

C Thermodynamik

"The laws of thermodynamics may easily be obtained from the principles of statistical physics, of which they are an incomplete expression." J.W. Gibbs

In der Diskussion statistischer Ensemble haben wir gesehen, daß Fluktuationen der relevanten Observablen eines Systems typischerweise klein sind im Vergleich zu den entsprechenden Mittelwerten. Diese Fluktuationen können wir daher oft vernachlässigen.

Statt $\langle E_r \rangle_{\text{Ensemble}}$ als Funktion von z.B. T und N

Schreiben wir dann $E(T, N)$.

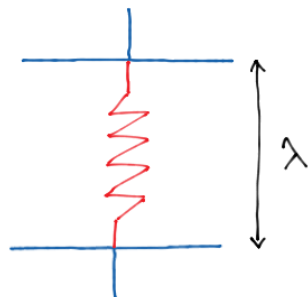
Beziehungen zwischen dazwischen makroskopischen Größen wie Energie, Temperatur und Druck wurden im 19. Jahrhundert aufgestellt, ohne ihre mikroskopische Grundlage zu kennen. Diese Beziehungen bilden eine phenomenologische Theorie – die Thermodynamik.

Historische Motivation war das Verständnis von Wärmekraftmaschinen.

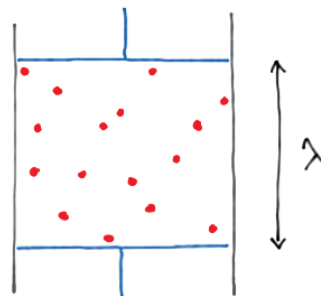
Aus heutiger Sicht und in dieser Vorlesung werden wir nicht dem historischen Erkenntnisprozess folgen, sondern wir werden die Thermodynamik verstehen als Grenzfall der statistischen Physik für große Systeme.

Mechanische und thermische Systeme

Wir vergleichen ein mechanisches System, z.B. eine Feder, mit einem thermischen System, z.B. ein Gas.



$$E = \frac{1}{2} k (\lambda - \lambda_0)^2 = E(\lambda)$$



feste Teilchenzahl
variables Volumen

Prinzipiell unterscheiden sich die beiden Systeme durch die Zahl der Freiheitsgrade.

Das mechanische System läßt sich durch wenige und extern kontrollierbare Freiheitsgrade beschreiben: $E = E(\lambda)$.

Das thermische System hat neben einigen extern kontrollierbaren Parametern λ eine große Zahl mikroskopischer Freiheitsgrade q (charakterisiert durch Mikrozustände), die wir nicht kontrollieren können. Daher kann die Energie des thermischen Systems nicht als $E(\lambda)$ geschrieben werden — und $E(\lambda, q)$ ist bei 10^{23} Freiheitsgraden keine Alternative. In der Suche nach einem weiteren Parameter hat die Thermodynamik die Entropie als ebensolchen gefunden.

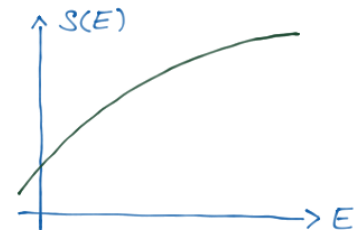
Beispiel Feder / Gas:

Zyklisch wiederholte Veränderungen führen die Feder immer wieder durch dieselben Energien $E(\lambda(t))$.

Beim Gas ist dies nicht so. Die Kompression des Gases führt den Gasteilchen über Kollisionen mit dem Stempel Energie zu — Energie und Temperatur des Gases nehmen zu. Bei einer anschließenden sehr schnellen Dekompression, bei der sich der Stempel schneller als die Gasteilchen aus dem Gas hinausbewegt, sind hingegen keine Kollisionen involviert, so daß sich keine Änderung der Energie / Temperatur des Gases ergibt. In diesem zyklischen Prozess erhitzt sich das Gas also.

Eine naheliegende Parametrisierung mag daher $E(\lambda, T)$ sein. Wir erinnern uns, daß wir die Temperatur aber auch durch die Entropie ausdrücken können $T = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)^{-1}$ für eine gegebene Entropie $S(E)$.

Eine alternative Parametrisierung ist also $E(\lambda, S)$.



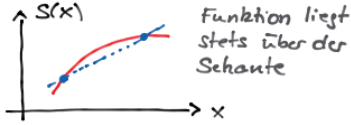
Wenn sich die Beziehung zwischen Entropie und Energie umkehren läßt, so ist für gegebene Energie E und Parameter λ auch die Entropie S bestimmt

$$\underline{S = S(E, \lambda)}$$

Die Thermodynamik basiert auf der Annahme, daß eine solche zusätzliche Größe, die Entropie S , existiert, so daß die Energie eines thermischen Systems als $E(\lambda, S)$ geschrieben werden kann. (Daß eine solche Größe ausreicht, ist der Kern der Annahme. Daß eine solche Größe empirisch notwendig ist, hat das obige Beispiel gezeigt.)

Die Entropie $S(E, \lambda)$ haben wir im ersten Teil der Vorlesung (Kapitel 1) mikroskopisch definiert. In der Thermodynamik tritt die Entropie ohne mikroskopische Begründung auf. Stattdessen wurde ein axiomatischer Zugang gewählt. Dabei wurden die folgenden Axiome zur Charakterisierung der Entropiefunktion aufgestellt.

Entropie - Axiome

1. Es existieren Zustände eines Systems, die vollständig durch die Energie E und eine Reihe extensiver Parameter λ charakterisiert sind (Volumen, Teilchenzahl)
 $\rightarrow$ Gleichgewichtszustände
2. Es existiert eine Funktion $S(E, \lambda)$, welche für diese Zustände definiert ist.
 $\rightarrow S(E, \lambda) = \ln \Omega(E, \lambda)$
 $S = S(E, \lambda)$ fundamentale Gleichung der Thermodynamik
3. $S(E, \lambda)$ ist eine konkave Funktion der Argumente E, λ
 $S([1-\alpha]X_1 + \alpha X_2) \geq (1-\alpha)S(X_1) + \alpha S(X_2)$
 $\rightarrow$ Gleichgewicht zwischen zwei Teilsystemen erhöht die Entropie - ein System reduziert seine Entropie weniger als das andere die seine erhöht, wenn Energie (oder Teilchen) ausgetauscht werden.


Funktion liegt stets über der Sehante
4. Die Entropie ist additiv in Subsystemen.
 Konstruiert man ein System aus n Subsystemen, gilt: $S(nE, n\lambda) = n \cdot S(E, \lambda)$
 $\rightarrow S, E, \lambda$ sind extensiv.
5. Die Entropie ist eine kontinuierliche, differenzierbare und monoton steigende Funktion von E . $\partial S / \partial E$ ist nicht negativ. $S(E, \lambda)$ ist bei festem λ invertierbar.
 $\rightarrow$ Die Temperatur T ist nicht negativ.
6. Für Zustände mit $(\partial S / \partial E)^{-1} = 0$ ist $S_N = 0$
 $\rightarrow$ Grundzustand ist nicht exponentiell entartet.

3. Hauptsatz der Thermodynamik

Arbeit und Wärme können beide zur Änderung der Energie eines Systems beitragen.

Arbeit: Energieänderung des Systems durch Änderung der äußeren Parameter λ bei gleichzeitiger thermischer Isolierung des Systems

→ System verharrt in seinen Mikrozuständen, aber deren Energien $E_i(\lambda)$ ändern sich

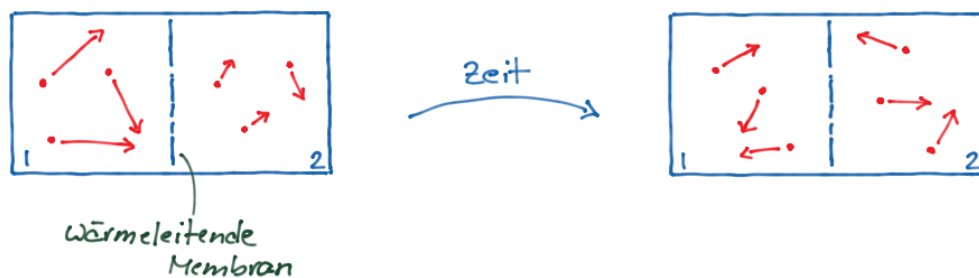
Wärme: Energieübertrag bei konstanten äußeren Parametern λ

→ Änderung der Mikrozustände des Systems, bzw. deren Verteilung

Historisch wurde die Wärme konzeptionell eingeführt, um die Energieerhaltung zu "retten": Alle externen Parameter sind unverändert, dennoch ändert sich die Energie. Daher wurde eine neue Art des Energieflusses eingeführt.

Man hielt Wärme zunächst für eine unbeobachtete Flüssigkeit, das "kalorische Fluidum".

Mikroskopisch ist Wärme die Änderung z.B. der kinetischen Energie eines Gases durch Kollisionen mit Teilchen eines anderen Systems



In diesem Beispiel haben sich keine externen Parameter geändert, dennoch hat sich die Energie von System 1 verringert und jene von System 2 erhöht. Diesen Energiefluß bezeichnen wir als Wärme.

In der Thermodynamik werden diese beiden Formen der Energieänderung im Postulat des ersten Hauptsatzes zusammengebracht

$$\begin{array}{c} \text{Wärme} \\ | \\ \Delta E = \Delta Q + \Delta W \\ | \qquad | \\ \text{Energieänderung} \quad \text{Arbeit} \end{array}$$

erster Hauptsatz
der Thermodynamik
(Postulat)

Dieses Postulat bezieht sich auf Energieänderungen zwischen zwei Zuständen.
Beachte, daß die Energie des Systems eine Funktion des Zustands ist

$$E = \sum_r p_r \cdot E_r$$

Arbeit oder Wärme hingegen sind keine derartigen Funktionen.

Es gibt im allgemeinen keine "Arbeit im System" oder "Wärme im System".
Arbeit und Wärme sind unterschiedliche Methoden des Energieübertrags.

Ein Prozess, für dessen Energieübertrag $\Delta Q = 0$ gilt, heißt adiabatisch.

Im statistischen Zugang ist dies auch leicht zu sehen. Betrachten wir dazu zwei Makrozustände mit unterschiedlichen Verteilungen p_r und externen Parametern λ .
Mit $E = \sum_r p_r \cdot E_r(\lambda)$ gilt:

$$\Delta E = \underbrace{\sum_r p_r^{(1)} \cdot E_r(\lambda^{(1)})}_{\text{Makrozustand (1)}} - \underbrace{\sum_r p_r^{(2)} \cdot E_r(\lambda^{(2)})}_{\text{Makrozustand (2)}}$$

$$= \sum_r \Delta p_r \cdot E_r(\lambda^{(1)}) + \sum_r p_r^{(2)} \Delta E_r$$

$$\Delta p_r = p_r^{(1)} - p_r^{(2)}$$

$$\Delta E_r = E_r^{(1)} - E_r^{(2)}$$

$$= \underbrace{\sum_r \Delta p_r \cdot E_r(\lambda^{(1)})}_{\Delta Q} + \underbrace{\sum_r p_r^{(1)} \Delta E_r}_{\Delta W} + O(\Delta^2)$$

└ Für $\Delta p_r, \Delta E_r$ nicht klein, gibt es keine einfache Trennung in Arbeit und Wärme

Für beliebig kleine Änderungen können wir schreiben

$$dE = \underbrace{\sum_r dp_r \cdot E_r(\lambda)}_{dQ} + \underbrace{\sum_r p_r dE_r}_{dW = \sum_r p_r \frac{dE_r}{d\lambda} d\lambda \stackrel{!}{=} -\bar{y} d\lambda} \quad \text{mit } \bar{y} = -\left\langle \frac{dE_r}{d\lambda} \right\rangle$$

(siehe Seite 15)

Arbeit ist also eine verallgemeinerte Kraft $-\bar{y}$ mal eine verallgemeinerte Wegstrecke $d\lambda$.

Bsp.: Wenn $\lambda = x$ eine Kolbenposition ist, ist $\bar{y}$ eine gewöhnliche Kraft.

$$dW = -F \cdot dx$$

Wenn $\lambda = V$ ein Volumen ist, ist $\bar{y}$ ein Druck.

$$dW = -p \cdot dV$$

↳ Druck des idealen Gases als Übung.

Um anzuzeigen, daß es für dW keine Funktion des Zustands W gibt, ist das Differential d durchgestrichen $\rightarrow$ unvollständiges Differential.

vollständiges Differential
(Zustandsgröße)

$$dE = \underbrace{\cancel{d}Q + \cancel{d}W}_{\text{unvollständige Differentiale}}$$

(keine Zustandsgrößen)

Eine implizite Annahme dieser statistischen Beschreibung ist, daß die Änderung des Makrozustandes so langsam abläuft, daß während der Änderung hinreichend viele Mikrozustände durchlaufen werden. Nur dann macht eine statistische Beschreibung mit Wahrscheinlichkeiten p_r überhaupt Sinn.

Wir sprechen von einem sogenannten quasistatischen Prozess.

Quasistatische Prozesse

In der Thermodynamik interessiert man sich bevorzugt für quasistatische Prozesse, d.h. Prozesse, die so langsam ablaufen, daß

- (i) sich das System zu jedem Zeitpunkt in einem Gleichgewichtszustand befindet
- (ii) die Änderung der äußeren Parameter keine Übergänge zwischen Mikrozuständen induziert.

Es handelt sich also um einen idealisierten Prozess, der in der Praxis nicht existiert, aber leicht beliebig gut approximiert werden kann.

Was wir hier also vernachlässigen sind die in der Praxis immer auftretenden Nichtgleichgewichtsprozesse. Letztere sind typischerweise räumlich inhomogen, etwa:

- Öffnen einer Trennwand $\rightarrow$ Quirbelung
- thermischer Kontakt bei unterschiedlicher Temperatur $\rightarrow$ Temperaturgradient
- mechanischer Kontakt bei unterschiedlichem Druck $\rightarrow$ Schockwelle

Betrachten wir als Beispiel die Expansion eines Gases



Wir betrachten ein Gas, aus dem ein Kolben reibungsfrei herausgezogen wird, so daß sich sein Volumen von V_1 auf V_2 vergrößert.

I. Der Stempel wird sehr langsam herausgezogen.

Die externe Kraft, die den Kolben in einer gegebenen Position hält, ist (beliebig genau) gleich und entgegengesetzt dem Druck (und Fläche) des Gases.

Die externe Kraft verrichtet Arbeit an dem System (hier: negativ)

$$\Delta W_{\text{qs}} = + \int_{x_1}^{x_2} dx F_{\text{ext}} = - \int_{V_1}^{V_2} dV p$$

Vorzeichenwechsel wegen $F = -pA$ (siehe vorherige Seite)

II. Der Stempel wird sehr schnell herausgezogen.

So schnell, daß er während des Herausziehens nicht mit Gasteilchen kollidiert.

Die dazu nötige Kraft ist (für einen beliebig leichten Kolben) beliebig klein

$$\Delta W_{\text{schnell}} = 0 \quad \rightarrow \quad \Delta W_{\text{qs}} \leq \Delta W_{\text{schnell}}$$

Die quasistatisch verrichtete Arbeit ist also kleiner als die bei einem allgemeinen (schnelleren) Prozess verrichtete Arbeit.

Ebensolches gilt für das Hereindrücken des Kolbens - schnelles Hereindrücken führt zu einer hohen Teilchendichte nahe des Kolbens, so daß mehr Arbeit etwa gegen diese Schockwelle verrichtet werden.

$$\Delta W_{\text{quasi-statisch}} \leq \Delta W$$

Dieses Prinzip scheint allgemein zu gelten.

Entropie und Wärme

Statt $E = E(S, \lambda)$ betrachten wir nun $S = S(E, \lambda)$ und sein Differential

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{\lambda} dE + \left. \frac{\partial S}{\partial \lambda} \right|_E d\lambda$$

Dabei kann λ mehrere Parameter $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ umfassen. Dann ist

$$\left. \frac{\partial S}{\partial \lambda} \right|_E d\lambda = \frac{\partial S}{\partial \lambda_1} d\lambda_1 + \frac{\partial S}{\partial \lambda_2} d\lambda_2 + \dots$$

Nun hatten wir im ersten Kapitel der Vorlesung schon genau diese Ableitungen der Entropie kennengelernt

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{\lambda} = \frac{1}{T}$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial \lambda} \right|_E = \frac{\gamma}{T}$$

wobei wir $\gamma = \bar{\gamma}$ den Überstrich fallen lassen

Damit ergibt sich für das Differential der Entropie

$$dS = \frac{1}{T} dE + \underbrace{\frac{1}{T} \gamma d\lambda}_{-dW_{qs}}$$

Jetzt nutzen wir den ersten Hauptsatz $dE = dQ + dW$

$$dS = \frac{1}{T} (dQ + dW - dW_{qs})$$

Für quasistatische Prozesse haben wir

$$dW = dW_{qs} \quad \text{und} \quad dS = \frac{1}{T} dQ$$

und für allgemeine Prozesse gilt

$$dW_{qs} \leq dW$$

und

$$dS \geq \frac{1}{T} dQ$$

zweiter Hauptsatz
der Thermodynamik
(Postulat)

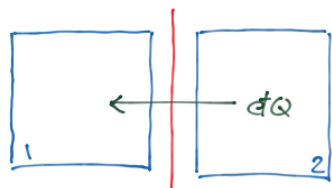
Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik besagt, daß Entropie sich durch Wärmeﬂuß ändert. Diese Aussage gilt allgemein, also insbesondere auch für offene Systeme und für nicht quasistatische Vorgänge.

Für abgeschlossene Systeme ($dQ = 0$) gilt

$$dS \geq 0 \quad || \quad (\text{abgeschlossene Systeme})$$

d.h. die Entropie nimmt bei einem Prozess, dem Übergang zwischen zwei Gleichgewichtszuständen, niemals ab. Dabei spielt auch die Art des Prozesses (Übergangs) keine Rolle und eine quasistatische Änderung kann prototypisch betrachtet werden.

Beispiel: Temperaturausgleich zweier Systeme im thermischen Kontakt



dQ fließt von System 2 zu System 1

$$dS_1 = \frac{dQ}{T_1}$$

$$dS_2 = -\frac{dQ}{T_2} \quad \rightarrow \quad dS = dS_1 + dS_2 \stackrel{!}{=} dQ \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$$

Wärme fließt von System 2 zu System 1 ($dQ > 0$), wenn

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} > 0 \quad \rightarrow \quad T_2 > T_1 \quad \checkmark$$

Wir können festhalten, daß der Differentialkalkül sehr mächtig ist.

Statt des Differentials von $S(E, \lambda)$ hätten wir auch $E = E(S, \lambda)$ betrachten können

$$dE = \underbrace{\left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{\lambda}}_{\frac{\partial E}{\partial S} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)^{-1} = \left(\frac{1}{T} \right)^{-1} = T} dS + \underbrace{\left. \frac{\partial E}{\partial \lambda} \right|_S}_{\frac{\partial E}{\partial \lambda} \Big|_S = -\gamma} d\lambda$$

$$= T dS - \gamma d\lambda$$

$$= dQ_{qs} + dW_{qs} \quad \rightarrow \quad 1. \text{ Hauptsatz der Thermodynamik}$$

Damit können wir auch zeigen, daß Wärme keine Zustandsgröße ist, da dQ kein vollständiges Differential ist.

$$\text{In unserem Beispiel oben gilt etwa } \lambda = V \rightarrow \gamma = \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_S = p \neq 0$$

$$\rightarrow dQ_{qs} = T dS + p dV$$

Dies ist kein vollständiges Differential, wie etwa für die Enegie

$$dE = T dS + p dV \quad T = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_V \quad p = \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_S \quad \rightarrow \quad \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \Leftrightarrow \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_S = \frac{\partial p}{\partial S} \Big|_V$$

gilt hier nicht
 $\frac{\partial T}{\partial V} \Big|_S \neq \frac{\partial p}{\partial S} \Big|_V = 0$

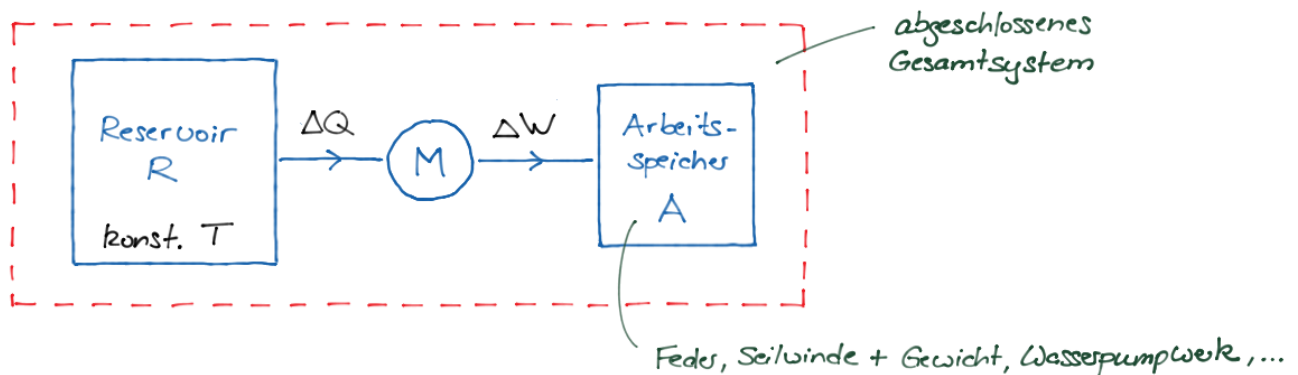
Wärme kraftmaschinen (thermodynamische Kreisprozesse)

Wärme kraftmaschinen wandeln Wärme in Arbeit um. Das wohl weitläufig bekannte Beispiel einer solchen Wärme kraftmaschine ist die Dampfmaschine. Als eben jene Dampfmaschinen die industrielle Revolution auslösten, war die Suche nach den zugrunde liegenden theoretischen Prinzipien dieser Maschinen eine wesentliche Motivation zur Entwicklung der Thermodynamik.

Tatsächlich ermöglichen der 1. + 2. Hauptsatz prinzipielle Aussagen, welche Arten von Maschinen überhaupt gebaut werden können und was deren maximal erreichbarer Wirkungsgrad ist.

Unmöglichkeit eines perpetuum mobile 2. Art

Wünschenswert wäre eine Maschine, die an ein Reservoir gekoppelt diesem Wärme ΔQ entnimmt und in Arbeit ΔW umwandelt (etwa um ein Gewicht zu heben)



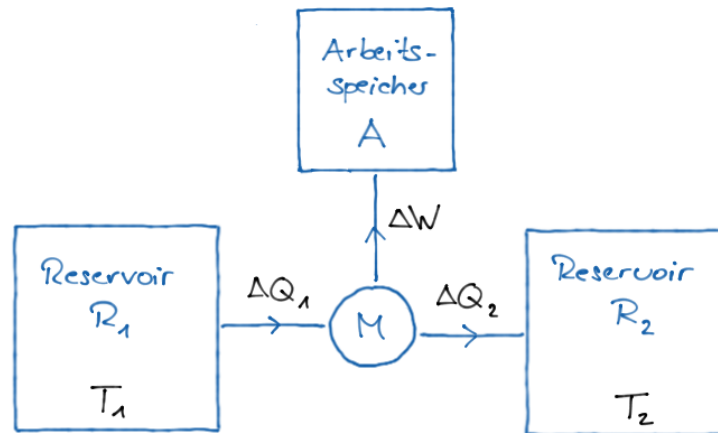
Das Reservoir sei so groß gewählt, daß sich seine Temperatur während dieses Prozesses nicht ändert (T konstant). Wir betrachten einen zyklischen Prozess, der beliebig oft wiederholt werden kann. Für einen Zyklus soll gelten, daß sich die Maschine vom Anfangs- zum Endzustand nicht ändert. Der Arbeitsspeicher habe nur einen Freiheitsgrad.

Die Entropieänderung des (abgeschlossenen) Gesamtsystems ist

$$\Delta S = \Delta S_R + \underbrace{\Delta S_M}_{=0 \text{ (zyklisch)}} + \underbrace{\Delta S_A}_{=0 \text{ (mechanisch)}} = - \frac{\Delta Q}{T} < 0 \quad \text{⚡}$$

Für ein abgeschlossenes Gesamtsystem fordert der 2. Hauptsatz $\Delta S \geq 0$, d.h. eine derartige Maschine ist nicht kompatibel mit der Thermodynamik.

Die Entropieabnahme des Reservoirs muß also kompensiert werden. Dies läßt sich mit einem zweiten Reservoir bewerkstelligen, so daß sich eine funktionierende Wärmekraftmaschine bauen läßt.



Effizienz einer Wärmekraftmaschine

Auch für die obige Wärmekraftmaschine mit zwei Reservoirs können wir die Entropieänderung in einem Zyklus berechnen

$$\Delta S = \Delta S_{R_1} + \underbrace{\Delta S_M}_{=0} + \underbrace{\Delta S_A}_{=0} + \Delta S_{R_2} = \Delta S_{R_1} + \Delta S_{R_2} = -\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2}$$

Damit $\Delta S \geq 0$ muß also gelten

$$\frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1}$$

für eine Wärmebad gilt immer
 $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$

auch bei schnellen Prozessen,
 da keine Arbeit verrichtet werden kann

Mit Hilfe des 1. Hauptsatzes $\Delta E_M = \Delta Q_1 - \Delta Q_2 - \Delta W = 0$ bzw. $\Delta W = \Delta Q_1 - \Delta Q_2$ läßt sich dann der maximal erreichbare Wirkungsgrad abschätzen

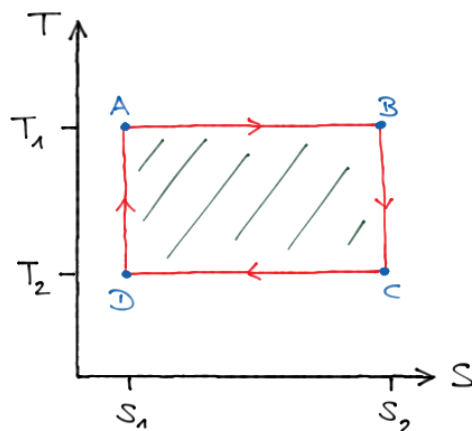
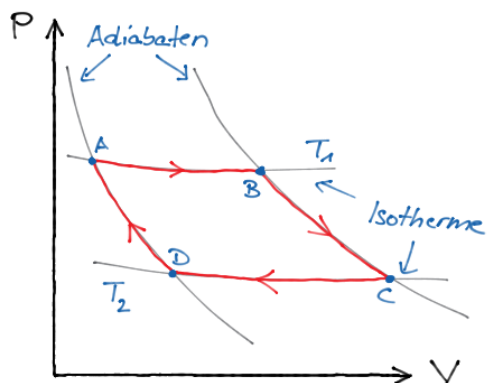
$$\eta = \frac{\text{erzeugte Arbeit}}{\text{aufgebrachte Wärme}} = \frac{\Delta W}{\Delta Q_1} = \frac{\Delta Q_1 - \Delta Q_2}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1}$$

$$\rightarrow \eta \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\eta_{\text{ideal}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Carnot - Prozess

Das Standardbeispiel für einen Prozess mit idealem Wirkungsgrad ist der Carnot-Prozess. Hierbei dient ein Gasvolumen als "Maschine" M .



Der Carnot - Prozess besteht aus 4 Schritten:

1. Isothermische Expansion bei hoher Temperatur ($A \rightarrow B$)

Das Gas expandiert langsam und verrichtet dabei Arbeit.

Um die Temperatur konstant zu halten, nimmt es dabei Wärme aus dem Reservoir auf.

2. Adiabatische Expansion ($B \rightarrow C$)

Das Gas ist thermisch isoliert, expandiert aber weiter.

Dabei reduziert sich die Temperatur und der Druck.

3. Isotherme Kontraktion bei niedriger Temperatur ($C \rightarrow D$)

Arbeit wird an dem Gas verrichtet.

Um die Temperatur konstant zu halten, gibt das Gas Wärme an das Reservoir ab.

4. Adiabatische Kompression ($D \rightarrow A$)

Weitere Kompression in thermischer Isolation.

Temperatur und Druck steigen an bis wir zum Ausgangspunkt zurückkehren.

Für die bei T_1 aufgenommene Wärmemenge gilt:

$$Q_1 = \int_{S_1}^{S_2} T_1 dS = T_1 (S_2 - S_1) \quad Q_2 = - \int_{S_2}^{S_1} T_2 dS = T_2 (S_2 - S_1)$$

Die vom System verrichtete Arbeit ist damit: $W = Q_1 - Q_2 = (T_1 - T_2) \cdot (S_2 - S_1)$

Damit ergibt sich für den Wirkungsgrad

$$\eta_c = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_{\text{ideal}} \quad \checkmark$$

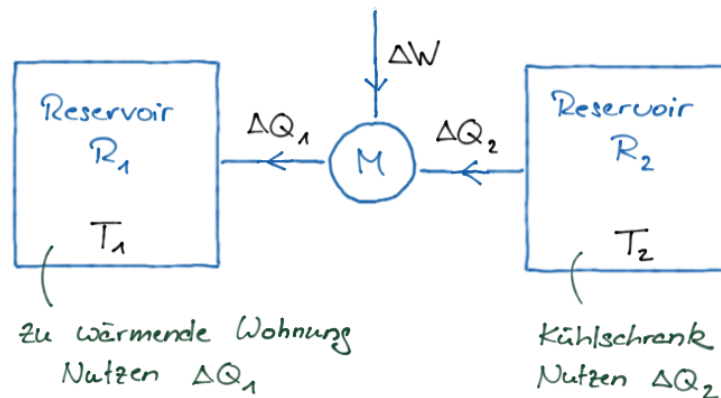
Eine möglichst effiziente Wärmekraftmaschine benötigt also ein Reservoir mit möglichst niedriger Temperatur T_2 und eines mit möglichst hoher Temperatur T_1 . Beide Temperaturen sind jedoch beschränkt. T_2 durch den absoluten Temperaturnullpunkt, den wir später noch kennenlernen werden, und T_1 durch praktische Gründe – etwa der endlichen Brenntemperatur von Kohle, Gas, Öl, ...

Ein Carnot-Prozess mit perfektem Wirkungsgrad $\eta = 1$ ist also unmöglich.

Betrachten wir nun die Entropie-Bilanz des Carnot-Prozess. Es gilt

$$\Delta S = \oint \frac{dQ}{T} = 0$$

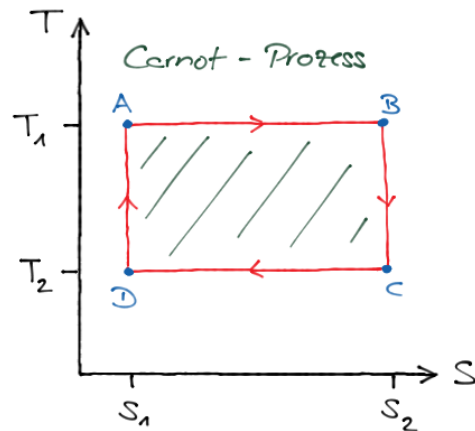
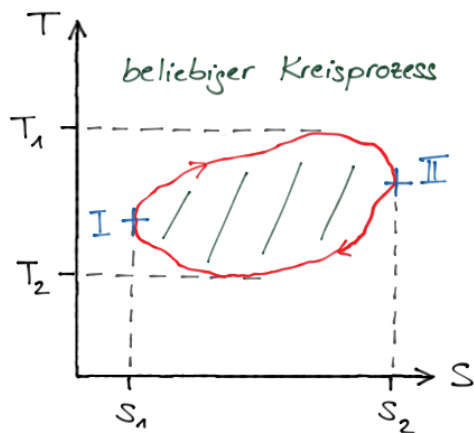
Der Carnot-Prozess ist reversibel. Läuft der Prozess in umgekehrter Richtung $A \rightarrow D \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$ ab, so kann er für einen Kühlschrank oder eine Wärmepumpe verwendet werden.



Wirkungsgrade

$$\eta \leq \eta_{\text{ideal}} = \begin{cases} \frac{\Delta Q_1}{\Delta W} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} & \text{Wärmepumpe} \\ \frac{\Delta Q_2}{\Delta W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} & \text{Kühlschrank} \end{cases}$$

Für jeden anderen Kreisprozess gilt $\eta < \eta_{\text{Carnot}}$, denn wir haben



$$I \rightarrow II: dS > 0, dQ = T dS > 0$$

$$II \rightarrow I: dS < 0, dQ < 0$$

Verrichtete Arbeit: $W = \oint dQ = \int_{dQ>0} dQ + \int_{dQ<0} dQ =: Q_1 - Q_2$

Aus dem 2. Hauptsatz folgt für die Entropieänderung in einem Zyklus

$$0 = \Delta S \geq \oint \frac{dQ}{T} = \underbrace{\int_{dQ>0} \frac{dQ}{T}}_{T < T_1} + \underbrace{\int_{dQ<0} \frac{dQ}{T}}_{T > T_2} \quad \text{im jeweiligen Intervall}$$

$$\rightarrow \int_{dQ>0} \frac{dQ}{T} \geq \frac{Q_1}{T_1} \quad \int_{dQ<0} \frac{dQ}{T} \geq -\frac{Q_2}{T_2}$$

$$\rightarrow 0 = \Delta S \geq \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1} \rightarrow \eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_c$$

Geometrisches Argument: Die von einem beliebigen Kreisprozess eingeschlossene Fläche, äquivalent zur verrichteten Arbeit, ist immer kleiner oder bestenfalls gleich jener des idealen Carnot-Prozesses.

Mögliche Ursachen für subideale Wirkungsgrade:

(i) Wärmeaustausch bei Temperaturen $T_2 < T < T_1$

(ii) irreversible Prozesse / endliche Leistung $\leftarrow$ Carnot-Prozess ist quasistatisch und gerät bei Leistung = 0!

Beispiele für Wirkungsgrade:

1) Kohlekraftwerk

Kohle verbrennt und erhitzt Wasserdampf auf $T_1 = 1000^\circ\text{C}$

Der Wasserdampf treibt eine Turbine an und kondensiert im Kühlturm $T_2 = 200^\circ\text{C}$

$$\eta_{\text{ideal}} = \frac{1300\text{ K} - 500\text{ K}}{1300\text{ K}} = \frac{8}{13} \approx 60\%$$

Tatsächlich werden Wirkungsgrade von $\sim 30\%$ erreicht.

2) Wärmepumpe

Eine Wärmepumpe arbeite als Heizung in einem Haus, indem sie Wärme von außen $T_2 = 0^\circ\text{C}$ ins Haus pumpt $T_1 = 20^\circ\text{C}$.

$$\eta_{\text{ideal}} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = \frac{320\text{ K}}{320\text{ K} - 300\text{ K}} = 16$$

Im Prinzip könnte man also mit der elektrischen Energie 1 kWh eine Wärmemenge von 16 kWh ins Haus pumpen.

Praktisch benötigt das Heizungswasser aber eine höhere Temperatur $\sim 50^\circ\text{C}$, was den idealen Wirkungsgrad auf ca. $\eta_{\text{ideal}} = 6$ drückt.

Tatsächlich erreicht wird $\eta \approx 3$.

Geothermie: Bohrung in den Boden. Ab einer Tiefe von 10m bleibt Erdtemperatur unverändert. In 10m Tiefe sind es 10°C . Ab dort steigt die Temperatur um 1°C alle 30m. Private Nutzung bis ca. 100m.

$$\rightarrow T_2 = 12^\circ\text{C} \approx 312\text{ K} \quad T_1 = 50^\circ\text{C} \approx 350\text{ K} \quad \eta_{\text{ideal}} = 9.$$

Alternative Formulierung des 2. Hauptsatzes: Kelvin und Clausius

Historisch spielten Wärmekraftmaschinen eine zentrale Rolle in der Formulierung der Thermodynamik und erlauben es, jenseits der statistischen Beschreibung Temperatur und Entropie zu definieren. Primär aus didaktischen Gründen wollen wir diese betrachten.

Kelvins Formulierung des 2. Hauptsatzes:

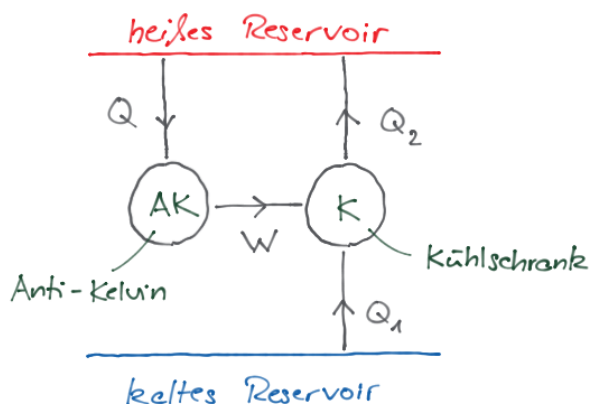
Kein Prozess ist möglich, dessen einziges Ergebnis es ist, Wärme aus einem Reservoir vollständig in Arbeit umzuwandeln.

Clausius' Formulierung des 2. Hauptsatzes:

Kein Prozess ist möglich, dessen einziges Effekt es ist, Wärme von einem kälteren Reservoir zu einem wärmeren zu transportieren.

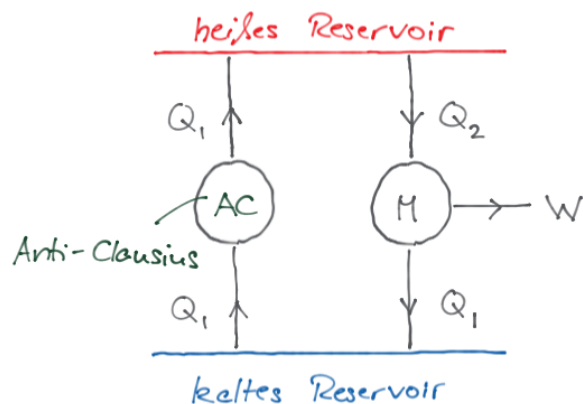
Beide Formulierungen sind äquivalent. Dies läßt sich am einfachsten sehen, indem man eine hypothetische "Anti-Kelvin" oder "Anti-Clausius" Maschine annimmt und zeigt, daß die jeweils andere Formulierung dann ebenfalls verletzt ist.

"Anti-Kelvin" Maschine



→ Gesamtprozess verletzt Clausius

"Anti-Clausius" Maschine



→ Gesamtprozess verletzt Kelvin

Reversible und irreversible Prozesse

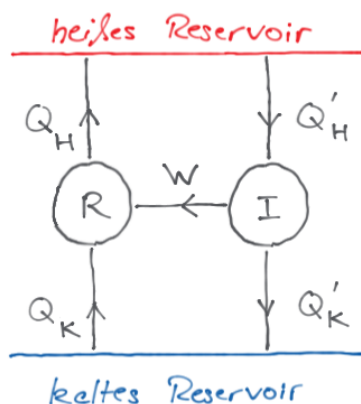
Bislang haben wir reversible Prozesse betrachtet, d.h. Prozesse, die quasistatisch und reibungslos ablaufen und die durch beliebig kleine Änderungen der externen Parameter in der Zeit umgekehrt werden können. Derartige Prozesse sind uns etwa aus der klassischen Mechanik wohlvertraut.

In der Thermodynamik spielen irreversible Prozesse, die sich nicht umkehren lassen, eine wichtige Rolle. Derartige Prozesse sind auch für unser fundamentales Verständnis der Zeit von zentraler Bedeutung.

Thermodynamische Betrachtung

Bevor wir uns mit der statistischen Beschreibung solcher reversiblen + irreversiblen Prozesse befassen, wollen wir zunächst deren thermodynamische Bedeutung anhand von Wärmekraftmaschinen veranschaulichen.

Wir betrachten dazu zwei Wärmekraftmaschinen, eine reversibel arbeitende Maschine R und eine weitere Maschine I, die möglicherweise irreversibel arbeitet.



Die Maschine R wird rückwärts betrieben und nutzt die Arbeit W um die Wärme Q_H in das heiße Reservoir zu pumpen.

Beide Maschinen gemeinsam transportieren

$$Q'_H - Q_H = Q'_K - Q_K \quad (*)$$

vom heißen in das kalte Reservoir.

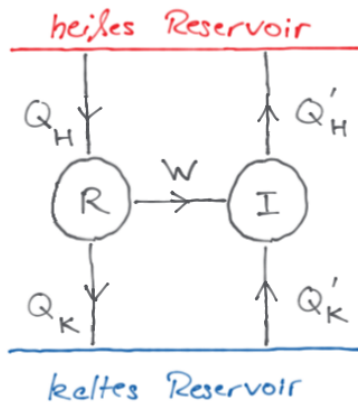
Für den Wirkungsgrad der Maschine I gilt

$$\eta_I = \frac{W}{Q'_H} = \frac{Q'_H - Q'_K}{Q'_H} \stackrel{(*)}{=} \frac{Q_H - Q_K}{Q'_H} \leq \frac{Q_H - Q_K}{Q_H} = \eta_R \rightarrow \boxed{\eta_I \leq \eta_R}$$

Clausius: $Q'_H \geq Q_H$

|| Keine Maschine hat einen höheren Wirkungsgrad als eine reversibel arbeitende Maschine.

Nehmen wir nun an, die Maschine I sei doch reversibel.



Dann ergibt sich für den umgekehrten Prozess ein Wirkungsgrad von

$$\eta_I = \frac{W}{Q'_H} = \frac{Q'_H - Q'_K}{Q'_H} \stackrel{(*)}{=} \frac{Q_H - Q_K}{Q'_H} \geq \frac{Q_H - Q_K}{Q_H}$$

Clausius: $Q_H \geq Q'_H$

$\rightarrow \eta_I \geq \eta_R$ Widerspruch, außer wenn $\eta_I = \eta_R$

|| Alle reversibel arbeitenden Maschinen haben denselben (idealen) Wirkungsgrad.

Statistische Betrachtung

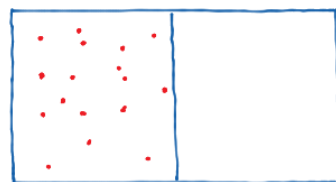
Reversible und irreversible Prozesse haben eine einfache statistische Grundlage. Für die Entropieänderung ΔS solcher Prozesse gilt

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{\Delta Q}{T} && \text{reversibler Prozess} \\ \Delta S &> \frac{\Delta Q}{T} && \text{irreversibler Prozess} \end{aligned}$$

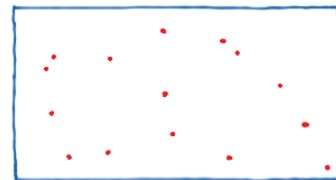
Es sind also genau die quasistatischen Prozesse, die reversibel sind.

Für adiabatische Prozesse ($\Delta Q = 0$) sind genau jene Prozesse irreversibel, die mit einer Entropieänderung $\Delta S > 0$ einhergehen. Diese Zunahme der Entropie ist auch die mikroskopische Ursache der Irreversibilität.

Beispiel eines irreversiblen Prozesses: freie Expansion eines Gases



↓
Trennwand entfernen



Volumen irreversibel verdoppelt

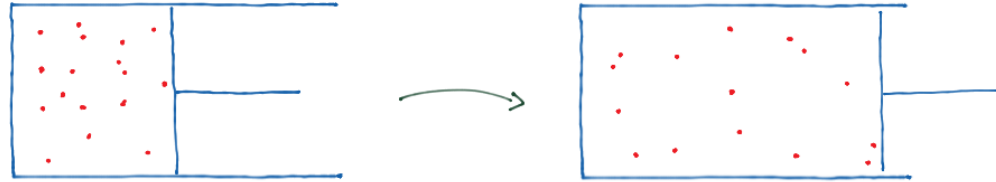
Durch das Wegziehen der Trennwand ($\Delta W = 0$) nimmt die Entropie des Gases zu.

Wegen $S \propto N k_B \ln\left(\frac{V}{N}\right)$ ist diese Entropieänderung $\Delta S = N k_B \cdot \ln 2$.

Will man nun die Trennwand wieder einsetzen, um den Prozess umzukehren, muß man warten bis zufällig alle Teilchen in der linken Hälfte des Behälters sind. Dazu benötigt man etwa 2^N Versuche, wenn man zu jedem Zeitpunkt davon ausgeht, daß jedes der N Teilchen mit Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{2}$ in einer der beiden Hälften ist. Bei $N \sim 10^{23}$ Teilchen ist dies prohibitiv.

Ohne Kontrolle über die mikroskopischen Freiheitsgrade kann man den Anfangszustand nicht wiederherstellen – es muß Arbeit verrichtet werden ($\Delta W \neq 0$).

Beispiel eines reversiblen Prozesses: adiabatische Expansion eines Gases



Kolben wird langsam herausgedrückt

Bei einem reversiblen Prozess bleibt die Entropie unverändert.

Im Beispiel oben (adiabatische Expansion) nimmt die Energie des Gases ab ($\rightarrow$ Reduktion der Entropie) und das Volumen nimmt zu ($\rightarrow$ Anstieg der Entropie). Beide Effekte heben sich gegenseitig weg.

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{\partial S}{\partial E} \Delta E + \frac{\partial S}{\partial \lambda} \Delta \lambda \quad \left[\lambda = V \right] \\ &\quad \left| \frac{1}{T} \right| \quad \left| \frac{\partial S}{\partial \lambda} = -\frac{1}{T} \left\langle \frac{dE_r}{d\lambda} \right\rangle \right. \\ &\quad \Delta E = \left\langle \frac{dE_r}{d\lambda} \right\rangle \Delta \lambda \\ &= \frac{1}{T} \left\langle \frac{dE_r}{d\lambda} \right\rangle \Delta \lambda - \frac{1}{T} \left\langle \frac{dE_r}{d\lambda} \right\rangle \Delta \lambda \stackrel{!}{=} 0 \end{aligned}$$

Dieser Prozess läßt sich zur adiabatischen Kompression umkehren, wobei sich dann auch Anstieg + Reduktion der Entropie durch die Einzeleffekte genau umdrehen.

Zeitrichtung

Die allermeisten Prozesse unserer Umwelt laufen mit endlicher Leistung ab, d.h. es handelt sich eben nicht um quasistatische und damit reversible Prozesse, sondern vielmehr um irreversible Prozesse. Betrachten wir nun das Universum als abgeschlossenes Gesamtsystem, so gilt also für die allermeisten Prozesse $\Delta S > 0$. Die Entropie des Universums nimmt also stetig zu (und strebt ein Maximum* an). Dies definiert eine eindeutige Richtung für den zeitlichen Ablauf der Dinge, den sogenannten Zeitpfeil.

Diese Erkenntnis der Zeitrichtung ist eine besondere Errungenschaft der Thermodynamik und statistischen Physik – sie ergibt sich in dieser Form nicht für zeitinvariante Theorien wie die Mechanik oder Quantenmechanik. Die Auszeichnung einer Zeitrichtung wird in diesen zeitinvarianten Theorien aber durchaus angenommen, etwa beim Ansatz einer auslaufenden Kugelwelle bei quantenmechanischen Streuproblemen oder der Bevorzugung der retardierten Potentiale über die avancierten in der klassischen Feldtheorie (Elektrodynamik).

* Das Streben nach einem Maximum der Entropie hatten wir auch in der statistischen Physik bei der Definition von Gleichgewichtszuständen vorausgesetzt.

Entropie bei tiefen Temperaturen

Um das Jahr 1905 beobachtete der Berliner Chemiker Walther Nernst (Nobelpreis 1920) in Experimenten, daß Entropieunterschiede bei tiefsten Temperaturen verschwinden. Dies veranlasste ihn, einen dritten Hauptsatz der Thermodynamik zu formulieren

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S(T) = 0$$

Dies führte ihn insbesondere dazu, einen absoluten Temperaturnullpunkt zu erkennen. Max Planck stellte dann die erweiternde Forderung auf, daß die absolute Entropie am absoluten Temperaturnullpunkt verschwindet

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$$

Mikroskopisch läßt sich diese Forderung so interpretieren, daß es wegen

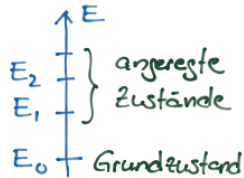
$$S(T=0) = k_B \cdot \ln \Omega = 0 \quad \rightarrow \quad \Omega(E_0) = 1$$

einen einzigen Grundzustand mit einer Grundzustandsenergie E_0 gibt.

Diese Eindeutigkeit des Grundzustands macht nur quantenmechanisch einen Sinn, denn nur für die Quantenmechanik ergeben sich diskrete Energien

In klassischen Theorien gibt dies nicht.

Bsp.: klassisches ideales Gas



$$\left. \begin{aligned} S &= \frac{3}{2} k_B N \ln \left(\frac{E}{N} \right) + \dots \\ E &= \frac{3}{2} N k_B T \end{aligned} \right\} \rightarrow S \sim \ln(T) \rightarrow -\infty \text{ für } T \rightarrow 0$$

Die Planck'sche Formulierung des dritten Hauptsatzes nimmt Teile der QM voraus.

Eine genauere Formulierung des 3. Hauptsatzes fordert, daß der Grundzustand zumindest nicht exponentiell entartet sein darf, d.h. für $\Omega(E_0)$ sollte gelten

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln \Omega(E_0)}{N} = \frac{1}{k_B} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S(T=0)}{N} = 0$$

Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen

Für die Entropiedifferenz zwischen zwei Temperaturen T_1 und T_2 gilt

$$S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ_{qs}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C dT}{T}$$

wobei $C = \frac{dQ}{dT}$ die sogenannte Wärmekapazität oder spezifische Wärme ist.

Es handelt sich dabei um eine sogenannte Response-Größe, die besagt, wie sich die Wärmeaufnahme (bzw. Wärmeabgabe) eines Systems mit der Temperatur ändert.

Mit $S(T=0) = 0$ folgt

$$\parallel S(T) = \int_0^T dT' \frac{C(T')}{T'}$$

Dieses Integral ist nur dann konvergent, wenn $C(T')/T'$ endlich bleibt. Dazu muß $C(T')$ bei tiefen Temperaturen linear oder schneller als linear gegen Null gehen.

Quantenmechanisch läßt sich dieses Verhalten durch eine endliche Energielücke ΔE zum ersten angeregten Zustand erklären. Für $T \rightarrow 0$ geht auch $e^{-\Delta E/k_B T} \rightarrow 0$, die angeregten Zustände "frieren aus", was zur Folge hat, daß für Temperaturen nahe Null eine Temperaturänderung nicht zu einer signifikanten Änderung der Besetzungszahlen führt. Daher kann sich kein Wärmefluß bilden.

Für das ideale Fermi-Gas gibt es bei $T=0$ keine derartige Energielücke. Stattdessen hatten wir gefunden $E(T) = E(T=0) + \frac{(k_B T)^2}{\epsilon_F} \cdot N \rightarrow C(T) = \frac{dE}{dT} \sim T$, was genau dem grenzwertigen Verhalten entspricht, so daß $S(T \rightarrow 0)$ nicht divergiert.

Klassisch gilt für das ideale Gas

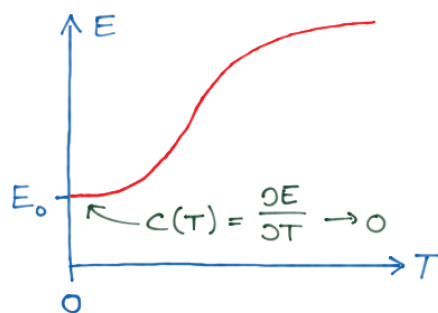
$$E = \frac{3}{2} N k_B T \rightarrow C(T) = \frac{dE}{dT} = \frac{3}{2} N k_B = \text{const.} \quad \hookrightarrow$$

Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts

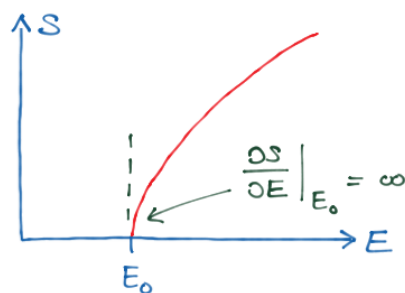
Enormer experimenteller Aufwand wurde und wird getrieben, um Systeme bei tiefsten Temperaturen zu erforschen. Motivation dafür ist das Auftreten neuartigen Materiezustände wie Supraleitung in manchen Metallen (Übergangstemperatur Quecksilber bei 4,2 Kelvin), Suprafluidität in Helium (Übergang bei 2,17 Kelvin) oder dem Bose-Einstein-Kondensat in ultrakalten Atomen (Übergang unterhalb 100 nK). Der derzeitige Kälterekord im Labor liegt bei 50 pK = $5 \cdot 10^{-11}$ K. → PRL 114, 143004 (2015).

Tatsächlich ist es nicht möglich, den absoluten Temperaturnullpunkt überhaupt zu erreichen!

Heuristische Argumente



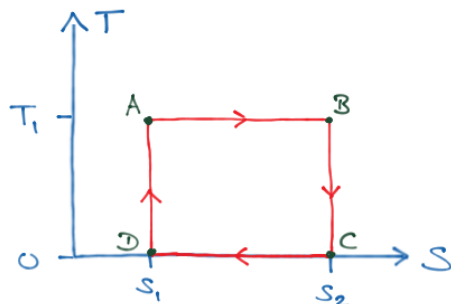
Bei $T=0$ führt selbst kleinste Wärmezufuhr ΔQ zu großer T -Änderung.



Wegen $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$ divergiert die Entropieänderung bei Annäherung an E_0 .

Formales Argument

Wir nehmen an, $T=0$ könnte erreicht werden, so daß wir einen Carnot-Zyklus zwischen einer endlichen Temperatur T_1 und tiefer Temperatur $T_0=0$ betrachten können:



$$\Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CD} + \Delta S_{DA} = 0$$

2. Hauptsatz

$$\Delta S_{AB} = \frac{Q}{T}$$

$$\Delta S_{BC} = \Delta S_{CD} = 0 \text{ (adiabatisch)}$$

$$\Delta S_{CD} = 0 \text{ 3. Hauptsatz}$$

Widerspruch
2. Hauptsatz

Residuelle Entropien

Der 3. Hauptsatz ist nicht von der gleichen universellen Gültigkeit wie der 1. + 2. Hauptsatz, da es für den 3. Hauptsatz tatsächlich eine Vielzahl an Ausnahmen gibt. Die wohl bekannteste Ausnahme ist das Tieftemperaturverhalten von Wassereis, das eine endliche Restentropie

$$\frac{S}{N k_B} \rightarrow 0.41 \text{ für } T \rightarrow 0 \quad \rightarrow \Omega(E_0) = \Omega_0 \approx 1.51$$

aufweist – ein klarer Widerspruch zum 3. Hauptsatz und zugleich ein vorzügliches Beispiel dafür, daß in manchen System selbst bei $T=0$ nicht alle Freiheitsgrade ausfrieren und weiterhin fluktuieren können.

Um dies zu verstehen, betrachten wir die Kristall-Struktur von Eis:

(i) O-Atome bilden Urzit-Struktur (Diamant-Gitter).

Jedes O-Atom hat 4 Nachbarn.

(ii) Bindungslängen: $\left. \begin{array}{ll} \text{O}-\text{O} & 2.76 \text{ \AA} \\ \text{O}-\text{H} & 0.95 \text{ \AA} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{2 mögliche Positionen des H-Atoms} \\ \text{zwischen zwei O-Atomen:} \end{array}$

Pro O-Atom (oder H_2O -Molekül) gibt es $\Omega_0 = 2 \times 2 = 4$ Mikrozustände.

zu groß im Vergleich zum Experiment!



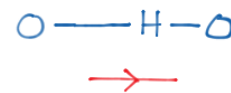
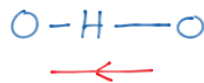
binäre Variable

Es muß also noch eine weitere Einschränkung geben. Dies ist die von Bernal und Fowler 1933 eingeführte Eisregel:

Die H_2O Moleküle bleiben im Kristall "intakt", d.h. jedes O-Atom hat zwei "kurze" und zwei "lange" Bindungen.

Von den 16 Möglichkeiten, 4 H-Atome um ein O-Atom zu platzieren, bleiben nur noch $6 = \binom{4}{2}$ Möglichkeiten übrig.

Mit der Vortex-Darstellung



sind diese 6 Möglichkeiten



(2-in, 2-out rule)

Anhand dieser Eisregeln hat Pauling 1935 die Restentropie von Eis abgeschätzt

$$\Omega_0 = \frac{6}{16} \cdot 4 = \frac{3}{2}$$

Exakte Rechnung: $\Omega_0 = 1.50685 \pm 0.00015$ (Nagle, 1966)

Zweidimensionales Eis: $\Omega_0 = \left(\frac{4}{3}\right)^{3/2} = 1.5396$ (dieb, 1967)

Das Auftreten einer residuellen Entropie, einer endlichen Restentropie bei $T=0$, ist auch das charakteristische Merkmal von frustrierten Systemen, in denen konkurrierende Wechselwirkungen nicht simultan minimiert werden können.

Aus dem Bereich des Magnetismus ist Spin-Eis ein bekanntes Beispiel, wo sich die "2-in, 2-out" Eis-Regel für die magnetischen Momente einstellt.

Die "2-in, 2-out" Eis-Regel ist ein Beispiel einer lokalen Zwangsbedingung, die im Grundzustand für jeden Vertex erfüllt sein muß. Wenn wir in der Vortex-Darstellung (oben) die Pfeile mit orientierten Magnetfeldern identifizieren, dann läßt sich diese lokale Zwangsbedingung ausdrücken als

$$\parallel \operatorname{div} \vec{B} = 0$$

Wir können also den $T=0$ Grundzustand durch eine emergente Magnetostatik beschreiben, die das Auftreten von Monopolen verbietet. $\rightarrow$ Coulomb-Phase

Verletzungen der lokalen Eis-Regeln bei endlichen Temperaturen entsprechen Monopolen.

Thermodynamische Potentiale

Wir haben bislang die Entropie als Funktion der Energie E und weiterer externer Parameter λ betrachtet, also $S = S(E, \lambda)$. Zur Beschreibung von Systemen, die mit großen Reservoirs gekoppelt sind – und deshalb statt konstanter Energie z.B. eine konstante Temperatur haben, ist es nützlich statt $S(E, \lambda)$ andere Größen zu betrachten, die von $S(E, \lambda)$ abgeleitet sind: die sogenannten thermodynamischen Potentiale.

Als ein Beispiel werden wir die freie Energie $F(T, \lambda)$ kennenlernen, die für die Kopplung an ein Wärmebad an die Stelle von $S(E, \lambda)$ tritt.

Doch bevor wir uns an eine Herleitung dieses thermodynamischen Potentiale begeben, wollen wir noch einmal einen Schritt zurücktreten und etwas allgemeiner auf die verschiedenen Zustandsgrößen blicken.

Zustandsgrößen

Wir haben bisher zwei Typen von Zustandsgrößen kennengelernt

E, V, N, S extensiv $\leftarrow$ bei Unterteilung eines homogenen Systems in zwei Teile A und B gilt für extensive Größen f
 $f = f_A + f_B$

p, T, μ intensiv $\leftarrow f = f_A = f_B$

Weitere intensive Größen sind die Energiedichte $\epsilon = E/N$, Teilchendichte $\rho = N/V$, etc.

Im folgenden betrachten wir Systeme mit fester Teilchenzahl N . Dann sind Gleichgewichtszustände (typischerweise) festgelegt durch zwei Zustandsgrößen, z. B.

(E, V) , (T, V) , (T, p) , (S, V) , ... Zustandsvariablen

Mögliche Kombinationen der Zustandsvariablen sind hierbei je eine der

thermischen Zustandsgrößen E, S, T und der

mechanischen Zustandsgrößen p, V

Wir verwenden eine Notation, in der die gleiche Zustandsgröße immer mit demselben Symbol bezeichnet wird – trotz einer Abhängigkeit von verschiedenen Sätzen von Zustandsvariablen

$$S = S(E, V) = S(T, V) = S(T, p) = \dots$$

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

Zustandsgrößen besitzen vollständige Differentiale.

Für $f = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ heißt das

$$df = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) dx_i$$

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

↑ "bei konstantem Volumen"

Thermodynamische Potentiale

Wir wollen im folgenden homogene Systeme (mit fixer Teilchenzahl) betrachten, deren Gleichgewichtszustand durch zwei Zustandsvariablen festgelegt ist. Wir beschränken uns auf (S, V) , (T, V) , (S, p) oder (T, p) } alle Kombinationen von T, S und p, V

Die einzuführenden thermodynamischen Potentiale haben folgende Eigenschaften:

- Sie sind Zustandsgrößen mit der Dimension einer Energie.
- Ihre partiellen Ableitungen nach den Zustandsvariablen sind einfache Ausdrücke.

Analogie zum Potential in der klassischen Mechanik:

- 2-dimensionale Bewegung eines Teilchens, dessen Ort durch Variablen (x, y) festgelegt ist.

Für eine Bewegung im Potential $U(x, y)$ sind die partiellen Ableitungen

$$K_x = - \frac{\partial U(x, y)}{\partial x} \quad \text{und} \quad K_y = - \frac{\partial U(x, y)}{\partial y}$$

die Kräfte, die das Teilchen in x- oder y-Richtung drängen.

- Mit den beiden Hauptsätzen $dE = dQ + dW$, $dQ = Tds$ sowie $dW = -pdV$ folgt
 $dE = Tds - pdV \rightarrow T = \frac{\partial E(S, V)}{\partial S} \quad p = - \frac{\partial E(S, V)}{\partial V} \quad \text{ab.}$

Die Temperatur T ist die treibende Kraft für den Wärme- und Entropieaustausch, der Druck p die treibende Kraft für den Volumenaustausch.

Insofern sind T und p thermodynamische Kräfte, die auf eine Änderung des Systemzustands (S, V) hinwirken, analog zu den Kräften K_x und K_y , die auf eine Änderung des Ortes (x, y) hinwirken.

In einem wesentlichen Punkt besteht die Analogie zur klassischen Mechanik allerdings nicht: In der Mechanik ist der Zustand eines Teilchens durch seinen Ort (x, y) und seine Geschwindigkeit $(\dot{x}, \dot{y})$ gegeben; Zustandsänderungen sind daher dynamische Vorgänge. Ein thermodynamischer Zustand hingegen ist (wie oben) durch zwei Zustandsvariablen festgelegt, die dem Ort des Teilchens entsprechen. Die Geschwindigkeit der Variablenänderung spielt in der Thermodynamik keine Rolle (da wir immer quasistatische Prozesse betrachten). Deswegen sollten wir eigentlich von einer Thermostatik anstelle der Thermodynamik sprechen.

Die vier thermodynamischen Potentiale, die wir im folgenden betrachten werden sind

Energie	E	
frei Energie	$F = E - TS$	
Enthalpie	$H = E + pV$	
freie Enthalpie	$G = E - TS + pV$	(Gibbs Potential)

Bei allen diesen Größen handelt es sich in der Tat um Energien, denn es gilt $[TS] = [pV] = \text{Energie}$. ✓

Betrachten wir nun deren Differentiale. Dann folgt aus $dE = TdS + p dV$ und $d(TS) = dT \cdot S + T dS$ sowie $d(pV) = dp \cdot V + p dV$

$$\left. \begin{aligned} dE &= TdS - p dV \\ dF &= -SdT - p dV \\ dH &= TdS + Vdp \\ dG &= -SdT + Vdp \end{aligned} \right\} \begin{aligned} E &= E(S, V) \\ F &= F(T, V) \\ H &= H(S, p) \\ G &= G(T, p) \end{aligned}$$

Woraus sich die natürlichen Zustandsvariablen der einzelnen thermodynamischen Potentiale ergibt.

Legendre Transformationen

Mathematisch ist die freie Energie $F(T, V)$ die Legendre-Transformierte der Energie $E(S, V)$ bezüglich S .

Die Legendre-Transformation ersetzt eine unabhängige Variable einer Funktion durch die Ableitung nach dieser Variablen

$$E(S, V) \rightarrow F(T, V) \quad \text{mit} \quad T = \frac{\partial E}{\partial S}$$

ohne daß dabei Information verloren geht (d.h. die Transformation kann umgekehrt werden).

Auch die Legendre-Transformation ist uns aus der analytischen Mechanik beim Übergang von Lagrange- zu Hamiltonformalismus bekannt

$$\mathcal{L}(q, \dot{q}) \rightarrow \mathcal{H}(q, p) = p\dot{q} - \mathcal{L} \quad \text{mit} \quad p = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}}$$

Da die Ableitung nach einer extensiven Größe eine intensive Größe ist, ersetzt die Legendre-Transformation eine extensive Zustandsgröße durch eine intensive.

Beispiele: $S \leftrightarrow T$ oder $V \leftrightarrow p$
 extensiv intensiv extensiv intensiv

Mathematische Grundlage

Die Legendre-Transformation stellt eine Möglichkeit dar, die Information in einer Funktion $f(x)$ neu zu kodieren (konzeptionell ähnlich zur Fourier-Transformation), wenn zwei Voraussetzungen erfüllt sind:

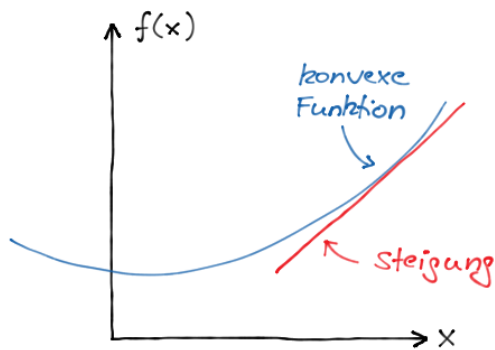
- die Funktion $f(x)$ ist konvex, d.h. $\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} > 0$, und stetig
- es ist praktikabel, die Ableitungen der Funktion $f(x)$ zu betrachten

Einschub: Warum ist $E(S, V)$ konvex?

$$\text{Betrachte exemplarisch} \quad \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right) = \frac{\partial T}{\partial S} = \frac{T}{C} > 0 \quad \checkmark$$

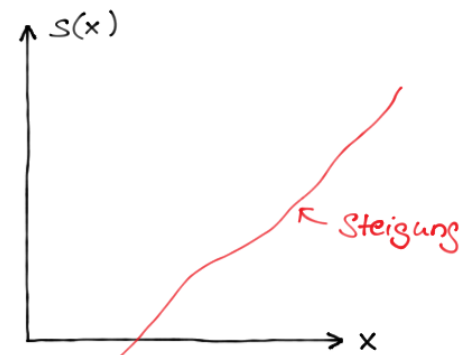
$\begin{matrix} \top T > 0 \\ \bot C > 0 \end{matrix}$

$$\text{mit spezifischer Wärme } C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial S} \cdot \frac{\partial S}{\partial T} = T \cdot \frac{\partial S}{\partial T}$$



konvexe Funktion

$$\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} > 0$$



Steigung $S(x) = \frac{\partial f(x)}{\partial x}$

$$\frac{\partial S(x)}{\partial x} > 0$$

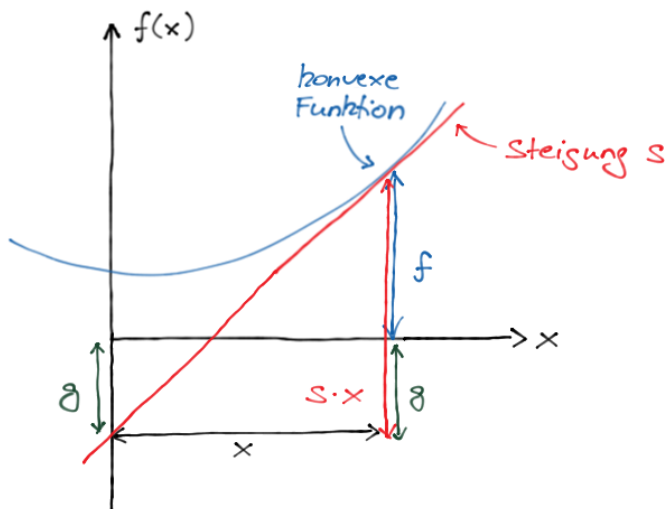
strikt monoton, d.h. invertierbar

$$S(x) \rightarrow x = x(S)$$

Für eine konvexe Funktion $f(x)$ gibt es ein 1:1 Mapping zwischen x und $\frac{\partial f(x)}{\partial x}$. Wir können also den Informationsgehalt der Funktion $f(x)$ auch via $\frac{\partial f(x)}{\partial x}$ ausdrücken. Genau dies tut die Legendre-Transformation, welche definiert ist als:

$$g(s) = s \cdot x - f(x) \quad \text{wobei } x = x(s) \text{ ist.}$$

Betrachten wir zunächst geometrisch, was die einzelnen Terme in dieser Trafo. bedeuten:



geometrisch gilt

$$s \cdot x = f(x) + g(s)$$

Die so definierte Legendre-Transformation hat folgende Eigenschaften:

1) Inversion

$$\begin{aligned} \text{Betrachte } g(s). \text{ Es sei } y(s) &= \frac{\partial g}{\partial s} = \frac{\partial}{\partial s} (s \cdot x(s) - f(x(s))) \\ &= x(s) + s \frac{\partial x}{\partial s} - \underbrace{\frac{\partial f}{\partial x}}_{=s} \cdot \frac{\partial x}{\partial s} = x(s) \end{aligned}$$

$$\text{Und somit } h(y) = y \cdot s - g(s) = x \cdot s(x) - g(s(x)) = f(x). \quad \checkmark$$

Die Legendre-Transformation von g ist die ursprüngliche Funktion f .

Die Legendre-Transformation ist also ihr eigenes inverses. Dies drückt sich insbesondere in der symmetrischen Schreibweise $g(s) + f(x) = s \cdot x$ aus.

Beachte hierbei, daß es nur jeweils eine unabhängige Variable gibt - entweder x oder s . Diese beiden Variablen bilden ein konjugiertes Paar.

Beachte, daß in der Thermodynamik Zustandsvariablen oftmals nicht vollkommen unabhängig voneinander sind, sondern über Zustandsgleichungen wie $pV = Nk_B T$ miteinander verbunden.

2) Höhere Ableitungen

Fassen wir die bisher betrachteten symmetrischen Beziehungen noch einmal zusammen

$$g(s) + f(x) = x \cdot s \quad \text{mit} \quad s = \frac{\partial f}{\partial x} \quad \text{und} \quad x = \frac{\partial g}{\partial s}$$

Für höhere Ableitungen lassen sich entsprechend symmetrische Zusammenhänge zeigen.

Speziell für die zweiten Ableitungen gilt

$$\frac{\partial^2 g}{\partial s^2} = \frac{\partial x}{\partial s} \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{\partial s}{\partial x}$$

was mit $\frac{\partial x}{\partial s} \cdot \frac{\partial s}{\partial x} = 1$ ergibt

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial s^2} \right) \cdot \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right) = 1$$

(strikte Konvexität nötig)

Die Gleichung verbindet die lokalen Krümmungen von f und g in einer Form, die an die Unsicherferelation $\Delta x \cdot \Delta k \geq 1$ erinnert.

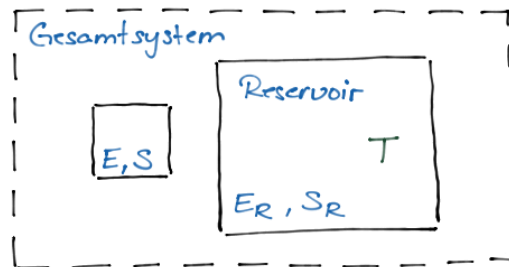
Die freie Energie

Von den neu eingeführten thermodynamischen Potentialen ist die freie Energie sicher jenes mit der breitesten Anwendung. Formal ergibt sich die freie Energie $F(T, V)$ aus einer Legendre-Transformation der Energie $E(S, V)$, welche die Rolle von Entropie und Temperatur als Zustandsvariablen vertauscht. Es gilt:

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

Was sich von der oben besprochenen, symmetrischen Form der Legendre-Transformation um ein Vorzeichen unterscheidet. Auf diesen Punkt werden wir später noch zurückkommen.

Zunächst wollen wir untersuchen, weshalb die freie Energie die natürliche Größe zur Beschreibung eines Systems in Kontakt mit einem Wärmebad ist.



$$\text{Energie } E_{\text{total}} = E + E_R$$

$$\text{Entropie } S_{\text{total}} = S + S_R$$

Wir betrachten dazu ein System mit Entropie $S(E, \lambda)$ im Gleichgewicht mit einem Reservoir der Temperatur $T = \frac{1}{k_B \beta}$.

Es gilt:

$$\begin{aligned} S_{\text{total}}(E, \lambda) &= S(E, \lambda) + S_R(E_{\text{total}} - E) \\ &= S(E, \lambda) + S_R(E_{\text{total}}) - \underbrace{\frac{dS_R}{dE_R}}_{1/T} \cdot E && \text{wegen } E \ll E_{\text{total}} \\ &= S(E, \lambda) - \frac{E}{T} + \underbrace{S_R(E_{\text{total}})}_{\text{Konstante}} \end{aligned}$$

Die Energie des Systems ist bestimmt durch das Maximum der Entropie über E

$$\max_E \left[S(E, \lambda) - \frac{E}{T} \right] + S_R(E_{\text{total}})$$

$$\rightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{\lambda} = \frac{1}{T(E, \lambda)} = \frac{1}{T} \rightarrow \text{auflösen nach } E \text{ ergibt } E = E(T, \lambda)$$

Damit ergibt sich für die Gesamtentropie bei $E = E(T, \lambda)$

$$S_{\text{total}} = S_{\text{total}}(T, \lambda) = \underbrace{S(E(T, \lambda), \lambda) - \frac{E(T, \lambda)}{T}}_{-\frac{F(T, \lambda)}{T}} + \underbrace{S_R(E_{\text{total}})}_{\text{Konstante}}$$

Wir können also die Gesamtentropie des Systems durch die freie Energie $F(T, \lambda)$ ausdrücken (bis auf eine nicht relevante, konstante Verschiebung). Die freie Energie tritt hierbei an die Stelle von $S(E, \lambda)$ des zu beschreibenden Systems, welches mit einem großen Reservoir der Temperatur T Wärme austauscht. Der zusätzliche Term $-E(T, \lambda)/T$ beschreibt dabei die Entropie des Reservoirs (bis auf Konstante).

Anhand der freien Energie $F(T, \lambda)$ können offene Systeme (System + Reservoir) genauso einfach beschrieben werden wie abgeschlossene Systeme.

Aus dem Prinzip der Entropie-Maximierung wird (wegen des Vorzeichens) eine Minimierung der freien Energie (bei endlichen Temperaturen).

Physikalische Interpretation der freien Energie:

Wir betrachten dazu einen isothermen Prozess (bei konstanter Temperatur wegen Kopplung an ein Temperaturreervoir / Wärmebad)

$$dW_{qs} \stackrel{1.HS}{=} dE - dQ_{qs} \stackrel{2.HS}{=} dE - TdS = dE - d(TS) = d(E - TS) = \underline{\underline{dF}}$$

da T konstant

Die freie Energie F gibt also die bei isothermen Prozessen extrahierbare Arbeit an, also den Teil von $E(S, \lambda)$ der "frei" ist, Arbeit zu verrichten.

Berechnung der freien Energie

In unserer obigen Herleitung haben wir die freie Energie $F(T, \lambda)$ aus einer bekannten Entropie $S(E, \lambda)$ explizit "von Hand" berechnet:

- Berechnung von $\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{\lambda} = \frac{1}{T(E, \lambda)}$
- Invertierung zu $E = E(T, \lambda)$
- Einsetzen in $\frac{1}{T} F(T, \lambda) = \frac{E(T, \lambda)}{T} - S(E(T, \lambda), \lambda)$

In der Praxis kommt dieses Rechenschema eher selten zur Anwendung, da es eine viel elegantere Berechnung der freien Energie gibt, die eine tiefe Verbindung zur Zustandssumme $Z(\beta, \lambda)$ im kanonischen Ensemble gibt

$$F(T, \lambda) = -k_B T \ln Z(\beta, \lambda)$$

Dieser generelle Zusammenhang lässt sich auf vielerlei Weisen herleiten. Hier wollen wir drei verschiedene Wege aufzeigen:

1) Sattelpunktsnäherung

Wir können die kanonische Zustandssumme schreiben als

$$Z(\beta, \lambda) = \sum_r e^{-\beta E_r} = \int dE \underbrace{e^{\frac{1}{k_B} S(E, \lambda)}}_{k_B S(E, \lambda) = S(E, \lambda)} \underbrace{e^{-\beta E}}_{\text{mit } \tilde{E} = E/N, \tilde{S} = S/N} = N \cdot \int d\tilde{E} e^{N \left[\frac{1}{k_B} \tilde{S}(\tilde{E}, \lambda) - \beta \tilde{E} \right]}$$

Das Integral über $\tilde{E}$ ist dominiert durch ein scharfes Maximum (für $N \gg 1$) bei dem Wert von $\tilde{E}$ der $\frac{1}{k_B} \tilde{S}(\tilde{E}, \lambda) - \beta \tilde{E}$ maximiert (Wettstreit zwischen $e^{S(E)}$ und $e^{-\beta E}$) $\rightarrow$ Sattelpunktsnäherung

$$\max_{\tilde{E}} \left(\frac{1}{k_B} \tilde{S}(\tilde{E}, \lambda) - \beta \tilde{E} \right) \rightarrow \frac{1}{k_B} \frac{\partial \tilde{S}}{\partial \tilde{E}} = \beta = \frac{1}{k_B T} \rightarrow \tilde{E} = \tilde{E}(T, \lambda) \text{ bzw. } E(T, \lambda)$$

$$\ln Z(\beta, \lambda) = N \cdot \max_{\tilde{E}} (\dots) = \frac{1}{k_B} S(E(T, \lambda), \lambda) - \frac{1}{k_B T} E(T, \lambda) = -\frac{1}{k_B T} F(T, \lambda) \quad \checkmark$$

2) Differentiale der Zustandssumme

Betrachte $\ln Z(\beta, V, N)$ als thermodynamische Größe via ihre Differentiale

$$d \ln Z(\beta, V, N) = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z}{\partial V} dV + \frac{\partial \ln Z}{\partial N} dN$$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_r e^{-\beta E_r} = -\frac{1}{Z} \sum_r E_r e^{-\beta E_r} = -\sum_r p_r \cdot E_r = -\langle E_r \rangle = \underline{\underline{-E}}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} &= \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial V} \sum_r e^{-\beta E_r(V, N)} = -\beta \frac{1}{Z} \sum_r \frac{\partial E_r}{\partial V} e^{-\beta E_r} = -\beta \sum_r p_r \frac{\partial E_r}{\partial V} = -\beta \left\langle \frac{\partial E_r}{\partial V} \right\rangle \\ &= \underline{\underline{\beta \cdot p}} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial N} = -\beta \frac{1}{Z} \sum_r \frac{\partial E_r}{\partial N} e^{-\beta E_r} = \underline{\underline{-\beta \mu}}$$

$$\rightarrow d \ln Z = -E d\beta + \beta p dV - \beta \mu dN$$

$$\begin{aligned} \rightarrow d(\ln Z + E\beta) &= \beta (dE + p dV - \mu dN) \\ &= \frac{1}{k_B} \underbrace{\left(\frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \right)}_{dS} \end{aligned}$$

Bis auf eine Konstante S_0 gilt deshalb

$$S = S_0 + k_B (\ln Z + \beta E)$$

Zur Bestimmung von S_0 betrachte den Grenzfall $T \rightarrow 0$ bzw. $\beta \rightarrow \infty$.

Mit einer Grundzustandsenergie E_0 gilt dann

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} = e^{-\beta E_0} \left(1 + \underbrace{\sum_{r'} e^{-\beta (E_{r'} - E_0)}}_{\rightarrow 0 \text{ für } \beta \rightarrow \infty} \right)$$

$$\rightarrow \ln Z \xrightarrow{T \rightarrow 0} -\beta E_0, \quad E \xrightarrow{T \rightarrow 0} E_0 \rightarrow S = S_0 + k_B (\ln Z + \beta E) \xrightarrow{T \rightarrow 0} S_0 \stackrel{3.43}{=} 0$$

Damit haben wir gezeigt:

$$k_B \ln Z = S - \frac{1}{T} E = -\frac{1}{T} (E - TS) = -\frac{1}{T} F \rightarrow F = -k_B T \ln Z \quad \checkmark$$

3) Gibbs Entropie

Wir können die freie Energie auch sehr elegant via die Gibbs Entropie berechnen:

$$\begin{aligned}\mathcal{Z}_{\text{Gibbs}} &= - \sum_r p_r \cdot \ln p_r & p_r &= \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r} \\ &= - \sum_r p_r \cdot (-\ln Z - \beta E_r) \\ &= \ln Z + \beta \langle E \rangle\end{aligned}$$

$$\rightarrow -k_B T \ln Z = \langle E \rangle - TS_{\text{Gibbs}} = E - TS = F \quad \checkmark$$

Dieser nun auf unterschiedliche Art und Weisen hergeleitete Zusammenhang zwischen der freien Energie und dem Logarithmus der kanonischen Zustandssumme ist es, der in der Praxis für gewöhnlich zum Einsatz kommt.

Legendre - Transformation

An dieser Stelle können wir noch einmal zu der Legendre-Transformation zwischen Energie $E(S, V)$ und freier Energie $F(T, V)$ und fragen warum diese mit $F(T) = E(S) - TS$ nicht der oben besprochenen symmetrischen Form entspricht.

Der tieferliegende Grund ist, daß hier mit nicht konjugierten Variablen gearbeitet wird, denn tatsächlich ist die konjugierte Variable der Energie E nicht die Temperatur T , sondern vielmehr die inverse Temperatur $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

Eine bessere Formulierung der Legendre-Transformation sollte daher in den dimensionslosen Variablen

$$\mathcal{Z}(E) = \frac{S(E)}{k_B} \quad \text{und} \quad \mathcal{F}(\beta) = \beta F(T)$$

erfolgen, für die gilt

$$\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial E} = \frac{1}{\Theta} = \frac{1}{k_B T} = \beta \quad \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \beta} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = E$$

In diesen Größen läßt sich die Legendre-Transformation denn in symmetrische Form bringen

$$\mathcal{F}(\beta) + \mathcal{Z}(E) = \beta E$$

Extremalbedingungen

Der zweite Hauptsatz besagt $dS \geq \frac{1}{T} dQ = \frac{1}{T} (dE + p dV)$ für jeden Prozess.

Für abgeschlossene Systeme ($dE = dV = 0$) folgt daraus $dS \geq 0$, d.h. alle spontanen Prozesse erhöhen die Entropie, bis sie ihren Maximalwert erreicht hat.

Daraus folgen unmittelbar die Extremalbedingungen für die thermodynamischen Potentiale. Für die freie Energie gilt

$$dF = d(E - TS) = dE - SdT - TdS \stackrel{2.HS}{\leq} dE - SdT - dE - p dV = -SdT - p dV$$

Bei fester Temperatur und festem Volumen ($dT = dV = 0$) folgt

$dF \leq 0 \rightarrow F$ ist im Gleichgewicht minimal

(In einem Gleichgewichtszustand gilt dann $dF = -SdT - p dV$, wie oben.)

Die Minimierung der freien Energie impliziert einen Wettstreit zwischen Energie und Entropie, zwischen "Ordnung" und "Unordnung":

$$F = E - TS$$

Gewichtung
|
F = E - TS
/ \
Ordnung Unordnung

Bei hohen Temperaturen wird die Unordnung stärker gewichtet, bei niedriger die Ordnung. Dies läßt uns vermuten, daß es als Funktion der Temperatur einen Phasenübergang zwischen einer geordneten Phase (bei tiefen Temperaturen) und einer ungeordneten Phase (bei hohen Temperaturen) geben kann.

→ Thema der Vorlesung nach der Winterpause

Analog zur freien Energie läßt sich für die anderen thermodyn. Potentiale herleiten

$$\text{Enthalpie } dH = d(E + pV) = dE + p dV + V dp \stackrel{2.HS}{\leq} T dS + V dp \xrightarrow{dS=dp=0} dH \leq 0, H \text{ minimal}$$

$$\text{freie Enthalpie } dG = d(E + pV - TS) \leq V dp + S dT \xrightarrow{dp=dT=0} dG \leq 0, G \text{ minimal}$$

Alle thermodynamischen Potentiale streben im Gleichgewicht bei festgehaltenen natürlichen Variablen einem Minimum zu.

Thermodynamische Kräfte + Maxwell-Relationen

Für die freie Energie $F(T, V)$ haben wir $\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$, so daß wegen

$$dF = -p dV - S dT \quad \text{folgt}$$

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

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

Dies ist eine der vier Maxwell-Relationen. Die restlichen drei ergeben sich aus analogen Rechnungen für die anderen drei thermodynamische Potentiale

Energie

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

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

Enthalpie

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

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

freie Enthalpie

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

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

thermodynamische Kräfte

Maxwell-Relationen