sind daher konjugierte thermodynamische Variable.

Irreversible Kreisprozesse zwischen zwei Wärmebädern haben einen *niedrigeren* Wirkungsgrad als Carnot-Prozesse (sonst könnte man ihre Wirkung mit Hilfe eines Carnot-Prozesses doch umkehren). Für einen irreversiblen Prozess folgt also:

$$\eta = 1 - \frac{\Delta Q_-}{\Delta Q_+} < 1 - \frac{T_-}{T_+},$$

sodass

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{\Delta Q_+}{T_+} + \frac{-\Delta Q_-}{T_-} < 0 \quad (2.24)$$

gilt. Für irreversible Prozesse ist die Differentialform $\delta Q/T$ daher kein exaktes Differential. Gleichung (2.24) gilt auch für *beliebige* irreversible periodische Prozesse im \mathbf{Y} - \mathbf{X} -Diagramm.

¹¹Das zugrunde liegende griechische Wort $\tau\rho\omicron\pi\eta$ bedeutet „Umwandlung“. Clausius' Kurzversion des zweiten Hauptsatzes („Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu“ [54]) suggeriert, dass er hierbei insbesondere auch an die irreversible Umwandlung von Arbeit in Wärme gedacht hat.

Betrachten wir nun zwei thermodynamische Zustände A und B , die wir einmal durch eine irreversible und einmal durch eine reversible Zustandsänderung verbinden. Aufgrund von (2.24) gilt:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{A \rightarrow B}^{\text{irr.}} \frac{dQ}{T} + \int_{B \rightarrow A}^{\text{rev.}} dS = \int_{A \rightarrow B}^{\text{irr.}} \frac{dQ}{T} + S_A - S_B < 0$$

und daher:

$$\Delta S \equiv S_B - S_A > \int_{A \rightarrow B}^{\text{irr.}} \frac{dQ}{T}. \quad (2.25)$$

Insbesondere gilt in einem isolierten System ($dQ = 0$) für jede spontane oder irreversible Änderung:

$$\Delta S > 0.$$

Ein Gleichgewichtszustand ist nun gerade dadurch definiert, dass *keine* spontanen oder irreversiblen Zustandsänderungen auftreten, das heißt, dass Prozesse, die die Entropie erhöhen, nicht existieren. Wir kommen so zu dem folgenden wichtigen Schluss:

Die Entropie eines isolierten Systems im Gleichgewicht ist *maximal*.

2.9 Die Extensivität der Entropie

Es wurde bereits darauf hingewiesen [siehe Gleichung (2.22)], dass die Entropie in der Thermodynamik generell nur bis auf eine Konstante definiert ist. Andererseits erwartet man oder wünscht sich zumindest, dass die Entropie als Zustandsgröße *extensiv* (proportional zur Systemgröße) ist:

$$S(\lambda U, \lambda \mathbf{X}, \lambda \mathbf{N}) = \lambda S(U, \mathbf{X}, \mathbf{N}) \quad (\lambda > 0). \quad (2.26)$$

Dieser Wunsch lässt sich realisieren, indem man *als Konvention* die Integrationskonstante S_A in Gleichung (2.22) extensiv wählt: $S_{\lambda A} = \lambda S_A$. In diesem Fall folgt sofort (2.26). Differentiation von Gleichung (2.26) nach λ ergibt für $\lambda = 1$:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\mathbf{X}, \mathbf{N}} U + \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{X}} \right)_{U, \mathbf{N}} \cdot \mathbf{X} + \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{N}} \right)_{U, \mathbf{X}} \cdot \mathbf{N} = S, \quad (2.27)$$

wobei die Notation $\frac{\partial}{\partial \mathbf{X}}$ bzw. $\frac{\partial}{\partial \mathbf{N}}$ den üblichen Gradienten bezeichnet: $\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{X}} \right)_i = \frac{\partial}{\partial X_i}$ und analog $\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{N}} \right)_i = \frac{\partial}{\partial N_i}$. Die bei der partiellen Ableitung jeweils festgehaltenen Variablen werden als untere Indizes angegeben. Wegen des ersten Hauptsatzes in der Form (2.23), oder äquivalent:

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{1}{T} \mathbf{Y} \cdot d\mathbf{X} - \frac{1}{T} \boldsymbol{\mu} \cdot d\mathbf{N}, \quad (2.28)$$

gilt:

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

sodass sich (2.27) reduziert auf:

$$S(U, \mathbf{X}, \mathbf{N}) = \frac{U}{T} - \frac{1}{T} \mathbf{X} \cdot \mathbf{Y} - \frac{1}{T} \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{N}$$

oder auch:

$$\boxed{U = TS + \mathbf{X} \cdot \mathbf{Y} + \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{N} .} \quad (2.29)$$

Dies ist die *Euler-Gleichung* oder *Fundamentalgleichung* der Thermodynamik, deren Gültigkeit also aus der Möglichkeit der Wahl einer extensiven Entropie folgt.

Kombination des Differentials von (2.29) mit dem ersten Hauptsatz (2.23) ergibt eine weitere wichtige Gleichung, die sogenannte *Gibbs-Duhem-Gleichung*:

$$\boxed{0 = SdT + \mathbf{X} \cdot d\mathbf{Y} + \mathbf{N} \cdot d\boldsymbol{\mu} .} \quad (2.30)$$

Sie stellt eine lineare Beziehung zwischen den Differentialen der *intensiven* thermodynamischen Variablen her. Auch die Gibbs-Duhem-Gleichung beruht also auf der Möglichkeit der Wahl einer extensiven Entropie.

2.10 Thermodynamik der Photonen- und Phononengase

Photonen- und Phononengase bilden in der Thermodynamik insofern eine Ausnahme, als der erste Hauptsatz in der Form (2.23) und insbesondere die Beziehung

$$\boldsymbol{\mu} = \left(\frac{\partial U}{\partial \mathbf{N}}\right)_{S,\mathbf{X}} \quad (2.31)$$

zwischen der inneren Energie und dem chemischen Potential für solche Gase *nicht* zutreffen. Der Grund ist, dass für Photonen- und Phononengase die Teilchenzahl, die Entropie und die extensiven mechanischen Variablen (hier also lediglich das Volumen) prinzipiell nicht unabhängig variiert werden können.

Beispielsweise für das Photonengas sieht man dies wie folgt ein: Man erhält seine *innere Energie* durch Integration der Energiedichte $u(\omega, T) = \hbar\omega \rho(\omega, T)$ des Planck'schen Strahlungsgesetzes (1.5) über alle Frequenzen:

$$U = V \int_0^\infty d\omega \hbar\omega \rho(\omega, T) = \frac{4\sigma}{c} VT^4 \quad , \quad \sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60\hbar^3 c^2} . \quad (2.32)$$

Hierbei kann $\rho(\omega, T) = 2\nu(\omega)/[e^{\hbar\omega/k_B T} - 1]$ mit $\nu(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi^2 c^3}$ als *Dichte* der Photonen mit Energie $\hbar\omega$ interpretiert werden. Der Ausdruck (2.32) für die innere

Energie wird als das *Stefan-Boltzmann-Gesetz* und der Vorfaktor σ als die Stefan-Boltzmann-Konstante bezeichnet. Außerdem sind der *Druck* und die *Entropie* des Photonengases durch

$$P = \frac{4\sigma}{3c}T^4 \quad , \quad S = \frac{16\sigma}{3c}VT^3 \quad (2.33)$$

gegeben.¹² Alle drei Größen (U , P und S) werden also vollständig durch das Volumen V und die Temperatur T des schwarzen Strahlers festgelegt. Der zentrale Punkt ist nun, dass die Photonenzahl N keine unabhängige thermodynamische Größe ist, sondern ebenfalls vollständig durch T und V festgelegt wird:¹³

$$N = V \int_0^\infty d\omega \rho(\omega, T) = \frac{2\zeta(3)}{\pi^2} V \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \quad , \quad \zeta(3) = 1,20205 \dots \quad (2.34)$$

sodass die Differentiale dS , dV und dN im ersten Hauptsatz (2.23) nicht unabhängig variiert werden können: Die Vorgabe von dS und dV legt dN fest.¹⁴ Folglich hat der Begriff „chemisches Potential“ als partielle Ableitung der inneren Energie nach der Teilchenzahl bei festem S und V , wie in (2.31), für das Photonengas weder physikalisch noch mathematisch eine Bedeutung: Photonen *haben kein* chemisches Potential. Analoges gilt für ein Phononengas, da auch die Phononenzahl vollständig durch Temperatur und Volumen festgelegt wird. Auf das mikroskopische Bild der Erzeugung von Photonen in einem Hohlraumstrahler der Temperatur T gehen wir in den Abschnitten [4.2.1] und [7.1.2] genauer ein.

Der thermodynamische Formalismus für Photonen und Phononen weicht daher von der allgemeinen Behandlung ab. Anders als in Abschnitt [2.2] kann sämtliche Energie, die vom System absorbiert wird, wenn seine Temperatur ansteigt, ohne dass Arbeit geleistet wird ($dV = 0$), nun als *Wärme* klassifiziert werden. Dementsprechend lautet der erste Hauptsatz für Photonen und Phononen statt (2.6):

$$dU = \delta Q - PdV \quad .$$

Analog zur allgemeinen Behandlung kann man mit dem Photonen- oder Phononengas eine Carnot-Maschine konstruieren, die – wie alle Carnot-Prozesse – den Wirkungsgrad $\eta = 1 - T_-/T_+$ hat. Da beliebige reversible Prozesse durch Kombination von (evtl. unendlich vielen) Carnot-Prozessen konstruiert werden können, gilt mit $dS \equiv \delta Q/T$ wiederum $\oint dS = 0$, sodass die Entropie auch für Photonen und Phononen eine Zustandsgröße ist. Der erste Hauptsatz erhält somit die Form

$dU = TdS - PdV \quad .$

(2.35)

Man kann die Entropie wiederum (als *Konvention*) extensiv wählen,

$S(\lambda U, \lambda V) = \lambda S(U, V) \quad ,$

¹²Für eine Berechnung siehe Übungsaufgabe 2.11 und Abschnitt [4.2.1].

¹³Allgemein ist Riemanns Zetafunktion durch $\zeta(s) \equiv \sum_{k=1}^\infty k^{-s}$ mit $\text{Re}(s) > 1$ definiert.

¹⁴Der Vergleich von Gleichung (2.33) und (2.34) zeigt sogar, dass im Fall des Photonengases die Entropie $S \propto VT^3$ und die Teilchenzahl $N \propto VT^3$ proportional zueinander sind und somit bis auf einen Vorfaktor physikalisch die gleiche physikalische Größe beschreiben.

und erhält nun die Beziehungen

$$S(U, V) = \frac{1}{T}(U + PV) \quad , \quad \boxed{U(S, V) = TS - PV} \quad (2.36)$$

Kombination des Differentials von $U(S, V)$ in (2.36) mit dem ersten Hauptsatz in der Form (2.35) ergibt nun $0 = SdT - VdP$ für die Gibbs-Duhem-Beziehung. Beispielsweise für das Photonengas erhält man durch Kombination von (2.32) und (2.33) die expliziten Ausdrücke

$$S(U, V) = \frac{4}{3} \left(\frac{4\sigma V}{c} \right)^{1/4} U^{3/4} \quad , \quad U(S, V) = \frac{3}{4} \left(\frac{3c}{16\sigma V} \right)^{1/3} S^{4/3} \quad (2.37)$$

für die Entropie $S(U, V)$ und die innere Energie $U(S, V)$. Ausgehend von den allgemeinen Beziehungen $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ und $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ überprüft man leicht die Formeln (2.33) für den Druck und die Entropie des schwarzen Strahlers.

2.11 Thermodynamische Potentiale

Thermodynamische Potentiale sind Energiefunktionen, die sich voneinander durch die Wahl der unabhängigen Variablen unterscheiden. Zwei Beispiele sind die innere Energie $U(S, \mathbf{X}, \mathbf{N})$ und das „großkanonische Potential“ $\Omega(T, \mathbf{X}, \boldsymbol{\mu})$, die also durch die unterschiedlichen Variablensätze $(S, \mathbf{X}, \mathbf{N})$ und $(T, \mathbf{X}, \boldsymbol{\mu})$ charakterisiert werden. Alle thermodynamischen Potentiale sind mathematisch äquivalent, da sie mit Hilfe von Legendre-Transformationen auseinander bestimmt werden können. Sie erhalten daher grundsätzlich alle dieselbe physikalische Information. Von den unzähligen, im Prinzip definierbaren thermodynamischen Potentialen haben nur einige wenige praktische Bedeutung. Neben der inneren Energie sind wichtig: die Enthalpie $H(S, \mathbf{Y}, \mathbf{N})$, die Helmholtz'sche freie Energie $F(T, \mathbf{X}, \mathbf{N})$, die Gibbs'sche freie Energie oder auch freie Enthalpie $G(T, \mathbf{Y}, \mathbf{N})$ und das bereits genannte großkanonische Potential $\Omega(T, \mathbf{X}, \boldsymbol{\mu})$. Wir erörtern im Folgenden die verschiedenen Potentiale und ihre physikalische Relevanz.

2.11.1 Die innere Energie $U(S, \mathbf{X}, \mathbf{N})$

Die innere Energie U hängt laut (2.29) gemäß $U = TS + \mathbf{X} \cdot \mathbf{Y} + \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{N}$ mit den verschiedenen thermischen, mechanischen und chemischen thermodynamischen Variablen zusammen. Das Differential von U ist für *reversible* Prozesse durch den ersten Hauptsatz in der Form (2.23) gegeben:

$$\boxed{dU = TdS + \mathbf{Y} \cdot d\mathbf{X} + \boldsymbol{\mu} \cdot d\mathbf{N} \quad ,}$$

sodass $U = U(S, \mathbf{X}, \mathbf{N})$ eine Funktion der *extensiven* Variablen ist. Aus den Ableitungen der inneren Energie:

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

folgen sofort die *Maxwell-Relationen*

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial \mathbf{X}}\right)_{S,\mathbf{N}} &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{X}} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial \mathbf{X}}\right) = \left(\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial S}\right)_{\mathbf{X},\mathbf{N}} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial \mathbf{N}}\right)_{S,\mathbf{X}} &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{N}} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial \mathbf{N}}\right) = \left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial S}\right)_{\mathbf{X},\mathbf{N}} \\ \left(\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial \mathbf{N}}\right)_{S,\mathbf{X}} &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{N}} \left(\frac{\partial U}{\partial \mathbf{X}}\right) = \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{X}} \left(\frac{\partial U}{\partial \mathbf{N}}\right)\right]^T = \left[\left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial \mathbf{X}}\right)_{S,\mathbf{N}}\right]^T,\end{aligned}$$

wobei wir mit A^T die *Transponierte* einer Matrix A andeuten und im zweiten und dritten Schritt der letzten Zeile die übliche Notation

$$\left(\frac{\partial \mathbf{a}}{\partial \mathbf{b}}\right)_{ij} \equiv \frac{\partial a_i}{\partial b_j} \quad (2.38)$$

für die Matrix der Ableitungen (Jacobi-Matrix) verwenden.

Die physikalische Bedeutung der inneren Energie wird klar, wenn man kleine *irreversible* Zustandsänderungen betrachtet. Wir wissen bereits aus (2.25), dass in diesem Fall $dS > dQ/T$ gilt. Es folgt also aufgrund des ersten Hauptsatzes:

$$dU - \mathbf{Y} \cdot d\mathbf{X} - \boldsymbol{\mu} \cdot d\mathbf{N} = dQ < TdS$$

oder auch

$$dU < TdS + \mathbf{Y} \cdot d\mathbf{X} + \boldsymbol{\mu} \cdot d\mathbf{N}.$$

Für irreversible Zustandsänderungen *bei konstantem* S , \mathbf{X} und \mathbf{N} (man denke z. B. an spontane Dichtefluktuationen in einem isolierten System, das keine Arbeit verrichtet) gilt also:

$$dU < 0.$$

Da solche spontanen Zustandsänderungen im *Gleichgewichtszustand* per definitionem *nicht* möglich sind, ist die innere Energie im Gleichgewichtszustand eines Systems mit festem $(S, \mathbf{X}, \mathbf{N})$ offenbar minimal.

2.11.2 Die Enthalpie $H(S, \mathbf{Y}, \mathbf{N})$

Die Enthalpie¹⁵ ist nützlich bei der Beschreibung von irreversiblen Prozessen in Systemen mit konstantem $(S, \mathbf{Y}, \mathbf{N})$. Die Enthalpie folgt aus der inneren Energie durch eine Legendre-Transformation:

$$H \equiv U - \mathbf{X} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial \mathbf{X}}\right)_{S,\mathbf{N}} = U - \mathbf{X} \cdot \mathbf{Y} = TS + \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{N},$$

wobei (2.29) verwendet wurde. Das Differential von H folgt für *reversible* Prozesse aus (2.23) als:

$$dH = d(U - \mathbf{X} \cdot \mathbf{Y}) = TdS - \mathbf{X} \cdot d\mathbf{Y} + \boldsymbol{\mu} \cdot d\mathbf{N}.$$

¹⁵Das griechische Wort $\theta\acute{\alpha}\lambda\pi\omicron\varsigma$ bedeutet „Hitze, Wärme“.

Die Ableitungen von H nach den unabhängigen Variablen $(S, \mathbf{Y}, \mathbf{N})$ sind also gegeben durch:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{\mathbf{Y}, \mathbf{N}}, \quad \mathbf{X} = - \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{Y}} \right)_{S, \mathbf{N}}, \quad \boldsymbol{\mu} = \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{N}} \right)_{S, \mathbf{Y}},$$

und die Maxwell-Relationen folgen als:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial \mathbf{Y}} \right)_{S, \mathbf{N}} &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{Y}} \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right) = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{Y}} \right) = - \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial S} \right)_{\mathbf{Y}, \mathbf{N}} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial \mathbf{N}} \right)_{S, \mathbf{Y}} &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{N}} \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right) = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{N}} \right) = \left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial S} \right)_{\mathbf{Y}, \mathbf{N}} \\ - \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{N}} \right)_{S, \mathbf{Y}} &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{N}} \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{Y}} \right) = \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{Y}} \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{N}} \right) \right]^T = \left[\left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial \mathbf{Y}} \right)_{S, \mathbf{N}} \right]^T, \end{aligned}$$

wobei im zweiten und dritten Schritt der letzten Zeile wieder die Konvention (2.38) verwendet wurde. Für *irreversible* Prozesse gilt die Ungleichung

$$dH < TdS - \mathbf{X} \cdot d\mathbf{Y} + \boldsymbol{\mu} \cdot d\mathbf{N},$$

sodass für spontane Prozesse bei konstantem $(S, \mathbf{Y}, \mathbf{N})$

$$dH < 0$$

gilt. Da solche Prozesse in einem Gleichgewichtszustand *nicht* möglich sind, ist die Enthalpie in einem Gleichgewicht bei festem $(S, \mathbf{Y}, \mathbf{N})$ offenbar minimal.

2.11.3 Die (Helmholtz'sche) freie Energie $F(T, \mathbf{X}, \mathbf{N})$

Um die Helmholtz'sche freie Energie $F(T, \mathbf{X}, \mathbf{N})$ zu erhalten, führen wir wiederum eine Legendre-Transformation durch, nun bezüglich der Entropievariablen:

$$F \equiv U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{\mathbf{X}, \mathbf{N}} = U - TS = \mathbf{Y} \cdot \mathbf{X} + \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{N}.$$

Für *reversible* Prozesse folgt aus (2.23):

$$dF = d(U - TS) = -SdT + \mathbf{Y} \cdot d\mathbf{X} + \boldsymbol{\mu} \cdot d\mathbf{N}.$$

Die ersten Ableitungen der freien Energie sind also:

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

und die Maxwell-Relationen folgen mit (2.38) als:

$$\begin{aligned} - \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{X}} \right)_{T, \mathbf{N}} &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{X}} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial \mathbf{X}} \right) = \left(\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial T} \right)_{\mathbf{X}, \mathbf{N}} \\ - \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{N}} \right)_{T, \mathbf{X}} &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{N}} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial \mathbf{N}} \right) = \left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial T} \right)_{\mathbf{X}, \mathbf{N}} \\ \left(\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial \mathbf{N}} \right)_{T, \mathbf{X}} &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{N}} \left(\frac{\partial F}{\partial \mathbf{X}} \right) = \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{X}} \left(\frac{\partial F}{\partial \mathbf{N}} \right) \right]^T = \left[\left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial \mathbf{X}} \right)_{T, \mathbf{N}} \right]^T. \end{aligned}$$

Für *irreversible* Prozesse gilt:

$$dF < -SdT + \mathbf{Y} \cdot d\mathbf{X} + \boldsymbol{\mu} \cdot d\mathbf{N} ,$$

sodass für spontane Prozesse bei konstantem $(T, \mathbf{X}, \mathbf{N})$

$$dF < 0$$

gilt. Wir schließen hieraus, dass die freie Energie F in einem *Gleichgewichtszustand* bei festem $(T, \mathbf{X}, \mathbf{N})$ offenbar minimal ist.

Die Bezeichnung von $F(T, \mathbf{X}, \mathbf{N})$ als „freie“ Energie (oder auf Englisch als „available energy“) geht auf Hermann von Helmholtz (1882) bzw. James Clerk Maxwell (1871) zurück. Die Idee hinter der Formulierung ist, dass die interne Arbeit $dW_{\text{int}} \equiv dW + \mathbf{Y} \cdot d\mathbf{X}$, die bei einer infinitesimalen Zustandsänderung bei konstantem $(T, \mathbf{X}, \mathbf{N})$ geleistet werden kann, höchstens gleich $-dF$ ist:

$$dW_{\text{int}} = dW + \mathbf{Y} \cdot d\mathbf{X} = -(dU - dQ - \boldsymbol{\mu} \cdot d\mathbf{N}) \leq -(dU - TdS) = -d(U - TS) = -dF .$$

Im zweiten Schritt verwendeten wir $d\mathbf{X} = \mathbf{0}$ und den ersten Hauptsatz, im dritten $d\mathbf{N} = \mathbf{0}$ sowie die Ungleichung $dS \geq dQ/T$ aus (2.25) und im vierten Schritt den isothermen Charakter des Prozesses: $SdT = 0$. Das Gleichheitszeichen, $dW_{\text{int}} = -dF$, gilt für *reversible* Prozesse. Hierbei ist die Energie $-dF$ also „frei“, in Arbeit umgesetzt zu werden.

2.11.4 Die freie Enthalpie $G(T, \mathbf{Y}, \mathbf{N})$

Auch die Gibbs'sche freie Energie oder freie Enthalpie ist mit Hilfe einer Legendre-Transformation aus den anderen thermodynamischen Potentialen herleitbar:

$$G \equiv F - \mathbf{X} \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial \mathbf{X}} \right)_{T, \mathbf{N}} = F - \mathbf{X} \cdot \mathbf{Y} = U - TS - \mathbf{X} \cdot \mathbf{Y} = \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{N} \quad (2.39)$$

oder alternativ:

$$G \equiv H - S \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{\mathbf{Y}, \mathbf{N}} = H - TS = U - \mathbf{X} \cdot \mathbf{Y} - TS = \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{N} .$$

Das Differential von G für *reversible* Prozesse ist:

$$dG = d(F - \mathbf{X} \cdot \mathbf{Y}) = -SdT - \mathbf{X} \cdot d\mathbf{Y} + \boldsymbol{\mu} \cdot d\mathbf{N} ,$$

sodass die ersten Ableitungen von G gegeben sind durch

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{\mathbf{Y}, \mathbf{N}} , \quad \mathbf{X} = - \left(\frac{\partial G}{\partial \mathbf{Y}} \right)_{T, \mathbf{N}} , \quad \boldsymbol{\mu} = \left(\frac{\partial G}{\partial \mathbf{N}} \right)_{T, \mathbf{Y}} .$$

Die Maxwell-Relationen lauten mit (2.38):

$$\begin{aligned} - \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{Y}} \right)_{T, \mathbf{N}} &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{Y}} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial \mathbf{Y}} \right) = - \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial T} \right)_{\mathbf{Y}, \mathbf{N}} \\ - \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{N}} \right)_{T, \mathbf{Y}} &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{N}} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial \mathbf{N}} \right) = \left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial T} \right)_{\mathbf{Y}, \mathbf{N}} \\ - \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{N}} \right)_{T, \mathbf{Y}} &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{N}} \left(\frac{\partial G}{\partial \mathbf{Y}} \right) = \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{Y}} \left(\frac{\partial G}{\partial \mathbf{N}} \right) \right]^T = \left[\left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial \mathbf{Y}} \right)_{T, \mathbf{N}} \right]^T . \end{aligned}$$

Für *irreversible* Prozesse gilt:

$$dG < -SdT - \mathbf{X} \cdot d\mathbf{Y} + \mu \cdot d\mathbf{N} ,$$

sodass für spontane Prozesse bei festem $(T, \mathbf{Y}, \mathbf{N})$

$$dG < 0$$

gilt. Für Gleichgewichtszustände von Systemen mit fest vorgegebenem $(T, \mathbf{Y}, \mathbf{N})$ ist die freie Enthalpie G also minimal. Die Enthalpie und die freie Enthalpie sind besonders in der Chemie sehr wichtig, da chemische Reaktionen normalerweise bei konstantem \mathbf{Y} (nämlich bei konstantem Druck) stattfinden.

Die Bezeichnung von $G(T, \mathbf{Y}, \mathbf{N})$ als „freie“ Enthalpie wird nun [analog zur Bezeichnung für $F(T, \mathbf{X}, \mathbf{N})$ im letzten Abschnitt] dadurch erklärt, dass die Arbeit dW_{int} , die bei einer infinitesimalen Zustandsänderung bei konstantem $(T, \mathbf{Y}, \mathbf{N})$ geleistet werden kann, höchstens gleich $-dG$ ist:

$$dW_{\text{int}} = dW + \mathbf{Y} \cdot d\mathbf{X} = (\dots) \leq -dF + \mathbf{Y} \cdot d\mathbf{X} = -d(F - \mathbf{Y} \cdot \mathbf{X}) = -dG .$$

Im zweiten und dritten Schritt verwendeten wir $dW \leq -dF$ aus Abschnitt [2.11.3] und im vierten $d\mathbf{Y} = \mathbf{0}$. Das Gleichheitszeichen, $dW_{\text{int}} = -dG$, gilt für *reversible* Prozesse. Nun ist hierbei die Energie $-dG$ „frei“, in Arbeit umgesetzt zu werden.

2.11.5 Das großkanonische Potential $\Omega(T, \mathbf{X}, \mu)$

Das großkanonische Potential ist relevant für Systeme, in denen das chemische Potential statt der Teilchenzahl vorgegeben wird, für Systeme also, die an ein Teilchenbad angekoppelt sind. Man erhält Ω aus der Helmholtz'schen freien Energie mit Hilfe einer Legendre-Transformation:

$$\Omega \equiv F - \mathbf{N} \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial \mathbf{N}} \right)_{T, \mathbf{X}} = F - \mathbf{N} \cdot \mu = U - TS - \mathbf{N} \cdot \mu = \mathbf{X} \cdot \mathbf{Y} .$$

Das Differential von Ω ist für *reversible* Prozesse gegeben durch

$$d\Omega = d(F - \mathbf{N} \cdot \mu) = -SdT + \mathbf{Y} \cdot d\mathbf{X} - \mathbf{N} \cdot d\mu .$$

Die ersten Ableitungen sind:

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\mathbf{X}, \mu} , \quad \mathbf{Y} = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mathbf{X}} \right)_{T, \mu} , \quad \mathbf{N} = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, \mathbf{X}} ,$$

und die Maxwell-Relationen lauten mit (2.38):

$$\begin{aligned} - \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{X}} \right)_{T, \mu} &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{X}} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mathbf{X}} \right) = \left(\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial T} \right)_{\mathbf{X}, \mu} \\ - \left(\frac{\partial S}{\partial \mu} \right)_{T, \mathbf{X}} &= \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right) = - \left(\frac{\partial \mathbf{N}}{\partial T} \right)_{\mathbf{X}, \mu} \\ \left(\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial \mu} \right)_{T, \mathbf{X}} &= \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mathbf{X}} \right) = \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{X}} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right) \right]^T = - \left[\left(\frac{\partial \mathbf{N}}{\partial \mathbf{X}} \right)_{T, \mu} \right]^T . \end{aligned}$$

Für *irreversible* Prozesse gilt:

$$d\Omega < -SdT + \mathbf{Y} \cdot d\mathbf{X} - \mathbf{N} \cdot d\boldsymbol{\mu} ,$$

sodass für spontane Prozesse bei konstantem $(T, \mathbf{X}, \boldsymbol{\mu})$ folgt:

$$d\Omega < 0 .$$

In Systemen mit festem $(T, \mathbf{X}, \boldsymbol{\mu})$ ist das großkanonische Potential daher im Gleichgewichtszustand minimal.

2.11.6 Weitere thermodynamische Potentiale?

Die Frage, ob es neben (U, H, F, G, Ω) noch andere physikalisch relevante thermodynamische Potentiale gibt, ist durchaus berechtigt. Natürlich kann man im Prinzip noch unzählige weitere Potentiale konstruieren, indem man bezüglich einiger \mathbf{X} - oder \mathbf{Y} -, $\boldsymbol{\mu}$ - oder \mathbf{N} -Komponenten Legendre-transformiert und bezüglich aller anderen nicht. Alle diese Potentiale könnten – abhängig von der physikalischen Situation – prinzipiell von Interesse sein. Falls wir uns der Einfachheit halber auf Potentiale beschränken, die entweder vollständig von \mathbf{X} oder vollständig von \mathbf{Y} und entweder von \mathbf{N} oder von $\boldsymbol{\mu}$ abhängen, wären noch die folgenden Potentiale denkbar:

$$\Phi_6(S, \mathbf{X}, \boldsymbol{\mu}) \quad , \quad \Phi_7(S, \mathbf{Y}, \boldsymbol{\mu}) \quad , \quad \Phi_8(T, \mathbf{Y}, \boldsymbol{\mu}) .$$

Die Potentiale Φ_6 und Φ_7 wären relevant für Systeme, die Teilchen, aber keine Wärme, mit der Umgebung austauschen können. Eine solche Situation ist zwar vielleicht nicht unmöglich (man denke an den thermomechanischen Effekt in flüssigem ^4He , siehe z. B. Ref. [48]), aber doch so speziell, dass Φ_6 und Φ_7 in der Praxis kaum interessant sind. Der Grund, weshalb Φ_8 nicht interessant ist, wird spätestens dann klar, wenn man dieses Potential mit Hilfe einer Legendre-Transformation aus Ω oder G herleitet:

$$\Phi_8(T, \mathbf{Y}, \boldsymbol{\mu}) = \Omega - \mathbf{X} \cdot \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mathbf{X}} \right)_{T, \boldsymbol{\mu}} = \Omega - \mathbf{X} \cdot \mathbf{Y} = 0 .$$

Dies hätte man auch leicht ohne Berechnung sehen können. Ein nicht-triviales extensives thermodynamisches Potential kann natürlich nicht nur von rein intensiven Variablen abhängen.

Die durch Legendre-Transformationen definierten Verknüpfungen zwischen den verschiedenen thermodynamischen Potentialen sind unter Angabe der Variablen, bezüglich derer transformiert wird, in Abbildung 2.14 dargestellt.

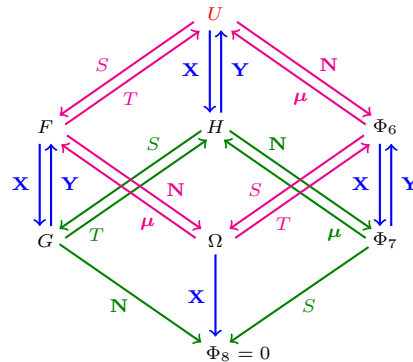


Abb. 2.14 Thermodynamische Potentiale

2.11.7 Thermodynamische Potentiale für Photonen und Phononen

Aus Abschnitt [2.10] ist bekannt, dass für Photonen- und Phononengase eine reduzierte Thermodynamik (ohne chemische Variable) gilt, da die Teilchenzahl in diesem Fall nicht unabhängig von den thermischen und mechanischen Variablen variiert werden kann. Das Differential der inneren Energie $U(S, V)$ ist für Photonen und Phononen bekanntlich durch $dU = TdS - PdV$ gegeben, sodass sich Temperatur und Druck aus der inneren Energie gemäß $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ und $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ berechnen lassen. Es gilt die Euler-Gleichung $U = TS - PV$, und es gibt in dieser reduzierten Thermodynamik nur eine einzige Maxwell-Relation:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V.$$

Durch Legendre-Transformation erhält man die Enthalpie des Photonen- oder Phononengases:

$$H(S, P) = U - V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = U + PV = TS.$$

Das Differential der Enthalpie ist $dH = TdS + VdP$, sodass die Ableitungen durch $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T$ und $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$ gegeben sind. Die Maxwell-Relation lautet in diesem Fall $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$. Ebenfalls durch Legendre-Transformation, nun allerdings bezüglich der thermischen Variablen S , erhält man aus der inneren Energie die Helmholtz'sche freie Energie,

$$F(T, V) = U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = U - TS = -PV,$$

mit dem Differential $dF = -SdT - PdV$ und den Ableitungen $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ und $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$. Die Maxwell-Relation ist in diesem Fall durch $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ gegeben.

Das einzige andere thermodynamische Potential, das in dieser reduzierten Thermodynamik definiert werden kann, ist die freie Enthalpie, die z. B. aus $F(T, V)$ durch Legendre-Transformation bezüglich V folgt. Für Photonen und Phononen ist die freie Enthalpie $G(T, P)$ jedoch nicht sonderlich interessant:

$$G(T, P) = F - V \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = F + PV = 0.$$

Wiederum kann ein extensives thermodynamisches Potential, das lediglich von intensiven Variablen abhängen soll, nur gleich null sein.

Für das Photonengas in einem schwarzen Strahler kann man die thermodynamischen Potentiale auch explizit angeben. Die innere Energie $U(S, V)$ findet sich bereits in (2.37). Die Enthalpie $H(S, P)$ und die Helmholtz'sche freie Energie $F(T, V)$ sind gegeben durch

$$H(S, P) = S \left(\frac{3cP}{4\sigma}\right)^{1/4}, \quad F(T, V) = -\frac{4\sigma}{3c}VT^4,$$

und die freie Enthalpie $G(T, P)$ ist, wie gesagt, gleich null. Es ist klar, dass die extensiven Potentiale H und F lineare Funktionen von S bzw. V sein müssen, da S und V die einzigen extensiven Variablen dieser Potentiale sind.

2.12 Antwortfunktionen

Antwortfunktionen oder Suszeptibilitäten beschreiben die Reaktion eines Systems beim Anlegen eines Felds. Beispiele solcher Felder sind die Temperatur, der Druck, das Magnetfeld usw., also die üblichen *intensiven* thermodynamischen Variablen. Die Struktur der Antwortfunktion, die wir hier mit χ bezeichnen, ist immer dieselbe:

$$\chi = -\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mathbf{f}^2} \quad (\mathbf{f} \in \{T, \mathbf{Y}, \boldsymbol{\mu}\}) , \quad (2.40)$$

wobei Φ ein thermodynamisches Potential ist, das von der intensiven Variablen \mathbf{f} abhängt. Die restlichen unabhängigen Variablen von Φ sollen bei der Differentiation konstant gehalten werden.

Sei nun \mathbf{F} die zu \mathbf{f} konjugierte *extensive* Variable, die durch einmalige Differentiation aus Φ hergeleitet werden kann, dann hat die Antwortfunktion χ die Struktur einer einmaligen Ableitung von \mathbf{F} nach \mathbf{f} :

$$\mathbf{F} \equiv -\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{f}} \quad (\mathbf{F} \in \{S, \mathbf{X}, \mathbf{N}\}) \quad , \quad \chi = \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{f}} .$$

Diese Formel zeigt also, dass eine Antwortfunktion ein Maß dafür ist, wie empfindlich ein System auf ein Feld reagiert, d. h., wie schnell \mathbf{F} beim Anlegen von \mathbf{f} anwächst. Wir diskutieren im Folgenden die wichtigsten Beispiele.

2.12.1 Die Wärmekapazität

Die Wärmekapazität $C = dQ/dT$ bestimmt die Wärmemenge dQ , die benötigt wird, um die Temperatur des Systems um dT zu erhöhen. Es gibt verschiedene Varianten $C_{\alpha, \beta}$, abhängig davon, welche thermodynamischen Variablen (α, β) bei der Wärmezufuhr konstant gehalten werden sollen. Wir betrachten im Folgenden die zwei wichtigsten Varianten, $C_{\mathbf{X}, \mathbf{N}}$ und $C_{\mathbf{Y}, \mathbf{N}}$. Es wird angenommen, dass alle auftretenden Zustandsänderungen *reversibel* sind.

Die Wärmekapazität $C_{\mathbf{X}, \mathbf{N}}$ folgt sofort aus $dQ = TdS$ und der Beziehung $S(T, \mathbf{X}, \mathbf{N}) = -(\partial F/\partial T)_{\mathbf{X}, \mathbf{N}}$ als:

$$C_{\mathbf{X}, \mathbf{N}} = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{\mathbf{X}, \mathbf{N}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathbf{X}, \mathbf{N}} = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{\mathbf{X}, \mathbf{N}} . \quad (2.41)$$

Analog folgt aus der Beziehung $S(T, \mathbf{Y}, \mathbf{N}) = -(\partial G/\partial T)_{\mathbf{Y}, \mathbf{N}}$ zwischen Entropie und freier Enthalpie für die Wärmekapazität $C_{\mathbf{Y}, \mathbf{N}}$:

$$C_{\mathbf{Y}, \mathbf{N}} = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{\mathbf{Y}, \mathbf{N}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathbf{Y}, \mathbf{N}} = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{\mathbf{Y}, \mathbf{N}} . \quad (2.42)$$

Offensichtlich haben die Größen

$$\frac{1}{T} C_{\mathbf{X}, \mathbf{N}} = - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{\mathbf{X}, \mathbf{N}} \quad \text{und} \quad \frac{1}{T} C_{\mathbf{Y}, \mathbf{N}} = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{\mathbf{Y}, \mathbf{N}}$$

genau die Struktur von *thermischen* Antwortfunktionen, für die das allgemeine Feld \mathbf{f} lediglich eine einzelne Komponente $f = T$ besitzt.

2.12.2 Mechanische Antwortfunktionen

Wie der Name schon andeutet, übernimmt bei der mechanischen Antwortfunktion das mechanische Feld \mathbf{Y} die Rolle von \mathbf{f} in (2.40). Die wichtigsten Varianten sind die *isotherme Suszeptibilität*, die aufgrund der Beziehung $\mathbf{X} = -(\partial G / \partial \mathbf{Y})_{T, \mathbf{N}}$ gleich

$$\chi_{T, \mathbf{N}} \equiv \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{Y}} \right)_{T, \mathbf{N}} = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \mathbf{Y}^2} \right)_{T, \mathbf{N}} \quad (2.43)$$

ist, und die *adiabatische Suszeptibilität*, die aufgrund von $\mathbf{X} = -(\partial H / \partial \mathbf{Y})_{S, \mathbf{N}}$ gleich

$$\chi_{S, \mathbf{N}} \equiv \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{Y}} \right)_{S, \mathbf{N}} = - \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{Y}^2} \right)_{S, \mathbf{N}}$$

ist. Beide Suszeptibilitäten haben offensichtlich die Struktur einer Antwortfunktion. Eine gemischt thermisch-mechanische Variante der Antwortfunktion ist

$$\alpha_{\mathbf{N}} \equiv \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial T} \right)_{\mathbf{Y}, \mathbf{N}} = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial \mathbf{Y}} \right)_{\mathbf{N}}, \quad (2.44)$$

wobei also nach zwei unterschiedlichen intensiven Variablen (Feldern) abgeleitet wird. Die Formeln (2.42), (2.43) und (2.44) kann man auch kompakt miteinander kombinieren, indem man ein verallgemeinertes angelegtes Feld $\mathbf{f} \equiv (T, \mathbf{Y})$ einführt:

$$\chi_{\mathbf{N}} \equiv \begin{pmatrix} \frac{1}{T} C_{\mathbf{Y}, \mathbf{N}} & \alpha_{\mathbf{N}}^T \\ \alpha_{\mathbf{N}} & \chi_{T, \mathbf{N}} \end{pmatrix} = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \mathbf{f}^2} \right)_{\mathbf{N}}.$$

In dieser kompakten Darstellung tritt die gemischt thermisch-mechanische Antwortfunktion $\alpha_{\mathbf{N}}$ als Nichtdiagonalelement der Antwortfunktion $\chi_{\mathbf{N}}$ auf.

Beispiel: Das klassische ideale Gas

Als erstes Beispiel betrachten wir ein klassisches ideales Gas, das die Zustandsgleichung $PV = Nk_{\text{B}}T$ erfüllt. Die *isotherme Kompressibilität*, die die Form einer isothermen Suszeptibilität pro Volumeneinheit hat, folgt mit $\rho \equiv N/V$ sofort aus der Zustandsgleichung:

$$\kappa_{T, N} = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, N} = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial}{\partial P} \frac{Nk_{\text{B}}T}{P} \right)_{T, N} = \frac{Nk_{\text{B}}T}{P^2 V} = \frac{1}{P} = \frac{1}{\rho k_{\text{B}}T}.$$

Der *thermische Ausdehnungskoeffizient* ist eine gemischt thermisch-mechanische Antwortfunktion pro Volumeneinheit und hat die folgende Form:

$$\bar{\alpha}_N = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, N} = \frac{1}{V} \frac{Nk_{\text{B}}}{P} = \frac{1}{T}.$$

Die Wärmekapazität des dreidimensionalen klassischen einatomigen Gases bei konstantem Volumen folgt aus $U = \frac{3}{2} Nk_{\text{B}}T$ als $C_{V, N} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N} = \frac{3}{2} Nk_{\text{B}}$. Wir werden in Abschnitt [2.12.4] sehen, dass die adiabatische Kompressibilität $\kappa_{S, N}$ und die Wärmekapazität bei konstantem Druck $C_{P, N}$ aus den bereits bekannten Größen $\kappa_{T, N}$, $\bar{\alpha}_N$ und $C_{V, N}$ hergeleitet werden können.

Beispiel: Das Photonen- oder Phononengas

Als zweites Beispiel betrachten wir das Photonen- oder Phononengas mit seiner reduzierten Thermodynamik. Da der Druck für ein solches Gas eine reine Funktion der Temperatur ist, können die Variablen P und T nicht unabhängig voneinander variiert werden. Folglich sind die Antwortfunktionen $\frac{1}{T}C_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$, $\alpha = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ und $\chi_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ für ein Photonen- oder Phononengas alle *nicht* definiert. Wegen der Relationen $\kappa_T = \frac{1}{V}\chi_T$ und $\bar{\alpha} = \frac{1}{V}\alpha$ gibt es für solche Gase auch keine isotherme Kompressibilität und keinen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Tatsächlich gibt es für Photonen- und Phononengase nur zwei nicht-triviale Antwortfunktionen, nämlich die Wärmekapazität $\frac{1}{T}C_V = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V$ und die adiabatische Suszeptibilität $\chi_S = -\left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_S$. Konkret findet man zum Beispiel

$$\frac{1}{T}C_V = \frac{16\sigma}{c}VT^2 = \frac{3S}{T} \quad , \quad \chi_S = \frac{3}{16} \left(\frac{3c}{4\sigma}\right)^{1/4} \frac{S}{P^{7/4}} = \frac{3V}{4P}$$

für den Spezialfall eines Photonengases in einem schwarzen Strahler.

2.12.3 Chemische Antwortfunktionen

Analog zur thermischen und mechanischen Antwort kann man die chemische Antwort bei Änderungen des chemischen Potentials μ untersuchen. Mit Hilfe von $\mathbf{N}(T, \mathbf{X}, \mu) = -(\partial\Omega/\partial\mu)_{T, \mathbf{X}}$ erhält man:

$$\chi_{T, \mathbf{X}} \equiv \left(\frac{\partial \mathbf{N}}{\partial \mu}\right)_{T, \mathbf{X}} = -\left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2}\right)_{T, \mathbf{X}}$$

mit der üblichen Struktur einer Antwortfunktion. Wir werden in Abschnitt [2.12.4] zeigen, dass es für den Spezialfall eines einkomponentigen Systems mit eindimensionalen mechanischen Variablen eine einfache Beziehung zwischen der chemischen und der mechanischen Antwort des Systems gibt.

2.12.4 Beziehungen zwischen den Antwortfunktionen

Die letzte Bemerkung deutet bereits darauf hin, dass die bisher definierten Antwortfunktionen offenbar nicht gänzlich unabhängig voneinander sind. In der Tat gibt es zwei allgemein gültige und für praktische Berechnungen sehr nützliche Relationen zwischen den verschiedenen Antwortfunktionen, nämlich:

$$C_{\mathbf{Y}, \mathbf{N}} - C_{\mathbf{X}, \mathbf{N}} = T \alpha_{\mathbf{N}}^T \chi_{T, \mathbf{N}}^{-1} \alpha_{\mathbf{N}} \quad , \quad \chi_{T, \mathbf{N}} - \chi_{S, \mathbf{N}} = \frac{T}{C_{\mathbf{Y}, \mathbf{N}}} \alpha_{\mathbf{N}} \alpha_{\mathbf{N}}^T$$

sowie eine dritte Beziehung, die die chemischen Variablen (μ, \mathbf{N}) mit der mechanischen Antwortfunktion $\chi_{T, \mathbf{N}}$ verknüpft:

$$\mathbf{N}^T \left(\frac{\partial \mu}{\partial \mathbf{X}}\right)_{T, \mathbf{N}} = -\mathbf{X}^T \chi_{T, \mathbf{N}}^{-1} \cdot$$

Diese Beziehungen beruhen alle entweder auf den Maxwell-Relationen oder auf der Gibbs-Duhem-Gleichung. Wir möchten diese Beziehungen nun nachweisen.

Die erste Relation, die die Wärmekapazitäten $C_{\mathbf{Y},\mathbf{N}}$ und $C_{\mathbf{X},\mathbf{N}}$ miteinander verknüpft, erhält man aus der Maxwell-Beziehung $(\partial S/\partial \mathbf{X})_{T,\mathbf{N}} = -(\partial \mathbf{Y}/\partial T)_{\mathbf{X},\mathbf{N}}$:

$$\begin{aligned} C_{\mathbf{Y},\mathbf{N}} - C_{\mathbf{X},\mathbf{N}} &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathbf{Y},\mathbf{N}} - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathbf{X},\mathbf{N}} \right] = T \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{X}} \right)_{T,\mathbf{N}} \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial T} \right)_{\mathbf{Y},\mathbf{N}} \\ &= -T \left(\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial T} \right)_{\mathbf{X},\mathbf{N}} \cdot \boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{N}} = T \boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{N}}^T \left(\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial \mathbf{X}} \right)_{T,\mathbf{N}} \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial T} \right)_{\mathbf{Y},\mathbf{N}} \\ &= T \boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{N}}^T \left(\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial \mathbf{X}} \right)_{T,\mathbf{N}} \boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{N}} = T \boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{N}}^T \chi_{T,\mathbf{N}}^{-1} \boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{N}} . \end{aligned} \quad (2.45)$$

In der ersten Zeile wurde verwendet, dass für die Entropie, aufgefasst als Funktion von \mathbf{Y} oder alternativ \mathbf{X} , also für $S(T, \mathbf{Y}, \mathbf{N}) = S(T, \mathbf{X}(T, \mathbf{Y}, \mathbf{N}), \mathbf{N})$, gilt:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathbf{Y},\mathbf{N}} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathbf{X},\mathbf{N}} + \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{X}} \right)_{T,\mathbf{N}} \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial T} \right)_{\mathbf{Y},\mathbf{N}} .$$

Außerdem wurde im jeweils zweiten Schritt der zweiten und der dritten Zeile verwendet, dass für zwei Funktionen $\mathbf{X}(T, \mathbf{Y})$ und $\mathbf{Y}(T, \mathbf{X})$ gilt:

$$\left(\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial \mathbf{X}} \right)_T = \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{Y}} \right)_T^{-1} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial T} \right)_{\mathbf{X}} = - \left(\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial \mathbf{X}} \right)_T \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial T} \right)_{\mathbf{Y}} . \quad (2.46)$$

Diese Gleichungen ergeben sich aus der Kombination der Differentiale

$$d\mathbf{X} = \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{Y}} \right)_T d\mathbf{Y} + \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial T} \right)_{\mathbf{Y}} dT, \quad d\mathbf{Y} = \left(\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial \mathbf{X}} \right)_T d\mathbf{X} + \left(\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial T} \right)_{\mathbf{X}} dT$$

zur folgenden, allgemein gültigen Identität:

$$\mathbf{0} = \left[\left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{Y}} \right)_T \left(\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial \mathbf{X}} \right)_T - \mathbf{1} \right] d\mathbf{X} + \left[\left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{Y}} \right)_T \left(\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial T} \right)_{\mathbf{X}} + \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial T} \right)_{\mathbf{Y}} \right] dT .$$

Da die Variablen \mathbf{X} und T unabhängig sind, müssen die Vorfaktoren $[\dots]$ ihrer Differentiale null sein. Daraus ergeben sich die beiden Gleichungen in (2.46).

Die zweite Beziehung, die die mechanischen Antwortfunktionen $\chi_{T,\mathbf{N}}$ und $\chi_{S,\mathbf{N}}$ miteinander verknüpft, folgt aus den Differentialen der Funktionen $\mathbf{X}(T, \mathbf{Y})$ und $\mathbf{X}(S, \mathbf{Y})$, abhängig von den konjugierten Größen Temperatur und Entropie,¹⁶

$$\left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial T} \right)_{\mathbf{Y}} dT + \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{Y}} \right)_T d\mathbf{Y} = d\mathbf{X} = \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial S} \right)_{\mathbf{Y}} dS + \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{Y}} \right)_S d\mathbf{Y} .$$

Man erhält zunächst:

$$\left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial S} \right)_{\mathbf{Y}} = \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial T} \right)_{\mathbf{Y}} \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{\mathbf{Y}} , \quad \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{Y}} \right)_T = \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial S} \right)_{\mathbf{Y}} \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{Y}} \right)_T + \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{Y}} \right)_S ,$$

¹⁶Da die Teilchenzahlen bei der Berechnung von $\chi_{T,\mathbf{N}}$ und $\chi_{S,\mathbf{N}}$ konstant sind ($d\mathbf{N} = \mathbf{0}$), unterdrücken wir der Einfachheit halber die \mathbf{N} -Abhängigkeit von $\mathbf{X}(T, \mathbf{Y}, \mathbf{N})$ und $\mathbf{X}(S, \mathbf{Y}, \mathbf{N})$.

wobei $\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial S} \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{Y}} \right)^T$ als Dyade zu interpretieren ist. Wegen $C_{\mathbf{Y},\mathbf{N}} = T(\partial S/\partial T)_{\mathbf{Y},\mathbf{N}}$ und der Maxwell-Relation $(\partial S/\partial \mathbf{Y})_{T,\mathbf{N}} = (\partial \mathbf{X}/\partial T)_{\mathbf{Y},\mathbf{N}}$ folgt also:

$$\begin{aligned} \chi_{T,\mathbf{N}} - \chi_{S,\mathbf{N}} &= \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{Y}} \right)_{T,\mathbf{N}} - \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{Y}} \right)_{S,\mathbf{N}} = \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial S} \right)_{\mathbf{Y},\mathbf{N}} \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{Y}} \right)_{T,\mathbf{N}}^T \\ &= \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{\mathbf{N}} \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial T} \right)_{\mathbf{Y},\mathbf{N}} \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial T} \right)_{\mathbf{Y},\mathbf{N}}^T = \frac{T}{C_{\mathbf{Y},\mathbf{N}}} \boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{N}} \boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{N}}^T, \end{aligned} \quad (2.47)$$

wobei $\boldsymbol{\alpha} \boldsymbol{\alpha}^T$ wiederum als dyadisches Produkt zu interpretieren ist. Gleichung (2.47) stellt eine zweite Beziehung zwischen den Antwortfunktionen dar.

Der dritte Ausdruck folgt sofort durch Einsetzen des Differentials der intensiven mechanischen Variablen $\mathbf{Y}(T, \mathbf{X}, \mathbf{N}) = (\partial F/\partial \mathbf{X})_{T,\mathbf{N}}$,

$$d\mathbf{Y} = \left(\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial T} \right)_{\mathbf{X},\mathbf{N}} dT + \left(\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial \mathbf{X}} \right)_{T,\mathbf{N}} d\mathbf{X} + \left(\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial \mathbf{N}} \right)_{T,\mathbf{X}} d\mathbf{N},$$

in die Gibbs-Duhem-Gleichung (2.30) in der Form $\mathbf{N} \cdot d\boldsymbol{\mu} = -SdT - \mathbf{X} \cdot d\mathbf{Y}$:

$$\mathbf{N}^T \left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial \mathbf{X}} \right)_{T,\mathbf{N}} = -\mathbf{X}^T \left(\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial \mathbf{X}} \right)_{T,\mathbf{N}} = -\mathbf{X}^T \chi_{T,\mathbf{N}}^{-1}. \quad (2.48)$$

Hierbei werden die Temperatur T und die Teilchenzahlen \mathbf{N} konstant gehalten. Die dritte Gleichung verknüpft $(\boldsymbol{\mu}, \mathbf{N})$ mit der mechanischen Antwortfunktion $\chi_{T,\mathbf{N}}$.

Spezialfälle mit eindimensionalen mechanischen Variablen

Wie bereits in Abschnitt [2.12.3] erwähnt, ist der Ausdruck (2.48) besonders hilfreich im einfachen Fall eines einkomponentigen Systems ($\mathbf{N} \rightarrow N, \boldsymbol{\mu} \rightarrow \mu$) mit eindimensionalen mechanischen Variablen ($\mathbf{X} \rightarrow X, \mathbf{Y} \rightarrow Y$), sodass das chemische Potential die Form $\mu = \mu(T, \rho)$ hat mit $\rho \equiv N/X$. Man erhält:

$$X \chi_{T,N}^{-1} = -N \left(\frac{\partial \mu}{\partial X} \right)_{T,N} = \rho^2 \left(\frac{\partial \mu}{\partial \rho} \right)_T. \quad (2.49)$$

Da auch die chemische Antwortfunktion $\chi_{T,X} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,X}$ vollständig durch die Größe $(\partial \mu / \partial \rho)_T$ bestimmt ist:

$$X \chi_{T,X}^{-1} = X \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,X} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial \rho} \right)_T,$$

erhält man eine einfache Beziehung zwischen der mechanischen und der chemischen Antwort des Systems:

$$\chi_{T,N} = \frac{1}{\rho^2} \chi_{T,X} \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{X} \chi_{T,N} = \frac{1}{\rho^2 X} \chi_{T,X} = \frac{1}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \mu} \right)_T. \quad (2.50)$$

Diese Relation ist allgemeingültig, unabhängig von der Natur der mechanischen Variablen X .

Auch die Relationen (2.45) und (2.47) werden einfacher für Systeme mit eindimensionalen mechanischen Variablen ($\mathbf{X} \rightarrow X, \mathbf{Y} \rightarrow Y$), da der Tensor χ und der Vektor α aus der allgemeinen Formulierung in diesem Fall reellwertige Funktionen sind:

$$\chi_{T,N}(C_{Y,N} - C_{X,N}) = T(\alpha_N)^2 = C_{Y,N}(\chi_{T,N} - \chi_{S,N}) .$$

Die beiden relevanten Wärmekapazitäten $C_{Y,N}$ und $C_{X,N}$ verhalten sich daher genauso zueinander wie die isotherme und die adiabatische Suszeptibilität:

$$\boxed{\frac{C_{Y,N}}{C_{X,N}} = \frac{\chi_{T,N}}{\chi_{S,N}}} .$$

Wiederum ist dieses Ergebnis für beliebige konjugierte mechanische Variable (X, Y) gültig.

Das einkomponentige Gas Als Beispiel betrachten wir ein einkomponentiges Gas mit $(X, Y) = (V, -P)$ und $\rho \equiv N/V$. Die isotherme und die adiabatische Kompressibilität $\kappa_{T,N} = \frac{1}{V}\chi_{T,N}$ und $\kappa_{S,N} = \frac{1}{V}\chi_{S,N}$ dieser Gase sind dann durch $\kappa_{T,N}/\kappa_{S,N} = C_{P,N}/C_{V,N}$ miteinander verknüpft. Außerdem folgt aus (2.50) der einfache Ausdruck

$$\kappa_{T,N} = \rho^{-2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \mu} \right)_T \quad (2.51)$$

für die isotherme Kompressibilität. Diese Beziehungen sind allgemein gültig für einkomponentige Gase, also auch für *reale* Gase, unabhängig davon, ob diese nun „klassisch“ oder quantenmechanischer Natur sind.

Für den Spezialfall eines einkomponentigen *klassischen idealen Gases* folgt noch aus Gleichung (2.45):

$$C_{P,N} = C_{V,N} + \frac{TV(\bar{\alpha}_N)^2}{\kappa_{T,N}} = \frac{3}{2}Nk_B + \frac{TVT^{-2}}{(\rho k_B T)^{-1}} = \frac{5}{2}Nk_B ,$$

sodass dann

$$\kappa_{S,N} = \frac{3}{5}\kappa_{T,N} = \frac{3}{5}(\rho k_B T)^{-1}$$

gilt. Hiermit sind auch die letzten beiden, in Abschnitt [2.12.2] noch unbestimmten, Antwortfunktionen $\frac{1}{T}C_{P,N}$ und $\kappa_{S,N}$ des klassischen idealen Gases bekannt.

2.13 Fluktuationen um den Gleichgewichtszustand

Wir betrachten ein isoliertes System ($dQ = 0, dN = 0$), das keine Arbeit leistet ($d\mathbf{X} = 0$). Wir wissen bereits, dass die Entropie im Gleichgewichtszustand eines solchen Systems *maximal* ist. Interne Fluktuationen im System können die Entropie

also nur absenken (oder evtl. gleich lassen). Wir untersuchen solche Fluktuationen um den homogenen Gleichgewichtszustand $(U, \mathbf{X}, \mathbf{N})$, indem wir die Entropie um ihr Maximum $S(U, \mathbf{X}, \mathbf{N}) \equiv S_0$ entwickeln.

Zur Illustration solcher *interner* Fluktuationen nehmen wir an, dass das Gesamtsystem *zweigeteilt* ist, wobei das Teilsystem „1“ im Gleichgewicht einen Anteil λ des Gesamtsystems umfasst und Teilsystem „2“ einen Anteil $1 - \lambda$:

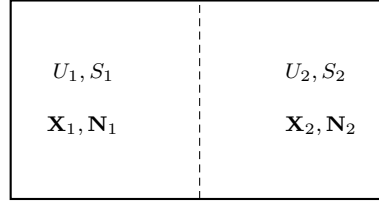


Abb. 2.15 Modell zum Gleichgewichtszustand: Die beiden Bereiche sind durch eine bewegliche, poröse und thermisch leitende Wand voneinander getrennt.

$$\begin{pmatrix} U_{10} \\ \mathbf{X}_{10} \\ \mathbf{N}_{10} \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} U \\ \mathbf{X} \\ \mathbf{N} \end{pmatrix} \quad , \quad \begin{pmatrix} U_{20} \\ \mathbf{X}_{20} \\ \mathbf{N}_{20} \end{pmatrix} = (1 - \lambda) \begin{pmatrix} U \\ \mathbf{X} \\ \mathbf{N} \end{pmatrix} \quad [\lambda \in (0, 1)] .$$

Die Gleichgewichtsentropien der beiden Teilsysteme,

$$S_{10} = S(\lambda U, \lambda \mathbf{X}, \lambda \mathbf{N}) \quad , \quad S_{20} = S((1 - \lambda)U, (1 - \lambda)\mathbf{X}, (1 - \lambda)\mathbf{N}) ,$$

summieren sich zur Gleichgewichtsentropie S_0 des Gesamtsystems auf:

$$S_{10} + S_{20} = [\lambda + (1 - \lambda)] S(U, \mathbf{X}, \mathbf{N}) = S(U, \mathbf{X}, \mathbf{N}) = S_0 .$$

Nehmen wir nun an, es tritt eine interne Fluktuation im System auf derart, dass die thermodynamischen Größen im Teilsystem „1“ die Werte $(U_1, \mathbf{X}_1, \mathbf{N}_1)$ erlangen und die Größen im Teilsystem „2“ die Werte $(U_2, \mathbf{X}_2, \mathbf{N}_2)$. Hierbei müssen sich die thermodynamischen Größen $(U_1, \mathbf{X}_1, \mathbf{N}_1)$ und $(U_2, \mathbf{X}_2, \mathbf{N}_2)$ der Teilsysteme zu $(U, \mathbf{X}, \mathbf{N})$ im Gesamtsystem addieren:

$$U = U_1 + U_2 \quad , \quad \mathbf{X} = \mathbf{X}_1 + \mathbf{X}_2 \quad , \quad \mathbf{N} = \mathbf{N}_1 + \mathbf{N}_2 .$$

Die *Fluktuationen* $(\delta U_i, \delta \mathbf{X}_i, \delta \mathbf{N}_i)$ um den Gleichgewichtszustand des Teilsystems „i“ (mit $i = 1, 2$) sind dann definiert als:

$$\delta U_i = U_i - U_{i0} \quad , \quad \delta \mathbf{X}_i = \mathbf{X}_i - \mathbf{X}_{i0} \quad , \quad \delta \mathbf{N}_i = \mathbf{N}_i - \mathbf{N}_{i0} \quad (i = 1, 2) .$$

Da die Gesamtgrößen $(U, \mathbf{X}, \mathbf{N})$ fest vorgegeben sind, muss gelten:

$$\delta U_1 = -\delta U_2 \quad , \quad \delta \mathbf{X}_1 = -\delta \mathbf{X}_2 \quad , \quad \delta \mathbf{N}_1 = -\delta \mathbf{N}_2 .$$

Die Entropien S_1 und S_2 der beiden Teilsysteme sind bei dieser Fluktuation durch:

$$S_1 \equiv S(U_1, \mathbf{X}_1, \mathbf{N}_1) \quad , \quad S_2 \equiv S(U_2, \mathbf{X}_2, \mathbf{N}_2)$$

gegeben, sodass die Gesamtentropie S des Systems, an der wir interessiert sind, und ihre entsprechende Fluktuation δS durch

$$S = \sum_{i=1,2} S_i \quad , \quad \delta S = S - S_0 = \sum_{i=1,2} \delta S_i \quad , \quad \delta S_i = S_i - S_{i0} \quad (i = 1, 2)$$

gegeben sind. Wir möchten im Folgenden die Frage beantworten, inwiefern die Gesamtentropie S durch die interne Fluktuation *abgesenkt* wird. Hierbei ist physikalisch klar, dass nicht alle Fluktuationen $(\delta U_i, \delta \mathbf{X}_i, \delta \mathbf{N}_i)$ zu einer Entropieabsenkung führen werden, da z. B. die Fluktuation

$$\begin{pmatrix} \delta U_1 \\ \delta \mathbf{X}_1 \\ \delta \mathbf{N}_1 \end{pmatrix} = \delta \lambda \begin{pmatrix} U \\ \mathbf{X} \\ \mathbf{N} \end{pmatrix} \quad , \quad \begin{pmatrix} \delta U_2 \\ \delta \mathbf{X}_2 \\ \delta \mathbf{N}_2 \end{pmatrix} = -\delta \lambda \begin{pmatrix} U \\ \mathbf{X} \\ \mathbf{N} \end{pmatrix}$$

den homogenen Gleichgewichtszustand des Gesamtsystems unverletzt lässt und Änderungen des Parameters $\delta \lambda$ daher keinen Einfluss auf die Gesamtentropie haben:

$$S_1 + S_2 = (\lambda + \delta \lambda)S(U, \mathbf{X}, \mathbf{N}) + (1 - \lambda - \delta \lambda)S(U, \mathbf{X}, \mathbf{N}) = S(U, \mathbf{X}, \mathbf{N}) = S_0 \quad .$$

Nur von Fluktuationen $(\delta U_i, \delta \mathbf{X}_i, \delta \mathbf{N}_i)$, die linear unabhängig von $(U, \mathbf{X}, \mathbf{N})$ sind, kann man eine Entropieabsenkung erwarten.

2.13.1 Konsequenzen der Stationarität der Entropie

Entwickeln wir die Entropie nun mit Hilfe von (2.28) bis zur *linearen* Ordnung in den Abweichungen vom Gleichgewichtszustand:

$$\begin{aligned} \delta S &= \sum_{i=1,2} \left[\left(\frac{\partial S_i}{\partial U_i} \right)_{\mathbf{X}_i, \mathbf{N}_i} \delta U_i + \left(\frac{\partial S_i}{\partial \mathbf{X}_i} \right)_{U_i, \mathbf{N}_i} \cdot \delta \mathbf{X}_i + \left(\frac{\partial S_i}{\partial \mathbf{N}_i} \right)_{U_i, \mathbf{X}_i} \cdot \delta \mathbf{N}_i \right] + \dots \\ &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U_1 + \left(-\frac{\mathbf{Y}_1}{T_1} + \frac{\mathbf{Y}_2}{T_2} \right) \cdot \delta \mathbf{X}_1 + \left(-\frac{\boldsymbol{\mu}_1}{T_1} + \frac{\boldsymbol{\mu}_2}{T_2} \right) \cdot \delta \mathbf{N}_1 + \dots \quad , \end{aligned}$$

dann folgt aus der Stationarität von S bei beliebigen Fluktuationen $\delta U_1, \delta \mathbf{X}_1$ oder $\delta \mathbf{N}_1$, dass im Gleichgewicht

$$T_1 = T_2 \quad , \quad \mathbf{Y}_1 = \mathbf{Y}_2 \quad , \quad \boldsymbol{\mu}_1 = \boldsymbol{\mu}_2$$

gelten muss. Im Gleichgewicht müssen die *intensiven* Variablen der Teilsysteme also unbedingt gleich sein. Dies ist eine Erweiterung des nullten Hauptsatzes, der lediglich die Gleichheit der Temperaturen postulierte.

2.13.2 Die Stabilität des Gleichgewichts *

Die Entropie kann im Gleichgewichtszustand nur dann maximal sein, wenn die zweiten Ableitungen von S nach den Abweichungen $(\delta U_i, \delta \mathbf{X}_i, \delta \mathbf{N}_i)$ nicht-positiv sind. Nun kann man eine Funktion $f(\mathbf{x})$, die in $\mathbf{x} = \mathbf{x}_0$ stationär ist, sodass $\frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}}(\mathbf{x}_0) = \mathbf{0}$ gilt, allgemein wie folgt entwickeln:

$$\begin{aligned} \delta f(\mathbf{x}) \equiv f(\mathbf{x}) - f(\mathbf{x}_0) &= \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}}(\mathbf{x}_0) \cdot \delta \mathbf{x} + \frac{1}{2} \delta \mathbf{x}^T \frac{\partial^2 f}{\partial \mathbf{x}^2}(\mathbf{x}_0) \delta \mathbf{x} + \dots \\ &= \frac{1}{2} \delta \mathbf{x}^T \delta \left(\frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}}(\mathbf{x}) \right) + \dots \quad , \quad \delta \mathbf{x} \equiv \mathbf{x} - \mathbf{x}_0 \quad . \end{aligned}$$

Daher gilt speziell für die Entropie, die im Gleichgewicht *maximal* ist:

$$\begin{aligned}\delta S &= \sum_{i=1,2} \delta S_i = \frac{1}{2} \sum_{i=1,2} \left\{ \delta U_i \delta \left[\left(\frac{\partial S_i}{\partial U_i} \right)_{\mathbf{X}_i, \mathbf{N}_i} \right] + \delta \mathbf{X}_i \cdot \delta \left[\left(\frac{\partial S_i}{\partial \mathbf{X}_i} \right)_{U_i, \mathbf{N}_i} \right] \right. \\ &\quad \left. + \delta \mathbf{N}_i \cdot \delta \left[\left(\frac{\partial S_i}{\partial \mathbf{N}_i} \right)_{U_i, \mathbf{X}_i} \right] \right\} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1,2} \left\{ \delta U_i \delta \left(\frac{1}{T_i} \right) - \delta \mathbf{X}_i \cdot \delta \left(\frac{\mathbf{Y}_i}{T_i} \right) - \delta \mathbf{N}_i \cdot \delta \left(\frac{\boldsymbol{\mu}_i}{T_i} \right) \right\}.\end{aligned}$$

Mit Hilfe des ersten Hauptsatzes in der Form (2.23) folgt:

$$\begin{aligned}\delta S &= \frac{1}{2} \sum_{i=1,2} \left\{ (\delta U_i - \mathbf{Y}_i \cdot \delta \mathbf{X}_i - \boldsymbol{\mu}_i \cdot \delta \mathbf{N}_i) \delta \left(\frac{1}{T_i} \right) - \frac{1}{T_i} (\delta \mathbf{X}_i \cdot \delta \mathbf{Y}_i + \delta \mathbf{N}_i \cdot \delta \boldsymbol{\mu}_i) \right\} \\ &= -\frac{1}{2T} \sum_{i=1,2} (\delta T_i \delta S_i + \delta \mathbf{X}_i \cdot \delta \mathbf{Y}_i + \delta \mathbf{N}_i \cdot \delta \boldsymbol{\mu}_i),\end{aligned}\tag{2.52}$$

wobei wir $\delta(T_i^{-1}) = -T^{-2}\delta T_i$ verwenden und in (2.52) nur Fluktuationen bis zur zweiten Ordnung mitberücksichtigen. Gleichung (2.52) zeigt, dass die Entropiefluktuation δS in relativ einfacher Weise durch die Fluktuationen in den Teilsystemen bestimmt ist, wobei jeweils die Fluktuationen der intensiven an die Fluktuationen der konjugierten extensiven Variablen gekoppelt werden. Trotz dieser relativ einfachen Struktur ist Gleichung (2.52) nicht besonders transparent, da die Fluktuationen nicht voneinander unabhängig sind: Es gibt Beziehungen zwischen den intensiven und den extensiven Variablen und auch zwischen den Variablen der beiden Teilsysteme (wie z. B. $\delta \mathbf{X}_1 = -\delta \mathbf{X}_2$ usw.). Aus diesem Grund wählen wir zuerst einen Satz von *unabhängigen* Variablen.

Wahl der unabhängigen Variablen

Als unabhängige Variable wählen wir die Variablen $(T, \mathbf{Y}, \mathbf{N}_i)$, die das thermodynamische Potential G charakterisieren, und die entsprechenden Fluktuationen δT_i , $\delta \mathbf{Y}_i$ und $\delta \mathbf{N}_i$. Um eine quadratische Form für δS in den Variablen $(\delta T_i, \delta \mathbf{Y}_i, \delta \mathbf{N}_i)$ herzuleiten, verwenden wir z. B. für die Fluktuation $\delta \boldsymbol{\mu}_i$ des chemischen Potentials in (2.52) die Relation

$$\delta \boldsymbol{\mu}_i = \left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial T} \right)_i \delta T_i + \left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial \mathbf{Y}} \right)_i \delta \mathbf{Y}_i + \left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial \mathbf{N}} \right)_i \delta \mathbf{N}_i.$$

Hierbei definieren wir

$$\left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial T} \right)_i \equiv \left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial T} \right)_{\mathbf{Y}, \mathbf{N}}(T, \mathbf{Y}, \mathbf{N}_i) = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial \mathbf{N}} \right)_{\mathbf{Y}}(T, \mathbf{Y}, \mathbf{N}_i)$$

und analog für $\left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial \mathbf{Y}} \right)_i$ und $\left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial \mathbf{N}} \right)_i$. Man sieht an dieser Stelle explizit, dass der Zustand des Teilsystems $i \in \{1, 2\}$ durch die Variablen $(T, \mathbf{Y}, \mathbf{N}_i)$ charakterisiert wird. Für die Fluktuationen δS_i der Entropie und $\delta \mathbf{X}_i$ der extensiven mechanischen Variablen in (2.52) verwenden wir analoge Relationen. Einsetzen dieser Beziehungen

in Gleichung (2.52) ergibt:

$$\begin{aligned} \delta S = -\frac{1}{2T} \sum_{i=1,2} \left\{ (\delta T_i)^2 \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_i + \delta T_i \left[\left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{Y}} \right)_i + \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial T} \right)_i \right] \cdot \delta \mathbf{Y}_i \right. \\ \left. + \delta T_i \left[\left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{N}} \right)_i + \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_i \right] \cdot \delta \mathbf{N}_i + \delta \mathbf{Y}_i^T \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{Y}} \right)_i \delta \mathbf{Y}_i \right. \\ \left. + \delta \mathbf{Y}_i^T \left[\left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{N}} \right)_i + \left(\frac{\partial \mu}{\partial \mathbf{Y}} \right)_i^T \right] \delta \mathbf{N}_i + \delta \mathbf{N}_i^T \left(\frac{\partial \mu}{\partial \mathbf{N}} \right)_i \delta \mathbf{N}_i \right\}. \end{aligned}$$

Hierbei sind die Matrizen

$$\left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{Y}} \right)_{T,\mathbf{N}} = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \mathbf{Y}^2} \right)_{T,\mathbf{N}} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial \mathbf{N}} \right)_{T,\mathbf{Y}} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \mathbf{N}^2} \right)_{T,\mathbf{Y}}$$

offensichtlich symmetrisch. Wegen der Maxwell-Relationen für die freie Enthalpie (siehe Abschnitt [2.11.4]):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{Y}} \right)_{T,\mathbf{N}} = \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial T} \right)_{\mathbf{Y},\mathbf{N}}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{N}} \right)_{T,\mathbf{Y}} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{\mathbf{Y},\mathbf{N}}, \quad \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{N}} \right)_{T,\mathbf{Y}} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial \mathbf{Y}} \right)_{T,\mathbf{N}}^T$$

und der Beziehung $(\partial S / \partial T)_{\mathbf{Y},\mathbf{N}} = \frac{1}{T} C_{\mathbf{Y},\mathbf{N}}$ reduziert sich die Entropiefluktuation δS auf:

$$\begin{aligned} \delta S = -\frac{1}{2T} \sum_{i=1,2} \left\{ \frac{1}{T} C_{\mathbf{Y},\mathbf{N}}^{(i)} (\delta T_i)^2 + 2 \delta T_i \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial T} \right)_i \cdot \delta \mathbf{Y}_i \right. \\ \left. + \delta \mathbf{Y}_i^T \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{Y}} \right)_i \delta \mathbf{Y}_i + \delta \mathbf{N}_i^T \left(\frac{\partial \mu}{\partial \mathbf{N}} \right)_i \delta \mathbf{N}_i \right\}. \end{aligned} \quad (2.53)$$

Wir haben nun also erreicht, dass die Entropiefluktuation δS lediglich von den Fluktuationen δT_i , $\delta \mathbf{Y}_i$ und $\delta \mathbf{N}_i$ abhängt. Trotz dieses großen Fortschritts ist die rechte Seite von (2.53) noch nicht optimal transparent, da erstens die unterschiedlichen Fluktuationen (wie δT_i und $\delta \mathbf{Y}_i$) und zweitens die beiden Teilsysteme „1“ und „2“ noch miteinander gekoppelt sind. Wir werden daher im Folgenden zuerst die quadratische Form δS diagonalisieren und dann schließlich die verbleibenden Abhängigkeiten zwischen den Teilsystemen eliminieren.

Diagonalisierung der quadratischen Form

Der erste und der letzte Term auf der rechten Seite in Gleichung (2.53) sind bereits diagonal (nur von δT_i bzw. $\delta \mathbf{N}_i$ abhängig). Um auch den zweiten und dritten Term diagonalisieren zu können, verwenden wir die Notationen:

$$\left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial T} \right)_i = \alpha_{\mathbf{N}}^{(i)}, \quad \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{Y}} \right)_i = \chi_{T,\mathbf{N}}^{(i)}, \quad (\delta \mathbf{X}_i)_{\mathbf{N}_i} = \chi_{T,\mathbf{N}}^{(i)} \delta \mathbf{Y}_i + \alpha_{\mathbf{N}}^{(i)} \delta T_i.$$

Wir erhalten nun für die Summe des zweiten und dritten Terms in Gleichung (2.53):

$$\begin{aligned} 2 \delta T_i \alpha_{\mathbf{N}}^{(i)} \cdot \delta \mathbf{Y}_i + \delta \mathbf{Y}_i^T \chi_{T,\mathbf{N}}^{(i)} \delta \mathbf{Y}_i = 2 \delta T_i \alpha_{\mathbf{N}}^{(i)T} [\chi_{T,\mathbf{N}}^{(i)}]^{-1} (\chi_{T,\mathbf{N}}^{(i)} \delta \mathbf{Y}_i) \\ + (\chi_{T,\mathbf{N}}^{(i)} \delta \mathbf{Y}_i)^T [\chi_{T,\mathbf{N}}^{(i)}]^{-1} (\chi_{T,\mathbf{N}}^{(i)} \delta \mathbf{Y}_i) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= (\chi_{T,\mathbf{N}}^{(i)} \delta \mathbf{Y}_i + \boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{N}}^{(i)} \delta T_i)^T [\chi_{T,\mathbf{N}}^{(i)}]^{-1} (\chi_{T,\mathbf{N}}^{(i)} \delta \mathbf{Y}_i + \boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{N}}^{(i)} \delta T_i) \\
&\quad - (\delta T_i)^2 \boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{N}}^{(i)T} [\chi_{T,\mathbf{N}}^{(i)}]^{-1} \boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{N}}^{(i)} \\
&= (\delta \mathbf{X}_i)_{\mathbf{N}_i}^T [\chi_{T,\mathbf{N}}^{(i)}]^{-1} (\delta \mathbf{X}_i)_{\mathbf{N}_i} - (\delta T_i)^2 \boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{N}}^{(i)T} [\chi_{T,\mathbf{N}}^{(i)}]^{-1} \boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{N}}^{(i)},
\end{aligned}$$

sodass auch diese Terme nun diagonal sind [in $(\delta \mathbf{X}_i)_{\mathbf{N}_i}$ bzw. δT_i]. Mit Hilfe der Relation

$$C_{\mathbf{Y},\mathbf{N}}^{(i)} - T \boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{N}}^{(i)T} [\chi_{T,\mathbf{N}}^{(i)}]^{-1} \boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{N}}^{(i)} = C_{\mathbf{X},\mathbf{N}}^{(i)}$$

erhält man insgesamt den folgenden Ausdruck für δS :

$$\delta S = -\frac{1}{2T} \sum_{i=1,2} \left\{ \frac{1}{T} C_{\mathbf{X},\mathbf{N}}^{(i)} (\delta T_i)^2 + (\delta \mathbf{X}_i)_{\mathbf{N}_i}^T [\chi_{T,\mathbf{N}}^{(i)}]^{-1} (\delta \mathbf{X}_i)_{\mathbf{N}_i} + \delta \mathbf{N}_i^T \left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial \mathbf{N}} \right)_i \delta \mathbf{N}_i \right\},$$

der nun diagonal in den Fluktuationen δT_i , $(\delta \mathbf{X}_i)_{\mathbf{N}_i}$ und $\delta \mathbf{N}_i$ ist. Die beiden Teilsysteme „1“ und „2“ sind jedoch noch miteinander gekoppelt. Wir sollten daher noch die verbleibenden Abhängigkeiten zwischen diesen Teilsystemen eliminieren.

Reduktion auf einen minimalen Variablensatz

Da die Wärmekapazität $C^{(i)}$, die Suszeptibilität $\chi^{(i)}$ und auch $(\partial \mathbf{N} / \partial \boldsymbol{\mu})_i$ alle *extensiv* sind, gilt:

$$C_{\mathbf{X},\mathbf{N}}^{(1)} = \lambda C_{\mathbf{X},\mathbf{N}} \quad , \quad \chi_{T,\mathbf{N}}^{(1)} = \lambda \chi_{T,\mathbf{N}} \quad , \quad \left(\frac{\partial \mathbf{N}}{\partial \boldsymbol{\mu}} \right)_1 = \lambda \left(\frac{\partial \mathbf{N}}{\partial \boldsymbol{\mu}} \right)_{T,\mathbf{Y}},$$

wobei $C_{\mathbf{X},\mathbf{N}}$, $\chi_{T,\mathbf{N}}$ und $(\partial \mathbf{N} / \partial \boldsymbol{\mu})_{T,\mathbf{Y}}$ die entsprechenden Größen des Gesamtsystems darstellen. Analoges gilt für $i = 2$ (mit Vorfaktoren $1 - \lambda$ statt λ). Es folgt:

$$\begin{aligned}
\delta S = -\frac{1}{2T} \left\{ \frac{C_{\mathbf{X},\mathbf{N}}}{T} \left[\lambda (\delta T_1)^2 + (1 - \lambda) (\delta T_2)^2 \right] + \frac{1}{\lambda(1 - \lambda)} (\delta \mathbf{X}_1)_{\mathbf{N}_1}^T \chi_{T,\mathbf{N}}^{-1} (\delta \mathbf{X}_1)_{\mathbf{N}_1} \right. \\
\left. + \frac{1}{\lambda(1 - \lambda)} \delta \mathbf{N}_1^T \left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial \mathbf{N}} \right)_{T,\mathbf{Y}} \delta \mathbf{N}_1 \right\}, \quad (2.54)
\end{aligned}$$

wobei die Beziehungen $\delta \mathbf{X}_1 = -\delta \mathbf{X}_2$ und $\delta \mathbf{N}_1 = -\delta \mathbf{N}_2$ verwendet wurden, um die Abhängigkeiten zwischen den mechanischen und chemischen Variablen in den Teilsystemen „1“ und „2“ zu beseitigen. Auch die Temperaturfluktuationen δT_2 in Gleichung (2.54) sind vollständig durch die Temperaturfluktuationen δT_1 im Teilsystem 1 festgelegt. Dies sieht man durch eine Betrachtung der Stationaritätsbedingung für die Entropie S im Gleichgewichtszustand. Es folgt nämlich mit Hilfe der Maxwell-Relationen für die Helmholtz'sche freie Energie:

$$\begin{aligned}
0 &= \sum_{i=1,2} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathbf{X},\mathbf{N}}^{(i)} \delta T_i + \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{X}} \right)_{T,\mathbf{N}}^{(i)} \cdot \delta \mathbf{X}_i + \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{N}} \right)_{T,\mathbf{X}}^{(i)} \cdot \delta \mathbf{N}_i \right] \\
&= \sum_{i=1,2} \left[\frac{1}{T} C_{\mathbf{X},\mathbf{N}}^{(i)} \delta T_i - \left(\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial T} \right)_{\mathbf{X},\mathbf{N}} \cdot \delta \mathbf{X}_i - \left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial T} \right)_{\mathbf{X},\mathbf{N}} \cdot \delta \mathbf{N}_i \right] \\
&= \frac{1}{T} C_{\mathbf{X},\mathbf{N}} [\lambda \delta T_1 + (1 - \lambda) \delta T_2] \quad \text{und daher:} \quad \delta T_2 = -\frac{\lambda}{1 - \lambda} \delta T_1.
\end{aligned}$$

In der letzten Zeile wurde wieder $\delta\mathbf{X}_1 = -\delta\mathbf{X}_2$ und $\delta\mathbf{N}_1 = -\delta\mathbf{N}_2$ verwendet. Wir lernen also, dass δT_1 und δT_2 linear voneinander abhängig sind: $\delta T_2 = -\frac{\lambda}{1-\lambda}\delta T_1$. Das Endergebnis der Berechnung ist, dass sich Gleichung (2.54) vereinfacht auf

$$\delta S = -\frac{1}{2\lambda(1-\lambda)T} \left[\frac{\lambda^2}{T} C_{\mathbf{X},\mathbf{N}} (\delta T_1)^2 + (\delta\mathbf{X}_1)_{\mathbf{N}_1}^T \chi_{T,\mathbf{N}}^{-1} (\delta\mathbf{X}_1)_{\mathbf{N}_1} + \delta\mathbf{N}_1^T \left(\frac{\partial\boldsymbol{\mu}}{\partial\mathbf{N}} \right)_{T,\mathbf{Y}} \delta\mathbf{N}_1 \right]. \quad (2.55)$$

Die quadratische Form δS ist nun diagonal, und die Fluktuationen δT_1 , $(\delta\mathbf{X}_1)_{\mathbf{N}_1}$ und $\delta\mathbf{N}_1$, die alle im Teilsystem „1“ definiert sind, sind unabhängig voneinander.

2.13.3 Konsequenzen aus der Berechnung der Entropiefluktuation

Wir analysieren die Konsequenzen des Ergebnisses für die Entropiefluktuation, Gleichung (2.55), für die in dieser Formel auftretenden Antwortfunktionen. Die Entropie des Gleichgewichtszustands des Gesamtsystems kann nur dann für alle $\lambda \in (0, 1)$ maximal sein, wenn die beiden folgenden Bedingungen erfüllt sind:

$$C_{\mathbf{X},\mathbf{N}} \geq 0 \quad (2.56)$$

$$\chi_{T,\mathbf{N}}^{-1} \geq 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial\boldsymbol{\mu}}{\partial\mathbf{N}} \right)_{T,\mathbf{Y}} \geq 0, \quad (2.57)$$

wobei die symbolische Notation ≥ 0 für die Matrizen in Gleichung (2.57) bedeutet, dass sie *positiv semidefinit* sein sollen. Nur dann ist das System thermisch, mechanisch und chemisch stabil. Durch Kombination von (2.56) und (2.57) mit der Beziehung für Antwortfunktionen (2.45) findet man sofort:

$$C_{\mathbf{Y},\mathbf{N}} \geq C_{\mathbf{X},\mathbf{N}} \geq 0. \quad (2.58)$$

Falls $\chi_{T,\mathbf{N}}^{-1}$ positiv definit ist, gilt dasselbe natürlich für die Antwortfunktion $\chi_{T,\mathbf{N}}$. Die Matrix $(\partial\boldsymbol{\mu}/\partial\mathbf{N})_{T,\mathbf{Y}}$ ist jedoch mit Sicherheit nicht positiv definit, sondern nur positiv semidefinit, denn aus der Gibbs-Duhem-Gleichung (2.30) folgt die Identität $\mathbf{0} = \mathbf{N}^T (\partial\boldsymbol{\mu}/\partial\mathbf{N})_{T,\mathbf{Y}}$. Falls $\delta\mathbf{N}_1 = \delta\lambda \mathbf{N}$ gilt, trägt der letzte Term auf der rechten Seite in (2.55) nicht zum Ergebnis bei. Für die spezielle Fluktuation $(\delta U_1, \delta\mathbf{X}_1, \delta\mathbf{N}_1) = \delta\lambda (U, \mathbf{X}, \mathbf{N})$ erhält man $\delta T_1 = 0$ und $\delta\mathbf{Y}_1 = \mathbf{0}$, sodass auch $(\delta\mathbf{X}_1)_{\mathbf{N}_1} = \mathbf{0}$ und daher insgesamt $\delta S = 0$ gilt. Wie erwartet tritt in diesem Spezialfall keine Entropieabsenkung auf.

Die Einstein'sche Fluktuationstheorie

Erwähnt sei noch, dass in der Einstein'schen Fluktuationstheorie angenommen wird, dass die Größe

$$W = e^{S/k_B} = e^{(S_0 + \delta S)/k_B} \quad (2.59)$$

proportional zur *Wahrscheinlichkeitsdichte* der Fluktuationen ist. Mit seiner Fluktuationstheorie baute Einstein auf Boltzmanns berühmter Formel $S = k_B \ln(W)$

auf, die die Entropie S mit der Zahl W der dem System zur Verfügung stehenden Zustände verknüpft. Jeder verfügbare Zustand wird in Gleichung (2.59) also *a priori* als gleich wahrscheinlich angesehen.¹⁷ Aufgrund von Gleichung (2.59) liefern Fluktuationen mit $\delta S = \mathcal{O}(1)$ die wichtigsten Beiträge zu Erwartungswerten in dieser Theorie. Solche Fluktuationen werden durch

$$\delta T_1 = \mathcal{O}\left(\frac{1}{\sqrt{N_1}}\right) \quad , \quad \delta \mathbf{X}_1 = \mathcal{O}(\sqrt{N_1}) \quad , \quad \delta \mathbf{N}_1 = \mathcal{O}(\sqrt{N_1}) \quad (2.60)$$

charakterisiert, wobei N_1 die Gesamtteilchenzahl im Teilsystem „1“ darstellt. Einsetzen der Entropiefluktuation δS in (2.55) in Gleichung (2.59) zeigt, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte der Fluktuationen δT_1 , $(\delta \mathbf{X}_1)_{\mathbf{N}_1}$ und $\delta \mathbf{N}_1$ in der Einstein'schen Fluktuationstheorie eine Gauß'sche Form hat.

Wir erläutern Gleichung (2.60) und die Gauß'sche Form der Wahrscheinlichkeitsdichte der Fluktuationen für den relativ einfachen Fall einer reinen Temperaturfluktuation: Da die Beiträge von δT_1 , $(\delta \mathbf{X}_1)_{\mathbf{N}_1}$ und $\delta \mathbf{N}_1$ zu δS in (2.55) *additiv* und diejenigen zu W in (2.59) daher *multiplikativ* sind, kann man die Effekte der unterschiedlichen Fluktuationen sauber trennen; die Argumente für $(\delta \mathbf{X}_1)_{\mathbf{N}_1}$ und $\delta \mathbf{N}_1$ verlaufen analog. Eine Temperaturfluktuation δT_1 erzeugt einen Faktor

$$\exp\left[-\frac{\lambda C_{\mathbf{X},\mathbf{N}}}{2(1-\lambda)T^2} (\delta T_1)^2\right] \quad (2.61)$$

in der Wahrscheinlichkeitsdichte der Fluktuationen, die also proportional zu W in Gleichung (2.59) ist. Dieser Faktor hat offensichtlich eine Gauß'sche Form. Nun ist die Wärmekapazität $C_{\mathbf{X},\mathbf{N}}^{(1)} = \lambda C_{\mathbf{X},\mathbf{N}}$ im Exponenten in (2.61) *extensiv* und daher proportional zur Gesamtteilchenzahl N_1 im Teilsystem „1“:

$$\lambda C_{\mathbf{X},\mathbf{N}} = N_1 k_B c_{\mathbf{X},\mathbf{N}} .$$

Die so definierte dimensionslose Größe $c_{\mathbf{X},\mathbf{N}}$ ist *intensiv*.¹⁸ Die Temperaturfluktuation δT_1 erzeugt daher einen Faktor

$$\exp\left[-\frac{N_1 k_B (\delta T_1)^2}{2(1-\lambda)T^2} c_{\mathbf{X},\mathbf{N}}\right] = \exp\left[-\text{Konst} \cdot \frac{N_1 (\delta T_1)^2}{T^2}\right]$$

in W , und dieser Faktor ist nur dann beträchtlich [von $\mathcal{O}(1)$], wenn $N_1 (\delta T_1)^2 / T^2$ selbst von $\mathcal{O}(1)$ und δT_1 daher von $\mathcal{O}(T/\sqrt{N_1})$ ist.

Weitere Konsequenzen der Stabilitätsbetrachtungen

Wir erläutern noch einige Konsequenzen für die zweiten Ableitungen einiger thermodynamischer Potentiale. Aus der Nichtnegativität von $C_{\mathbf{X},\mathbf{N}}$ und $C_{\mathbf{Y},\mathbf{N}}$ folgt:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{\mathbf{X},\mathbf{N}} = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathbf{X},\mathbf{N}} = -\frac{1}{T} C_{\mathbf{X},\mathbf{N}} \leq 0 ,$$

¹⁷Auf diesen Zusammenhang zwischen S und W gehen wir in Kapitel [7] bei der Behandlung von Boltzmanns (ebenfalls berühmtem) H -Theorem ausführlicher ein.

¹⁸Die Größe $c_{\mathbf{X},\mathbf{N}}$ ist im Wesentlichen (bis auf einen konstanten Faktor, der u.a. von der Masendichte abhängt) gleich der *spezifischen Wärme* von Teilsystem „1“.

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{\mathbf{Y},\mathbf{N}} &= -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathbf{Y},\mathbf{N}} = -\frac{1}{T}C_{\mathbf{Y},\mathbf{N}} \leq 0, \\ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{\mathbf{X},\mathbf{N}} &= \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{\mathbf{X},\mathbf{N}} = \frac{T}{C_{\mathbf{X},\mathbf{N}}} \geq 0, \\ \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_{\mathbf{Y},\mathbf{N}} &= \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{\mathbf{Y},\mathbf{N}} = \frac{T}{C_{\mathbf{Y},\mathbf{N}}} \geq 0,\end{aligned}$$

sodass F und G konkave Funktionen der Temperatur und U und H konvexe Funktionen der Entropie sind. Außerdem folgt aus:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \mathbf{X}^2}\right)_{T,\mathbf{N}} &= \left(\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial \mathbf{X}}\right)_{T,\mathbf{N}} = \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{Y}}\right)_{T,\mathbf{N}}^{-1} = \chi_{T,\mathbf{N}}^{-1}, \\ \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \mathbf{Y}^2}\right)_{T,\mathbf{N}} &= -\left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{Y}}\right)_{T,\mathbf{N}} = -\chi_{T,\mathbf{N}}, \\ \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \mathbf{N}^2}\right)_{T,\mathbf{Y}} &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial \mathbf{N}}\right)_{T,\mathbf{Y}},\end{aligned}$$

dass F eine konvexe Funktion von \mathbf{X} und G eine konkave Funktion von \mathbf{Y} und eine konvexe Funktion von \mathbf{N} ist, wobei „konvex“ nun bedeutet, dass die Matrix der zweiten Ableitungen positiv semidefinit ist.

Da die thermodynamischen Potentiale (U, H, F, G, Ω) durch Legendre-Transformationen miteinander verknüpft sind und die hier definierten Legendre-Transformationen konvexe in konkave und konkave in konvexe Funktionen überführen, können wir generell schließen, dass alle thermodynamischen Potentiale konkave Funktionen ihrer *intensiven* und konvexe Funktionen ihrer *extensiven* Variablen sind. Dass die Potentiale als Funktionen ihrer jeweiligen Variablen entweder konvex oder konkav sind, wurde natürlich bereits implizit bei ihrer Definition in Abschnitt [2.11] angenommen, da sonst die Legendre-Transformationen zwischen den verschiedenen Potentialen überhaupt nicht definiert wären.

2.14 Anwendung: Die Maxwell-Konstruktion

Als Anwendung unserer Stabilitätsüberlegungen betrachten wir ein Van-der-Waals-Gas. Wie in Übungsaufgabe 2.1 gezeigt wird, lautet die Zustandsgleichung mit den dimensionslosen Variablen $p = P/P_c$, $t = T/T_c$ und $v = V/V_c$:

$$\left(p + \frac{3}{v^2}\right)(3v - 1) = 8t$$

mit $P_c V_c = \frac{3}{8} N k_B T_c$. Der kritische Punkt liegt in diesen dimensionslosen Einheiten bei $(p_c, t_c, v_c) = (1, 1, 1)$. Einige Isothermen für Temperaturen $t > t_c$, $t = t_c$ und $t < t_c$ sind in Abbildung 2.16 in einem p - v -Diagramm dargestellt. Bemerkenswert ist, dass die Isotherme für $t < t_c$ zwei stationäre Punkte hat: ein lokales Minimum für $v = v_-$ und ein lokales Maximum für $v = v_+$. Für $t = t_c$ gibt es nur einen einzelnen stationären Punkt, und zwar einen Sattelpunkt für $v = v_c = 1$. Für $t > t_c$

gibt es keine stationären Punkte. Wir möchten im Folgenden überprüfen, ob bzw. inwiefern die Vorhersagen der Van-der-Waals-Gleichung für die Gleichgewichtseigenschaften eines realen Gases mit dem in Abschnitt [2.13] gewonnenen Verständnis über die Stabilität des Gleichgewichts im Einklang sind.

Wir betrachten hierzu die freie Enthalpie G des Van-der-Waals-Gases. Da die Teilchenzahl konstant ist ($dN = 0$), vereinfacht sich das Differential dG auf:

$$dG = -SdT + VdP$$

oder, ausgedrückt mit Hilfe der dimensionslosen freien Enthalpie $g \equiv G/(P_c V_c)$ und der dimensionslosen Entropie $s \equiv 8S/(3Nk_B)$:

$$dg = -sdt + vdp = \left[-s + v \left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)_v \right] dt + v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_t dv .$$

Integration entlang einer Isotherme ergibt:

$$g(p(v)) - g(p(v_0)) = \int_{v_0}^v dv' v' \frac{dp}{dv}(v') = [vp(v) - v_0p(v_0)] - \int_{v_0}^v dv' p(v') .$$

Aufgrund unserer allgemeinen Überlegungen zur Stabilität von Gleichgewichtszuständen wissen wir, dass die freie Enthalpie unbedingt eine konkave Funktion des Drucks sein muss. Tragen wir jedoch $g(p)$ über p wie in Abbildung 2.17 auf, so finden wir, dass

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2} \right)_t = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_t$$

für Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur ($t < t_c$) nur für $v > v_+$ und $v < v_-$ negativ ist; für $v_- < v < v_+$ ist die freie Enthalpie konvex. Außerdem gibt es für $v_1 < v < v_2$, wobei v_1 und v_2 durch die Bedingungen

$$g(v_1) = g(v_2) \quad , \quad p(v_1) = p(v_2)$$

festgelegt sind, zu jedem Zustand auf der Van-der-Waals-Kurve einen thermodynamisch stabilen Zustand mit *niedrigerer* freier Enthalpie. Der Teil der Kurve mit $v_1 < v < v_2$ ist daher offenbar *thermodynamisch instabil*.

Es ist jedoch leicht einzusehen, wie man für Volumina mit $v_1 < v < v_2$ einen thermodynamisch stabilen Zustand konstruieren kann: Die Konkavität der freien Enthalpie erfordert, dass die freie Enthalpie und der Druck in diesem Bereich für eine fest vorgegebene (dimensionslose) Temperatur t konstant und gleich

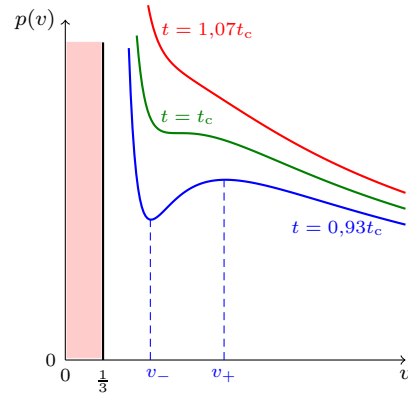


Abb. 2.16 P - V -Kurven des Van-der-Waals-Gases

$$g_M(t) = g(v_1) = g(v_2) \quad , \quad p_M(t) = p(v_1) = p(v_2) \quad (2.62)$$

sind. Die Interpretation dieser Gleichungen ist, dass im Intervall $v_1 < v < v_2$ eine Koexistenz zweier Phasen, Gas und Flüssigkeit, vorliegt. Falls $v = \lambda v_1 + (1 - \lambda)v_2$ mit $\lambda \in [0, 1]$ gilt, kann λ interpretiert werden als Bruchteil derjenigen Teilchen, die sich in der *Flüssigkeit* aufhalten, und $(1 - \lambda)$ als Bruchteil der Teilchen, die sich in der *Gasphase* befinden.

Die Gleichung $g(v_1) = g(v_2)$ lässt sich einfach geometrisch interpretieren, denn

$$(v_2 - v_1)p(v_2) = \int_{v_1}^{v_2} dv p(v) \quad \text{bzw.} \quad \boxed{\int_{v_1}^{v_2} dv [p(v) - p(v_2)] = 0} \quad (2.63)$$

bedeutet lediglich, dass die beiden getönten Flächen im p - v -Diagramm der Abbildung 2.18 gleich sind. Diese geometrische Konstruktion des Koexistenzbereichs ist (nach James Clerk Maxwell) als die *Maxwell-Konstruktion* bekannt.

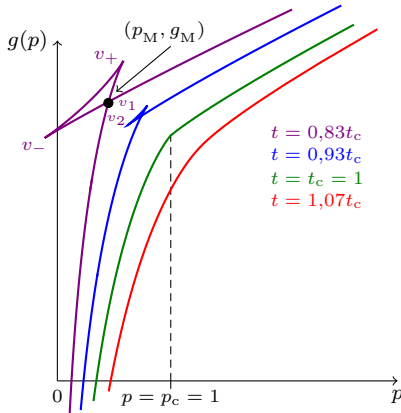


Abb. 2.17 Thermodynamische Instabilität der Van-der-Waals-Isothermen ($t < t_c$)

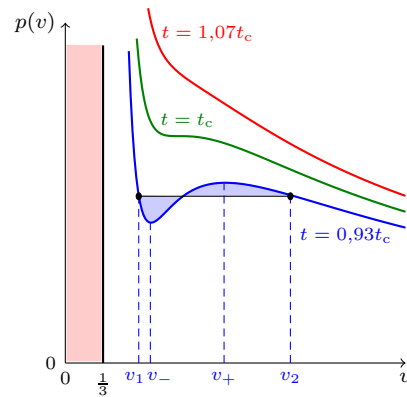


Abb. 2.18 Die Maxwell-Konstruktion für das Van-der-Waals-Gas

Ausgehend von (2.62) und (2.63) kann man den Dampfdruck $p_M(t)$ im Koexistenzbereich und auch die sogenannte „Koexistenzkurve“, die aus den beiden Zweigen $v_1(t)$ und $v_2(t)$ im p - v -Diagramm aufgebaut ist, analytisch oder numerisch berechnen. Dies wird in Übungsaufgabe 2.19 gezeigt. Nahe dem kritischen Punkt, d. h. für $t \uparrow 1$, erwartet man $p_M(t) \uparrow 1$, $v_1(t) \uparrow 1$ und $v_2(t) \downarrow 1$. Für sehr tiefe Temperaturen ($t \downarrow 0$) erwartet man $p_M(t) \downarrow 0$, $v_1(t) \downarrow \frac{1}{3}$ und $v_2(t) \rightarrow \infty$. Hier fassen wir die Ergebnisse der Untersuchung der Gleichungen (2.62) und (2.63) aus Aufgabe 2.19 zusammen. Gerade unterhalb der kritischen Temperatur (für $t \uparrow 1$) klingt der Dampfdruck bei einer Temperaturabsenkung zunächst *linear* ab:

$$p_M(t) \sim 1 - 4(1 - t) \quad (t \uparrow 1) .$$

Die Koexistenzkurve ist nahe dem kritischen Punkt gegeben durch

$$v_1(t) \sim 1 - 2\sqrt{1 - t} \quad , \quad v_2(t) \sim 1 + 2\sqrt{1 - t} \quad (t \uparrow 1)$$

und hat somit in diesem Temperaturbereich eine annähernd symmetrische Form. Im entgegengesetzten Grenzfall, d. h. für sehr tiefe Temperaturen ($t \downarrow 0$), ist der

Dampfdruck *exponentiell niedrig*, $p_M(t) \sim 27e^{-27/8t}$ für $t \downarrow 0$, und wird die Koexistenzkurve gegeben durch

$$\left. \begin{aligned} v_1(t) &\sim \frac{9}{16t} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{32t}{27}} \right] - \frac{8t}{81} e^{-27/8t} \\ v_2(t) &\sim \frac{8t}{81} e^{27/8t} \end{aligned} \right\} \quad (t \downarrow 0).$$

Der Koexistenzbereich im p - v -Diagramm ist bei tiefen Temperaturen daher sehr breit: $[v_2(t) - v_1(t)] \sim v_2(t) \sim \frac{8t}{81} e^{27/8t}$ für $t \downarrow 0$.

Abbildung 2.18 zeigt außerdem, dass sich das Van-der-Waals-Gas für einen Druck $p = p_M(t) - 0^+$, der also geringfügig *niedriger* als der Dampfdruck im Koexistenzbereich ist, bei einem dimensionslosen Volumen v_2 in der *Gasphase* befindet. Analog befindet sich das Gas für einen Druck $p = p_M(t) + 0^+$, geringfügig *höher* als der Dampfdruck im Koexistenzbereich, bei v_1 in der *Flüssigkeitsphase*. Wir stellen daher fest, dass v als Funktion des Drucks bei $p_M(t)$ eine *Unstetigkeit* aufweist. Wichtig ist außerdem, dass das dimensionslose Volumen v einer *ersten (partiellen) Ableitung* der freien Enthalpie g entspricht: $v = (\partial g / \partial p)_t$. Ein Phasenübergang, bei dem eine *erste* Ableitung des relevanten thermodynamischen Potentials einen *Sprung* macht, wird generell als Phasenübergang *erster Ordnung* bezeichnet. In einem solchen Fall kann mit Hilfe einer (verallgemeinerten) Maxwell-Konstruktion die Koexistenz mehrerer Phasen nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu einem Phasenübergang erster Ordnung wird ein Phasenübergang, bei dem die *ersten* Ableitungen des thermodynamischen Potentials *stetig* sind, aber eine Unstetigkeit in einer zweiten Ableitung vorliegt, als Phasenübergang *zweiter Ordnung* bezeichnet.

2.15 Die Clapeyron-Gleichung

Wir möchten in diesem Abschnitt die *Koexistenz* zweier Phasen besser verstehen und betrachten deshalb (analog zum Van-der-Waals-Gas) ein *einkomponentiges* System ($\mathbf{N} \rightarrow N$), in dem ein Phasenübergang *erster Ordnung* auftritt. Hierbei bedeutet „Phasenübergang erster Ordnung“ also, dass eine *erste* Ableitung des thermodynamischen Potentials unstetig ist und im System mehrere Phasen miteinander koexistieren. Beim Van-der-Waals-Gas in Abschnitt [2.14] sind dies die zwei Phasen „1“ und „2“ bzw. „Flüssigkeit“ und „Gas“. Für einkomponentige Systeme wissen wir, dass die freie Enthalpie pro Teilchen aufgrund der Euler-Gleichung (2.39) gleich dem chemischen Potential ist: $g \equiv G/N = \mu(T, \mathbf{Y})$, und dass das *Differential* des chemischen Potentials aufgrund der Gibbs-Duhem-Gleichung (2.30) gegeben ist durch

$$d\mu = -s dT - \mathbf{x} \cdot d\mathbf{Y} \quad , \quad s \equiv S/N \quad , \quad \mathbf{x} \equiv \mathbf{X}/N \quad .$$

Wir wissen außerdem, dass die koexistierenden Phasen „1“ und „2“, die miteinander im Gleichgewicht sind, die gleichen *intensiven* Variablen haben, also die gleiche Temperatur $T = T_{\text{Koex}}$, den gleichen verallgemeinerten Druck $\mathbf{Y} = \mathbf{Y}_{\text{Koex}}$ und das gleiche chemische Potential $\mu(T, \mathbf{Y})$. Die Abhängigkeit der freien Enthalpie $g(T, \mathbf{Y}) = \mu(T, \mathbf{Y})$ von der Temperatur T und dem verallgemeinerten Druck \mathbf{Y} kann also – analog zu Abb. 2.17 für das Van-der-Waals-Gas – dargestellt werden

wie in Abbildung 2.19 skizziert. Bezeichnen wir das chemische Potential in Phase „1“ als $\mu_1(T, \mathbf{Y})$ und in Phase „2“ als $\mu_2(T, \mathbf{Y})$, so gilt daher in jedem Punkt (T, \mathbf{Y}) der Koexistenzfläche: $\mu_1(T, \mathbf{Y}) = \mu_2(T, \mathbf{Y})$, da \mathbf{Y} nun im Allgemeinen mehrdimensional ist. Analog gilt in einem infinitesimal benachbarten Punkt $(T + dT, \mathbf{Y} + d\mathbf{Y})$ dieser Fläche: $\mu_1(T + dT, \mathbf{Y} + d\mathbf{Y}) = \mu_2(T + dT, \mathbf{Y} + d\mathbf{Y})$. Folglich sind auch die mit der Zustandsänderung $(dT, d\mathbf{Y})$ einhergehenden *Differentiale* der chemischen Potentiale in den beiden koexistierenden Phasen exakt gleich:

$$d\mu_1 = \mu_1(T + dT, \mathbf{Y} + d\mathbf{Y}) - \mu_1(T, \mathbf{Y}) = \mu_2(T + dT, \mathbf{Y} + d\mathbf{Y}) - \mu_2(T, \mathbf{Y}) = d\mu_2 .$$

Hieraus folgt wiederum aufgrund der Gibbs-Duhem-Gleichung:

$$-s_1 dT - \mathbf{x}_1 \cdot d\mathbf{Y} = d\mu_1 = d\mu_2 = -s_2 dT - \mathbf{x}_2 \cdot d\mathbf{Y} .$$

Kombination der beiden thermischen und der beiden mechanischen Terme in dieser Gleichung ergibt:

$$\Delta \mathbf{x} \cdot d\mathbf{Y} = -\Delta s dT \quad \text{mit} \quad \Delta s \equiv s_2 - s_1 \quad , \quad \Delta \mathbf{x} \equiv \mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1 .$$

Aus der Entropiedifferenz der beiden Phasen pro Teilchen $\Delta s \equiv s_2 - s_1$ folgt noch die *Enthalpiedifferenz* pro Teilchen Δh :

$$\Delta h \equiv h_2 - h_1 = \Delta(Ts + \mu) = T\Delta s ,$$

sodass die Gleichung $\Delta \mathbf{x} \cdot d\mathbf{Y} = -\Delta s dT$ auch als

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial \mathbf{Y}} \right)_{\text{Koex}} = -\frac{\Delta \mathbf{x}}{\Delta s} = -\frac{T \Delta \mathbf{x}}{\Delta h}} \quad (2.64)$$

geschrieben werden kann. Dieser Ausdruck (2.64) für die Temperaturvariation bei Druckänderungen entlang der Koexistenzfläche wird (nach Émile Clapeyron) als die *Clapeyron-Gleichung* bezeichnet.

Es ist möglich, dass nicht alle \mathbf{Y} -Komponenten relevant für den Phasenübergang sind. Falls die mechanischen Variablen z. B. die Struktur $\mathbf{Y} = (\mathbf{Y}_<, \mathbf{Y}_>)$ und $\mathbf{x} = (\mathbf{x}_<, \mathbf{x}_>)$ mit $\Delta \mathbf{x}_> = \mathbf{0}$ haben, folgt aus (2.64), dass die Koexistenztemperatur nicht von $\mathbf{Y}_>$ abhängt: $\left(\frac{\partial T}{\partial \mathbf{Y}_>} \right)_{\text{Koex}} = \mathbf{0}$. Man kann sich bei der Untersuchung von (2.64) daher auf die $\mathbf{Y}_<$ -Variablen beschränken: $\left(\frac{\partial T}{\partial \mathbf{Y}_<} \right)_{\text{Koex}} = -\frac{T \Delta \mathbf{x}_<}{\Delta h}$.

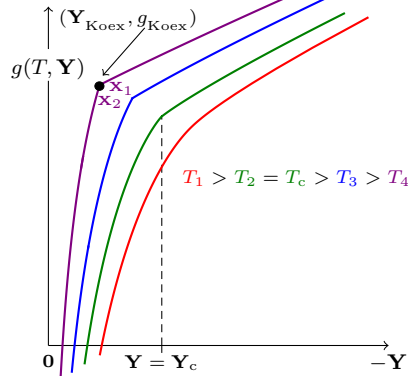


Abb. 2.19 Freie Enthalpie pro Teilchen $g(T, \mathbf{Y})$ für ein *einkomponentiges* System

2.15.1 Die Clapeyron-Clausius-Gleichung

Für den Spezialfall *eindimensionaler* mechanischer Variabler, $(\mathbf{x}, \mathbf{Y}) \rightarrow (x, Y)$, erhält die Clapeyron-Gleichung (2.64) die einfachere Gestalt

$$\left(\frac{dT}{dY} \right)_{\text{Koex}} = - \frac{T \Delta x}{\Delta h} ,$$

und für den weiteren Spezialfall eines Gases mit $(x, Y) \rightarrow (v, -P)$, wobei v also das Volumen pro Teilchen darstellt, ergibt sich daraus:

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{Koex}} = \frac{\Delta h}{T \Delta v} . \quad (2.65)$$

Dieser für Anwendungen wichtige Spezialfall wird in der Form (2.65) als Clapeyron-Clausius- oder Clausius-Clapeyron-Gleichung bezeichnet.

Die Clapeyron-Clausius-Gleichung (2.65) hat den Vorteil, dass sie keine Näherungen enthält, aber den Nachteil, dass sie nicht ohne Weiteres lösbar ist. Da die Abhängigkeiten des Enthalpiesprungs Δh und des Volumensprungs Δv von den Variablen (P, T) unbekannt sind, stellt (2.65) keine geschlossene Differentialgleichung dar. Man kann Gleichung (2.65) jedoch mit Hilfe von weiteren *Annahmen*, also im Rahmen einer *Näherung*, durch eine (lösbare) Differentialgleichung approximieren. Hierzu nimmt man üblicherweise zweierlei an, nämlich erstens, dass der Enthalpiesprung Δh konstant (unabhängig von P und T) ist, und zweitens, dass das Volumen pro Teilchen in der flüssigen Phase im Vergleich zum Gasvolumen pro Teilchen v_G vernachlässigbar ist, sodass der Volumensprung Δv effektiv gleich v_G ist:

$$\Delta h \simeq \text{konstant} \quad \text{und} \quad \Delta v \simeq v_G \simeq \frac{k_B T}{P_{\text{Koex}}} .$$

Eine Annahme wie $\Delta v \simeq v_G$ kann bestenfalls weit unterhalb der kritischen Temperatur ($T \ll T_c$) gültig sein, und tatsächlich stellt man fest, dass die beiden Annahmen z. B. für das Van-der-Waals-Gas bei sehr tiefen Temperaturen korrekt sind. Mit Hilfe dieser beiden Annahmen erhält man die Differentialgleichung:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P \Delta h}{k_B T^2} ,$$

die entlang der Koexistenzkurve gelöst werden kann. Die Lösung hat die Form

$$P(T) = P_0 e^{-\Delta h / k_B T}$$

und zeigt, dass der Dampfdruck im Tieftemperaturlimit exponentiell niedrig ist. Die Exponentialfunktion $e^{-\Delta h / k_B T}$ hat die Gestalt eines Boltzmann-Faktors und zeigt, dass *angeregtes Verhalten* vorliegt, wobei ein Gasmolekül effektiv eine um Δh höhere Energie als ein Molekül in der flüssigen Phase hat. In Übungsaufgabe 2.19 wird (analytisch und numerisch) gezeigt, dass die Lösung der Van-der-Waals-Gleichung bei tiefen Temperaturen genau dieses angeregte Verhalten aufweist.

2.16 Die Gibbs'sche Phasenregel

Wir möchten die Koexistenz mehrerer Phasen in diesem Abschnitt weiter untersuchen und konzentrieren uns auf die folgende Frage:

Falls ein thermodynamisches System t verschiedene Teilchensorten enthält und durch m unabhängige (intensive oder extensive) mechanische Variable charakterisiert wird, wie groß kann dann die Zahl p der in diesem System miteinander koexistierenden Phasen maximal sein?

Diese Frage lässt sich mit elementaren Überlegungen beantworten und führt zur *Gibbs'schen Phasenregel*. Falls das System – wie angenommen – durch t verschiedene Teilchensorten und m -dimensionale mechanische Variable charakterisiert wird, haben das chemische Potential, die Teilchenzahlen und die verallgemeinerten Kräfte und Koordinaten in jeder Phase die Struktur t - bzw. m -dimensionaler Vektoren:

$$\boldsymbol{\mu} = \begin{pmatrix} \mu_1 \\ \vdots \\ \mu_t \end{pmatrix}, \quad \mathbf{N} = \begin{pmatrix} N_1 \\ \vdots \\ N_t \end{pmatrix}, \quad \mathbf{Y} = \begin{pmatrix} Y_1 \\ \vdots \\ Y_m \end{pmatrix}, \quad \mathbf{X} = \begin{pmatrix} X_1 \\ \vdots \\ X_m \end{pmatrix}.$$

Neben den *Teilchenzahlen* \mathbf{N} in jeder Phase führen wir auch noch *Teilchendichten* $\boldsymbol{\rho}$ ein, die den *Anteil* der verschiedenen Teilchensorten am Gemisch in der jeweiligen Phase beschreiben und daher auf eins normiert sind:

$$N \equiv \sum_{i=1}^t N_i, \quad \frac{1}{N} \mathbf{N} \equiv \boldsymbol{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_1 \\ \vdots \\ \rho_t \end{pmatrix}, \quad \sum_{i=1}^t \rho_i = 1.$$

Von zentraler Bedeutung in unserem Argument ist nun, dass im Gleichgewicht die *intensiven* Variablen aller miteinander koexistierender Teilsysteme gleich sind. Dies bedeutet, dass die Werte $(T_i, \mathbf{Y}_i, \boldsymbol{\mu}_i)$ in allen Phasen $(i = 1, \dots, p)$ gleich sind. Wir können den gemeinsamen Wert dieser Variablen daher als $(T, \mathbf{Y}, \boldsymbol{\mu})$ bezeichnen:

$$\begin{pmatrix} T_1 \\ \mathbf{Y}_1 \\ \boldsymbol{\mu}_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_2 \\ \mathbf{Y}_2 \\ \boldsymbol{\mu}_2 \end{pmatrix} = \dots = \begin{pmatrix} T_p \\ \mathbf{Y}_p \\ \boldsymbol{\mu}_p \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} T \\ \mathbf{Y} \\ \boldsymbol{\mu} \end{pmatrix}.$$

Hierbei ist insbesondere die Gleichheit der chemischen Potentiale der verschiedenen Phasen interessant: $\boldsymbol{\mu}_1 = \boldsymbol{\mu}_2 = \dots = \boldsymbol{\mu}_p$. Das chemische Potential $\boldsymbol{\mu}_i$ der i -ten Phase hängt nicht nur von den thermischen und mechanischen Variablen $(T_i, \mathbf{Y}_i) = (T, \mathbf{Y})$ dieser Phase ab, sondern auch von entsprechenden *intensiven* chemischen Variablen. Diese chemischen Variablen können also *nicht* die Teilchenzahlen \mathbf{N}_i der i -ten Phase selbst sein, da diese *extensiv* sind. Stattdessen kann man aber die intensiven *Teilchendichten* $\boldsymbol{\rho}_i$ verwenden, da diese alle möglichen Zusammensetzungen des Gemisches der i -ten Phase beschreiben können. Die Gleichgewichtsbedingung, dass die chemischen Potentiale aller p Phasen gleich sein sollen, lautet nun:

$$\boldsymbol{\mu}_1(T, \mathbf{Y}, \boldsymbol{\rho}_1) = \boldsymbol{\mu}_2(T, \mathbf{Y}, \boldsymbol{\rho}_2) = \dots = \boldsymbol{\mu}_p(T, \mathbf{Y}, \boldsymbol{\rho}_p).$$

Dies ist ein Satz von $t(p-1)$ Gleichungen für die $1+m+p(t-1)$ Unbekannten T , \mathbf{Y} und $\boldsymbol{\rho}_1, \dots, \boldsymbol{\rho}_p$. Dieser Satz ist nur dann lösbar, wenn die Zahl der Gleichungen höchstens gleich der Zahl der Unbekannten ist:

$$t(p-1) \leq 1+m+p(t-1) \quad \text{bzw.} \quad \boxed{p \leq 1+m+t.}$$

Diese Ungleichung ist die *Gibbs'sche Phasenregel* in verallgemeinerter Form: Die Höchstzahl der möglichen koexistierenden Phasen ist daher $1+m+t$. Auf Gibbs selbst geht der Spezialfall für *eindimensionale* mechanische Variable ($m=1$) zurück: Üblicherweise wird die entsprechende Ungleichung $p \leq 2+t$ dann auch als Gibbs'sche Phasenregel bezeichnet. Komplementär zur Zahl p der Phasen definiert man für $m=1$ noch die *Zahl der Freiheitsgrade*: $f \equiv 2+t-p$, die natürlich nicht-negativ sein muss. Ein Beispiel für das Konzept eines *Freiheitsgrads* folgt im nächsten Abschnitt.

2.16.1 Der Tripelpunkt als Beispiel für die Phasenregel

Die Gibbs'sche Phasenregel $p \leq 2+t$ für Systeme mit *eindimensionalen* mechanischen Variablen ($m=1$) besagt also, dass die Höchstzahl der möglichen koexistierenden Phasen gleich $2+t$ ist. Als Spezialfall dieser Gibbs'schen Phasenregel betrachten wir nun *einkomponentige* Systeme ($m=t=1$). Die Phasenregel lautet in diesem Fall $p \leq 3$, sodass in einem solchen System höchstens *drei* Phasen miteinander koexistieren können. Die Zahl der Freiheitsgrade ist durch $f \equiv 3-p$ gegeben. Aus der Phasenregel $1 \leq p \leq 3$ folgt $2 \geq f \geq 0$, sodass bis zu zwei Freiheitsgrade aktiv sein können.

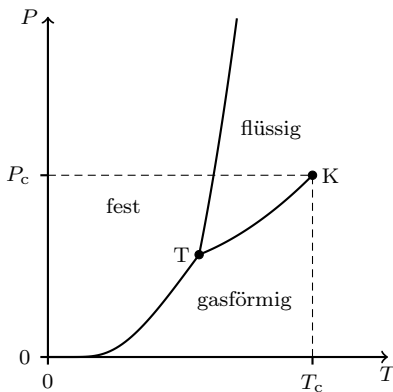


Abb. 2.20 P - T -Diagramm eines Stoffes *ohne* „Anomalie“ (z. B. CO_2)

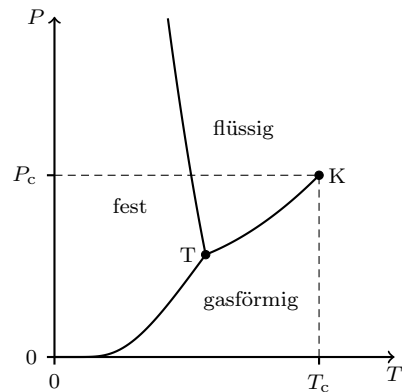


Abb. 2.21 P - T -Diagramm eines Stoffes *mit* „Anomalie“ (z. B. H_2O)

Als Beispiel betrachten wir ein einkomponentiges Gas, das in flüssiger oder fester Form kondensieren kann und durch die eindimensionalen mechanischen Variablen Volumen und Druck beschrieben wird: $(X, Y) = (V, -P)$. Das typische Phasendiagramm eines solchen Stoffes ist in zwei Varianten in den Abbildungen 2.20 und 2.21 dargestellt. Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Abbildungen ist, dass die Koexistenzkurve zwischen der festen Phase und der Flüssigkeit in Abb. 2.20 eine positive Steigung $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{Koex}} > 0$ hat und in Abb. 2.21 eine negative $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{Koex}} < 0$.

Die negative Steigung in Abb. 2.21 ist ungewöhnlich und wird daher als „Anomalie“ bezeichnet. Das P - T -Diagramm von Abb. 2.20 ist z. B. qualitativ bei Kohlendioxid (CO_2) realisiert, dasjenige von Abb. 2.21 bei Wasser (H_2O). In jedem der beiden Diagramme gibt es drei Koexistenzkurven (gasförmig-flüssig, gasförmig-fest und fest-flüssig), wobei die Gasförmig-flüssig-Koexistenzkurve (Dampfdruckkurve) für $(P, T) = (P_c, T_c)$ in einem kritischen Punkt (K) endet. Die drei Koexistenzkurven schneiden sich in einem *Tripelpunkt* (T). Wir sehen nun, dass die Zahl der Freiheitsgrade die Dimensionalität des Koexistenzbereichs beschreibt: Für den *nulldimensionalen* Tripelpunkt, in dem drei Phasen koexistieren, ist $f = 0$. Für die drei *eindimensionalen* Koexistenzkurven, entlang derer zwei Phasen koexistieren, gilt $f = 1$. Und in den *zweidimensionalen* Bereichen außerhalb des Tripelpunkts und der Koexistenzkurven, wo nur eine Phase mit sich selbst „koexistiert“, ist $f = 2$.

2.17 Der dritte Hauptsatz

Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik, wie er 1906 von Walther Nernst formuliert wurde, lautet:

Die Entropiedifferenz stabiler thermodynamischer Zustände, die durch reversible Zustandsänderungen verbunden sind, strebt gegen null für $T \rightarrow 0$.

Später (1911) hat Nernst nachgewiesen, dass die spezifische Wärme aller Materialien für $T \rightarrow 0$ gegen null strebt. Wir werden im Folgenden sehen, dass dieses spätere Ergebnis bereits im dritten Hauptsatz enthalten ist.

Die thermodynamischen Zustände, über die der dritte Hauptsatz eine Aussage macht, können entweder durch $(T, \mathbf{Y}, \mathbf{N})$ oder durch $(T, \mathbf{X}, \mathbf{N})$ charakterisiert sein. Der dritte Hauptsatz lautet also für beliebige Zustände $(\mathbf{Y}_1, \mathbf{N}_1)$ und $(\mathbf{Y}_2, \mathbf{N}_2)$:

$$\lim_{T \rightarrow 0} [S(T, \mathbf{Y}_1, \mathbf{N}_1) - S(T, \mathbf{Y}_2, \mathbf{N}_2)] = 0 \quad (2.66)$$

oder alternativ für beliebige Zustände $(\mathbf{X}_1, \mathbf{N}_1)$ und $(\mathbf{X}_2, \mathbf{N}_2)$:

$$\lim_{T \rightarrow 0} [S(T, \mathbf{X}_1, \mathbf{N}_1) - S(T, \mathbf{X}_2, \mathbf{N}_2)] = 0. \quad (2.67)$$

Alle solchen Zustände haben für $T = 0$ daher dieselbe Entropie, die wir mit S_0 bezeichnen können. Traditionell wählt man $S_0 = 0$, da nur dieser Wert mit der Extensivität der Entropie verträglich ist, denn wenn für alle $\lambda > 0$

$$S(0, \mathbf{Y}, \mathbf{N}) = S_0 = S(0, \mathbf{Y}, \lambda \mathbf{N}) = \lambda S_0$$

oder

$$S(0, \mathbf{X}, \mathbf{N}) = S_0 = S(0, \lambda \mathbf{X}, \lambda \mathbf{N}) = \lambda S_0$$

gelten soll, muss $S_0 = 0$ sein. In der Herleitung wurde verwendet, dass die Variablen \mathbf{N} und \mathbf{X} extensiv und die Variablen \mathbf{Y} intensiv sind.

Aus dem dritten Hauptsatz folgt sofort, dass die Wärmekapazitäten $C_{\mathbf{X},\mathbf{N}}$ und $C_{\mathbf{Y},\mathbf{N}}$ für $T \rightarrow 0$ gegen null streben:

$$C_{\mathbf{X},\mathbf{N}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathbf{X},\mathbf{N}} = \left[\frac{\partial S}{\partial(\ln T)} \right]_{\mathbf{X},\mathbf{N}} \rightarrow 0 ,$$

$$C_{\mathbf{Y},\mathbf{N}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathbf{Y},\mathbf{N}} = \left[\frac{\partial S}{\partial(\ln T)} \right]_{\mathbf{Y},\mathbf{N}} \rightarrow 0 ,$$

da in diesem Limes $S \rightarrow 0$ und $\ln T \rightarrow -\infty$ gilt.¹⁹ Des Weiteren gehen auch der verallgemeinerte thermische Ausdehnungskoeffizient:

$$\alpha_{\mathbf{N}} = \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial T} \right)_{\mathbf{Y},\mathbf{N}} = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{Y}} \right)_{T,\mathbf{N}} \rightarrow 0$$

und der verallgemeinerte thermische Spannungskoeffizient:

$$\left(\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial T} \right)_{\mathbf{X},\mathbf{N}} = - \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{X}} \right)_{T,\mathbf{N}} \rightarrow 0$$

in diesem Limes gegen null.

Der dritte Hauptsatz impliziert außerdem, dass es nicht möglich ist, den absoluten Temperaturnullpunkt ($T = 0$) mit Hilfe eines reversiblen Prozesses in endlich vielen adiabatischen und isothermen Schritten zu erreichen. Dies ist übrigens eine alternative Formulierung des dritten Hauptsatzes. Man betrachte zur Illustration (siehe Abbildung 2.22) einen abwechselnd isothermen und adiabatischen Prozess zwischen zwei Isochoren²⁰ mit \mathbf{X}_1 bzw. \mathbf{X}_2 im S - T -Diagramm. Wir nehmen der Einfachheit halber an, dass die Teilchenzahlen \mathbf{N} konstant sind, und außerdem, dass die Isochore, die durch \mathbf{X}_1 charakterisiert ist, bei der Starttemperatur T_0 die höhere Entropie hat: $S(T_0, \mathbf{X}_2, \mathbf{N}) < S(T_0, \mathbf{X}_1, \mathbf{N}) \equiv S_0$. Da in einem ersten (isothermen) Arbeitsschritt von \mathbf{X}_1 nach \mathbf{X}_2 die Entropie also abnimmt:

$$\Delta S \simeq \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{X}} \right)_T \cdot \Delta \mathbf{X} < 0 \quad , \quad \Delta \mathbf{X} \equiv \mathbf{X}_2 - \mathbf{X}_1 , \quad (2.68)$$

wird im nächsten (isentropischen) Arbeitsschritt von \mathbf{X}_2 nach \mathbf{X}_1 die Temperatur ebenfalls abgesenkt:²¹

$$\Delta T \simeq \left(\frac{\partial T}{\partial \mathbf{X}} \right)_S \cdot (-\Delta \mathbf{X}) = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{\mathbf{X}} \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{X}} \right)_T \cdot \Delta \mathbf{X} \simeq \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{\mathbf{X}} \Delta S < 0 .$$

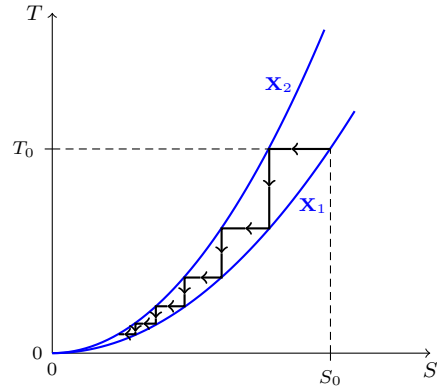


Abb. 2.22 Alternierende isotherme und adiabatische Schritte zwischen zwei Isochoren

¹⁹Dass die stetig differenzierbare Funktion $\bar{S}(x)$, die durch $\bar{S}(\ln T) \equiv S(T)$ mit $\bar{S}(-\infty) = 0$ definiert ist, auch $\lim_{x \rightarrow -\infty} \bar{S}'(x) = 0$ erfüllt, folgt aus dem Mittelwertsatz der Reellen Analysis.

²⁰Isochoren sind Kurven konstanten Volumens und Isobaren Kurven konstanten Drucks (womit hier das „verallgemeinerte Volumen“ \mathbf{X} bzw. der „verallgemeinerte Druck“ \mathbf{Y} gemeint sind).

²¹Wir verwenden die Beziehung $\left(\frac{\partial T}{\partial \mathbf{X}} \right)_S = - \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{\mathbf{X}} \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{X}} \right)_T$, die für zwei Funktionen $T(S, \mathbf{X})$ und $S(T, \mathbf{X})$, analog zur Herleitung von Gleichung (2.46), aus der Kombination der Differentiale $dT = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{\mathbf{X}} dS + \left(\frac{\partial T}{\partial \mathbf{X}} \right)_S d\mathbf{X}$ und $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathbf{X}} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{X}} \right)_T d\mathbf{X}$ folgt.

Im letzten Schritt wurde neben $\Delta S < 0$ aus Gleichung (2.68) verwendet, dass $(\frac{\partial T}{\partial S})_{\mathbf{X}} = (\frac{\partial S}{\partial T})_{\mathbf{X}}^{-1} = (\frac{1}{T}C_{\mathbf{X},N})^{-1}$ positiv ist. Fundamental wichtig ist, dass man den absoluten Nullpunkt *nicht* in endlich vielen aufeinanderfolgenden isothermen und isentropischen Arbeitsschritten erreichen kann, da die \mathbf{X}_1 - und \mathbf{X}_2 -Kurven aufgrund von (2.67) für $T \rightarrow 0$ immer näher zusammenrücken und die entsprechenden Entropie- bzw. Temperaturabsenkungen in den einzelnen Arbeitsschritten stets kleiner werden. Auch dieser Sachverhalt ist in Abb. 2.22 grafisch dargestellt.

Eine alternative Betrachtung von abwechselnd isothermen und adiabatischen Prozessen zwischen zwei Isobaren \mathbf{Y}_1 und \mathbf{Y}_2 im S - T -Diagramm bringt keine neuen Erkenntnisse: Man müsste im letzten Absatz lediglich überall \mathbf{X} durch \mathbf{Y} ersetzen und verwenden, dass $(\frac{\partial T}{\partial S})_{\mathbf{Y}} = (\frac{\partial S}{\partial T})_{\mathbf{Y}}^{-1} = (\frac{1}{T}C_{\mathbf{Y},N})^{-1}$ ebenfalls positiv ist. Auch in diesem Fall folgt also, nun allerdings aufgrund von Gleichung (2.66), dass man den absoluten Nullpunkt nicht in endlich vielen aufeinanderfolgenden isothermen und isentropischen Arbeitsschritten erreichen kann.

In Abschnitt [3.4] werden wir bei der Beschreibung der Grundlagen der Statistischen Physik auf den dritten Hauptsatz der Thermodynamik zurückkommen. Interessant ist dabei, dass der dritte Hauptsatz vor Kurzem (s. Ref. [40]) mit Methoden der Vielteilchentheorie und der Quanteninformationstheorie nachgewiesen werden konnte und dass die in Ref. [40] verwendeten Methoden auch den Zusammenhang der alternativen Formulierungen des dritten Hauptsatzes klarer machen.

2.17.1 Beispiel: Das Photonengas

Als konkretes Beispiel betrachten wir das Photonengas, das durch nur eine einzige extensive mechanische Variable $\mathbf{X} = V$ beschrieben wird, sodass sich der abwechselnd isotherme und adiabatische Prozess aus der allgemeinen Formulierung in diesem Spezialfall zwischen den zwei Isochoren $S = \frac{16\sigma}{3c}V_1T^3$ und $S = \frac{16\sigma}{3c}V_2T^3$ im S - T -Diagramm abspielt. Dies ist in Abbildung 2.23 grafisch dargestellt. Wir nehmen an, dass $V_1 > V_2$ gilt und dass der Abkühlungsprozess im Zustand (S_0, T_0) auf der V_1 -Kurve im S - T -Diagramm anfängt. Im ersten Arbeitsschritt wird das Photonengas isotherm komprimiert, im zweiten adiabatisch expandiert:

$$(V_1, S_0, T_0) \xrightarrow{1} (V_2, S_1, T_0) \xrightarrow{2} (V_1, S_1, T_1) .$$

Allgemeiner gilt für den $(2n+1)$ -ten bzw. $(2n+2)$ -ten Arbeitsschritt:

$$(V_1, S_n, T_n) \xrightarrow{2n+1} (V_2, S_{n+1}, T_n) \xrightarrow{2n+2} (V_1, S_{n+1}, T_{n+1}) ,$$

wobei stets $S_{n+1} < S_n$ und $T_{n+1} < T_n$ gelten soll. Da bei der isothermen Kompression im $(2n+1)$ -ten Arbeitsschritt per definitionem die Temperatur T_n und

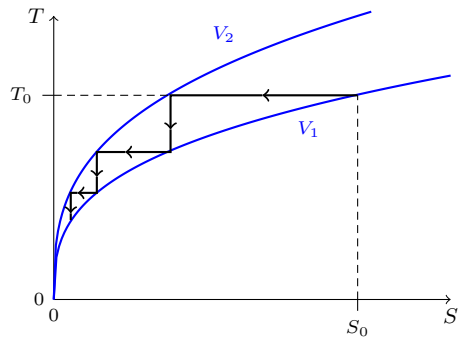


Abb. 2.23 Alternierende isotherme und adiabatische Schritte für ein Photonengas

bei der adiabatischen Expansion im $(2n + 2)$ -ten Arbeitsschritt per definitionem die Entropie konstant gehalten wird, folgt:

$$\frac{3cS_{n+1}}{16\sigma V_2} = T_n^3 = \frac{3cS_n}{16\sigma V_1} \quad , \quad \frac{16\sigma}{3c} V_1 T_{n+1}^3 = S_{n+1} = \frac{16\sigma}{3c} V_2 T_n^3$$

und daher

$$\frac{S_{n+1}}{S_n} = \frac{V_2}{V_1} \quad , \quad \frac{T_{n+1}}{T_n} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1/3}$$

und somit

$$S_n = e^{-\lambda n} S_0 \quad , \quad T_n = e^{-\frac{1}{3}\lambda n} T_0 \quad , \quad \lambda \equiv \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) > 0 \quad .$$

Wir stellen also fest, dass die Entropie und die Temperatur des Photonengases *exponentiell* als Funktion der Anzahl der Arbeitszyklen abklingen, sodass dieses System *unendlich* viele Arbeitszyklen durchlaufen müsste, um zum Temperaturnullpunkt zu gelangen.

2.18 Thermodynamik von Phasenübergängen

Phasenübergänge sind eines der zentralen Themen in der Thermodynamik und der Statistischen Physik. Bereits im einführenden Kapitel [1] wurden einige wichtige Beispiele genannt, etwa die Bose-Einstein-Kondensation, der Magnetismus, die Suprafluidität und die Supraleitung. Einige der grundlegenden Konzepte, wie *Symmetriebrechung*, *Ordnungsparameter* und *kritisches Verhalten*, wurden in Übungsaufgabe 1.5 anhand eines elementaren Problems der Statik (des „hart gekochten Eis“) illustriert. In Kapitel [2] sind weitere Beispiele hinzugekommen: Wir haben den Phasenübergang zwischen einer gasförmigen und einer flüssigen Phase in den Abschnitten [2.1.1] und [2.14] sowie in Übungsaufgabe 2.19 anhand des (relativ) einfachen Modells der Van-der-Waals-Gleichung untersucht. Wir haben festgestellt, dass es Phasenübergänge unterschiedlicher *Ordnung* gibt. Der Gasförmig-flüssig-Übergang ist ein Beispiel für einen Phasenübergang *erster Ordnung*. Für solche Übergänge *erster Ordnung* haben wir in den Abschnitten [2.15] bzw. [2.15.1] die Clapeyron- und Clapeyron-Clausius-Gleichungen und in Abschnitt [2.16] die Gibbs'sche Phasenregel kennengelernt. In späteren Kapiteln werden noch etliche weitere Beispiele für Phasenübergänge folgen.

Das Ziel dieses Abschnitts ist, einen kohärenten Überblick über die *thermodynamischen Aspekte* von Phasenübergängen zu präsentieren, damit die Leser(innen) die bisherigen und die in späteren Kapiteln noch zu behandelnden Ergebnisse besser einordnen können. Hierzu führen wir zuerst in Abschnitt [2.18.1] die wichtigsten Definitionen, Begriffe und Notationen ein und erklären das Konzept des *kritischen Exponenten*. Zur Illustration dieser Begriffe und Notationen betrachten wir in Abschnitt [2.18.2] einige konkrete Beispiele für Phasenübergänge. Der Phasenübergang *zweiter Ordnung* wird dann in Abschnitt [2.18.3] konkret anhand der *Landau-Theorie* behandelt und der Phasenübergang *erster Ordnung* anhand einer Variante dieser Landau-Theorie in Abschnitt [2.18.4].

2.18.1 Was ist ein Phasenübergang?

Ein Phasenübergang ist ein Übergang eines thermodynamischen Systems zwischen zwei oder mehr *Phasen* im (\mathcal{B}, T) -Diagramm, der durch Änderungen der Temperatur T oder der intensiven mechanischen Variablen \mathcal{B} hervorgerufen wird. In typischen Anwendungen entspricht \mathcal{B} einem äußeren Feld und ist Teil der im verallgemeinerten Druck \mathbf{Y} zusammengefassten intensiven mechanischen Variablen. Etwas allgemeiner kann man auch Phasenübergänge als Funktion der chemischen Zusammensetzung untersuchen. Wir werden uns jedoch der Einfachheit halber im Folgenden auf Übergänge im (\mathcal{B}, T) -Diagramm beschränken.

Basiskonzepte

Mathematisch entspricht ein Phasenübergang einer *Nichtanalytizität* des thermodynamischen Potentials des Systems. Der physikalische Grund für diese Nichtanalytizität ist in der Regel eine Änderung im Verhalten einer intensiven mechanischen Variablen am Phasenübergang. Wir werden für diese intensive mechanische Variable, die den Übergang zwischen den *Phasen* des Systems beschreibt, im Folgenden die Notation $\bar{\sigma}$ verwenden und sie als *Ordnungsparameter* bezeichnen.²² Typischerweise ist bei einem Übergang zwischen zwei Phasen *ohne* äußeres \mathcal{B} -Feld der Ordnungsparameter $\bar{\sigma}$ in einer der beiden Phasen gleich null und in der anderen ungleich null und temperaturabhängig. Der Ordnungsparameter $\bar{\sigma}$ entspricht in der Regel dem räumlichen und thermischen Mittelwert einer entsprechenden *Dichte* $\sigma(\mathbf{x})$. Durch Integration über das Gesamtvolumen des Systems ergibt sich aus dieser Dichte eine *extensive* mechanische Variable $\Sigma = \int_V d\mathbf{x} \sigma(\mathbf{x})$, die nach einer thermischen Mittelung gemäß $V^{-1}\langle \Sigma \rangle = \bar{\sigma}$ mit dem Ordnungsparameter verknüpft ist.²³ Die extensive mechanische Variable $\langle \Sigma \rangle$ und das äußere Feld \mathcal{B} sind thermodynamisch zueinander konjugierte Variable, sodass $\langle \Sigma \rangle$ und daher auch $\bar{\sigma}$ durch die Temperatur T und durch \mathcal{B} gesteuert werden können.

Die freie Enthalpie und ihre Ableitungen

Bereits aus dieser allgemeinen Formulierung eines Phasenübergangs ist klar, dass das thermodynamische Potential Π des Systems, das am Übergang *nichtanalytisches* Verhalten zeigt, in der Regel die Form $\Pi(T, V, \mathcal{B}, \mathbf{N})$ oder $\Pi(T, P, \mathcal{B}, \mathbf{N})$ hat. Hierbei wird also angenommen, dass sich das Volumen V und der Druck P selbst am Phasenübergang glatt verhalten, d. h., dass P nicht selbst eine der \mathcal{B} -Komponenten und V nicht selbst eine der Σ -Komponenten ist. Andernfalls, oder auch wenn V und P thermodynamisch irrelevant sind, vereinfacht sich das Potential auf die kompaktere Form $\Pi(T, \mathcal{B}, \mathbf{N})$. Wir stellen also fest, dass das thermodynamische Potential Π normalerweise die Form einer *freien Enthalpie* hat und dass

²²Man denke beim Ordnungsparameter z. B. an eine räumlich gemittelte *Magnetisierung*. Der Ordnungsparameter *kann*, wie im magnetischen Fall, Vektorcharakter haben, *muss* dies jedoch nicht. Die Notation $\bar{\sigma}$ kann in speziellen Anwendungen also auch eine *skalare* Größe bezeichnen.

²³Im magnetischen Fall entspricht $\sigma(\mathbf{x})$ der lokalen Magnetisierung, Σ dem magnetischen Moment, $\bar{\sigma}$ der räumlich und thermisch gemittelten Magnetisierung und \mathcal{B} dem Magnetfeld. Bei der Definition der Spindichte $\sigma(\mathbf{x})$ ist noch wichtig, dass die Thermodynamik als makroskopische Beschreibung das Atom und den einzelnen Spin nicht „sieht“. Die Spindichte $\sigma(\mathbf{x})$ ist hier daher als räumlicher Mittelwert der mikroskopischen magnetischen Momente über Raumbereiche zu interpretieren, die mindestens eine Ausdehnung von mehreren Nanometern haben.

das System im *Druckensemble* beschrieben werden muss, außer wenn experimentell statt des Drucks das Volumen vorgegeben wird und man ein *Mischpotential* der Form $\Pi(T, V, \mathbf{B}, \mathbf{N})$ benötigt. Beispielsweise können die extensive mechanische Variable $\langle \Sigma \rangle$ und die entsprechende isotherme Suszeptibilität χ wie folgt aus dem thermodynamischen Mischpotential $\Pi(T, V, \mathbf{B}, \mathbf{N})$ berechnet werden:

$$\langle \Sigma \rangle = - \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \mathbf{B}} \right)_{T, V, \mathbf{N}}, \quad \chi_{T, V, \mathbf{N}} = - \left(\frac{\partial^2 \Pi}{\partial \mathbf{B}^2} \right)_{T, V, \mathbf{N}},$$

oder analog aus der freien Enthalpie $\Pi(T, \mathbf{B}, \mathbf{N})$ bzw. $\Pi(T, P, \mathbf{B}, \mathbf{N})$. Gelegentlich wird statt der (extensiven) Suszeptibilität χ auch die Größe $V^{-1}\chi$ betrachtet, die – ähnlich wie eine Kompressibilität – *intensiv* ist.

Der Phasenübergang für $\mathbf{B} = 0$

Sogar wenn man lediglich am *thermischen* Verhalten des Systems in *Abwesenheit* eines äußeren \mathbf{B} -Felds interessiert ist, ist \mathbf{B} dennoch für die Definition eines Phasenübergangs fundamental wichtig. Dies hängt damit zusammen, dass die räumliche Ausrichtung des Ordnungsparameters $\bar{\sigma}$ für $\mathbf{B} = 0$ völlig unbestimmt ist. In einem realen System liegen nämlich in der Regel *Symmetrien* vor: In einem *isotropen* System sind alle Zustände mit gleichem $|\bar{\sigma}|$ -Wert energetisch entartet. In einem axial symmetrischen System sind analog alle Zustände energetisch entartet, die einen Ordnungsparameter senkrecht zur Symmetrieachse (d. h. mit $\bar{\sigma}_{\parallel} = 0$ und gleichem $|\bar{\sigma}_{\perp}|$ -Wert) oder alternativ parallel zur Symmetrieachse (d. h. mit $\bar{\sigma}_{\perp} = 0$ und gleichem $|\bar{\sigma}_{\parallel}|$ -Wert) haben. Falls eine Symmetrie unter Raumspiegelungen vorliegt, sind z. B. die Zustände $\bar{\sigma}$ und $-\bar{\sigma}$ energetisch entartet. Die fundamental wichtige Rolle des \mathbf{B} -Felds ist daher, dass es diese Symmetrie bricht und eine bevorzugte $\bar{\sigma}$ -Richtung vorgibt. Nur durch diese Vorgabe einer bevorzugten Richtung kann die Phase mit $\bar{\sigma} \neq 0$ überhaupt definiert werden. Für $\mathbf{B} \rightarrow 0$ kann man die oben genannte, allgemeine Definition $\bar{\sigma} = V^{-1}\langle \Sigma \rangle$ nun wie folgt präzisieren:

$$\bar{\sigma} = \lim_{\mathbf{B} \rightarrow 0} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\langle \Sigma \rangle}{V} = - \lim_{\mathbf{B} \rightarrow 0} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \frac{\partial \Pi}{\partial \mathbf{B}}(T, V, \mathbf{B}\hat{\mathbf{B}}, \mathbf{N}), \quad (2.69)$$

wobei die räumliche Ausrichtung $\hat{\mathbf{B}}$ im Limes $\mathbf{B} \rightarrow 0$ festgehalten werden soll. Falls in diesem doppelten Limes $\bar{\sigma} = 0$ gilt, liegt eine *symmetrische* bzw. *ungeordnete* Phase vor. Falls das Ergebnis des doppelten Limes $\bar{\sigma} \neq 0$ ist, spricht man von *spontaner Symmetriebrechung* („spontan“, da sie wegen $\mathbf{B} \rightarrow 0$ nicht vom \mathbf{B} -Feld hervorgerufen wird) und nennt die Phase *symmetriebrochen* bzw. *geordnet*. Die Temperatur T_c , die die beiden Phasen mit $\bar{\sigma} = 0$ und $\bar{\sigma} \neq 0$ trennt, wird als die *kritische Temperatur* bezeichnet. Es ist bei der Definition von $\bar{\sigma}$ für $\mathbf{B} \rightarrow 0$ übrigens unbedingt notwendig, zuerst den Limes $V \rightarrow \infty$ und dann erst den Limes $\mathbf{B} \rightarrow 0$ durchzuführen, da die umgekehrte Reihenfolge immer null ergibt. Bei einem endlichen Volumen V gilt nämlich immer $\lim_{\mathbf{B} \rightarrow 0} \langle \Sigma \rangle / V = 0$, da in Abwesenheit einer Vorzugsrichtung bei der thermischen Mittelung über *alle* möglichen Orientierungen von Σ gemittelt wird. Analog zu (2.69) erhält man

$$\chi_{T, V, \mathbf{N}} = - \lim_{\mathbf{B} \rightarrow 0} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\partial^2 \Pi}{\partial \mathbf{B}^2}(T, V, \mathbf{B}\hat{\mathbf{B}}, \mathbf{N}) \quad (2.70)$$

für die *isotherme Suszeptibilität* in Abwesenheit eines \mathbf{B} -Felds.

Die Ordnung des Phasenübergangs

Bereits am Ende von Abschnitt [2.14] wurde darauf hingewiesen, dass ein Phasenübergang, bei dem eine *erste* Ableitung des relevanten thermodynamischen Potentials *unstetig* ist, als Phasenübergang *erster Ordnung* bezeichnet wird und ein Phasenübergang, bei dem die *ersten* Ableitungen des thermodynamischen Potentials *stetig* sind, aber eine Unstetigkeit in einer *zweiten* Ableitung vorliegt, als Phasenübergang *zweiter Ordnung*. Bei Phasenübergängen höherer als zweiter Ordnung gibt es zwei „Schulen“: Traditionell (in der *Klassifikation nach Ehrenfest*) führt man Übergänge n -ter Ordnung ein, bei denen alle Ableitungen des thermodynamischen Potentials bis zu den $(n - 1)$ -ten *stetig* sind und eine Unstetigkeit in einer n -ten Ableitung vorliegt. Bei einem Phasenübergang *unendlicher* Ordnung liegt dann zwar eine Nichtanalytizität des thermodynamischen Potentials vor, aber alle Ableitungen *endlicher* Ordnung sind dennoch stetig. In der moderneren Klassifikation unterscheidet man nur noch Phasenübergänge *erster* und *höherer* Ordnung, wobei die letzteren als *kontinuierliche Phasenübergänge* bezeichnet werden. Ein Beispiel eines Phasenübergangs *unendlicher* Ordnung ist der bereits in Kapitel [1] erwähnten Kosterlitz-Thouless-Übergang, der z. B. in supraflüssigen und supraleitenden Schichten auftritt.

Phasenübergänge erster Ordnung

Der Phasenübergang *erster Ordnung* wird anhand einer Variante der *Landau-Theorie* in Abschnitt [2.18.4] illustriert. Einige Aspekte solcher Übergänge erster Ordnung sind bereits aus den Abschnitten [2.14] und [2.15] bekannt. Entscheidend für das Auftreten eines Übergangs erster Ordnung ist die *Energie* des Systems, oder genauer: die *freie Enthalpie*. Typischerweise gibt es dabei zwei konkurrierende Zustände, die genau *am* Übergang die gleiche Energie haben, aber durch unterschiedliche Ordnungsparameter charakterisiert werden. In Abschnitt [2.18.4] sind diese konkurrierenden Zustände die *symmetrische Phase* mit $\bar{\sigma}_0 = \mathbf{0}$ und eine *symmetriebrochene Phase* mit dem endlichen Wert $\bar{\sigma}_1 \neq \mathbf{0}$. Bei der kritischen Temperatur T_c haben beide Zustände die gleiche Energie, wobei der Zustand mit $\bar{\sigma}_0 = \mathbf{0}$ für $T > T_c$ und der Zustand mit $\bar{\sigma}_1 \neq \mathbf{0}$ für $T < T_c$ die niedrigere Energie hat. Bei einer Temperaturabsenkung von $T = T_c + 0^+$ zu $T = T_c - 0^+$ springt der Ordnungsparameter daher von $\bar{\sigma}_0$ auf den *endlichen* Wert $\bar{\sigma}_1$. Die isotherme Suszeptibilität $\chi_{T,V,N}$ in (2.70) weist nahe T_c ebenfalls eine Unstetigkeit auf, verhält sich ansonsten aber unauffällig. Insbesondere divergiert sie an einem Übergang erster Ordnung *nicht* und liefert daher für $T \downarrow T_c$ oder $T \uparrow T_c$ *keine* Hinweise auf den bevorstehenden Phasenübergang.

Vollständigkeitshalber fügen wir hinzu, dass die Realität oft komplexer ist und auch *innerhalb der symmetriebrochenen Phase* Übergänge erster Ordnung auftreten können. In diesem Fall konkurrieren zwei symmetriebrochene Zustände mit Ordnungsparametern $\bar{\sigma}_1 \neq \mathbf{0}$ und $\bar{\sigma}_2 \neq \mathbf{0}$ miteinander. Der Ordnungsparameter springt dann am Übergang energiebedingt von einem endlichen Wert zum anderen.

Phasenübergänge zweiter Ordnung

Phasenübergänge *zweiter Ordnung* werden durch stetige *erste* Ableitungen des thermodynamischen Potentials und durch eine Unstetigkeit in einer *zweiten* Ab-

leitung charakterisiert. Solche Übergänge werden anhand der *Ginzburg-Landau*- sowie der einfacheren *Landau-Theorie* in Abschnitt [2.18.3] besprochen. Eine für das Auftreten einer *spontanen* Symmetriebrechung sehr wichtige *erste* Ableitung ist der Ordnungsparameter $\bar{\sigma}$ für $\mathcal{B} \rightarrow \mathbf{0}$, der allgemein durch Gleichung (2.69) gegeben ist. Bei Übergängen *zweiter Ordnung* erwartet man $\bar{\sigma}(T) = \mathbf{0}$ für $T > T_c$ und $\bar{\sigma}(T) \neq \mathbf{0}$ für $T < T_c$, nun allerdings mit $\bar{\sigma}(T) \rightarrow \mathbf{0}$ für $T \uparrow T_c$. Das temperaturabhängige Verhalten des Ordnungsparameters für $\mathcal{B} \rightarrow \mathbf{0}$ und $T \uparrow T_c$ ist in der Regel *algebraisch* und kann daher mit Hilfe eines *kritischen Exponenten* $\beta > 0$ beschrieben werden:

$$|\bar{\sigma}(T)| \sim B_{<} (T_c - T)^\beta \quad (\text{zuerst } \mathcal{B} \rightarrow \mathbf{0}, \text{ danach } T \uparrow T_c). \quad (2.71)$$

Die Proportionalitätskonstante $B_{<} > 0$ wird dann als *kritische Amplitude* bezeichnet. Auch das Verhalten des Ordnungsparameters exakt *am* kritischen Punkt ($T = T_c$) für kleine *endliche* Werte des äußeren Felds ($\mathcal{B} \neq \mathbf{0}$) ist interessant. Der Ordnungsparameter verhält sich auch in diesem Fall *algebraisch* und kann daher mit Hilfe eines weiteren kritischen Exponenten $\delta > 0$ beschrieben werden:

$$|\bar{\sigma}(T)| \sim D_0 \mathcal{B}^{1/\delta} \quad (T = T_c, \mathcal{B} \downarrow 0). \quad (2.72)$$

Hierbei stellt $D_0 > 0$ die entsprechende kritische Amplitude dar.

Eine typische *zweite* Ableitung des thermodynamischen Potentials, die am Übergang *divergiert*, ist die *isotherme Suszeptibilität* $\chi_{T,V,\mathbf{N}}$ für $\mathcal{B} \rightarrow \mathbf{0}$ in (2.70). Im Gegensatz zu ihrem Pendant beim Übergang erster Ordnung liefert die isotherme Suszeptibilität also sowohl für $T \downarrow T_c$ als auch für $T \uparrow T_c$ gerade sehr wertvolle Hinweise auf einen bevorstehenden Übergang zweiter Ordnung. Auch in diesem Fall ist das Verhalten nahe T_c in der Regel algebraisch mit kritischen Exponenten $\gamma > 0$ und $\gamma' > 0$:

$$\chi_{T,V,\mathbf{N}} \sim \begin{cases} \frac{\mathcal{C}_{>}}{(T-T_c)^\gamma} & (T \downarrow T_c) \\ \frac{\mathcal{C}_{<}}{(T_c-T)^{\gamma'}} & (T \uparrow T_c) \end{cases}. \quad (2.73)$$

Die kritischen Amplituden $\mathcal{C}_{>}$ und $\mathcal{C}_{<}$ sind nun in der Regel Tensoren, haben aber in vielen Anwendungen die einfache isotrope Form $\mathcal{C}_{>} = C_{>} \mathbb{1}$ bzw. $\mathcal{C}_{<} = C_{<} \mathbb{1}$.

Eine weitere *zweite* Ableitung, die am Übergang *divergieren kann*, aber nicht *muss*, ist die *spezifische Wärme* für $T \simeq T_c$, die allgemein durch

$$c_{V,N} = \frac{C_{V,N}}{V} = \frac{T}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = -\frac{T}{V} \left(\frac{\partial^2 \Pi}{\partial T^2} \right)_{V,N} \quad (\mathcal{B} \rightarrow \mathbf{0})$$

gegeben ist. Auch in diesem Fall ist das Verhalten nahe T_c in der Regel algebraisch, und die entsprechenden kritischen Exponenten werden als α und α' bezeichnet:

$$c_{V,N} \sim \begin{cases} c_{V,N}^0 + \frac{A_{>}}{(T-T_c)^\alpha} & (T \downarrow T_c) \\ c_{V,N}^0 + \frac{A_{<}}{(T_c-T)^{\alpha'}} & (T \uparrow T_c) \end{cases}. \quad (2.74)$$

Die kritischen Amplituden $A_>$ und $A_<$ sind nun skalare Größen. Für Übergänge mit $\alpha, \alpha' < 0$, sodass $c_{V,N}$ für $T = T_c$ endlich ist, stellt die Konstante $c_{V,N}^0$ die spezifische Wärme $c_{V,N}(T_c)$ am kritischen Punkt dar, für Übergänge mit $\alpha, \alpha' \geq 0$ definieren wir $c_{V,N}^0 \equiv 0$. Bemerkenswert an der Landau-Theorie in Abschnitt [2.18.3] ist, dass sie für die spezifische Wärme inkorrekterweise einen *Sprung* mit kritischen Exponenten $\alpha = \alpha' = 0$ vorhersagt. Der Grund für diese inkorrekte Vorhersage ist, dass die einfache Landau-Theorie nur den Beitrag eines *räumlich homogenen* Zustands zur freien Enthalpie berücksichtigt und Fluktuationen gänzlich vernachlässigt. Bereits die genauere Ginzburg-Landau-Theorie in Gauß'scher Näherung korrigiert dieses Ergebnis und führt zu kritischen Exponenten $\alpha, \alpha' > 0$.

Phasenübergänge unendlicher Ordnung

Phasenübergänge *unendlicher Ordnung* sind in vielerlei Hinsicht untypisch. Auch in diesem Fall weist das thermodynamische Potential des Systems eine Nichtanalytizität bei einer kritischen Temperatur $T_c > 0$ auf, aber für $T < T_c$ liegt streng genommen keine Symmetriebrechung mit einem endlichen Wert $\bar{\sigma}$ des Ordnungsparameters vor. Stattdessen stellt man fest, dass sich die *Korrelationen* der Dichte $\sigma(\mathbf{x})$ für $T > T_c$ und $T < T_c$ qualitativ sehr unterschiedlich verhalten. Die Korrelationsfunktion $\langle \sigma(\mathbf{x}) \cdot \sigma(\mathbf{y}) \rangle$ gibt Aufschluss darüber, inwiefern die Dichte am Ort \mathbf{y} durch die Wechselwirkungen im System etwas von der Dichte am Ort \mathbf{x} spürt und sich nach ihr richtet. Ein typisches Ergebnis bei einem Übergang unendlicher Ordnung ist dann, dass für $|\mathbf{x} - \mathbf{y}| \rightarrow \infty$ die Korrelationsfunktion für $T > T_c$ *exponentiell* abfällt und für $T < T_c$ wesentlich langsamer, nämlich *algebraisch*. Auch beim Übergang unendlicher Ordnung sind die Dichten für $T < T_c$ also über große Abstände miteinander korreliert, nur gelingt es dem System für alle $T > 0$ nicht, einen endlichen Ordnungsparameter $\bar{\sigma} \neq 0$ aufzubauen. Die Nichtanalytizität bei der kritischen Temperatur T_c ist für solche Phasenübergänge typischerweise exponentiell schwach und hat die Form $\Pi_{\text{sing}} = \pi^0 \exp[-K/\sqrt{T_c - T}] \Theta(T_c - T)$ mit $K > 0$, sodass alle Ableitungen dieses singulären Beitrags zur freien Enthalpie für $T \uparrow T_c$ in der Tat null sind.

2.18.2 Beispiele von Phasenübergängen

Aus der langen Liste mittlerweile bekannter Phasenübergänge möchten wir im Folgenden nur drei Klassen von Beispielen herausgreifen, nämlich erstens den Magnetismus und insbesondere den *Ferromagnetismus*, zweitens den Gasförmig-flüssig-Übergang, der nahe dem *kritischen Punkt* im P - T -Diagramm einen völlig anderen Charakter zeigt als nahe der *Dampfdruckkurve*, und drittens die makroskopischen Quantenphänomene Suprafluidität und Supraleitung. Der Grund für diese Auswahl ist, dass diese drei Klassen von Phasenübergängen innerhalb der Theorie kritischer Phänomene paradigmatisch sind.

Magnetische Phasenübergänge

Als erstes Beispiel eines möglichen Phasenübergangs möchten wir den Ferromagnetismus in *isotropen* Systemen wie Eisen (Fe) oder Nickel (Ni) nennen. In diesem Fall

entspricht die Dichte $\sigma(\mathbf{x})$ der Magnetisierung und hat somit in der Tat die Form eines (dreidimensionalen) Vektors. Die integrierte Dichte $\int_V d\mathbf{x} \sigma(\mathbf{x})$ entspricht dann dem magnetischen Moment, der Ordnungsparameter $\bar{\sigma}$ der räumlich gemittelten Magnetisierung und \mathbf{B} dem Magnetfeld. Beispielsweise für Ni gilt $T_c \simeq 631,58 \text{ K}$, und es liegt ein Phasenübergang *zweiter* Ordnung vor mit kritischen Exponenten $\alpha = \alpha' \simeq -0,10$, $\beta \simeq 0,33$, $\gamma = \gamma' \simeq 1,32$ und $\delta \simeq 4,2$ (s. Ref. [38]).

Analog hierzu gibt es den *planaren* Ferromagnetismus in Systemen, die axial-symmetrisch sind und einen Ordnungsparameter haben, der *senkrecht* auf der Symmetrieachse steht. Wir wählen die $\hat{\mathbf{e}}_3$ -Achse entlang dieser Symmetrieachse. Beim planaren Ferromagneten haben $\sigma(\mathbf{x})$, Σ , $\bar{\sigma}$ und \mathbf{B} zwar alle die gleiche Bedeutung wie im isotropen Fall, nur ist die Energie des Systems für $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{0}$ lediglich invariant unter Drehungen um die $\hat{\mathbf{e}}_3$ -Achse. Für $T < T_c$ wird diese $SO(2)$ -Symmetrie spontan gebrochen: Beschränkt man sich auf \mathbf{B} -Felder parallel zur $\hat{\mathbf{e}}_1$ - $\hat{\mathbf{e}}_2$ -Ebene, so zeigt der Ordnungsparameter $\bar{\sigma}$ für $T < T_c$ mit $\mathbf{B} \downarrow 0$ in die Richtung $\bar{\mathbf{B}} \perp \hat{\mathbf{e}}_3$. Planarer Ferromagnetismus kann z. B. aufgrund einer Anisotropie auftreten, die durch den Aufbau der Probe in Form einer dünnen Schicht bedingt wird.

Als dritte Form des Ferromagnetismus nennen wir noch den *uniaxialen Ferromagnetismus* in Systemen, die ebenfalls axialsymmetrisch sind, wobei der Ordnungsparameter nun allerdings *parallel* zur $\hat{\mathbf{e}}_3$ -Symmetrieachse ausgerichtet ist. Für $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{0}$ ist die Energie des Systems invariant unter Spiegelungen an der $\hat{\mathbf{e}}_1$ - $\hat{\mathbf{e}}_2$ -Ebene. Für $T < T_c$ wird diese Z_2 -Symmetrie spontan gebrochen. Beschränkt man sich auf \mathbf{B} -Felder in $\pm\hat{\mathbf{e}}_3$ -Richtung, so zeigt der Ordnungsparameter $\bar{\sigma}$ für $T < T_c$ im Limes $\mathbf{B} \downarrow 0$ ebenfalls in $\pm\hat{\mathbf{e}}_3$ -Richtung. Diese Form des Magnetismus tritt z. B. in YFeO_3 auf. Die entsprechende kritische Temperatur ist $T_c \simeq 643 \text{ K}$, und es liegt ein Phasenübergang *zweiter* Ordnung vor, wobei u.a. die kritischen Exponenten $\beta \simeq 0,354$, $\gamma \simeq 1,33$ und $\gamma' \simeq 0,7$ bekannt sind (s. Ref. [38]).

Von den vielen weiteren Erscheinungsformen des Magnetismus möchten wir nur den *Antiferromagnetismus* nennen. Dieser kann z. B. in Systemen auftreten, deren Kristallgitter zwei Untergitter hat, wobei die nächsten Nachbarn von Gitterplätzen auf dem einen Untergitter alle zum jeweils anderen Untergitter gehören. Wir bezeichnen die Spindichten auf den beiden Untergittern als $\sigma_1(\mathbf{x})$ und $\sigma_2(\mathbf{x})$. Charakteristisch für den Antiferromagneten ist dann, dass der *ferromagnetische* Ordnungsparameter $\bar{\sigma}_{\text{FM}}$, der durch räumliche und thermische Mittelung aus der *ferromagnetischen* Spindichte $\sigma_{\text{FM}}(\mathbf{x}) \equiv \sigma_1(\mathbf{x}) + \sigma_2(\mathbf{x})$ folgt, exakt gleich null ist. Stattdessen wird der Phasenübergang durch einen *antiferromagnetischen* Ordnungsparameter $\bar{\sigma}_{\text{AF}}$ beschrieben, der durch Mittelung aus der *antiferromagnetischen* Spindichte $\sigma_{\text{AF}}(\mathbf{x}) \equiv \sigma_1(\mathbf{x}) - \sigma_2(\mathbf{x})$ bestimmt wird. Alles Weitere ist dann analog zum Ferromagneten. Ein Beispiel eines Phasenübergangs *zweiter* Ordnung in einem *isotropen* Antiferromagneten tritt in RbMnF_3 auf. Die kritische Temperatur ist $T_c \simeq 83,05 \text{ K}$, und es sind u.a. die kritischen Exponenten $\alpha = \alpha' \simeq -0,139$, $\beta \simeq 0,316$ und $\gamma \simeq 1,397$ bekannt (s. Ref. [38]).

Der Gasförmig-flüssig-Übergang

Als nicht-magnetisches Beispiel eines Phasenübergangs *zweiter* Ordnung besprechen wir zunächst den Gasförmig-flüssig-Übergang nahe dem *kritischen Punkt*. Dieser Übergang ist in den Abbn. 2.20 (für Stoffe *ohne* Anomalie) und 2.21 (für Stoffe *mit* Anomalie) grafisch dargestellt. Der kritische Punkt ist dort jeweils als

„K“ gekennzeichnet und entspricht den kritischen Werten (T_K, P_K) der Temperatur und des Drucks. Der Ordnungsparameter hat nun die Form $\bar{\sigma} = \rho(T, P) - \rho_K$, wobei ρ_K die Dichte am kritischen Punkt (T_K, P_K) darstellt. Das äußere Feld definieren wir durch $\mathcal{B} \equiv P - P_*(T)$, wobei $P_*(T)$ für $T \leq T_K$ die Dampfdruckkurve bezeichnet, die in Abbn. 2.20 und 2.21 den Tripelpunkt „T“ mit dem kritischen Punkt „K“ verbindet. Oberhalb des Phasenübergangs, d. h. für $T > T_K$, legen wir $P_*(T)$ implizit durch $\rho(T, P_*) \equiv \rho_K$ fest, sodass dort für $\mathcal{B} \rightarrow 0$ per definitionem $\bar{\sigma} = 0$ gilt. Unterhalb des Phasenübergangs, d. h. für $T \lesssim T_K$ mit $\mathcal{B} \rightarrow 0$, misst man:

$$\bar{\sigma} \sim \pm B_< (T_K - T)^\beta \quad \text{mit } B_< > 0 \text{ und } \begin{cases} + & \text{für die Flüssigkeit: } \mathcal{B} = 0^+ \\ - & \text{für das Gas: } \mathcal{B} = -0^+ \end{cases} .$$

Die Dichte in der Flüssigkeit ist also geringfügig *höher* und diejenige im Gas geringfügig *niedriger* als die kritische Dichte ρ_K . Bestimmt man die \mathcal{B} -Abhängigkeit des Ordnungsparameters für $T = T_K$, so misst man:

$$\bar{\sigma} \propto |\mathcal{B}|^{1/\delta} \quad (T = T_K, \mathcal{B} \rightarrow 0) .$$

Man kann außerdem die kritischen Exponenten α, α' und γ, γ' experimentell bestimmen. Beispielsweise erhält man für Xenon die kritische Temperatur $T_c \simeq 289,74 \text{ K}$ und die kritischen Exponenten $\alpha = \alpha' \simeq 0,08$, $\beta \simeq 0,344$, $\gamma = \gamma' \simeq 1,203$ und $\delta \simeq 4,4$ (s. Ref. [38]).

Zusammenfassend stellen wir also fest, dass die Beschreibung des Gasförmig-flüssig-Übergangs entlang der $P_*(T)$ -Kurve nahe dem kritischen Punkt „K“ und diejenige des *uniaxialen Ferromagneten* im schwachen Magnetfeld in der Nähe von dessen kritischem Punkt („Curie-Punkt“) vollkommen analog erfolgen.

Fundamental andere Ergebnisse erhält man für den Gasförmig-flüssig-Übergang entlang der Dampfdruckkurve $P_*(T)$ mit $T_T < T < T_K$ und $P_T < P < P_K$. Wie in Abbildung 2.24 dargestellt, bezeichnet hierbei „T“ den Tripelpunkt und „K“ den kritischen Punkt. Wir wählen einen Punkt (T_0, P_0) mit $P_0 = P_*(T_0)$ und definieren $\mathcal{B} \equiv P - P_0$. Jeder Punkt nahe der Dampfdruckkurve im P - T -Diagramm kann daher mit Hilfe der „Koordinaten“ (T_0, \mathcal{B}) parametrisiert werden:

$$\begin{pmatrix} T \\ P \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_0 \\ P_*(T_0) \end{pmatrix} + \mathcal{B} \begin{pmatrix} -P'_*(T_0) \\ 1 \end{pmatrix} .$$

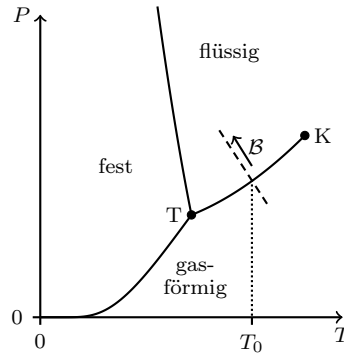


Abb. 2.24 Definition der „Koordinaten“ (T_0, \mathcal{B}) im P - T -Diagramm

Bei Variation von \mathcal{B} bewegt sich der Punkt (T, P) also entlang einer Geraden, die senkrecht zur Dampfdruckkurve ausgerichtet ist und diese in (T_0, P_0) schneidet. Der Ordnungsparameter wird nun definiert durch $\bar{\sigma}(T_0, \mathcal{B}) = \rho(T_0, \mathcal{B}) - \rho(T_0, -0^+)$, sodass $\bar{\sigma}(T_0, \mathcal{B})$ in der Gasphase gerade unterhalb der Koexistenzkurve exakt gleich null ist. In diesem Fall springt der Ordnungsparameter $\bar{\sigma}$ für $T = T_0$ bei einer Druckerhöhung von $P_0 - 0^+$ auf $P_0 + 0^+$, d. h. bei einer \mathcal{B} -Erhöhung von -0^+ auf $+0^+$, *unstetig* vom Wert *Null* auf den endlichen Wert

$$\rho(T_0, +0^+) - \rho(T_0, -0^+) = \rho_{\text{Flüssigkeit}}(T_0, 0) - \rho_{\text{Gas}}(T_0, 0) > 0 .$$

Es liegt also ein Phasenübergang *erster Ordnung* vor. Auch in dieser Hinsicht ist der Gasförmig-flüssig-Übergang analog zum uniaxialen Ferromagneten im Magnetfeld, nun aber für $T < T_c$ und mit einem *Magnetfeld*, das zwischen $\mathcal{B} = -0^+$ und $\mathcal{B} = 0^+$ variiert wird.

Suprafluidität und die Supraleitung

Von den vielen anderen möglichen Phasenübergängen möchten wir nur noch die *Suprafluidität* und die *Supraleitung* kurz anführen, gerade weil diese sich stark von den bisher genannten Übergängen unterscheiden. Für diese beiden makroskopischen Quantenphänomene ist der Ordnungsparameter grundsätzlich *komplexwertig* und kann als (räumlich und thermisch gemittelte) *Feldamplitude* interpretiert werden. Diese *komplexe* Amplitude $\bar{\sigma}$ ist selbst natürlich nicht experimentell zugänglich. Hiermit entfällt bereits die Möglichkeit, die kritischen Exponenten β und δ zu messen. Da an die komplexe Amplitude $\bar{\sigma}$ außerdem kein reales Feld ankoppelt, existiert auch keine Antwortfunktion und somit kein kritischer Exponent γ oder γ' . Die spezifische Wärme ist jedoch messbar. Für suprafluides ^4He beobachtet man eine *logarithmische Divergenz* von $c_{V,N}$ für $T \rightarrow T_c$, sodass $\alpha = \alpha' \simeq 0$ gilt. Aufgrund der Form dieser logarithmischen Divergenz der $c_{V,N}$ -Kurve wird die entsprechende kritische Temperatur als „Lambdapunkt“ von ^4He bezeichnet. In herkömmlichen BCS-Supraleitern beobachtet man dagegen experimentell einen *Sprung* bei T_c .

Das Konzept der Suprafluidität ist eng verwandt mit demjenigen der *Bose-Einstein-Kondensation*, die im Rahmen der Statistischen Physik ausführlich in den Abschnitten [4.4.2] und [6.4] behandelt wird. Auch die Supraleitung ist mit diesen beiden Phänomenen verwandt, allerdings sind die „Teilchen“, die in diesem Fall kondensieren, nun *zusammengesetzt* und werden als *Cooper-Paare* bezeichnet.

2.18.3 Landau-Theorie von Phasenübergängen 2. Ordnung

Bei Phasenübergängen *zweiter* Ordnung ändert sich der Ordnungsparameter $\bar{\sigma}$ stetig als Funktion der Temperatur oder des äußeren Felds. Wir nehmen im Folgenden der Einfachheit halber an, dass $\bar{\sigma}$ als räumlicher Mittelwert einer *Spindichte* $\sigma(\mathbf{x})$ interpretiert werden kann, aber ähnliche Überlegungen können auch für nicht-magnetische Phasenübergänge angestellt werden. Da der Ordnungsparameter $\bar{\sigma}$ am Phasenübergang (d. h. für $T \simeq T_c$ und $\mathcal{B} \rightarrow 0$) stetig variiert und daher *klein* sein muss, erwartet man, dass auch die Spindichte $\sigma(\mathbf{x})$ im Raumbereich um den Ort \mathbf{x} in der Nähe des kritischen Punkts als *klein* angesehen werden kann.

Die Ginzburg-Landau-Theorie

Diese Einsicht motiviert eine Beschreibung von Phasenübergängen zweiter Ordnung, in der die Energie des Systems nach Potenzen der Spindichte und ihren Ableitungen entwickelt wird. Eine solche Beschreibung wird als *Ginzburg-Landau-Theorie* bezeichnet. In dieser Theorie hat die Energie $H[\sigma]$ des Systems die Form

$$\beta H[\sigma] = \int d\mathbf{x} \{ a_0(T) + a_2(T) \sigma^2(\mathbf{x}) + a_4(T) [\sigma^2(\mathbf{x})]^2 + c(T) (\nabla \sigma)^2(\mathbf{x}) - \mathcal{B} \cdot \sigma(\mathbf{x}) \} ,$$

wobei $\beta = \frac{1}{k_B T}$ gilt und $(\nabla \sigma)^2$ in der Einstein-Konvention als $(\partial_i \sigma_j)(\partial_i \sigma_j)$ zu interpretieren ist. Der σ -unabhängige Term $a_0(T)$ stellt den Beitrag des Systems zur Energiedichte *ohne* Symmetriebrechung dar und ist daher *analytisch* als Funktion der Temperatur. Es ist zu beachten, dass die so definierte Energie $H[\sigma]$ ein *Funktional* der Spindichte σ ist. Das Magnetfeld \mathbf{B} bestimmt die räumliche Ausrichtung des Ordnungsparameters $\bar{\sigma}$. Bei der Entwicklung nach Potenzen von σ treten nur Terme auf, die *gerade* (d. h. quadratisch, quartisch, ...) und *rotationsinvariant* sind, da man erwartet, dass die Energie ohne \mathbf{B} -Feld invariant unter Drehungen und Raumspiegelungen von σ ist. Die a_2 - a_4 - c -Terme beschreiben einen *anharmonischen* Oszillator. Im Rahmen der Ginzburg-Landau-Theorie folgt die *freie Energie* (oder die freie Enthalpie, falls auch ein \mathbf{B} -Feld vorliegt) dann durch eine geeignete Mittelung des Energiefunktionals $H[\sigma]$ über alle Spinkonfigurationen. Damit die Energie nach unten beschränkt ist, muss der Vorfaktor des *anharmonischen* Terms positiv sein: $a_4(T) > 0$.

Die zentrale Idee der Ginzburg-Landau-Theorie ist nun, dass sie den Phasenübergang zweiter Ordnung als eine Instabilität des *harmonischen* Anteils der Energie beschreibt. Hierzu nimmt man an, dass der Koeffizient $a_2(T)$ des harmonischen Anteils bei der kritischen Temperatur T_c exakt *null* wird und nahe T_c linear approximiert werden kann:

$$a_2(T) = a'_{2c}(T - T_c) \quad \text{mit} \quad a'_{2c} > 0 .$$

Dies ist intuitiv plausibel, da der Ordnungsparameter $\bar{\sigma}$ dadurch für $T \lesssim T_c$ aus der instabilen Gleichgewichtslage $\bar{\sigma} = \mathbf{0}$ herausrutscht und einen *endlichen* Wert erhält. Der Einfachheit halber nehmen wir im Folgenden an, dass die Koeffizienten a_4 und c hinreichend nahe an der kritischen Temperatur T_c als *konstant* angesehen werden können.

Die Landau-Theorie

Man kann die Ginzburg-Landau-Beschreibung von Phasenübergängen zweiter Ordnung stark vereinfachen, indem man annimmt, dass der wichtigste Beitrag zur freien Energie oder freien Enthalpie von *räumlich homogenen* Spinkonfigurationen kommt: $\sigma(\mathbf{x}) = \sigma$. Da hierbei $\sigma(\mathbf{x})$ durch ein *gemittelttes Feld* ersetzt wird, bezeichnet man eine solche Annahme auch als *Theorie des gemittelten Felds* oder *Molekularfeldtheorie*. Mit dieser Annahme erhält man die einfachere *Landau-Theorie*:

$$\beta h(\sigma) = a_0(T) + a_2(T)\sigma^2 + a_4(\sigma^2)^2 - \mathbf{B} \cdot \sigma \quad , \quad h(\sigma) \equiv H[\sigma]/V . \quad (2.75)$$

Wir verwendeten, dass der $(\nabla \sigma)^2$ -Beitrag aus der Ginzburg-Landau-Theorie für eine räumlich homogene Spinkonfiguration exakt null ist. Die Energie pro Volumeneinheit wird durch $h(\sigma)$ bezeichnet und ist eine *Funktion* der nunmehr ortsunabhängigen Spinvariablen $\sigma \in \mathbb{R}^3$. Der thermodynamisch stabile Wert von σ wird durch Minimierung der Energiefunktion $h(\sigma)$ bestimmt:

$$\mathbf{0} = \frac{\partial \beta h}{\partial \sigma}(\sigma_{\text{eq}}) = 2\sigma_{\text{eq}}[a_2(T) + 2a_4(\sigma_{\text{eq}})^2] - \mathbf{B} . \quad (2.76)$$

Hieraus folgt direkt, dass $\sigma_{\text{eq}} \equiv \sigma_{\text{eq}} \hat{\mathbf{B}}$ parallel zu \mathbf{B} ausgerichtet ist, wobei wir den Betrag σ_{eq} der Spindichte sowie den Einheitsvektor $\hat{\mathbf{B}}$ in \mathbf{B} -Richtung eingeführt

haben: $\hat{\mathbf{B}} \equiv \mathbf{B}/|\mathbf{B}|$. Wie in der Ginzburg-Landau-Theorie nehmen wir an, dass $a_2(T) = a'_{2c}(T - T_c)$ mit $a'_{2c} > 0$ sowie $a_4 > 0$ gilt.

Gleichgewichtslösungen: Man erhält nun qualitativ unterschiedliche Gleichgewichtslösungen für $a_2 > 0$ bzw. $T > T_c$ und $a_2 < 0$ bzw. $T < T_c$: Für $a_2 > 0$ bzw. $T > T_c$ folgt für kleine, endliche Magnetfelder aus (2.76):

$$\sigma_{\text{eq}} \sim \frac{B}{2a_2(T)} \quad , \quad \beta h(\sigma_{\text{eq}}) \sim a_0(T) - \frac{B^2}{4a_2(T)} \quad (B \equiv |\mathbf{B}| \rightarrow 0) .$$

Die Magnetisierung ist in diesem Fall also eine lineare Funktion des Magnetfelds, und die Energie wird durch Anlegen eines Magnetfelds proportional zu \mathbf{B}^2 abgesenkt. Diese Absenkung proportional zu \mathbf{B}^2 ist intuitiv plausibel, da sie rotationsinvariant ist. Für $a_2 < 0$ bzw. $T < T_c$ erhält man aus (2.76) zunächst einmal *ohne* Magnetfeld ($B = 0$) die Gleichgewichtslösung

$$\sigma_{\text{eq}} = \left(\frac{|a_2(T)|}{2a_4} \right)^{1/2} \equiv \sigma_0 \quad , \quad \beta h(\sigma_{\text{eq}}) = a_0(T) - \frac{|a_2(T)|^2}{4a_4} .$$

Unter Berücksichtigung eines kleinen endlichen Magnetfelds folgt dann:

$$\sigma_{\text{eq}} = \sigma_0 + \frac{B}{8a_4(\sigma_0)^2} \quad , \quad \beta h(\sigma_{\text{eq}}) = a_0(T) - \frac{|a_2(T)|^2}{4a_4} - \sigma_0 B \quad (B \rightarrow 0) .$$

Für den Spezialfall $T = T_c$ bzw. $a_2 = 0$ erhält man aus (2.76) die Bedingung $4a_4\sigma_{\text{eq}}^3 \sim B$, d. h. $\sigma_{\text{eq}} \sim (B/4a_4)^{1/3}$ für $B \rightarrow 0$.

Kritische Exponenten: Aus den bisherigen Ergebnissen folgen direkt die kritischen Exponenten im Rahmen der Landau-Theorie. Wir betrachten zunächst $T = T_c$ und dann die ungeordnete Phase mit $T > T_c$ sowie die Phase mit der gebrochenen Symmetrie ($T < T_c$). Für $T = T_c$ wissen wir bereits:

$$\sigma_{\text{eq}} \sim (B/4a_4)^{1/3} \propto B^{1/\delta} \quad \text{mit} \quad \delta = 3 \quad \text{für} \quad B \downarrow 0 ,$$

sodass der kritische Exponent δ im Rahmen der Landau-Theorie nun bekannt ist. Für $T > T_c$ sind der Ordnungsparameter und die isotherme Suszeptibilität χ durch

$$\sigma_{\text{eq}} \sim \frac{B/2a'_{2c}}{T - T_c} \quad , \quad V^{-1}\chi = \frac{\partial \sigma_{\text{eq}}}{\partial \mathbf{B}} = \frac{(2a'_{2c})^{-1}}{T - T_c} \mathbb{1} = \frac{C_{>}}{(T - T_c)^\gamma} \mathbb{1}$$

gegeben, sodass für $B = 0$ der Ordnungsparameter gleich null ist, $\sigma_{\text{eq}} = \mathbf{0}$. Außerdem ist auch der kritische Exponent γ für $T > T_c$ nun bekannt: $\gamma = 1$. Für $T < T_c$ sind der Ordnungsparameter und die isotherme Suszeptibilität χ durch

$$\sigma_{\text{eq}} = \sigma_0 \hat{\mathbf{B}} + \frac{\mathbf{B}}{8a_4(\sigma_0)^2} \quad , \quad V^{-1}\chi = \frac{1}{8a_4(\sigma_0)^2} \mathbb{1} = \frac{(4a'_{2c})^{-1}}{T_c - T} \mathbb{1} = \frac{C_{<}}{(T_c - T)^{\gamma'}} \mathbb{1}$$

gegeben. Wir lernen, dass der kritische Exponent γ' für $T < T_c$ gleich γ ist: $\gamma' = 1$, und außerdem, dass die kritische Amplitude $C_{>}$ im Rahmen der Landau-Theorie doppelt so groß wie $C_{<}$ ist. Insbesondere gilt für $B = 0$:

$$\sigma_{\text{eq}} = \left(\frac{|a_2(T)|}{2a_4} \right)^{1/2} = \left(\frac{a'_{2c}(T_c - T)}{2a_4} \right)^{1/2} = B_{<}(T_c - T)^\beta ,$$

sodass auch der kritische Exponent $\beta = \frac{1}{2}$ des Ordnungsparameters innerhalb der Molekularfeldtheorie und die entsprechende kritische Amplitude $B_< = (a'_{2c}/2a_4)^{1/2}$ nun bekannt sind. Der kritische Exponent der spezifischen Wärme folgt schließlich für $B = 0$ und $T \simeq T_c$ aus

$$\begin{aligned} c_{V,N} &= \frac{C_{V,N}}{V} = \frac{T}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = -\frac{T}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{V,N} = -T \frac{d^2 h(\sigma_{\text{eq}})}{dT^2} \\ &= -k_B T_c^2 \frac{d^2}{dT^2} \left[a_0(T) - \frac{(a'_{2c})^2 (T_c - T)^2}{4a_4} \Theta(T_c - T) \right] \\ &= -k_B T_c^2 a''_0(T_c) + k_B T_c^2 \frac{(a'_{2c})^2}{2a_4} \Theta(T_c - T) . \end{aligned}$$

Wir lernen also, dass die spezifische Wärme $c_{V,N}(T)$, abgesehen von einem konstanten Beitrag $-k_B T_c^2 a''_0(T_c)$, der aus Stabilitätsgründen positiv sein *muss*, für $T \simeq T_c$ einen *Sprung* der Größe $-k_B T_c^2 (a'_{2c})^2 / 2a_4$ aufweist. Diese Diskontinuität bedeutet, dass der kritische Exponent der spezifischen Wärme im Rahmen der Molekularfeldtheorie durch $\alpha = \alpha' = 0$ gegeben ist, allerdings mit unterschiedlichen Amplituden $A_>$ und $A_<$.

Einfluss der Fluktuationen: Es wurde bereits bei der Einführung der kritischen Exponenten in Abschnitt [2.18.1] darauf hingewiesen, dass das Ergebnis $\alpha = \alpha' = 0$ der Landau-Theorie inkorrekt ist und durch die Vernachlässigung von Fluktuationen hervorgerufen wird. Genauere Untersuchungen im Rahmen der Ginzburg-Landau-Theorie führen zu kritischen Exponenten $\alpha, \alpha' > 0$. Für die übrigen kritischen Exponenten erhält man in der Ginzburg-Landau-Theorie (zumindest in „Gauß’scher Näherung“) die gleichen Ergebnisse wie in der Landau-Theorie.

Die Hystereseschleife Bei der Untersuchung der Landau-Theorie für Phasenübergänge zweiter Ordnung haben wir uns bisher auf *schwache* Magnetfelder und die direkte Umgebung des *kritischen Punkts* konzentriert. Dies war auch sinnvoll, da die Landau-Theorie auf einer Entwicklung der freien Energie nach Potenzen des Ordnungsparameters σ beruht. Hierbei wird also angenommen, dass dieser Ordnungsparameter *klein* ist, und diese Bedingung ist nur für schwache Felder nahe T_c erfüllt. Dennoch möchten wir im Folgenden kurz die Vorhersagen der Landau-Theorie für *endliche* Magnetfeldstärken deutlich *unterhalb* des kritischen Punkts erwähnen, da diese qualitativ im Einklang mit Experimenten an ferromagnetischen und ferroelektrischen Systemen sind und das Auftreten von Hysterese bei Variation des \mathbf{B} -Felds erklären. Als Beschreibung für das Auftreten von Hysterese ist die Landau-Theorie also ausdrücklich nur ein *approximatives* Modell.

Wir nehmen dementsprechend an, dass die Energie pro Volumeneinheit $h(\sigma)$ auch für endliche Magnetfeldstärken unterhalb des kritischen Punkts durch die Landau-Theorie (2.75) beschrieben wird. Hierbei gilt $T < T_c$ und folglich $a_2(T) = a'_{2c}(T - T_c) < 0$. Mit der Definition $\sigma \equiv \sigma \cdot \hat{\mathbf{B}}$ vereinfacht sich Gleichung (2.75) auf die Form

$$\beta h(\sigma) - a_0(T) = a_2(T) \sigma^2 + a_4(\sigma^2)^2 - B \sigma .$$

Ein Vergleich der verschiedenen Terme zeigt, dass die physikalischen Dimensionen von σ^2 , B und βh durch $[\sigma^2] = [|a_2|/a_4]$, $[B] = [|a_2|\sigma] = [|a_2|^{3/2}/\sqrt{a_4}]$ und

$[\beta h] = [|a_2|\sigma^2] = [|a_2|^2/a_4] = \text{m}^{-3}$ gegeben sind. Wir können daher die folgenden dimensionslosen Größen t , s , b und E für die Temperatur, den Ordnungsparameter, das Magnetfeld und die Energie einführen:

$$t \equiv \frac{T}{T_c} < 1 \quad , \quad s \equiv \sqrt{\frac{6a_4}{|a_2|}} \sigma \quad , \quad b \equiv \sqrt{\frac{6a_4}{|a_2|^3}} B \quad , \quad E \equiv \frac{\beta h(\sigma) - a_0}{|a_2|^2/(6a_4)} .$$

Die Beziehung zwischen der Energie und dem Ordnungsparameter lautet in diesen dimensionslosen Einheiten:

$$E(s, b) = -s^2 + \frac{1}{6}s^4 - bs .$$

Es ist bemerkenswert, dass die Energie in diesen dimensionslosen Einheiten überhaupt nicht von der (dimensionslosen) Temperatur t abhängt, die in der ursprünglichen Formulierung in β , $a_0(T)$ und $a_2(T)$ enthalten ist. Die Energie $E(s, b)$ hängt außerdem nicht vom Verhältnis a_2/a_4 und somit nicht von den materialspezifischen Details des Modells ab. Ähnlich wie bei der Van-der-Waals-Gleichung, gilt also auch in dieser Landau-Beschreibung der Hystereseschleife ein „Gesetz der korrespondierenden Zustände“.

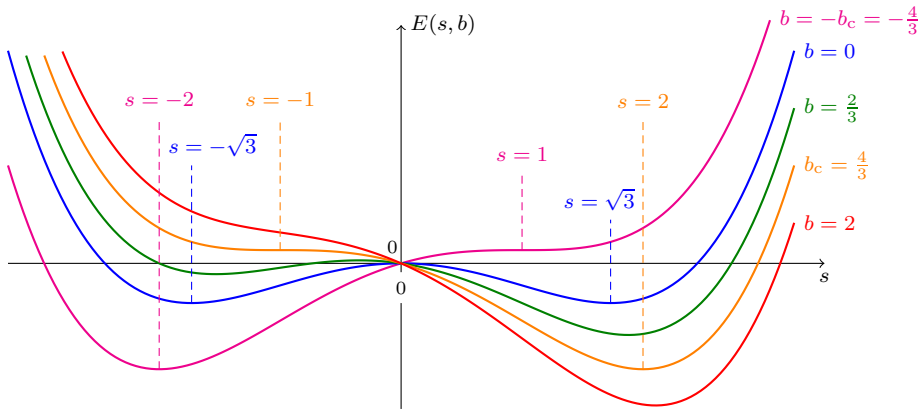


Abb. 2.25 Energie als Funktion von s für verschiedene b -Werte

Die Gleichgewichtslösung s_{eq} für den Ordnungsparameter folgt durch Minimierung der Energie $E(s, b)$ nach der Variablen s . Die extremalen Punkte der Funktion $E(s, b)$ sind durch die Bedingung

$$0 = (\partial_s E)(s_{\text{eq}}, b) = 2(-s_{\text{eq}} + \frac{1}{3}s_{\text{eq}}^3) - b$$

festgelegt. Beispielsweise hat die Funktion $E(s, b)$ für $b = 0$ ein lokales Maximum für $s = 0$ und zwei konkurrierende Minima für $s = \pm\sqrt{3}$. Für $b = 0^+$ hat $s = +\sqrt{3}$ die niedrigere Energie, sodass $s_{\text{eq}}(b)$ bei ansteigendem b -Feld streng monoton ansteigt mit $s_{\text{eq}}(0^+) = +\sqrt{3}$ und $s_{\text{eq}}(b) \sim (3b/2)^{1/3}$ für $b \rightarrow \infty$. Generell gilt die Symmetrieeigenschaft $s(-|b|) = -s(|b|)$: Bei Umkehrung des Magnetfelds zeigt auch die Gleichgewichtsmagnetisierung in die entgegengesetzte Richtung.

Die Energie $E(s, b)$ als Funktion des Ordnungsparameters s ist für einige Werte des Magnetfelds b in Abbildung 2.25 skizziert. Die (blaue) Kurve für $b = 0$ ist

symmetrisch als Funktion von s und weist das oben diskutierte lokale Maximum für $s = 0$ und die zwei konkurrierenden Minima für $s = \pm\sqrt{3}$ auf. Die Kurven für $b > 0$ weisen ein eindeutiges globales Minimum für $s_{\text{eq}}(b) > 0$ auf, beispielsweise für $s_{\text{eq}} = 2$, falls $b = \frac{4}{3}$ gilt. Die (grüne) Kurve für $b = \frac{2}{3}$ zeigt neben dem *globalen* Minimum für $s = s_{\text{eq}}$ und dem lokalen Maximum auch ein *lokales* Minimum mit negativem s -Wert. Ein solches *lokales Minimum* entspricht zwar nicht dem Gleichgewichtszustand, aber die entsprechende Lösung ist zumindest *metastabil* in dem Sinne, dass das System längere Zeit in diesem Zustand verharren würde, bevor es durch thermische Fluktuationen letztlich den Ausweg aus dem lokalen Minimum findet. Die (orangefarbene) Kurve für $b_c = \frac{4}{3}$ zeigt, dass das lokale Maximum und das lokale Minimum für diesen b -Wert zu einem Sattelpunkt bei $s = -1$ verschmelzen, sodass $b_c = \frac{4}{3}$ einen Übergang markiert und in diesem Sinne *kritisch* ist (daher auch der Index „c“). Die (rote) Kurve für $b = 2$ weist nur noch ein globales Minimum auf. Man erhält die (magentafarbene) Kurve für $b = -b_c = -\frac{4}{3}$ durch Spiegelung der Kurve für $b_c = \frac{4}{3}$ an der vertikalen Achse; folglich weist die Kurve einen Sattelpunkt für $s = +1$ und ein globales Minimum für $s_{\text{eq}} = -2$ auf.

Für ein Experiment, in dem das Magnetfeld hinreichend langsam zwischen den Werten $b_{\text{min}} < -b_c = -\frac{4}{3}$ und $b_{\text{max}} > b_c = \frac{4}{3}$ variiert wird, sodass sich das System stets näherungsweise im Gleichgewicht befindet, sagt die Landau-Theorie also Folgendes vorher (siehe Abbildung 2.26): Für $b = b_{\text{max}}$ liegt eine Gleichgewichtsmagnetisierung $s_{\text{eq}}(b_{\text{max}}) > s_{\text{eq}}(b_c) = 2$ vor. Bei abklingender Magnetfeldstärke durchläuft das System den Magnetisierungswert $s_{\text{eq}} = 2$ für $b = b_c$ und erreicht den Wert $s_{\text{eq}} = +\sqrt{3}$ für $b \downarrow 0$. Für noch kleinere (d.h. für *negative*) Werte der Magnetfeldstärke verharrt das System zunächst bei positiven s -Werten im *metastabilen* lokalen Minimum der Funktion $E(s, b)$, bis dieses bei $b = -b_c = -\frac{4}{3}$ verschwindet und das System spontan in das globale Minimum bei $s_{\text{eq}} = -2$ hineinrutscht. Bei weiterer Absenkung des b -Felds klingt auch die Magnetisierung weiter ab bis zum Minimalwert $s_{\text{eq}}(b_{\text{min}}) < s_{\text{eq}}(-b_c) = -2$. Erhöht man ab diesem Punkt die Magnetfeldstärke wieder, so findet der umgekehrte Prozess statt: Die Magnetisierung steigt an, verharrt für $0 < b < b_c$ im lokalen Minimum, springt bei $b = b_c$ unstetig auf den Wert $s_{\text{eq}} = +2$ und steigt dann weiter an, bis für $b = b_{\text{max}}$ der Ausgangswert $s_{\text{eq}}(b_{\text{max}}) > 2$ erreicht wird. In diesem Kreisprozess tritt also *Hysterese* auf, d.h., es gilt $\oint db s(b) < 0$.

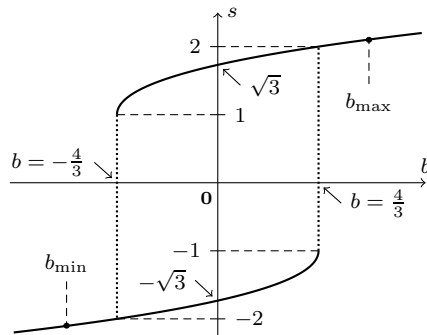


Abb. 2.26 Magnetfeldabhängigkeit des Ordnungsparameters

Wir fügen noch ein paar Bemerkungen über die kritische Magnetfeldstärke $b_c = \frac{4}{3}$ hinzu: Der hierbei angegebene Wert des kritischen Magnetfelds folgt aus den Bedingungen $0 = (\partial_s E)(s, b_c) = 2(-s + \frac{1}{3}s^3) - b_c$ und $0 = (\partial_s^2 E)(s, b_c) = 2(-1 + s^2)$ für die Existenz eines Sattelpunkts. Es gilt daher $s = \pm 1$ und $b_c = 2(-s + \frac{1}{3}s^3) = \mp \frac{4}{3}$. Wählt man nun b_c per definitionem *positiv*, so erhält man zwei Sattelpunkte für $b = b_c = \frac{4}{3}$ und $b = -b_c = -\frac{4}{3}$. Für $b = b_c = \frac{4}{3}$ lautet die Bedingungsgleichung für die extremalen Punkte der Funktion $E(s, b)$:

$$0 = (\partial_s E)(s_{\text{eq}}, \frac{4}{3}) = 2(-s_{\text{eq}} + \frac{1}{3}s_{\text{eq}}^3) - \frac{4}{3} = \frac{2}{3}(s+1)^2(s-2),$$

sodass das globale Minimum in der Tat für $s_{\text{eq}} = 2$ und der Sattelpunkt bei $s = -1$ auftritt. Für $b = -\frac{4}{3}$ liegt das globale Minimum analog bei $s_{\text{eq}} = -2$ und der Sattelpunkt bei $s = +1$. Für ferromagnetische und ferroelektrische Systeme wird die kritische Magnetfeldstärke b_c als *Koerzitivfeldstärke* bezeichnet. Diese Feldstärke ist genau genommen definiert als die Feldstärke, die benötigt wird, um ein Material mit remanenter Magnetisierung oder Polarisierung vollständig zu entmagnetisieren bzw. depolarisieren, sodass $b = b_c$ dem Wert $s = 0$ des Ordnungsparameters entspricht.²⁴ Das Landau-Modell ist diesbezüglich ungewöhnlich, da für $b = b_c$ ein *Sprung* von $s = -1$ auf $s = +2$ auftritt, sodass die Funktion $b(s) = b_c = \frac{4}{3}$ im Intervall $-1 < s < 2$ *konstant* ist. Insbesondere gilt dann natürlich auch $b(0) = b_c = \frac{4}{3}$, sodass b_c in der Tat als Koerzitivfeldstärke identifiziert werden kann.

2.18.4 Einfaches Modell für Phasenübergänge 1. Ordnung

Auch einige wichtige Aspekte von Phasenübergängen *erster Ordnung*, bei denen der Ordnungsparameter $\sigma(T)$ bei der kritischen Temperatur T_c einen *Sprung* aufweist, können im Rahmen einer erweiterten Landau-Theorie beschrieben werden. Dies ist zunächst etwas verwunderlich, da die Landau-Theorie für die Beschreibung von Phasenübergängen *zweiter* Ordnung in der Nähe des kritischen Punkts verwendet wird und der Ordnungsparameter σ hierbei als *klein* angesehen werden kann. Folglich braucht man im Landau-Funktional nur die niedrigsten Potenzen des Ordnungsparameters σ zu berücksichtigen. Bei Übergängen *erster Ordnung* ist $\sigma(T)$ für $T = T_c - 0^+$ jedoch *nicht* notwendigerweise klein. Wenn wir solche Übergänge dennoch mit einer verallgemeinerten Landau-Theorie der Form

$$\beta h(\sigma) = a_0(T) + a_2(T)\sigma^2 + a_4(\sigma^2)^2 + a_6(\sigma^2)^3 - \mathbf{B} \cdot \sigma \quad (2.77)$$

beschreiben, kann es sich dabei nur um ein *approximatives* Modell handeln, das zwar die wesentliche Physik, aber nicht die quantitativen Details erfassen kann.²⁵ Wir nehmen in (2.77) wieder an, dass die Temperaturabhängigkeit von $a_2(T)$ im relevanten Temperaturintervall nahe T_c effektiv *linear* ist. Außerdem nehmen wir nun – im Gegensatz zu vorher – an, dass a_4 *negativ* ist:

$$a_2(T) = a'_{2c}(T - T_-) \quad \text{mit} \quad a'_{2c} > 0 \quad , \quad a_4 < 0 \quad .$$

Die Annahme $a_4 < 0$ wird sich im Folgenden als wichtig herausstellen. Wegen der Eigenschaft $a_4 < 0$ muss unbedingt $a_6 > 0$ gelten, damit die Hamilton-Funktion $h(\sigma)$ für $|\sigma| \rightarrow \infty$ nach unten beschränkt ist. Schließlich nehmen wir noch an, dass a_4 und a_6 im relevanten Temperaturbereich nahe T_c effektiv temperaturunabhängig sind. Diese letzte Annahme ist unwesentlich, erleichtert aber die Berechnungen.

Bestimmungsgleichung für den Ordnungsparameter

Der Wert $\sigma_{\text{eq}}(T)$ des Ordnungsparameters im Gleichgewicht wird durch Minimierung der Hamilton-Funktion $h(\sigma)$ in (2.77) bezüglich σ ermittelt:

$$0 = \frac{\partial \beta h}{\partial \sigma}(\sigma_{\text{eq}}) = 2\sigma_{\text{eq}}[a_2(T) + 2a_4\sigma_{\text{eq}}^2 + 3a_6(\sigma_{\text{eq}}^2)^2] - \mathbf{B} \quad (2.78)$$

²⁴Die lateinischen Wörter *coërcere* und *coërcitio* bedeuten etwa *zusammenhalten*, *bändigen* bzw. *Zwangsmittel*: Der Ordnungsparameter wird mit „Gewalt“ auf Null gedrückt.

²⁵Ähnliches gilt für die Beschreibung der Hystereseschleife in Abschnitt [2.18.3].

Sollten mehrere Lösungen dieser Gleichung existieren, entspricht diejenige mit niedrigster Energie der Gleichgewichtslösung. Die Bestimmungsgleichung für σ_{eq} zeigt, dass der Ordnungsparameter im Gleichgewicht parallel zu \mathbf{B} ausgerichtet ist und daher den Betrag $\sigma_{\text{eq}} \equiv \sigma_{\text{eq}} \cdot \hat{\mathbf{B}} > 0$ hat. Im Folgenden werden wir $B \equiv |\mathbf{B}|$ als infinitesimal betrachten: $B = 0^+$. Die Rolle des \mathbf{B} -Felds in (2.77) ist somit lediglich, die räumliche Ausrichtung des Ordnungsparameters für $T < T_c$ zu bestimmen.

Lösungen der Bestimmungsgleichung: Die Bestimmungsgleichung (2.78) hat höchstens drei reelle Lösungen für σ_{eq} , nämlich die Hochtemperaturlösung $\sigma_{\text{eq}}^{(0)} = 0$, die für $T > T_c$ physikalisch relevant ist, und die zwei positiven Lösungen der quartischen Gleichung

$$(\sigma_{\text{eq}}^2)^2 + \frac{2a_4}{3a_6}\sigma_{\text{eq}}^2 + \frac{a_2(T)}{3a_6} = 0. \quad (2.79)$$

Von diesen beiden positiven Lösungen ist allerdings nur

$$\sigma_{\text{eq}}^{(+)} = \sqrt{\frac{|a_4|}{3a_6} + \sqrt{D}} \quad , \quad D = \left(\frac{|a_4|}{3a_6}\right)^2 - \frac{a_2(T)}{3a_6}, \quad (2.80)$$

physikalisch akzeptabel, da die zweite Lösung $\sigma_{\text{eq}}^{(-)} = \sqrt{|a_4|/3a_6 - \sqrt{D}}$ instabil ist, d. h. einer Energie entspricht, die immer *höher* als diejenige von $\sigma_{\text{eq}}^{(0)}$ oder $\sigma_{\text{eq}}^{(+)}$ ist. Hierbei ist übrigens anzumerken, dass die Lösungen $\sigma_{\text{eq}}^{(+)}$ und $\sigma_{\text{eq}}^{(-)}$ nur dann *reell* sind, falls die Diskriminante D nicht-negativ ist. Hieraus erhält man die Bedingung

$$\left(\frac{|a_4|}{3a_6}\right)^2 > \frac{a'_{2c}(T - T_-)}{3a_6} \quad \text{bzw.} \quad T < \left(T_- + \frac{a_4^2}{3a_6 a'_{2c}}\right) \equiv T_+ \quad (2.81)$$

für die Existenz eines lokalen Minimums von $h(\sigma)$ für $|\sigma| = \sigma_{\text{eq}}^{(+)}$. Damit die Lösung $\sigma_{\text{eq}}^{(-)}$ *reell* ist, muss übrigens auch $a_2(T) \geq 0$ gelten, d. h., eine reelle Lösung $\sigma_{\text{eq}}^{(-)}$ existiert für $T < T_-$ nicht.

Stabilität der Lösungen: Die Energie $h(\sigma)$ bestimmt darüber, ob die Lösung $\sigma_{\text{eq}}^{(0)}$ oder alternativ die Lösung $\sigma_{\text{eq}}^{(+)}$ thermodynamisch stabil ist. Die kritische Temperatur T_c ist dadurch definiert, dass $\sigma_{\text{eq}}^{(0)}$ für $T > T_c$ und $\sigma_{\text{eq}}^{(+)}$ für $T < T_c$ die eindeutige thermodynamisch stabile Lösung sein soll. Folglich wird T_c dadurch bestimmt, dass die σ -abhängigen Terme in (2.77) für $T = T_c$ gerade null sind. Mit der Definition

$$f(\sigma) \equiv a_2(T)\sigma^2 + a_4(\sigma^2)^2 + a_6(\sigma^2)^3$$

soll also $f(\sigma_{\text{eq}}^{(+)}) > 0$ für $T > T_c$ gelten, $f(\sigma_{\text{eq}}^{(+)}) = 0$ für $T = T_c$ und $f(\sigma_{\text{eq}}^{(+)}) < 0$ für $T < T_c$. Als T_c -Kriterium ergibt sich daher:

$$\left\{[\sigma_{\text{eq}}^{(+)}(T_c)]^2\right\}^2 + \frac{a_4}{a_6}[\sigma_{\text{eq}}^{(+)}(T_c)]^2 + \frac{a_2(T_c)}{a_6} = 0. \quad (2.82)$$

Durch Elimination der $(\sigma^2)^2$ -Terme aus (2.82) und (2.79) erhält man zunächst $[\sigma_{\text{eq}}^{(+)}(T_c)]^2 = 2a_2(T_c)/|a_4|$. Einsetzen dieses Ergebnisses in (2.82) ergibt dann noch die Identität $a_2(T_c) = (a_4)^2/4a_6$, die zum Alternativausdruck $[\sigma_{\text{eq}}^{(+)}(T_c)]^2 = |a_4|/2a_6$ bzw. $\sigma_{\text{eq}}^{(+)}(T_c) = \sqrt{|a_4|/2a_6}$ führt. Aus der Identität $a_2(T_c) = (a_4)^2/4a_6$ folgt auch der explizite Wert der kritischen Temperatur:

$$a'_{2c}(T_c - T_-) = \frac{(a_4)^2}{4a_6} \quad \text{bzw.} \quad T_c = T_- + \frac{(a_4)^2}{4a_6 a'_{2c}}. \quad (2.83)$$

Wir lernen hieraus, dass der Gleichgewichtswert des Ordnungsparameters bei der kritischen Temperatur T_c vom Hochtemperaturwert $\sigma_{\text{eq}}^{(0)} = 0$ auf den *endlichen* Wert $\sigma_{\text{eq}}^{(+)}(T_c) = \sqrt{|a_4|/2a_6} > 0$ springt.

Tab. 2.1 Stabilität der möglichen Werte $\sigma_{\text{eq}}^{(0)}$ und $\sigma_{\text{eq}}^{(+)}$ des Ordnungsparameters

Ordnungsparameter	$\sigma_{\text{eq}}^{(0)} = 0$	$\sigma_{\text{eq}}^{(+)} = (a_4 /3a_6 + \sqrt{D})^{1/2}$
$T > T_+$	stabil	existiert nicht ($D < 0$)
$T_c < T < T_+$	stabil	metastabil
$T_- < T < T_c$	metastabil	stabil
$T < T_-$	instabil	stabil

Vier Temperaturbereiche: Zusammenfassend gibt es also *vier* qualitativ unterschiedliche Temperaturbereiche, die durch die *drei* Temperaturen T_+ , T_c und T_- getrennt sind: Für $T > T_+$ hat die Energie $h(\sigma)$ ein eindeutiges Minimum für $\sigma_{\text{eq}}^{(0)} = 0$, sodass nur eine *ungeordnete* Phase möglich ist und keine Symmetriebrechung auftritt. Für $T_c < T < T_+$ hat die Energie $h(\sigma)$ *zwei* Minima, ein globales Minimum für $\sigma_{\text{eq}}^{(0)} = 0$, das das stabile Gleichgewicht beschreibt, und ein lokales Minimum bei $\sigma_{\text{eq}}^{(+)}(T)$. Falls das System also in einem Zustand mit dem Ordnungsparameter $\sigma_{\text{eq}}^{(+)}(T)$ präpariert wird, ist es zwar nicht thermodynamisch stabil, wird aber längere Zeit in diesem Anfangszustand verharren, bevor es durch große thermische Fluktuationen den Ausweg aus dem lokalen Minimum findet und in die Gleichgewichtslösung hineinrutscht. Der Zustand $\sigma_{\text{eq}}^{(+)}(T)$ wird als *metastabil* bezeichnet und die Temperatur T_+ , unterhalb derer diese Metastabilität möglich ist, als *Überhitzungstemperatur*.²⁶ Für $T_- < T < T_c$ hat die Energie $h(\sigma)$ ebenfalls *zwei* Minima, aber nun entspricht $\sigma_{\text{eq}}^{(+)}(T)$ dem globalen Minimum und somit der stabilen Gleichgewichtslösung, während bei $\sigma_{\text{eq}}^{(0)}$ lediglich ein lokales Minimum vorliegt. Falls das System also in einem Zustand mit $\sigma_{\text{eq}}^{(0)} = 0$ präpariert wird, ist es *metastabil* und wird längere Zeit in diesem Anfangszustand verharren, bevor es durch thermische Fluktuationen in die Gleichgewichtslösung mit dem Ordnungsparameter $\sigma_{\text{eq}}^{(+)}(T)$ hineinrutscht. Man bezeichnet die Temperatur T_- , oberhalb derer diese Metastabilität möglich ist, als die *Unterkühlungstemperatur*. Für $T < T_-$ hat die Energie $h(\sigma)$ nur ein einziges Minimum bei $\sigma_{\text{eq}}^{(+)}(T)$ und ein lokales *Maximum*

²⁶Bei einem Gasförmig-flüssig-Übergang bezeichnet man die Überhitzung auch als *Siedeverzug* und die Unterkühlung als *Kondensationsverzögerung*. Metastabile Zustände haben wir auch bei der Beschreibung der Hystereseschleife in Abschnitt [2.18.3] kennengelernt.

bei $\sigma_{\text{eq}}^{(0)}$. Der Zustand mit $\sigma_{\text{eq}}^{(0)} = 0$ ist daher *instabil*, sodass Unterkühlung nicht mehr möglich ist. Ein kompakter Überblick über diese vier relevanten Temperaturbereiche und ihre wichtigsten Eigenschaften findet sich in Tabelle 2.1.

Korrespondierende Zustände: Um das Verhalten der Lösung besser verstehen zu können, ist es sehr hilfreich, *dimensionslose* Variable einzuführen. Hierzu führen wir zunächst dimensionslose Temperaturvariable t , t_{\pm} und t_c ein. Außerdem bezeichnen wir den kritischen Wert der Lösung $\sigma_{\text{eq}}^{(+)}$ als $\sigma_c \equiv \sigma_{\text{eq}}^{(+)}(T_c) = \sqrt{|a_4|/2a_6}$ und definieren damit einen dimensionslosen Ordnungsparameter $\bar{\sigma}(t)$:

$$t \equiv \frac{T}{T_+ - T_-} \quad , \quad t_{\pm} \equiv \frac{T_{\pm}}{T_+ - T_-} \quad , \quad t_c \equiv \frac{T_c}{T_+ - T_-} \quad , \quad \bar{\sigma}(t) \equiv \frac{\sigma_{\text{eq}}^{(+)}(T)}{\sigma_c} \quad .$$

Aus diesen Definitionen folgt bereits $t_+ = t_- + 1$. Außerdem ergibt (2.83) in Kombination mit (2.81) die Beziehung $T_c - T_- = \frac{3}{4}(T_+ - T_-)$ bzw. $t_c = t_- + \frac{3}{4}$. Der dimensionslose Ordnungsparameter $\bar{\sigma}(t) \equiv \sigma_{\text{eq}}^{(+)}(T)/\sigma_c$ kann nun aus Gleichung (2.80) berechnet werden:

$$\bar{\sigma}(t) = \sqrt{\frac{2}{3}(1 + \sqrt{1 - (t - t_-)})} \quad , \quad \bar{\sigma}(t_c) = 1 \quad , \quad \bar{\sigma}(0) = \sqrt{\frac{2}{3}(1 + \sqrt{1 + t_-})} \quad .$$

Aus Gleichung (2.77) (mit $B \rightarrow 0$) erhalten wir noch einen Ausdruck für die dimensionslose Energieänderung $E(\sigma/\sigma_c)$ durch Symmetriebrechung:

$$E(\sigma/\sigma_c) \equiv \frac{\beta h(\boldsymbol{\sigma}) - a_0}{a_6(\sigma_c)^6} = \left(\frac{\sigma}{\sigma_c}\right)^6 - 2\left(\frac{\sigma}{\sigma_c}\right)^4 + \frac{4}{3}(t - t_-)\left(\frac{\sigma}{\sigma_c}\right)^2 \quad .$$

Diese Formeln für $\bar{\sigma}(t)$ und $E(\sigma/\sigma_c)$ zeigen, dass die entsprechenden Kurven lediglich durch einen einzigen dimensionslosen Parameter t_- bestimmt werden. Insofern gilt auch in diesem einfachen Modell für Phasenübergänge erster Ordnung – wie bei der Van-der-Waals-Gleichung – ein „Gesetz der korrespondierenden Zustände“.

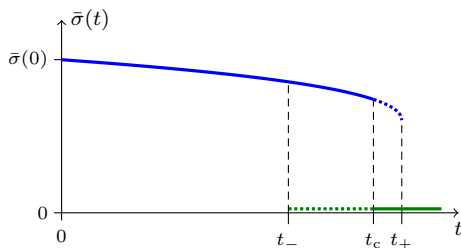


Abb. 2.27 Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters

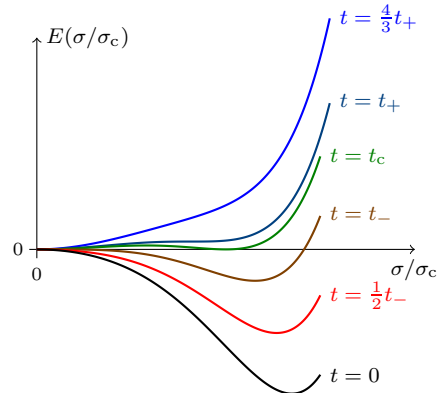


Abb. 2.28 Energie als Funktion des Ordnungsparameters

Grafische Darstellung der Ergebnisse

Die Temperaturabhängigkeit von $\bar{\sigma}(t)$ ist für den Parameterwert $t_- = 2$ in Abbildung 2.27 dargestellt. Bemerkenswert sind vor allem der erhebliche Sprung des

Ordnungsparameters bei $t_c = t_- + \frac{3}{4} = 2\frac{3}{4}$ und die Einsicht, dass der Höchstwert $\bar{\sigma}(0)$ des Ordnungsparameters nicht viel größer als der kritische Wert $\bar{\sigma}(t_c) = 1$ sein muss: In diesem Beispiel gilt $\bar{\sigma}(0) \simeq 1,35$. Zum Vergleich mit dem (*blau* eingezeichneten) Tieftemperaturwert $\bar{\sigma}(t)$ des Ordnungsparameters ist in Abb. 2.27 auch die Hochtemperaturlösung $\sigma_{\text{eq}}^{(0)}/\sigma_c = 0$ für $t > t_c$ *grün* eingezeichnet. Neben diesen thermodynamisch stabilen Lösungen sind auch die *überhitzten* und *unterkühlten* metastabilen Lösungen blau bzw. grün gepunktet eingetragen.

Temperaturabhängigkeit der Energiekurve: Die Energiekurve $E(\sigma/\sigma_c)$ ist (ebenfalls für den Parameterwert $t_- = 2$) für sechs verschiedene Temperaturen in Abbildung 2.28 dargestellt. Wegen der Symmetrie $E(\sigma/\sigma_c) = E(-\sigma/\sigma_c)$ sind nur Ergebnisse für nicht-negative σ -Werte eingezeichnet. Die Kurve für $t = \frac{4}{3}t_+$ hat ein eindeutiges Minimum bei $\sigma = 0$. Die Kurve für $t = t_+$ entspricht der Überhitzungstemperatur und weist ein Plateau bei $\sigma/\sigma_c = \sqrt{2/3}$ auf, das sich bei noch tieferen Temperaturen zu einem Minimum entwickelt. An den Kurven für $t = t_c$ und $t = t_-$ ist dies schon deutlich sichtbar. Für Temperaturen unterhalb der Unterkühlungstemperatur t_- hat die Energiekurve $E(\sigma/\sigma_c)$ ein Maximum bei $\sigma = 0$ und ein eindeutiges Minimum bei $\sigma/\sigma_c = \bar{\sigma}(t)$. Die Kurven zeigen, dass sich dieses Minimum mit abklingender Temperatur zu größeren σ -Werten bewegt.

2.19 Übungsaufgaben

Aufgabe 2.1 Die Van-der-Waals-Gleichung

Die kritische Temperatur T_c eines aus einer Molekülsorte bestehenden Gases, wie z. B. des Van-der-Waals-Gases, ist die Temperatur, oberhalb derer bei Verkleinerung des Volumens ein kontinuierlicher Übergang von der Gasphase in die flüssige Phase möglich ist, während für $T < T_c$ ein Phasenübergang auftritt. In der Van-der-Waals-Gleichung

$$(P + a \frac{N^2}{V^2})(V - Nb) = Nk_B T$$

äußert sich dieser Unterschied dadurch, dass für $T > T_c$ bei festem T zu jedem P nur eine Lösung für V existiert, während für $T < T_c$ für manche P -Werte *drei* Lösungen für V existieren. Für $T = T_c$ fallen diese drei Wurzeln zusammen.

- (a) Skizzieren Sie einige Isothermen für $T > T_c$ und $T < T_c$ und die kritische Isotherme für $T = T_c$ in einem P - V -Diagramm.
- (b) Zeigen Sie, dass gilt: $k_B T_c = \frac{8a}{27b}$, $P_c = \frac{a}{27b^2}$ und $V_c/N = 3b$. Berechnen Sie $P_c V_c / N k_B T_c$. Was fällt Ihnen auf?

Wir führen nun die dimensionslosen Variablen $p \equiv P/P_c$, $t \equiv T/T_c$ und $v \equiv V/V_c$ ein.

- (c) Zeigen Sie, dass die Zustandsgleichung des Van-der-Waals-Gases in der Form $f(p, t, v) = 0$ geschrieben werden kann, wobei f nicht von a und b abhängt. Erklären Sie den Namen „Gesetz der korrespondierenden Zustände“.

Aufgabe 2.2 Reales Gas bei niedriger Dichte

Betrachten Sie ein dreidimensionales einkomponentiges reales Gas, bestehend aus N identischen Teilchen, eingesperrt in einem Volumen V bei der Temperatur T . Es ist im Folgenden vorteilhaft, den Druck P , die innere Energie U , die Wärmekapazitäten $C_{V,N}$ und $C_{P,N}$ sowie die Entropie S als Funktionen der Variablen (T, V, N) aufzufassen.

(a) Zeigen Sie allgemein: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} - P = T^2\left(\frac{\partial P/T}{\partial T}\right)_{V,N}$.

Nehmen Sie nun an, dass die Dichte $\rho \equiv N/V$ des realen Gases so niedrig ist, dass die Virialreihe für den Druck nach dem ρ^2 -Term abgebrochen werden kann, $P = \rho k_B T [1 + \rho B_2(T)]$, und dass analog $C_{V,N} = N k_B \left[\frac{3}{2} - \rho f(T)\right]$ für die Wärmekapazität gilt.

(b) Bestimmen Sie die Form von $f(T)$, sodass die angegebenen Ausdrücke für $P(T, V, N)$ und $C_{V,N}(T, V, N)$ thermodynamisch konsistent sind.

(c) Berechnen Sie $C_{P,N}$. **Hinweis:** Allgemein gilt $C_{Y,N} - C_{X,N} = T \alpha_N^T \chi_{T,N}^{-1} \alpha_N$.

(d) Nehmen wir an, die Entropie $S(T_0, V, N)$ und die innere Energie $U(T_0, V, N)$ sind vorgegeben. Bestimmen Sie $S(T, V, N)$ und $U(T, V, N)$ für $T \neq T_0$.

(e) Quantifizieren Sie die Bedingungen, unter denen die Dichte eines realen Gases als „niedrig“ angesehen werden kann.

Aufgabe 2.3 Innere Energie eines realen Gases

Wir untersuchen die Konsequenzen der in Aufgabe 2.2 hergeleiteten, allgemein gültigen Beziehung $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} - P = T^2\left(\frac{\partial P/T}{\partial T}\right)_{V,N}$ für das Van-der-Waals-Gas. Die Van-der-Waals'sche Zustandsgleichung lautet $P = \frac{N k_B T}{V - N b} - a \frac{N^2}{V^2}$.

(a) Zeigen Sie, dass aus der genannten Beziehung für die *innere Energie* des Van-der-Waals-Gases (also mit $T \geq T_c$) folgt: $U = \frac{3}{2} N k_B T - a \frac{N^2}{V}$. Berechnen Sie hieraus die Wärmekapazität $C_{V,N}(T)$.

(b) Wie kann man grundsätzlich die der Van-der-Waals-Gleichung entsprechende innere Energie auch für $0 < T < T_c$ bestimmen? (Eine explizite Berechnung ist nicht erforderlich.)

Aufgabe 2.4 Der Otto-Motor

Ein Otto-Verbrennungsmotor kann näherungsweise als periodisch arbeitende Wärmemaschine dargestellt werden, wobei in jedem Zyklus die folgenden vier reversiblen Arbeitsvorgänge durchlaufen werden: (a) adiabatische Expansion von Volumen V_1 auf V_2 , (b) Druckabnahme bei konstantem Volumen V_2 , (c) adiabatische Kompression von Volumen V_2 auf V_1 , (d) Druckzunahme bei konstantem Volumen V_1 . Berechnen Sie den Wirkungsgrad η dieses Otto-Motors mit einem klassischen idealen Gas als Arbeitssubstanz, ausgedrückt mit Hilfe des Kompressionsverhältnisses $V_2/V_1 > 1$. Welcher numerische Wert für η folgt hieraus für $V_2/V_1 \simeq 9$? Skizzieren Sie den Otto-Zyklus in einem P - V -Diagramm.

Aufgabe 2.5 Thermodynamik der Gasfeder

Als einfaches Modell für eine Gasfeder betrachten wir ein Van-der-Waals-Gas in einem Zylinder, der von einer beweglichen Trennwand geteilt wird. Jedes Teilvolumen soll genau N Teilchen enthalten. Der Zylinder habe das Gesamtvolumen $2V$, die Gesamtlänge $2L$ und somit die Querschnittsfläche $A = V/L$. Der Zylinder ist parallel zur x -Achse ausgerichtet; die x -Koordinate der Trennwand sei x_w . Das System sei angekoppelt an ein Wärmebad der Temperatur T . Eine Kondensation sei ausgeschlossen.

- (a) Zeigen Sie, dass die Rückstellkraft auf die Trennwand bei einer kleinen Auslenkung x_w aus der Gleichgewichtslage gleich $-2\lambda A^2 x_w$ mit $\lambda \equiv \frac{Nk_B T}{(V-Nb)^2} - 2a \frac{N^2}{V^3}$ ist. Hierbei sind a und b die üblichen aus der Van-der-Waals'schen Zustandsgleichung bekannten Parameter.
- (b) Bestimmen Sie die vom System verrichtete Arbeit ΔW bei einer isothermen Auslenkung der Trennwand von $x = 0$ bis $x = x_w$. Wie ändern sich die freie Energie, die Entropie und die innere Energie des Systems infolge dieser Auslenkung?

Aufgabe 2.6 Das Photonengas als Carnot-Maschine

Betrachten Sie eine Carnot-Maschine, die ein *Photonengas* als Arbeitssubstanz hat. Die innere Energie und der Druck des in einem schwarzen Strahler eingeschlossenen Photonengases sind als Funktionen der Temperatur und des Volumens gegeben durch

$$U = \frac{4V\sigma}{c} T^4, \quad P = \frac{4\sigma}{3c} T^4, \quad \sigma \equiv \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2},$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit darstellt. Die Carnot-Maschine durchläuft während einer Periode die üblichen vier Arbeitsschritte, wobei die Temperaturen des wärmeren und des kälteren Wärmebads durch T_+ bzw. T_- gegeben sind. Berechnen Sie die im ersten Arbeitsschritt absorbierte Wärme ΔQ_+ und die im dritten Arbeitsschritt abgegebene Wärme ΔQ_- sowie den Wirkungsgrad $\eta = 1 - \Delta Q_-/\Delta Q_+$ dieser Carnot-Maschine. Skizzieren Sie diesen Carnot-Prozess in einem P - V -Diagramm.

Aufgabe 2.7 Exakte Differentiale

Ein auf einem einfach-zusammenhängenden Gebiet $G \subset \mathbb{R}^d$ (also ohne „Löcher“) definiertes Differential $dF = \sum_{\ell=1}^d c_\ell(\mathbf{x}) dx_\ell$ mit $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_d) \in G$ und stetig differenzierbaren Funktionen $c_\ell(\mathbf{x})$ ist *exakt*, falls für alle (ℓ, m) gilt:

$$\left(\frac{\partial c_\ell}{\partial x_m} \right)_{\{x_k | k \neq m\}} = \left(\frac{\partial c_m}{\partial x_\ell} \right)_{\{x_k | k \neq \ell\}}. \quad (2.84)$$

Hierbei deutet die Bezeichnung $\{x_k | k \neq m\}$ an, dass die entsprechenden Variablen x_k bei der Differentiation nach x_m konstant gehalten werden. Falls dF nicht exakt ist, jedoch $\gamma(\mathbf{x})dF$ exakt ist, heißt $\gamma(\mathbf{x})$ ein integrierender Faktor. Eine zu (2.84) äquivalente Definition lautet, dass dF dann und nur dann exakt ist, wenn für jeden geschlossenen Integrationsweg $\oint dF = 0$ gilt.

(a) Überprüfen Sie, ob die folgenden Differentiale exakt sind:

1. $dF = \frac{-x_2}{x_1^2+x_2^2}dx_1 + \frac{x_1}{x_1^2+x_2^2}dx_2$
2. $dF = (x_2 - x_1^2)dx_1 + (x_1 + x_2^2)dx_2$
3. $dF = (2x_2^2 - 3x_1)dx_1 - 4x_1x_2dx_2$.

Bestimmen Sie eine Stammfunktion $F(x_1, x_2)$, falls das Differential exakt ist.

(b) Ist $dF = x_1dx_1 + \frac{x_1^2}{x_2}dx_2$ exakt? Wenn nicht, bestimmen Sie einen integrierenden Faktor und eine zugehörige Stammfunktion.

Anmerkung zur Jacobi-Determinante

Die Determinante $\det\left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{v}}\right) = \det(\partial u_i / \partial v_j)$ der Jacobi-Matrix $\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{v}}$ [mit n -dimensionalen Vektorfunktionen $\mathbf{u}(\mathbf{v})$ und $\mathbf{v}(\mathbf{u})$] ist bekanntlich sehr hilfreich bei Variablentransformationen, insbesondere bei der Berechnung von mehrdimensionalen Integralen (siehe z. B. Ref. [12], Kapitel 9). Diese sogenannte *Jacobi-Determinante* ist antisymmetrisch unter der Vertauschung zweier Zeilen oder Spalten und erfüllt die „Kettenregel“ $\det\left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{w}}\right) = \det\left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{v}}\right)\det\left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{w}}\right)$. Auch in der Thermodynamik ist das Konzept der Jacobi-Determinante sehr nützlich, allerdings können dort \mathbf{u} und \mathbf{v} in der Regel physikalisch nicht sinnvoll als „Vektorfunktionen“ interpretiert werden. Deshalb wird oft auch eine andere (explizitere) Notation gewählt. Wir illustrieren typische thermodynamische Anwendungen daher in der nachfolgenden Aufgabe.

Aufgabe 2.8 Die Jacobi-Determinante und ihre Anwendungen

Die Jacobi-Determinante der Ableitungen zweier Funktionen $f(x, y)$ und $g(x, y)$ nach x und y wird zunächst einmal definiert durch

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} \equiv \det \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x \end{pmatrix} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y. \quad (2.85)$$

Hierbei entspricht das 2-Tupel (f, g) also einer zweidimensionalen Vektorfunktion $\mathbf{u} = (u_1, u_2)$ im allgemeinen mathematischen Formalismus und analog das 2-Tupel (x, y) der zweidimensionalen Vektorfunktion $\mathbf{v} = (v_1, v_2)$.

(a) Zeigen Sie die folgenden Eigenschaften der in (2.85) definierten Jacobi-Determinante:

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y, \quad \frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(g, f)}{\partial(x, y)}$$

sowie die Kettenregel für Funktionen $f(u, v)$, $g(u, v)$, $u(x, y)$ und $v(x, y)$:

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(f, g)}{\partial(u, v)} \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}.$$

Wir betrachten nun als Anwendung ein thermodynamisches System, in dem der Druck $P(T, V)$ und die Entropie $S(T, V)$ lediglich von der Temperatur T und dem Volumen V abhängen. Hierbei wird die Teilchenzahl N als konstant angesehen.

(b) Beweisen Sie die folgenden Relationen mit Hilfe der Eigenschaften der Jacobi-Determinante:

1. $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\bar{\alpha}}{\kappa_T}$ mit $\bar{\alpha} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ und $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$
2. $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T / \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ und daher: $\frac{C_P}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}$
3. $C_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)} = C_P - \frac{TV(\bar{\alpha})^2}{\kappa_T}$.

Als spezielle Anwendung betrachten wir ein *Quantengas*. Quantengase haben generell die Eigenschaft $PV = qU$, wobei U die innere Energie ist und die reelle Zahl $q > 0$ durch die Raumdimension und die Form der Energie-Impuls-Relation der Teilchen bestimmt wird.

(c) Zeigen Sie, dass das „Grüneisen-Verhältnis“ $\Gamma \equiv \frac{\bar{\alpha}V}{\kappa_T C_V}$ eines Quantengases einfach gleich q ist.

Aufgabe 2.9 Thermodynamik verdünnter Gase

Für ein verdünntes Gas sei gegeben: $PV = Nk_B T$ und $C_{V,N} = \frac{3}{2} Nk_B$.

(a) Berechnen Sie die isotherme Kompressibilität $\kappa_{T,N} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}$, den thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\bar{\alpha}_{P,N} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}$ und die Wärmekapazität bei konstantem Druck und konstanter Teilchenzahl $C_{P,N}$.

(b) Zeigen Sie (evtl. mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Gleichung):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_T = \rho \quad \text{mit} \quad \rho \equiv \frac{N}{V}.$$

Für das Gas sei des Weiteren gegeben: $e^{\beta\mu} = \rho \lambda_T^3$ mit $\lambda_T \equiv \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$.

(c) Berechnen Sie $\kappa_{T,N}$ noch einmal, nun aber aus der Beziehung für $\mu(T, \rho)$. Stimmt das Ergebnis mit dem in (a) erzielten Resultat überein?

Aufgabe 2.10 (Ir-)Reversible Expansion realer Gase

Als einfaches Modell für ein reales Gas betrachten wir ein Van-der-Waals-Gas mit der inneren Energie $U = \frac{3}{2} Nk_B T - a \frac{N^2}{V}$, das die Zustandsgleichung $P = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - a \frac{N^2}{V^2}$ erfüllt. Hierbei bezeichnen N, T, V und P die Teilchenzahl, die Temperatur, das Volumen und den Druck, und a und b sind zwei positive Konstanten. Wir nehmen an, dass das Van-der-Waals-Gas sich stets auch tatsächlich in der Gasphase befindet, und betrachten zwei unterschiedliche Expansionsvorgänge, wobei das Gas anfangs das Volumen V_i und nach Abschluss des Vorgangs das Volumen $V_f > V_i$ einnimmt.

Zunächst untersuchen wir die *irreversible adiabatische Expansion* des Van-der-Waals-Gases. Das Gesamtsystem (Volumen V_f) ist isoliert. Das Gas (Temperatur T_i) befindet sich anfangs in einem Teil des Systems (Volumen V_i) und ist durch eine isolierende Wand vom komplementären Teil (Volumen $V_f - V_i$) getrennt, der zunächst leer ist. Dann wird die Trennwand plötzlich weggezogen, das Gas dehnt sich aus und erreicht nach einiger Zeit einen neuen Gleichgewichtszustand.

- (a) Berechnen Sie ΔW , ΔQ , ΔU , ΔT und ΔS , wobei $\Delta A \equiv A_f - A_i$ die Differenz der Werte einer Größe A im End- bzw. Anfangszustand des Gases ist.

Nun betrachten wir die *reversible isotherme Expansion* des Gases. Das Gesamtsystem (Volumen V_f) befindet sich in thermischem Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur T . Das Gas befindet sich in einem Teil des Systems, dessen Volumen im Laufe des Expansionsvorgangs reversibel von V_i auf V_f anwächst.

- (b) Berechnen Sie ΔW , ΔQ , ΔU , ΔT und ΔS für das Gas sowie die Entropieänderung ΔS_B des Wärmebads.

Aufgabe 2.11 Thermodynamik des schwarzen Strahlers

Wir betrachten elektromagnetische Strahlung in einem abgeschlossenen Hohlraum (einem sogenannten „schwarzen Strahler“) und nehmen an, dass die Strahlung mit den Wänden des Hohlraums im Gleichgewicht ist; die Temperatur der Wände sei T . Man findet experimentell, dass die innere Energiedichte ausschließlich von der Temperatur abhängt, $U/V = e(T)$, und dass die Funktion $e(T)$ auch den Strahlungsdruck auf die Wände vollständig bestimmt: $P = \frac{1}{3}e(T)$. Bestimmen Sie die Temperaturabhängigkeit von U , P und der Entropie S , ausgehend von diesen experimentellen Befunden und rein aufgrund thermodynamischer Überlegungen.

Aufgabe 2.12 Innere Energie einer Spiralfeder

Eine Spiralfeder erfüllt das Hooke'sche Gesetz, d. h., die Ausdehnung x ist proportional zur Kraft $K = -\kappa x$. Der Koeffizient κ soll gemäß

$$\kappa(T) = \frac{a}{T_0 + T}, \quad a > 0, \quad T_0 \geq 0$$

von der Temperatur abhängen. Wie ändert sich die innere Energie U des Systems, wenn die Spiralfeder reversibel bis zur Ausdehnung x bei konstanter Temperatur gedehnt wird?

Aufgabe 2.13 Carnot-Prozess mit einem realen Gas

Wir nehmen wiederum an, dass das reale Gas die Van-der-Waals'sche Zustandsgleichung $(P + a\frac{N^2}{V^2})(V - Nb) = Nk_B T$ erfüllt und dementsprechend die innere Energie $U = \frac{3}{2}Nk_B T - a\frac{N^2}{V}$ besitzt. Wir nehmen außerdem an, dass das Gas sich stets auch tatsächlich in der Gasphase ($T \geq T_c$) befindet. Die Teilchenzahl N wird im Folgenden festgehalten, sodass die innere Energie U und der Druck P bei festem N als Funktionen der zwei Veränderlichen T und V aufgefasst werden können. Das Van-der-Waals-Gas wird nun als Arbeitssubstanz in einem Carnot-Prozess verwendet. Der Carnot-Prozess enthält die üblichen Arbeitsschritte:

1. isotherme Expansion von (T_+, V_1) auf (T_+, V_2) ,
2. adiabatische Expansion von (T_+, V_2) auf (T_-, V_3) ,
3. isotherme Kompression von (T_-, V_3) auf (T_-, V_4) und
4. adiabatische Kompression von (T_-, V_4) auf (T_+, V_1) .

Bestimmen Sie den Wirkungsgrad dieser Carnot-Maschine durch eine konkrete Berechnung der absorbierten Wärme und der geleisteten Arbeit, und vergleichen Sie das Ergebnis mit dem bekannten Ergebnis für den Carnot-Prozess mit einem klassischen idealen Gas als Arbeitssubstanz.

Aufgabe 2.14 Allgemeine thermodynamische Relationen

Betrachten Sie ein allgemeines thermodynamisches System, das in der üblichen Notation durch thermische Variable (T, S) , mechanische Variable (\mathbf{Y}, \mathbf{X}) und chemische Variable (μ, \mathbf{N}) charakterisiert ist.

(a) Zeigen Sie, dass die innere Energie U die Identität

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \mathbf{Y}} \right)_{T, \mathbf{N}} = T \alpha_{\mathbf{N}} + \chi_{T, \mathbf{N}} \mathbf{Y}$$

erfüllt mit $\alpha_{\mathbf{N}} \equiv \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial T} \right)_{\mathbf{Y}, \mathbf{N}}$ und $\chi_{T, \mathbf{N}} \equiv \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{Y}} \right)_{T, \mathbf{N}}$.

(b) Zeigen Sie mit $C_{\mathbf{X}, \mathbf{N}} \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathbf{X}, \mathbf{N}}$:

$$- \left(\frac{\partial^2 \mathbf{Y}}{\partial T^2} \right)_{\mathbf{X}, \mathbf{N}} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_{\mathbf{X}, \mathbf{N}}}{\partial \mathbf{X}} \right)_{T, \mathbf{N}}.$$

Aufgabe 2.15 Der Joule-Thomson-Prozess

Beim Joule-Thomson-Prozess wird ein Gas über ein Drosselventil vom Anfangsdruck P_1 auf den Enddruck $P_2 < P_1$ entspannt. Während des Prozesses können die Drücke P_1 und P_2 im linken bzw. rechten Behälter als konstant angesehen werden. Im Anfangszustand (zur Zeit $t = 0$) ist $V_1(0) = V_1$ und $V_2(0) = 0$; im Endzustand ($t = t_E$) ist $V_1(t_E) = 0$ und $V_2(t_E) = V_2 > V_1$. Die Behälter sind thermisch von der Umgebung isoliert.

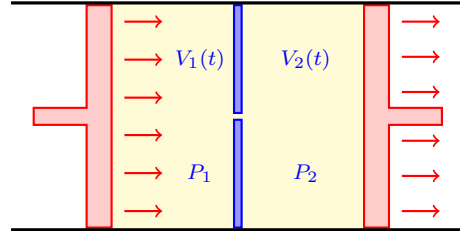


Abb. 2.29 Der Joule-Thomson-Prozess

(a) Ist dieser Vorgang reversibel oder irreversibel? Warum?

(b) Zeigen Sie, dass die Enthalpien des Anfangszustands ($t = 0$) und Endzustands ($t = t_E$) gleich sind.

Wir betrachten nun einen *reversiblen* Pfad mit $dH = 0$ vom Anfangs- zum Endzustand. (Sie brauchen diesen Pfad nicht explizit zu konstruieren.)

(c) Zeigen Sie, dass der differentielle Joule-Thomson-Koeffizient $\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{H, \mathbf{N}}$ für diesen reversiblen Prozess durch $\mu_J = \frac{V}{C_{P, \mathbf{N}}} (\bar{\alpha}_{P, \mathbf{N}} T - 1)$ mit $\bar{\alpha}_{P, \mathbf{N}} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, \mathbf{N}}$ gegeben ist.

- (d) Berechnen Sie μ_J für ein ideales Gas.
- (e) Bestimmen Sie das Verhalten von μ_J für ein Van-der-Waals-Gas mit $P = \frac{Nk_B T}{V-Nb} - a\frac{N^2}{V^2}$ und $U = \frac{3}{2}Nk_B T - a\frac{N^2}{V}$: (i) für $V = V_c$ bei variabler Temperatur $[T = T_c(1 + \bar{t}) \text{ mit } \bar{t} > 0]$ und (ii) für $T = T_c$ bei variablem Volumen $[V = V_c/(1 - y) \text{ mit } -2 < y < 1]$.

Aufgabe 2.16 Adiabaten und Isothermen

Beweisen Sie, dass sich eine Adiabate und eine Isotherme im P - V -Diagramm für $T > 0$ nur höchstens einmal schneiden können. Was passiert bei $T = 0$?

Hinweis: Nehmen Sie an, dass es mehr als einen Schnittpunkt gibt, und zeigen Sie dann, dass der entsprechende Kreisprozess zu einem Widerspruch führt.

Aufgabe 2.17 Ein magnetisches Material

Wir betrachten ein magnetisches Material, das das Curie'sche Gesetz erfüllt, sodass das magnetische Moment \mathbf{m} gemäß $\mathbf{m} = \frac{aN}{T}\mathbf{H}$ (mit der Konstanten $a > 0$) mit dem Magnetfeld \mathbf{H} verknüpft ist. Die Teilchenzahl N wird konstant gehalten.

- (a) Zeigen Sie, dass die Wärmekapazität $C_{\mathbf{m}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\mathbf{m}}$ und die innere Energie lediglich von der Temperatur (und nicht von \mathbf{m}) abhängen, und bestimmen Sie die Entropie S , die Enthalpie sowie die Helmholtz'sche und die Gibbs'sche freie Energie als Funktion von T und \mathbf{m} . Inwiefern vereinfachen sich die Ergebnisse, falls $C_{\mathbf{m}}(T)$ temperaturunabhängig ist?

Wir nehmen nun an, dass die Wärmekapazität $C_{\mathbf{m}}$ tatsächlich temperaturunabhängig ist.

- (b) Bestimmen Sie $\alpha_{\mathbf{H}} = \left(\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial T}\right)_{\mathbf{H}}$, die Antwortfunktionen $\chi_T = \left(\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial \mathbf{H}}\right)_T$ und $\chi_S = \left(\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial \mathbf{H}}\right)_S$ sowie die Wärmekapazität $C_{\mathbf{H}} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathbf{H}}$ als Funktion von T und \mathbf{m} . Inwiefern ändern sich die Ergebnisse, wenn der Parameter a aus dem Curie'schen Gesetz ein symmetrischer, positiv definiter, konstanter Tensor ist?

Aufgabe 2.18 Die Dieterici-Gleichung

Ein einfaches phänomenologisches Modell für dreidimensionale reale Gase, das eng mit der Van-der-Waals-Gleichung $P = \frac{Nk_B T}{V-Nb} - a\frac{N^2}{V^2}$ verwandt ist, wird durch die Dieterici-Zustandsgleichung $P = \frac{Nk_B T}{V-Nb} \exp\left(-\frac{aN}{Vk_B T}\right)$ definiert. Hierbei gilt $a > 0$ und $b > 0$.

- (a) Zeigen Sie, dass bei einer Entwicklung der Dieterici- und Van-der-Waals-Gleichungen nach Potenzen der Dichte $\rho = \frac{N}{V}$ die ersten beiden Virialkoeffizienten identisch sind. Wie interpretieren Sie die Parameter a und b physikalisch?
- (b) Zeigen Sie, dass der kritische Punkt (P_c, V_c, T_c) des Dieterici-Modells gegeben ist durch

$$P_c = \frac{ae^{-2}}{4b^2} \quad , \quad V_c = 2Nb \quad , \quad k_B T_c = \frac{a}{4b} \quad .$$

Bestimmen Sie (mit Begründung), ob in diesem Modell ein „Gesetz der korrespondierenden Zustände“ gilt, und geben Sie dieses ggf. an.

- (c) Skizzieren Sie drei Isothermen der Dieterici-Gleichung, jeweils für $T > T_c$, $T = T_c$ und $0 < T < T_c$ in einem P - V -Diagramm. Ist die Maxwell-Konstruktion auch auf diese Gleichung anwendbar? Falls nein: Warum nicht? Falls ja: Geben Sie die entsprechenden Bestimmungsgleichungen an und zeichnen Sie diese Konstruktion im P - V -Diagramm mit ein.
- (d) Zeigen Sie zuerst allgemein: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} - P$ und leiten Sie hieraus für das Dieterici-Gas (also mit $T \geq T_c$) ab:

$$U = \frac{3}{2}Nk_B T - aN \int_v^\infty dv' \frac{e^{-\beta a/v'}}{v'(v' - b)} \quad , \quad v \equiv V/N \quad , \quad \beta \equiv \frac{1}{k_B T} \quad .$$

Berechnen Sie hieraus die Wärmekapazität $C_{V,N}(T)$ und diskutieren Sie das Ergebnis bei fester Temperatur für die Grenzfälle $V \rightarrow \infty$ und $V \downarrow Nb$.

Aufgabe 2.19 Die Dampfdruckkurve des Van-der-Waals-Gases (PP)

Ausgedrückt mit Hilfe der dimensionslosen Variablen $p \equiv P/P_c$, $t \equiv T/T_c$ und $v \equiv V/V_c$ lautet die Zustandsgleichung des Van-der-Waals-Gases bekanntlich (siehe Aufgabe 2.1):

$$\left(p + \frac{3}{v^2}\right)(3v - 1) = 8t \quad . \quad (2.86)$$

Für Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur ($t < 1$) beschreibt die Van-der-Waals-Gleichung das Auftreten eines Phasenübergangs von einer gasförmigen zu einer flüssigen Phase. Der Koexistenzbereich beider Phasen wird durch die Maxwell-Konstruktion beschrieben, die zeigt, dass der Druck $p_M(t)$ bei fester Temperatur $t < 1$ für Volumina im Bereich $v_1 \leq v \leq v_2$ volumenunabhängig ist. Hierbei sind v_1 und v_2 durch die Gleichungen

$$p_M(t) \stackrel{!}{=} p(v_1) = p(v_2) \quad , \quad (v_2 - v_1)p(v_2) = \int_{v_1}^{v_2} dv p(v) \quad (2.87)$$

festgelegt. Die Funktion $p(v)$ ist durch (2.86) gegeben.

- (a1) Berechnen Sie den Dampfdruck $p_M(t)$ im Koexistenzbereich *analytisch*, ausgehend von den Gleichungen (2.86) und (2.87), erstens für kleine, aber endliche t -Werte und zweitens nahe der kritischen Temperatur. Skizzieren Sie $p_M(t)$ für $0 < t < 1$ qualitativ in einem p - t -Diagramm.

Alternativ können Sie auch (a2) lösen:

- (a2) Berechnen Sie den Druck $p_M(t)$ im Koexistenzbereich für $0 < t < 1$ *numerisch*, ausgehend von den Gleichungen (2.86) und (2.87), und plotten Sie das Resultat in einem p - t -Diagramm.
- (b) Vergleichen Sie Ihre Kurve $p_M(t)$ mit den experimentell bestimmten Dampfdruckkurven von H_2O , CO_2 , ^4He und ^3He (verwenden Sie hierzu z.B. Ref. [53], Abbn. 3.28 und 3.29, oder suchen Sie entsprechende Informationen im Internet) und erörtern Sie die Gemeinsamkeiten und/oder Diskrepanzen. Geben Sie eine physikalische Interpretation für das Verhalten bei $T \rightarrow 0$ an.

Aufgabe 2.20 Der dritte Hauptsatz

Von einem idealen einatomigen *klassischen* Gas ist bekannt, dass es in der üblichen Notation die Gleichungen $PV = Nk_B T$ und $C_{V,N} = \frac{3}{2}Nk_B$ erfüllt.

- (a) Bestimmen Sie die Entropie $S(T, V, N)$ des klassischen Gases. Legen Sie die hierbei auftretende additive Konstante durch die Forderung der Extensivität von S fest. Bestimmen Sie nun die Entropie des Gases für $T = 0$. Erfüllt das klassische Gas den dritten Hauptsatz?

Ein ideales dreidimensionales *Bose-Gas* hat bei genügend tiefen Temperaturen die Entropie

$$S = \frac{5}{2}k_B V \frac{\zeta(\frac{5}{2})}{(\lambda_T)^3}, \quad \lambda_T = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{1/2},$$

wobei $\zeta(\frac{5}{2}) \simeq 1,342$ eine Konstante²⁷ und $m > 0$ die Masse der Bose-Teilchen ist. Von einem idealen dreidimensionalen *Fermi-Gas* ist gegeben, dass es die Entropie

$$S = \frac{\pi^2}{2} N \frac{k_B^2}{\varepsilon_F} T, \quad \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}$$

hat, wobei $m > 0$ nun die Masse der Fermionen bezeichnet.

- (b) Skizzieren Sie jeweils zwei Isochoren (für die Volumina V_1 und V_2 mit $V_1 > V_2 > 0$) im S - T -Diagramm für (i) das klassische Gas, (ii) das Bose-Gas und (iii) das Fermi-Gas. Erfüllen das Bose- und das Fermi-Gas den dritten Hauptsatz?
- (c) Zeigen Sie, dass aus Dimensionsgründen $k_B T = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} f\left(\frac{S}{Nk_B}\right)$ gelten muss, und geben Sie die Funktionen $f(x)$ für das klassische, das Bose- und das Fermi-Gas an.

²⁷Zur Erklärung der Notation: Allgemein stellt $\zeta(z) \equiv \sum_{n=1}^{\infty} n^{-z}$ mit $z \in \mathbb{C}$ und $\text{Re}(z) > 1$ die Riemann'sche Zetafunktion dar.

Statistische Physik

Von der Thermodynamik zur Quantenstatistik in fünf
Postulaten

van Dongen, P.

2017, XI, 484 S. 94 Abb., 48 Abb. in Farbe., Softcover

ISBN: 978-3-662-55499-9