

Thermodynamik und

Statistische Physik

M. Vojta, TU Dresden

Vorlesung WS 2025/26

Einleitung

Statistische Physik ist die Theorie von Systemen aus vielen Teilchen. Für solche Systeme (mit Teilchenzahlen z.B. $N \sim 10^{23}$) ist eine detaillierte mikroskopische Beschreibung (d.h. eine Beschreibung aller individuellen Teilchen) weder möglich noch sinnvoll. Für Experimente relevant sind z.B. nicht alle einzelnen Orte und Impulse in einem System klassischer Teilchen, sondern nur wenige makroskopische Variable.

Diese makroskopischen Größen repräsentieren gemittelte Eigenschaften. Im thermodynamischen Gleichgewicht, wo der makroskopische Zustand eines ^{abgeschlossenen} Systems zeitunabhängig ist, liegt es nahe, ein Zeitmittel

$$\bar{A} = \frac{1}{T} \int_0^T dt A(t)$$

zu definieren. In der statistischen Physik ist es üblich, stattdessen eine Mittelung über Gesamtheiten zu verwenden,

$$\bar{A} = \frac{1}{N_G} \sum_{i=1}^{N_G} A_i,$$

wobei über N_G identische Kopien des Systems gemittelt wird, die sich aus verschiedenen Anfangsbedingungen (verträglich mit globalen Randbedingungen wie Gesamtenergie, Gesamt-Teilchenzahl usw.) zum Gleichgewichtszustand entwickeln. Unter bestimmten Voraussetzungen sind Zeit- und "Schar"-Mittel äquivalent. ($\leadsto$ Ergodizität).

Die Definition der Mittelung für gegebene Bedingungen (z.B. Temperatur und Teilchenzahl fest) läßt sich leicht ableiten und stellt den Ausgangspunkt für statistische Physik von Gleichgewichtssystemen dar. Die praktische Durchführung der Mittelung für reale Systeme ist extrem schwierig und i.a. nur näherungsweise ausführbar.

Dieses Vorgehen läßt sich auf Systeme außerhalb des Gleichgewichts erweitern, allerdings nur für kleine Störungen bzw. für langsam veränderliche Erscheinungen.

Es zeigt sich, daß in all diesen Fällen wenige makr. Freiheitsgrade (statt der 10^{23} mikr. Freiheitsgrade) ausreichen, um das Verhalten des Systems zu charakterisieren.

Die phänomenologische Thermodynamik wurde bereits im 19. Jh. vollständig entwickelt. Die statistische Beschreibung wurde in der 2. Hälfte des 19. Jh. eingeführt (Maxwell, Boltzmann, Gibbs) und später durch die Quantenmechanik wesentlich erweitert. Die Entwicklung der statistischen Physik ist nicht abgeschlossen; sie gehört zu den großen aktiven Forschungsgebieten der Physik. Teilgebiete sind z.B. auch Chaostheorie, statistische Theorie chemischer und biologischer Systeme einschließlich neuronaler Netzwerke u.a.

Aktuelle Forschung beschäftigt sich u.a. mit der Frage, unter welchen Umständen abstrakte Systeme explizieren.

! Kollektive (Vierteilchen-) Effekte liefern neue Physik !
(Supraleitung, Quanten-Hall-Effekt, Phasenübergänge)

Literatur:

- K. Huang, Statistical Mechanics, Wiley 1987
- R. K. Pathria, Statistical Mechanics, Butterworth-Heinemann 2003
- L. E. Reichl, A Modern Course in Statistical Physics, Wiley 1998
- L. D. Landau & E. M. Lifshitz, Lehrbuch der Theoretischen Physik V, Statistische Physik, Akademie-Verlag 1975
- W. Nolting, Grundkurs Theoretische Physik, Bd 6 Statistische Physik, Zimmermann-Neufang 1994
- G. Vojta & M. Vojta, Teubner-Taschenbuch der Statistischen Physik, Teubner 2000
- M. Plischke & B. Bergersen, Equilibrium Statistical Physics
- T. Fliessbach, Statistische Mechanik
- S. J. Blundell & K. M. Blundell, Thermal Physics

Inhalt

1. Thermodynamik
2. Wahrscheinlichkeitstheorie
3. Statistische Physik von Gleichgewichtssystemen
4. Ideale Systeme
5. Reale Systeme
6. Phasenübergänge
7. Nichtgleichgewicht und Transport

1. Thermodynamik

Die Thermodynamik ist eine phänomenologische Theorie makroskopischer Systeme, deren Grundlage die Hauptsätze sind. Aufgabe der statistischen Physik ist es, diese Theorie von mikroskopischen Modellen herzuleiten.

1.1. Begriffe und Definitionen

- Ein thermodynamisches System ist ein System mit makroskopisch vielen Freiheitsgraden.
 ($\hat{=}$ N Teilchen mit $\sqrt{N} \gg 1$;
 Avogadro-Zahl $N_A \approx 6 \cdot 10^{23} \hat{=}$ Teilchen pro Mol)
- td. Limes $N, V \rightarrow \infty$; $\frac{N}{V} \rightarrow \text{const.}$
- Ein thermodynamischer Zustand ist ein Zustand eines td. Systems, der vollständig bestimmt ist durch die Angabe von wenigen Zustandsgrößen, wie z.B.
 Temperatur T , Teilchenzahl N , Entropie S ,
 Volumen V , Druck P ,
 Magnetisierung M , Magnetfeld H .
 - Zustandsgrößen sind intensiv oder extensiv, je nachdem, ob die Größe unabhängig von oder proportional zur Teilchenzahl ist.
 - Thermodynamisches Gleichgewicht herrscht in einem System, wenn ein stabiler, zeitunabhängiger Zustand vorliegt.
 (Achtung: $\exists$ stationäre Nichtgleichgewichtszustände!)

- Der Zusammenhang zwischen Zustandsgrößen im td. Gleichgewicht wird Zustandsgleichung genannt,
z.B. $f(P, V, T) = 0$,
und ist vom betrachteten System abhängig.

- Differentiale von Zustandsgrößen sind vollständig,
z.B. für $U(S, V, N)$ gilt:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} dN$$

mit

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}\right)_{V,N}$$

u.z.v.

D.h. die innere Energie $U(S, V, N)$ hängt nur vom durch S, V, N beschriebenen Zustand ab, nicht vom Weg, auf dem der Zustand erreicht wurde. $\hat{=} \oint dU = 0$

- Eine thermodynamische Zustandsänderung kann im Gleichgewicht nur durch Änderung der äußeren Bedingungen herbeigeführt werden. Man unterscheidet:
 - quasistatische Zustandsänderungen:
langsame Änderung, so daß das System nahe am Gleichgewicht bleibt
 - reversible Zustandsänderung:
Prozesse, die bei Zeitumkehr in den Ausgangszustand zurückführen
(d.h. Prozessrichtung umkehrbar)
 - irreversible Zustandsänderung:
Prozesse, die bei Zeitumkehr in endlicher Zeit nicht zum Ausgangspunkt zurück führen
 - adiabatische Zustandsänderung: ohne Wärmeaustausch mit Umgebung
 - isotherme / isochore / ... Zustandsänd.: $T = \text{const} / V = \text{const} / \dots$

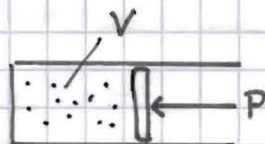
- Jedem thermodynamischen System wird ein Wärmeinhalt Q zugeordnet, der bei Temperaturerhöhung größer wird:

$$\delta Q = C dT \quad (C = \text{Wärmekapazität})$$

Achtung: Q ist keine Zustandsgröße, $\oint \delta Q \neq 0$ i.a.

- Ein td. System kann thermodynamische Arbeit δW (gegen Kräfte oder Felder, die auf es einwirken) leisten.

Mechanische Arbeit $\delta W = P dV$



Magnetische Arbeit $\delta W = \vec{M} \cdot d\vec{B}$

Elektrische Arbeit $\delta W = \vec{P} \cdot d\vec{E}$

$\vec{M}$ Magnetisierung,
 $\vec{P}$ el. Polarisation

- Ein Wärmebad ist ein Reservoir, das auf einer konstanten Temperatur T gehalten wird.

1.2. Nullter Hauptsatz

"Konzept der Temperatur"

- Für jedes td. System existiert eine intensive Zustandsgröße Temperatur.
- Zwei Systeme im td. Gleichgewicht haben gleiche Temperatur.

Es gibt verschiedene Wege der Definition einer Temperatur in der Thermodynamik; am gebräuchlichsten ist Def. über den Carnot-Prozeß.

In der Statistik wird der Temperaturbegriff verallgemeinert,

T taucht dort als Parameter in Wahrscheinlichkeitsverteilungen auf.

1.3. Erster Hauptsatz (Clausius 1850)

"Energiesatz" (Wärme ist eine Form von Energie)

Für jedes $\pm d$ System
erhöht eine (extensive)
Zustandsgröße innere
Energie U .

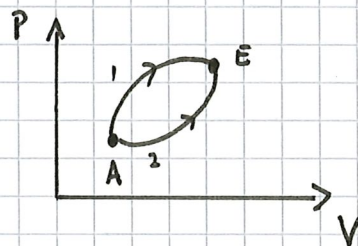
Wir betrachten eine beliebige (infinitesimale) Zustandsänderung mit aufgenommenen Wärmemenge δQ , vom System geleisteter Arbeit δW und Teilchenzahländerung dN .

Alle Prozesse ändern die innere Energie gemäß

$$\underline{dU = \delta Q - \delta W + \mu dN}$$

U und N sind Zustandsgrößen und damit

unabhängig vom Prozeßweg, $\oint dU = 0$, $\oint dN = 0$.



Im Falle mechanischer Arbeit

$$\delta W = P dV$$



$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\delta Q=0, N}$$

ebenso

$$\mu = + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{\delta Q=0, V}$$

1.4. Zweiter Hauptsatz

"Entropiesatz"

- Für jedes td. System existiert eine (extensive) Zustandsgröße Entropie S .
- Die Entropie eines Zustands Z wird berechnet nach:

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}, \quad S(Z) - S(Z_0) = \int_{Z_0}^Z \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T};$$

dabei geht man von einem willkürlich gewählten Anfangszustand Z_0 aus, dem man die Entropie $S(Z_0) = S_0$ zuordnet (siehe dritter Hauptsatz), und überführt das System in einer Folge von Gleichgewichtszuständen, d.h. reversibel, in den Zustand Z .

- Im Falle eines realen, d.h. irreversiblen, Prozesses gilt

$$dS > \frac{\delta Q}{T}, \quad S(Z) - S(Z_0) > \int_{Z_0}^Z \frac{\delta Q}{T}$$

Äquivalente Formulierungen des zweiten Hauptsatzes:

- Die Entropie eines abgeschlossenen Systems nimmt nie ab,
 $dS \geq 0$.

Für reversible Prozesse gilt $dS = 0$.

- Für ein abgeschlossenes System (U, V, N fest) nimmt die Entropie im Gleichgewicht ihren Maximalwert an.
- Wärme fließt spontan nur von einem wärmeren zu einem kälteren System. ($dS_{\text{tot}} = \delta Q \left(-\frac{1}{T_{\text{warm}}} + \frac{1}{T_{\text{kalt}}} \right)$)
- Es gibt keine periodisch arbeitende Maschine, deren einzige Wirkung darin besteht, mechanische Arbeit unter gleichzeitiger Abkühlung eines (im Gleichgewicht befindlichen) Wärmespeichers zu erzeugen.
(koppeln mit Carnot!)

* (1-7)

1.5. Dritter Hauptsatz

(Nernst'sches Theorem)

Die Entropie jedes abgeschlossenen ^{homogenen} Γ tel. Systems, das einen nichtentarteten quantenmed. Grundzustand besitzt, geht für $T \rightarrow 0$ gegen eine universelle Konstante Γ , die Null gehen kann, _{pro Mol}

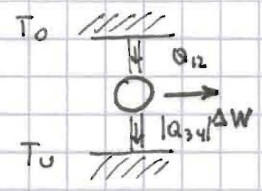
$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$$

Äquivalent: Der Entropieunterschied zwischen Zuständen, die durch reversible Prozesse verbunden sind, verschwindet bei $T=0$.

Achtung: Der dritte Hauptsatz gilt nicht

- für Mischungen (Mischungsentropie ist temp. unabhängig)
- für Gläser und amorphe Systeme (nicht im tel. Gleichgewicht)
- für Systeme mit quantenmed. entarteten Grundzuständen.

* Nachtrag: Der 2. Hauptsatz zeichnet Zeitrichtung aus!

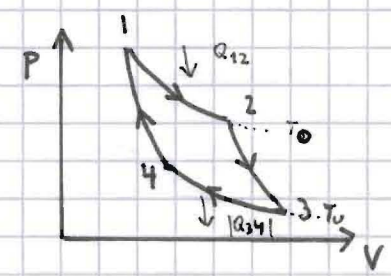


1.6. Carnot - Prozeß

- Thermodynamische Maschine : Kreisprozeß, bei dem Wärmemenge Q_0 aus ^{einem} Wärmespeicher aufgenommen wird, Wärmemenge Q_1 an einen Wärmespeicher abgegeben wird, und Arbeit W geleistet wird.

- Carnot-Maschine : reversibler Kreisprozeß mit 4 Stufen :

- 1→2: Isotherme Expansion bei T_0
- 2→3: adiabatische Expansion
- 3→4: Isotherme Kompression bei T_1
- 4→1: Adiabatische Kompression



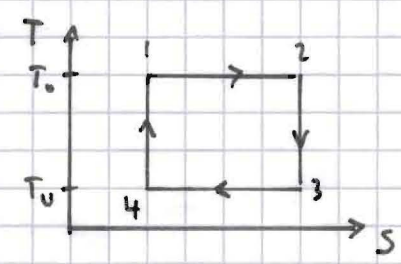
Bilanzen:

$$\Delta U = 0 = \Delta Q - \Delta W$$

$$\Delta W = \oint P dV \quad (\text{geleistete Arbeit})$$

$$\Delta Q = Q_{12} + Q_{34} \quad (\text{aufgenommene Wärme}), \quad Q_{34} < 0$$

" = -Q_{43}



- Wirkungsgrad einer td. Maschine:

$$\eta := \frac{\text{geleistete Arbeit}}{\text{absorbierte Wärme}} = \frac{\Delta W}{Q_{12}} = 1 - \frac{|Q_{34}|}{Q_{12}}$$

- Carnot - Maschine ist effektivste Wärmekraftmaschine.

Beweis: Wärmekraftmaschine A, Carnot-Maschine B mit $\eta_A > \eta_B$.

Koppeln von A und B mit B als Wärmepumpe und A als Wärmekraftmaschine. würde Wärme von T_1 nach T_0 transportieren

→ Widerspruch zum zweiten Hauptsatz.

(Damit auch Unmöglichkeit des Perp. Mob. II. Art gezeigt.)

$$\frac{\Delta W^A}{Q_{12}^A} > \frac{\Delta W^B}{Q_{12}^B}$$
$$|\Delta W^A| = |\Delta W^B|$$
$$\Rightarrow |Q_{12}^B| > |Q_{12}^A|$$

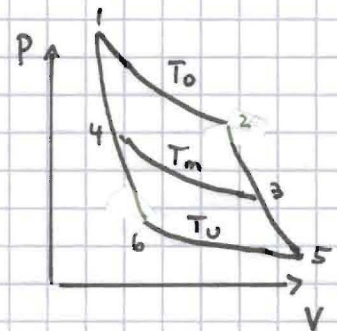
- Analog folgt, daß alle Carnot-Maschinen den gleichen Wirkungsgrad haben, der nur eine Funktion der Reservoir-Temperaturen ist:

$$\eta_c = 1 - \frac{|Q_{34}|}{Q_{12}} = 1 - f(T_0, T_U)$$

f kann bestimmt werden über gekoppelte Carnot-Maschinen:

$$\frac{|Q_{34}|}{Q_{12}} = f(T_0, T_m); \quad \frac{|Q_{56}|}{Q_{43}} = f(T_m, T_U)$$

$$\leadsto f(T_0, T_U) = \frac{|Q_{56}|}{Q_{12}} = f(T_0, T_m) f(T_m, T_U)$$



Lösung ist $f(T_0, T_U) = g(T_0)/g(T_U)$.

Wegen $0 < f < 1$ ist $g(T)$ monoton fallend.

Man kann jetzt parametrisieren (!)

$$g(T) = \frac{a}{T}; \quad f(T_0, T_U) = \frac{T_U}{T_0}, \quad \left(\eta = 1 \text{ definiert } T = 0 \right)$$

Wodurch die Kelvin-Temperaturskala definiert wird. (Tripelpunkt Wasser definiert $T_{tr} = 273,16 \text{ K}$)

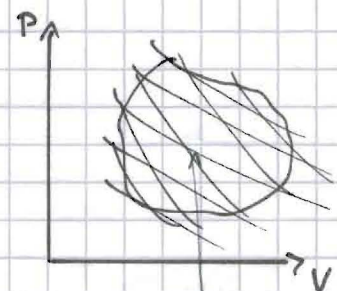
Man kann zeigen, daß diese Temperatur mit $T = PV/nR$ aus der Zustandsgleichung des idealen Gases übereinstimmt.

- Jeder reversible Kreisprozeß läßt sich aus infinitesimalen Carnot-Prozessen aufbauen.

Aus $\frac{Q_{12}}{T_0} + \frac{Q_{34}}{T_U} = 0$ für jeden Carnot-

Prozeß folgt allgemein für jeden reversiblen Kreisprozeß

$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0.$$



inner ausgetauschte
Wärmemengen
kompensieren sich

- Irreversible Kreisprozesse besitzen einen geringeren Wirkungsgrad:

$$\eta_{irr} = 1 + \frac{Q_{34}}{Q_{12}} < 1 - \frac{T_0}{T_0} \quad (\text{Bsp. siehe unten})$$

Es folgt aus 2.Hs:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

oder für $1 \rightarrow 2$:

$$\int_{irr}^2 \frac{\delta Q}{T} < \int_{rev}^2 \frac{\delta Q}{T} \equiv \int_{rev}^2 dS = \Delta S$$

reversibles Ersatzprozess

In einem thermisch isolierten System ($\delta Q = 0$) folgt $\Delta S \geq 0$.

Für ein offenes System gilt $dS \geq \delta Q/T$, wobei dS die Entropieänderung beim Durchlaufen quasistatischer Prozesse ist.

Bsp. für einen nichtreversiblen Kreisprozess (nichtideale td. Maschine)

2 Reservoirs mit T_1 & T_2 ;

von $a \rightarrow b$ ist die Maschine an

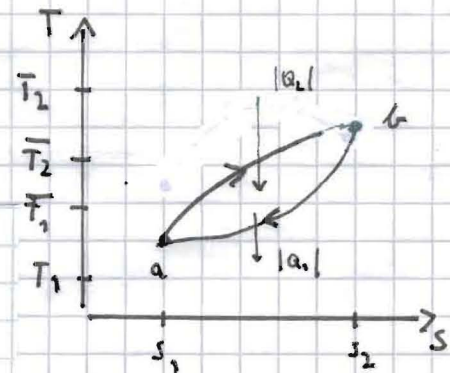
Reservoir mit T_2 gekoppelt. Bilanz über 2.HS:

$$0 \geq \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_a^b \frac{\delta Q}{T} + \int_b^a \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_2}{T_2} - \frac{|Q_1|}{T_1}$$

$$\leadsto \frac{|Q_1|}{T_1} \geq \frac{Q_2}{T_2} \quad \text{bzw.}$$

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

$$\text{mit } T_1 > T_1, T_2 < T_2.$$



Der Wirkungsgrad ist

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} = 1 - \frac{|Q_1|}{Q_2} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2} < 1 - \frac{T_1}{T_2} = \eta_{carnot}$$

1.7. Thermodynamische Fundamentallerziehung

Aus dem zweiten Hauptsatz folgt für reversible Prozesse:

$$\delta Q = T dS$$

und damit aus dem ersten Hauptsatz

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

Es folgt für die Ableitungen von S :

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

S ist eine Funktion der natürlichen Variablen U, V, N , die alle extensiv sind $\leadsto S$ ist ebenfalls extensiv.

Es gilt folglich

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N).$$

Leitet $\frac{d}{d\lambda}, \lambda \rightarrow 1$:

$$\frac{d}{d\lambda} (\lambda S) = S = \frac{\partial S}{\partial U} U + \frac{\partial S}{\partial V} V + \frac{\partial S}{\partial N} N$$

$\leadsto$ thermodynamische Fundamentallerziehung

$$TS = U + PV - \mu N$$

Differential:

$$TdS + SdT = dU + PdV + VdP - \mu dN - Nd\mu$$

Mit erstem Hauptsatz erhält man

$$d\mu = -\frac{S}{N} dT + \frac{V}{N} dP$$

(Gibbs-Duhem-Relation) $\leadsto \mu$ ist Funktion der natürl. Variablen T und P .

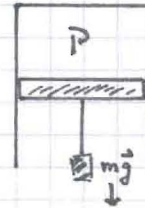
1.8. Thermodynamische Potentiale

Unter einem td. Pot. versteht man eine extensive Zustandsgröße in Abh. ihrer natürlichen Variablen, so dass aus ihrer totalen Differential alle td. Größen eines Systems gewonnen werden können.

Die innere Energie U kann als td. Potential aufgefasst werden; sie beschreibt die Eigenschaft eines Systems, potentielle Energie zu speichern.

Bsp Kolben im gasgefüllten Zylinder, thermisch isoliert

$$\Delta U = \underbrace{\Delta Q}_0 - \Delta W \quad \swarrow \text{mech. Arbeit}$$



Für beliebige Prozesse gilt wg. $\delta Q \leq T dS$:

$$dU \leq T dS - P dV + \mu dN$$

Für abgeschlossenes System (S, V, N fest) gilt $dU \leq 0$

→ Im Gleichgewicht ist U minimal.

Aus

$$dU = T dS - P dV + \mu dN$$

folgt

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N}; \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N}; \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V}$$

Da dU vollst. Differential, folgen für die zweiten Ableitungen die Maxwell-Relationen:

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

U ist das geeignete Potential zur Beschreibung von Prozessen mit festem S, V, N .

Andere Potentiale können durch Legendre-Transf. eingeführt werden:

$$df(x, y) = \xi dx + \eta dy \quad \text{mit} \quad \xi = \partial f / \partial x, \quad \eta = \partial f / \partial y.$$

$$F := f - \eta y \quad \leadsto \quad dF(x, \eta) = \xi dx + \eta dy - y d\eta - \eta dy = \xi dx - y d\eta$$

(Helmholtzsche) freie Energie:

$$F(T, V, N) = U - TS = -PV + \mu N$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

(Volumen, Temperatur, Teilchenzahl fest)

Enthalpie:

$$H(S, P, N) = U + PV = ST + \mu N$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN$$

(Entropie, Druck, Teilchenzahl fest)

Freie Enthalpie (Gibbsche freie Energie):

$$G(T, P, N) = U - TS + PV = \mu N$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

(Druck, Temperatur, Teilchenzahl fest $\rightarrow$ Chemie)

Großes (großkanonisches) Potential:

$$\Omega(T, V, \mu) = U - TS - \mu N = -PV$$

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu$$

(Volumen, Temperatur, chem. Pot. fest $\hat{=}$ Teilchenzahl variabel!)

(z.B. für Quantensysteme von Quasiteilchen in Festkörper wie Phononen)

Im Gleichgewicht nehmen alle diese Potentiale ihren Minimalwert an (wenn die ^{jeweils} natürlichen Variablen festgehalten werden).

Hinweis: Die Zuordnung der natürlichen Variablen folgt aus dem 1. & 2. H.S.

Man kann natürlich andere Variablen verwenden, dann werden die Ausdrücke für die Ableitungen komplizierter, und es können u.U. nicht alle td. Größen durch Diff. gewonnen werden.

1.9. Thermodynamische Response - Funktionen

Die (lineare) Antwort eines td. Systems auf zeitunabh.

"td. Kräfte" wird durch Ableitungen der td. Potentiale beschrieben.

Wärmekapazität

Die spezifische Wärme gibt die Änderung des Wärmeinhalts bei Änderung der Temperatur an:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \Big|_{\text{rev}} \stackrel{\text{nötig}}{=} T \frac{dS}{dT}$$

Dabei muß angegeben werden, welche Variablen fest gehalten werden. Üblich sind:

$$C_V \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N} \stackrel{dU = TdS}{=} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} > 0$$

$$C_P \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{P,N} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,N} > 0$$

Bem.: Stabilität (2. Hauptsatz) erfordert $\partial^2 F / \partial T^2 < 0$ usw.

(Systeme in Kontakt: $dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A$ ^{$-dU_B$} ; $d^{(2)}S = \frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial^2 S_i}{\partial U_i^2} (dU_i)^2 = -\frac{1}{2T^2} \sum_i \frac{\partial T_i}{\partial U_i} (dU_i)^2 \stackrel{!}{< 0}$)

$\uparrow \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$ Zwei Systeme in Kontakt mit $C_i < 0$ können nicht equilibrieren! (mit 2. H. S.)

für ggw $\frac{1}{C} < 0$

Kompressibilität: isotherm oder adiabatisch

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T > 0$$

$$\kappa_S \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right)_S > 0$$

mit $n = N/V$ und $N = \text{const.}$

Thermische Ausdehnung:

$$\alpha_P \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \right)_P$$

α_P kann sowohl größer als auch kleiner Null sein.

Magnetische Response

Suszeptibilität

$$\chi_{T/S} = \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_{T,S}$$

Temperaturkoeffizient
der Magnetisierung

$$\alpha_B = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B$$

Relationen zwischen den Response - Funktionen:

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \stackrel{S(T,V(P))}{=} T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]$$

$$\leadsto C_P - C_V = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Maxwell}}}{T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \underset{\substack{\uparrow \\ \frac{\partial x}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial x} = -1 \\ \wedge F(V,T,P) = 0}}{\frac{1}{(\partial V / \partial P)_T}} = TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T} \geq 0$$

$C_P > C_V$, da Erwärmung bei $P = \text{const}$ eine zusätzliche Volumendänderung mit sich bringt, die Energie (Arbeit) kostet.

Bsp. Ideales Gas $\alpha = 1/T$, $\kappa_T = 1/P$, $C_P - C_V = Nk$

Ähnlich:

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \stackrel{\downarrow}{=} \frac{N^2}{V} \kappa_T$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial V} \right)_{T,\mu} = n; \quad \left(\frac{\partial N}{\partial P} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N} \left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T,P} = -1^*$$

d.h. (mechanische) Kompressibilität ist verwandt mit Teilchenzahländerung bei Variation des chemischen Potentials ($\leadsto$ Vielteilchentheorie!).

$$* \quad dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \quad \text{f. } V(P,T)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \stackrel{\substack{= \\ dV=0}}{=} - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}$$

1.10. Mischungsentropie

Entropie eines idealen Gases ist

$$S(U, V, N) = N s_0 + N k \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{U}{N} \right)^{f/2} \right),$$

Gibbs

denn $(\partial S / \partial V)_{U, N} = P/T$ erfüllt $PV = NkT$ und

$$(\partial S / \partial U)_{V, N} = 1/T \quad \text{liefert} \quad U = f/2 NkT.$$

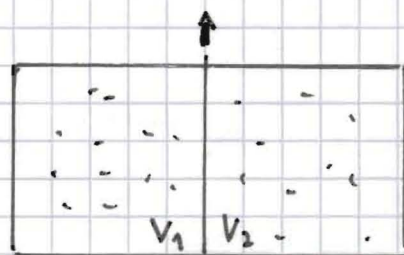
Bei einer Volumenänderung $V \rightarrow V'$ ändert sich die Entropie um

$$\Delta S = Nk \ln \frac{V'}{V}.$$

Betrachten wir zwei verschiedene Gase mit N_1, N_2

Vor dem Entfernen der Trennwand sind die Volumina

V_1 und V_2 , danach beide gleich $V_1 + V_2 = V$



Beim Mischen entsteht folglich die Mischungsentropie

$$\Delta S = N_1 k \ln \frac{V}{V_1} + N_2 k \ln \frac{V}{V_2} > 0$$

Achtung: Bei identischen Gasen und gleichen Anfangsbed.,

$$V_1/N_1 = V_2/N_2 = V/N, \quad U_1/N_1 = U_2/N_2 = U/N,$$

muss die Mischungsentropie verschwinden.

Gibbs'sches Paradoxon

Dies folgt auch aus den obigen Gleichungen:

$$V_1/N_1 = V_2/N_2 = V/N, \quad U_1/N_1 = U_2/N_2 = U/N$$

$$\rightarrow \Delta S = 0.$$

„Saubere“ Behandlung ununterscheidbarer Teilchen erst
im Rahmen der Quantenstatistik!