

Reversible und irreversible Prozesse

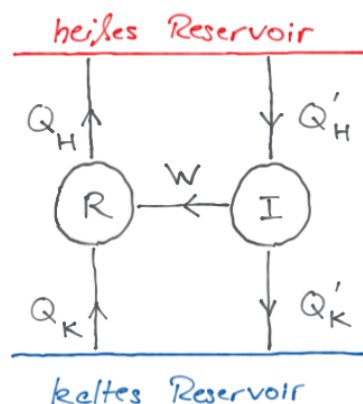
Bislang haben wir reversible Prozesse betrachtet, d.h. Prozesse, die quasistatisch und reibungslos ablaufen und die durch beliebig kleine Änderungen der externen Parameter in der Zeit umgekehrt werden können. Derartige Prozesse sind uns etwa aus der klassischen Mechanik wohlvertraut.

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.

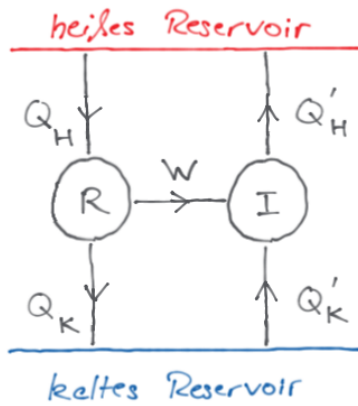
Für den Wirkungsgrad der Maschine I gilt

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

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

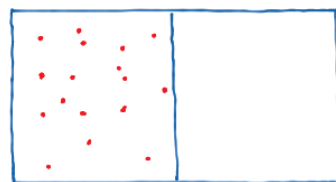
$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad \text{reversibler Prozess}$$

$$\Delta S > \frac{\Delta Q}{T} \quad \text{irreversibler Prozess}$$

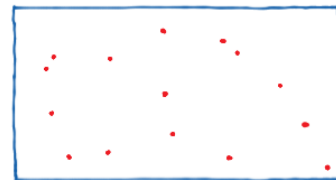
Es sind also genau die quasistatischen Prozesse, die reversibel sind.

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

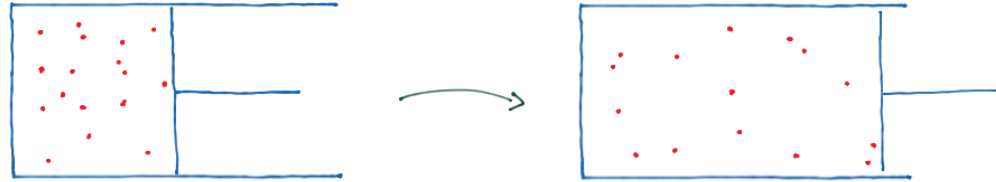
Durch das Wegziehen der Trennwand ($\Delta W = 0$) nimmt die Entropie des Gases zu.

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

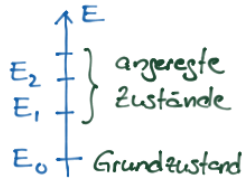
$$S(T=0) = k_B \cdot \ln \Omega = 0 \quad \rightarrow \quad \Omega(E_0) = 1$$

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

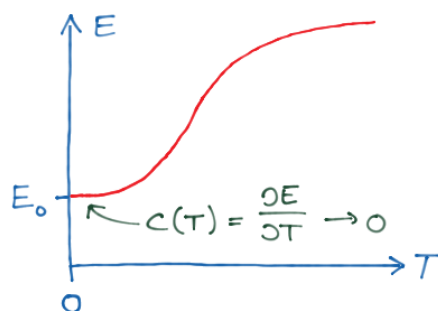
$$E = \frac{3}{2} N k_B T \rightarrow C(T) = \frac{dE}{dT} = \frac{3}{2} N k_B = \text{const.} \quad \downarrow$$

Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts

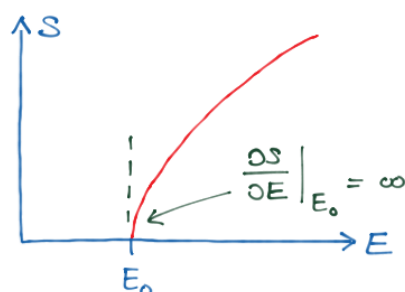
Enormer experimenteller Aufwand wurde und wird getrieben, um Systeme bei tiefsten Temperaturen zu erforschen. Motivation dafür ist das Auftreten neuartigen Materiezustände wie Supraleitung in manchen Metallen (Übergangstemperatur Quecksilber bei 4,2 Kelvin), Suprafluidität in Helium (Übergang bei 2,17 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. $\rightarrow$ PRL 114, 143004 (2015).

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

Heuristische Argumente



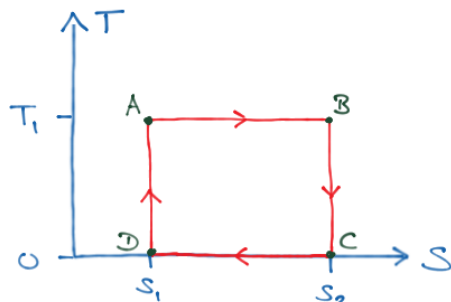
Bei $T=0$ führt selbst kleinste Wärmezufuhr ΔQ zu großer T -Änderung.



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!



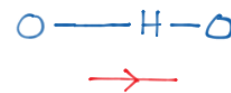
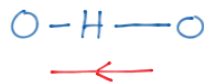
binäre Variable

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.