D

Thermodynamik und Entropie

Thermodynamics and entropy

23 Thermodynamische Mittelwerte

23.a Verallgemeinerte großkanonische Gesamtheiten

Bisher haben wir mit der kanonischen Gesamtheit gearbeitet, dann aber auch zugelassen, dass die Teilchenzahl nicht festgehalten ist, sondern fluktuieren kann, und sind unter Hinzufügung eines Terms $-\mu\hat{N}$ an den Hamilton-Operator zur großkanonischen Gesamtheit $\rho = \mathrm{e}^{-\beta(H-\mu\hat{N})}/Y$ gekommen. Ähnlich kann man auch andere Größen zu H hinzufügen, wie wir es zum Beispiel bei der Einführung des kanonischen Ensembles mit gegebenem Druck statt Volumen taten. Man kommt dann allgemein auf

23 Thermodynamic averages

23.a Generalized grandcanonical ensembles

Until now we have worked with the canonical ensemble, but also allowed that the particle number is not fixed, but is allowed to fluctuate. By adding a term $-\mu\hat{N}$ to the Hamiltonian we obtained the grandcanonical ensemble described by $\rho = \mathrm{e}^{-\beta(H-\mu\hat{N})}/Y$. Similarly one may add other quantities to H as we already did by introducing a canonical ensemble with given pressure instead of volume. One obtains generally

$$\rho = \mathrm{e}^{-\beta(H-\sum_i f_i\hat{Q}_i)}/Y \tag{23.1}$$

oder wenn wir das verallgemeinerte Potential K durch

or if we introduce the generalized potential K by

$$\mathrm{e}^{-\beta K} = Y = \mathrm{Sp}\,\mathrm{e}^{-\beta(H-\sum_i f_i\hat{Q}_i)} \tag{23.2}$$

einführen, können wir

then we may write

$$\rho = \mathrm{e}^{-\beta(H-\sum_i f_i\hat{Q}_i-K)} \tag{23.3}$$

schreiben. Man beachte, dass K eine Funktion von T oder β sowie der f_i ist. Beispiele solcher äußeren Kräfte f_i und der dazu konjugierten Operatoren $\hat{Q}_i$ sind

Note, that K is a function of T or β and of the f_is. Examples of such external forces f_i and their corresponding conjugate operators $\hat{Q}_i$ are

f_i	$\hat{Q}_i$
Äußere Kräfte	Operatoren (konjugierte Größen)
chem. Potential	Teilchenzahl
− Druck	Volumen
Spannungstensor	$V\cdot$ Verzerrungstensor
Geschwindigkeit	Impuls
Frequenz	Drehimpuls
Magnetfeld	magnet. Moment
elektrisches Feld	elektr. Moment

f_i	$\hat{Q}_i$
External forces	operators (conjugate quantities)
chem. potential	particle number
− pressure	volume
stress tensor	$V\cdot$ strain tensor
velocity	momentum
frequency	anguar momentum
magnetic field	magnet. moment
electric field	electr. moment

Durch Ableitung nach f_i erhält man $Q_i = \langle\hat{Q}_i\rangle$ aus K,

Taking the derivative with respect to f_i we obtain $Q_i = \langle\hat{Q}_i\rangle$ from K,

$$\frac{\partial K}{\partial f_i} = -k_{\rm B}T\frac{\partial \ln Y}{\partial f_i} = -k_{\rm B}T\frac{1}{Y}\beta \mathrm{Sp}(\hat{Q}_i \mathrm{e}^{-\beta(H-\sum_i f_i\hat{Q}_i)}) = -\mathrm{Sp}(\hat{Q}_i\rho) = -\langle\hat{Q}_i\rangle = -Q_i. \quad (23.4)$$

Man kann mittels der zyklischen Invarianz der Spur zeigen, dass dies nicht nur für Operatoren $\hat{Q}_i$ gilt, die mit $H-\sum_i f_i\hat{Q}_i$ vertauschen. Man erhält also generell die Erwartungswerte der Operatoren $\hat{Q}_i$ durch Ableiten aus den Potentialen. Wir betrachten noch, was man für die Ableitung von K nach β erhält,

One can show by means of the cyclic invariance of the trace, that this does not only hold for oerators $\hat{Q}_i$ which commute with $H-\sum_i f_i\hat{Q}_i$. Thus one obtains generally the expectation values of the operators $\hat{Q}_i$ from the derivatives of K. Finally we consider what we obtain from the derivative of K with respect to β,

$$\begin{aligned}\frac{\partial K}{\partial \beta} &= -\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{1}{\beta}\ln Y\right) = \frac{1}{\beta^2}\ln Y - \frac{1}{\beta Y}\frac{\partial Y}{\partial \beta} \\ &= \frac{1}{\beta^2}\mathrm{Sp}((\beta(H-\sum_i f_i\hat{Q}_i)+\ln Y)\rho)\end{aligned} \quad (23.5)$$

Dieser Ausdruck lässt sich sowohl

This expression may be written

$$\frac{\partial K}{\partial\beta} = \frac{1}{\beta}(E-\sum_i f_iQ_i - K) \quad (23.6)$$

wie auch

as well as

$$\frac{\partial K}{\partial\beta} = -\frac{1}{\beta^2}\langle\ln\rho\rangle \quad (23.7)$$

schreiben, da $\ln\rho = -\beta(H-\sum_i f_i\hat{Q}_i - K)$. Damit folgt

since $\ln\rho = -\beta(H-\sum_i f_i\hat{Q}_i - K)$. Thus we obtain

$$\mathrm{d}K = -\sum_i Q_i\mathrm{d}f_i + k_{\rm B}\langle\ln\rho\rangle\mathrm{d}T. \quad (23.8)$$

23.b Entropie

Wir hatten für die kanonische und die verallgemeinerten kanonischen Gesamtheiten gefunden

23.b Entropy

We have found for the canonical and the generalized canonical ensembles

Gesamtheit Ensemble	Y	K	f	Q	$\mathrm{d}K$
kanonisch canonical	Z	F	−	−	$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T$
kanonisch canonical	$\tilde{Z}$	G	$-P$	V	$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P$
großkanonisch grandcanonical	Y	J	μ	N	$\mathrm{d}J = -S\mathrm{d}T - N\mathrm{d}\mu.$

(23.9)

Es folgt dann aus dem Ergebnis (23.8), dass man für diese Gesamtheiten die Entropie definieren sollte als

From (23.8) it follows that the entropy for these ensembles should be defined as

$$S = -k_{\rm B}\langle \ln\rho\rangle. \tag{23.10}$$

Für die mikrokanonische Gesamtheit hatten wir

For the microcanonical ensemble we had

$$\rho_i = \begin{cases} 1/W & E_i \le E, \\ 0 & E_i > E. \end{cases} \tag{23.11}$$

Daraus ergibt sich dann mit der Definition (23.10)

This yields with the definition (23.10)

$$S = -k_{\rm B}\sum_i \rho_i \ln\rho_i = k_{\rm B}\ln W \tag{23.12}$$

in Übereinstimmung mit der ursprünglichen Definition. Man beachte, dass

in accordance with the original definition. Note, that

$$\lim_{\rho\to 0}\rho\ln\rho = 0. \tag{23.13}$$

Damit können wir den Entropie-Operator

Then we may define the entropy operator

$$\hat{S} = -k_{\rm B}\ln\rho \tag{23.14}$$

definieren, der sich für unsere verallgemeinerten kanonischen Gesamtheiten

which reads for our generalized canonical ensembles

$$\hat{S} = \frac{1}{T}(H - \sum_i f_i\hat{Q}_i - K) \tag{23.15}$$

ergibt. Damit finden wir

Then we obtain

$$\mathrm{d}K = -S\mathrm{d}T - \sum_i Q_i\mathrm{d}f_i \tag{23.16}$$

und

and

$$E = K + TS + \sum_i f_i Q_i. \tag{23.17}$$

Für klassische Systeme ist im Logarithmus ρ zu multiplizieren mit $N!h^{3N}$,

For classical systems ρ under the logarithm has to be multiplied by $N!h^{3N}$,

$$S = -k_{\rm B}\int \mathrm{d}^{3N}p\mathrm{d}^{3N}x\rho\ln(N!h^{3N}\rho). \tag{23.18}$$

Zunächst wissen wir, dass im Intervall $\Delta p\Delta x = h$ jeweils nur ein Quantenzustand Platz hat. Die Wahrscheinlichkeit, dass dieser besetzt ist, ergibt sich also aus ρ multipliziert mit dem entsprechenden Phasenraum, das heißt der entsprechenden Potenz von h. Wegen der Ununterscheidbarkeit gleicher Teilchen, tragen aber alle $N!$ Permutationen der Koordinaten (p_i, x_i) zum gleichen Zustand bei. Daher ist der Phasenraum für einen N-Teilchenzustand (gleicher Teilchen) noch mit $N!$ zu multiplizieren.

First we know, that only one quantum state fits into $\Delta p\Delta x = h$. The probability that it is occupied is obtained by multiplying ρ by the corresponding phase space, that is by the appropriate power of h. Since equal particles are indistinguishable all $N!$ permutations of the coordinates (p_i, x_i) contribute to the state. Therefore the phase-space for an N-particle state (of equal particles) has to be multiplied by $N!$.

Man kann einwenden, dass für Bosonen ein und derselbe Zustand mehrfach besetzt werden kann, und dass dann der Faktor $N!$ zu groß gewählt ist. Das ist richtig. Wenn aber die Besetzungswahrscheinlichkeiten bereits so groß sind, dass dies eine Rolle spielt, dann ist die klassische Rechnung schon nicht mehr gültig. Ähnlich ist es mit dem Argument, dass man die Teile des Phasenraums, in der zwei Fermionen praktisch gleiche Kordinaten haben, nicht berücksichtigen darf. Auch hier ist es so: Wenn die Besetzung so groß ist, das dies für das Ergebnis eine Rolle spielt, dann muss man quantenmechanisch rechnen. Die erste Korrektur hierzu haben wir in Abschnitt 17 bestimmt.

One may object, that for bosons one and the same state can be occupied multiply, and that then the factor $N!$ is an overestimate. This is correct. If however, the occupation probability is that large, that this plays a role, then the classical calculation is no longer valid. Similar is the argument, that those regions of the phase-space, in which two fermions have practically the same coordinates should not be taken into account. Here, too, the following applies: If the occupation is so large that this plays a role for the final result, then one has to perform a quantum mechanical calculation. The first quantum correction had been calculated in section 17.

24 Zweite Ableitungen der thermodynamischen Potentiale und Schwankungen

24 Second derivatives of thermodynamic potentials and fluctuations

24.a Die Ableitungen

24.a The Derivatives

Wir betrachten nun die zweiten Ableitungen der thermodynamischen Potentiale nach ihren natürlichen Variablen. Die erste Ableitung war

We now consider the second derivatives of the thermodynamic potentials with respect to their natural variables. The first derivative was

$$-\frac{\partial K}{\partial f_i} = Q_i = \mathrm{Sp}(\hat{Q}_i \underbrace{\mathrm{e}^{-\beta(H-\sum_j f_j \hat{Q}_j - K)}}_{\rho}). \tag{24.1}$$

Die zweite ergibt sich zu

The second turns out to be

$$\begin{aligned}\frac{\partial Q_i}{\partial f_j} &= \beta \mathrm{Sp}(\hat{Q}_i \hat{Q}_j \rho) + \beta \underbrace{\frac{\partial K}{\partial f_j}}_{-Q_j} \mathrm{Sp}(\hat{Q}_i \rho) \\ &= \frac{1}{k_\mathrm{B} T}\left(\langle \hat{Q}_i \hat{Q}_j\rangle - Q_i Q_j\right) = \frac{1}{k_\mathrm{B} T}\langle \Delta\hat{Q}_i \Delta\hat{Q}_j\rangle \end{aligned} \tag{24.2}$$

mit $\Delta\hat{Q}_i = \hat{Q}_i - Q_i$ (Abschnitt 3). Hier setzen wir voraus, dass $\hat{Q}_i$ oder $\hat{Q}_j$ mit $H - \sum_i f_i \hat{Q}_i$ kommutiert.

with $\Delta\hat{Q}_i = \hat{Q}_i - Q_i$ (section 3). Here we assume that $\hat{Q}_i$ or $\hat{Q}_j$ commutes with $H - \sum_i f_i \hat{Q}_i$.

Für das großkanonische Ensemble folgt dann

Then we obtain for the grand-canonical ensemble

$$\frac{\partial N}{\partial \mu} = \frac{1}{k_\mathrm{B} T}\langle (\Delta\hat{N})^2\rangle = \frac{1}{k_\mathrm{B} T}(\Delta N)^2 = O(N^1). \tag{24.3}$$

Die Abschätzung $O(N^1)$ ergibt sich daraus, dass wir eine extensive Größe (N) nach einer intensiven ($\mu = O(N^0)$) differenziert haben. Daher ist in der Regel die Teilchenzahlschwankung von der Ordnung $O(N^{1/2})$, für makroskopische Systeme also klein gegen die Teilchenzahl selbst. (In der Regel heißt: Falls $\frac{\partial N}{\partial \mu}$ endlich bleibt.)

The estimate $O(N^1)$ is obtained since we take the derivative of an extensive quantity (N) with respect to an intensive one ($\mu = O(N^0)$). Therefore normally the fluctuation of the particle number is of order $O(N^{1/2})$, thus small against the particle number in macroscopic systems. (Normally means: If $\frac{\partial N}{\partial \mu}$ remains finite.)

Wir betrachten nun weiter

Further we consider

$$\frac{\partial Q_i}{\partial \beta} = -T\langle \hat{Q}_i \hat{S}\rangle + \beta \frac{\partial K}{\partial \beta} Q_i \tag{24.4}$$

und damit

and therefore

$$\frac{\partial Q_i}{\partial T} = -\frac{1}{k_\mathrm{B} T^2}\frac{\partial Q_i}{\partial \beta} = \frac{1}{k_\mathrm{B} T}\langle \hat{Q}_i \hat{S}\rangle + \frac{1}{k_\mathrm{B} T}\underbrace{\frac{\partial K}{\partial T}}_{-S} Q_i = \frac{1}{k_\mathrm{B} T}\langle \Delta\hat{Q}_i \Delta\hat{S}\rangle \tag{24.5}$$

mit

with

$$\hat{S} = \frac{1}{T}\left(H - \sum_i f_i \hat{Q}_i - K\right), \quad \Delta\hat{S} = \frac{1}{T}\left(\Delta H - \sum_i f_i \Delta\hat{Q}_i\right). \tag{24.6}$$

Wir beobachten noch

We observe

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{k_\mathrm{B} T}\langle(\Delta\hat{S})^2\rangle. \tag{24.7}$$

Für das kanonische Ensemble folgt

For the canonical ensemble one obtains

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{k_\mathrm{B} T^3}\langle(\Delta H)^2\rangle = O(N^1). \tag{24.8}$$

Damit sind auch die Energieschwankungen in der Regel von der Ordnung $O(N^{1/2})$ und damit für makroskopische Systeme vernachlässigbar gegen die mittlere Energie.

Thus also the energy fluctuations are normally of order $O(N^{1/2})$ and thus negligible against the average energy for macroscopic systems.

24.b Spezielle zweite Ableitungen

24.b Special second derivatives

Wir betrachten nun die spezifische Wärme. Sie ergibt sich als die Wärme, die man einem System zuführen muss, pro Temperatur-Änderung. Wir haben daher

We consider now the specific heat. It is the amount of heat which has to be fed into the system divided by the change of temperature. Thus we have

$$C = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T} = T\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T}. \tag{24.9}$$

Was sich dabei im Einzelnen ergibt, hängt davon ab, wie der Prozess geführt wird. Hält man Volumen und Teilchenzahl fest, so erhält man

What is obtained in detail depends on the way the process is performed. If volume and particle number are kept fixed then one obtains

$$C_V = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{V,N}. \tag{24.10}$$

Die Schreibweise $\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{V,N}$ bedeutet, dass wir S nach T bei festem V und N differenzieren. Das ist gleichbedeutend mit der partiellen Ableitung der Funktion $S(T,V,N)$ nach T. Da man in der Thermodynamik oft die Variablen wechselt, wäre es notwendig, verschiedene Funktionen für verschiedene Variable zu unterscheiden. Stattdessen geben wir lieber an, welche Größen festgehalten werden.
Hält man dagegen Druck und Teilchenzahl fest, so folgt

The formulation $\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{V,N}$ means that we differentiate S with respect to T at fixed V and N. This is equivalent to the partial derivative of the function $S(T,V,N)$ with respect to T. Since, however, one often changes the variables in thermodynamics, it would be necessary to distinguish different functions for different variables. Instead one prefers to indicate which quantities are kept fixed.

If, however, pressure and particle number are fixed, then one obtains

$$C_P = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{P,N}. \tag{24.11}$$

Für ein ideales klassisches einatomiges Gas folgt

For an ideal classical monatomic gas one obtains

$$S = k_\mathrm{B} N \ln\left(\frac{V}{N}(k_\mathrm{B}T)^{3/2}\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{5/2}\right), \qquad C_V = \frac{3}{2}k_\mathrm{B}N, \tag{24.12}$$

$$S = k_\mathrm{B} N \ln\left(\frac{1}{P}(k_\mathrm{B}T)^{5/2}\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{5/2}\right), \qquad C_P = \frac{5}{2}k_\mathrm{B}N. \tag{24.13}$$

Ähnlich unterscheidet man bei der Kompressibilität zwischen adiabatischer und isothermer,

Similarly one distinguishes between adiabatic and isothermal compressibility,

$$\kappa = -\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}P} \tag{24.14}$$

Ähnlich hängt auch die magnetische Suszeptibilität $\chi = \frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}H}$ und der Volumenausdehnungs-Koeffizient davon ab, wie die Veränderung des Systems durchgeführt wird,

Similarly the magnetic susceptibility $\chi = \frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}H}$ and the volume expansion coefficient depend on the way the change of the system is performed

$$\alpha = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}. \tag{24.15}$$

25 Thermodynamische Beziehungen

25.a aus den Potentialen

Eine Anzahl von thermodynamischen Beziehungen erhalten wir aus den Differentialen der Potentiale. So ergeben sich zum Beispiel aus

$$\begin{aligned} \mathrm{d}E &= T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N, && (25.1) \\ \mathrm{d}I &= T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P + \mu\mathrm{d}N && (25.2) \end{aligned}$$

die Beziehungen für die spezifischen Wärmen

$$\begin{aligned} \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_{V,N} &= T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{V,N} = C_V, && (25.3) \\ \left.\frac{\partial I}{\partial T}\right|_{P,N} &= T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{P,N} = C_P, && (25.4) \\ \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_{P,N} &= T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{P,N} - P\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_{P,N} = C_P - PV\alpha_P. && (25.5) \end{aligned}$$

25.b aus den Integrabilitätsbedingungen

Die gemischten zweiten Ableitungen der Potentiale müssen übereinstimmen (Integrabilitäts-Bedingungen). Damit folgt aus

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N \qquad (25.6)$$

die Beziehung

$$-\frac{\partial^2 F}{\partial V\partial T} = \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{T,N} = \left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_{V,N}. \qquad (25.7)$$

Ähnlich folgt aus

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \mu\mathrm{d}N \qquad (25.8)$$

die Bedingung

$$-\frac{\partial^2 G}{\partial P\partial T} = \left.\frac{\partial S}{\partial P}\right|_{T,N} = -\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_{P,N}. \qquad (25.9)$$

Diese Beziehungen werden auch als Maxwell-Beziehungen bezeichnet.

25 Thermodynamic Relations

25.a from the potentials

A number of thermodynamic relations can be obtained by differentiating the potentials. For example one obtains from (25.1), (25.2) relations between the specific heats (25.3)–(25.5).

25.b from the conditions of integrability

The mixed second derivatives of the potentials have to agree (condition of integrability). Then one obtains from (25.6) the condition (25.7). Similarly (25.8) yields (25.9).

These relations are called Maxwell-relations.

25.c Funktional (Jacobi)-Determinante

25.c Functional (Jacobi-) determinant

Für die Jacobi-Determinante

The Jacobian

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} := \frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial g}{\partial y} - \frac{\partial f}{\partial y}\frac{\partial g}{\partial x} \tag{25.10}$$

gilt die Kettenregel

obeys the chain-rule

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(f,g)}{\partial(u,v)}\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}. \tag{25.11}$$

Man beachte, dass

Note that

$$\frac{\partial(f,y)}{\partial(x,y)} = \left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_y \tag{25.12}$$

und

and

$$\partial(f,g) = -\partial(g,f) \tag{25.13}$$

gilt.

holds.

Wir stellen nun einen Zusammenhang zwischen den spezifischen Wärmen und den Kompressibilitäten her. Dazu formen wir um

Now we derive a relation between the specific heats and the compressibilities. We transform

$$\begin{aligned}
\frac{\partial(P,S,N)}{\partial(V,T,N)} = \frac{\partial(P,S,N)}{\partial(V,S,N)}\frac{\partial(V,S,N)}{\partial(V,T,N)} &= \frac{\partial(P,S,N)}{\partial(P,T,N)}\frac{\partial(P,T,N)}{\partial(V,T,N)} \\
= \left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_{S,N}\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{V,N} &= \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{P,N}\left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_{T,N} \\
= -\frac{1}{V\kappa_S}\frac{C_V}{T} &= \frac{C_P}{T}\left(-\frac{1}{V\kappa_T}\right),
\end{aligned} \tag{25.14}$$

woraus

from which we obtain

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{C_P}{C_V} \tag{25.15}$$

folgt.

Wir stellen jetzt noch einen weiteren Zusammenhang zwischen den spezifischen Wärmen her. Ausgehend von $S = S(T, V(T,P,N), N)$ bestimmen wir

We derive another connection between the specific heats

$$C_P = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{P,N} = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{V,N} + T\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{T,N}\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_{P,N}. \tag{25.16}$$

Wir formen weiter um

We convert further

$$\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{T,N} = \left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_{V,N} = \frac{\partial(P,V,N)}{\partial(T,V,N)} = \frac{\partial(P,V,N)}{\partial(P,T,N)}\frac{\partial(P,T,N)}{\partial(T,V,N)} = \left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_{P,N}\cdot(-\left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_{T,N}) \tag{25.17}$$

und damit

and therefore

$$C_P = C_V + T(V\alpha_P)^2\frac{1}{V\kappa_T} = C_V + TV\frac{\alpha_P^2}{\kappa_T}. \tag{25.18}$$

Aus der Integrabilitätsbedingung (25.7)

The integrability condition (25.7)

$$\left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_{V,N} = \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{T,N} \tag{25.19}$$

folgt

yields

$$\frac{\partial(P,V,N)}{\partial(T,V,N)} = \frac{\partial(T,S,N)}{\partial(T,V,N)} \tag{25.20}$$

und damit

and thus

$$\partial(P,V,N) = \partial(T,S,N) \tag{25.21}$$

und ähnlich

and similarly

$$\partial(P,V,\mu) = \partial(T,S,\mu), \quad \partial(P,V,T) = \partial(\mu,N,T). \tag{25.22}$$

25.d Homogenität

Enthalten Zähler und Nenner der Jacobi-Determinante zwei gleiche intensive Variable (T, P, μ) und eine extensive Variable, so folgt aus der Homogenität, dass die Jacobi-Determinante der Quotient der beiden extensiven Variablen ist,

25.d Homogeneity

If numerator and denominator of a Jacobian contain the same two intensive variables (T, P, μ) and one extensive variable, then from homogeneity it follows, that the Jacobian determinant is the ratio of the two extensive variables,

$$\frac{\partial(V,P,T)}{\partial(N,P,T)} = \left.\frac{\partial V}{\partial N}\right|_{P,T} = \frac{V}{N}. \tag{25.23}$$

Diese Beziehung kann verwendet werden, um die isotherme Kompressibilität aus dem großkanonischen Potential zu bestimmen,

This relation can be used to determine the isothermal compressibility from the grand canonical potential,

$$\begin{aligned} \kappa_T &= -\frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_{T,N} = -\frac{1}{V}\frac{\partial(V,N,T)}{\partial(P,N,T)} = -\frac{1}{N}\frac{\partial(V,N,T)}{\partial(P,V,T)} = \left(\frac{1}{N}\left.\frac{\partial N}{\partial P}\right|_{T,V}\right) \\ &= -\frac{1}{N}\frac{\partial(V,N,T)}{\partial(\mu,N,T)} = -\frac{V}{N^2}\frac{\partial(V,N,T)}{\partial(\mu,V,T)} = \frac{V}{N^2}\left.\frac{\partial N}{\partial \mu}\right|_{T,V} \end{aligned} \tag{25.24}$$

Unter Berücksichtigung von $N = -\frac{\partial J}{\partial \mu}$ erhält man die Kompressibilität aus der zweiten Ableitung des großkanonischen Potentials nach μ.

Considering that $N = -\frac{\partial J}{\partial \mu}$ the compressibility is obtained from the second derivative of the grand canonical potential with respect to μ.

26 Positivität der Entropie: Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

26 Positivity of Entropy: Third Law of Thermodynamics

26.a Positivität

26.a Positivity

Für alle Eigenwerte der Dichtematrix gilt $0 \leq \rho_n \leq 1$ und daher $-\rho_n \ln \rho_n \geq 0$ und damit

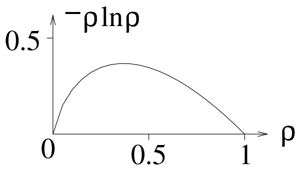
For all eigenvalues of the density matrix one has $0 \leq \rho_n \leq 1$ and thus $-\rho_n \ln \rho_n \geq 0$ and therefore

$$S = -k_\mathrm{B} \sum_n \rho_n \ln \rho_n \geq 0. \tag{26.1}$$

Die Entropie ist nie negativ. Die Entropie kann nur verschwinden, wenn jeder Eigenwert ρ_n gleich 0 oder 1 ist. Da $\sum_n \rho_n = 1$, muss dann ein Eigenwert gleich 1 und die übrigen müssen gleich 0 sein. Die Entropie verschwindet also nur für einen reinen Zustand.

The entropy is never negative. It can only vanish, if each eigenvalue ρ_n equals either 0 or 1. Since $\sum_n \rho_n = 1$, then one of the eigenvalues equals one and the other ones vanish. Thus the entropy vanishes only for a pure state.

$-\rho \ln \rho$ gegen ρ



$-\rho \ln \rho$ versus ρ

Die Aussage der Positivität setzt die quantenmechanische Natur des Systems voraus.

The statement of the positivity requests the quantum nature of the system.

Formal kann man in einem klassischen System in einem Teil des Phasenraums auch $\rho > 1/(N!h^{3N})$ haben, was zu einem negativen Beitrag zur Entropie führen würde. Allerdings sind dann die Grundprinzipien der Quantenmechanik verletzt und eine solche Dichte kann keine gute Beschreibung eines physikalischen Systems sein.

Formally in a part of the phase-space of a classical system ρ can be larger then $1/(N!h^{3N})$, which yields a negative contribution to the entropy. This, however, would violate fundamental principles of quantum mechanics and such a phase-space density cannot be a good description of a physical system.

26.b Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

26.b Third Law of Thermodynamics

Wir betrachten ein großes, aber endliches System mit diskreten Energie-Niveaus. Der Grundzustand sei g-fach entartet. Am absoluten Nullpunkt sind nur die Grundzustände besetzt,

We consider a large but finite system with discrete energy levels. The ground-state be g-fold degenerate. At absolute zero only the ground-states are occupied,

$$S(T=0) = k_\mathrm{B} \ln g. \tag{26.2}$$

g kann auch makroskopisch sein. Ein isotroper Ferromagnet mit Gesamtspin $\tilde{S} = O(N)$ hat die Entartung $g = 2\tilde{S}+1$, d.h. $S(T=0) = k_\mathrm{B}\ln(2\tilde{S}+1) = O(\ln N)$. Wir sehen aber, dass

g may even be macroscopically. An isotropic ferromagnet with total spin $\tilde{S} = O(N)$ has the degeneracy $g = 2\tilde{S}+1$, that is $S(T=0) = k_\mathrm{B}\ln(2\tilde{S}+1) = O(\ln N)$. We see, however, that

$$\lim_{N\to\infty} \lim_{T\to 0} \frac{S}{N} = 0. \tag{26.3}$$

Dies ist die Aussage des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik. Man kann zwar theoretische Modelle mit $S(T = 0) \propto N$ konstruieren. (Am ehesten ist das noch für Eis-Modelle gegeben. Dies sind Modelle, bei denen die Sauerstoffatome mit Koordinationszahl 4 durch Wasserstoffbrücken verbunden sind, wobei der Wasserstoff jeweils näher oder entfernter zum einen oder anderen Sauerstoff ist. Alle Zustände bei denen jedem Sauerstoff zwei Wasserstoff-Atome nahe sind, gelten als energetisch entartet.) In der Natur scheinen solch hohe Entartungen aber immer aufgehoben zu sein.

This is the statement of the third law of thermodynamics. It is possible to construct theoretical models with $S(T = 0) \propto N$. (This can be done e.g. for ice-models. In these models the oxygen atoms are connected by hydrogen bridges, where the hydrogen is closer or remoter to one or the other oxygen. All states in which two hydrogen atoms are close to each oxygen are considered energetically degenerate.) It seems that in reality such high degeneracies are lifted.

27 Extremaleigenschaften der Entropie

27 Extremal Properties of the Entropy

27.a Eine Ungleichung

27.a An Inequality

Es seien ρ und ρ' zwei statistische Operatoren mit Eigenzuständen

ρ and ρ' be two statistical operators with eigenstates

$$\rho|n\rangle = \rho_n|n\rangle, \quad \rho'|\nu\rangle = \rho'_\nu|\nu\rangle. \tag{27.1}$$

Dann ist

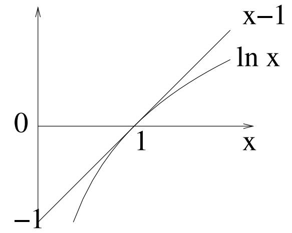
Then one has

$$\begin{aligned} \mathrm{Sp}(\rho'(\ln\rho - \ln\rho')) &= \sum_{n,\nu}\langle\nu|\rho'|n\rangle\langle n|\ln\rho - \ln\rho'|\nu\rangle \\ &= \sum_{n,\nu}\rho'_\nu\langle\nu|n\rangle\langle n|\nu\rangle(\ln\rho_n - \ln\rho'_\nu). \end{aligned} \tag{27.2}$$

Nun ist $\ln x \le x - 1$, was aus $\ln x = \int_1^x \frac{\mathrm{d}x'}{x'}$ und $\frac{1}{x'} < 1$ für $x' > 1$ und $\frac{1}{x'} > 1$ für $x' < 1$ folgt. Damit folgt

Now one has $\ln x \le x - 1$, which follows from $\ln x = \int_1^x \frac{\mathrm{d}x'}{x'}$ and $\frac{1}{x'} < 1$ for $x' > 1$ and $\frac{1}{x'} > 1$ for $x' < 1$

Graphische Darstellung der Ungleichung $\ln x \le x - 1$



Graphical representation of the inequality $\ln x \le x - 1$

$$\ln\rho_n - \ln\rho'_\nu = \ln\frac{\rho_n}{\rho'_\nu} \le \frac{\rho_n}{\rho'_\nu} - 1 \tag{27.3}$$

und

and

$$\mathrm{Sp}(\rho'(\ln\rho - \ln\rho')) \le \sum_{n,\nu}|\langle\nu|n\rangle|^2(\rho_n - \rho'_\nu) = \sum_n \rho_n - \sum_\nu \rho'_\nu = 1 - 1 = 0, \tag{27.4}$$

d.h.

that is

$$S' = -k_\mathrm{B}\sum_\nu \rho'_\nu \ln\rho'_\nu \le -k_\mathrm{B}\mathrm{Sp}(\rho'\ln\rho). \tag{27.5}$$

Das Gleichheitszeichen gilt nur, wenn für jeden Summanden in (27.4) entweder $\langle\nu|n\rangle = 0$ oder $\rho_n = \rho'_\nu$, woraus $\rho = \rho'$ folgt.

The equal-sign holds only, if for each term in (27.4) either $\langle\nu|n\rangle = 0$ or $\rho_n = \rho'_\nu$, from which $\rho = \rho'$ follows.

27.b Mikrokanonische Gesamtheit

27.b Microcanonical Ensemble

Der statistische Operator ρ' sei nur durch Zustände $|\nu\rangle$ aus dem Hilbert-Raum der Energie-Eigenzustände $|n\rangle$ im Energie-Intervall $E - \Delta < E_n \le E$ aufgespannt. ρ beschreibe die mikrokanonische Gesamtheit

The statistical operator ρ' be composed from the states $|\nu\rangle$ of the Hilbert-space spanned by the eigen-states $|n\rangle$ of the Hamiltonian in the energy-interval $E - \Delta < E_n \le E$. ρ describes the microcanonical ensemble

$$\rho = \frac{1}{W(E) - W(E-\Delta)} \sum_{n, E-\Delta < E_n \leq E} |n\rangle\langle n|. \tag{27.6}$$

Dann folgt

Then one obtains

$$S' \leq -k_\mathrm{B}\mathrm{Sp}(\rho' \ln \rho) = k_\mathrm{B}\mathrm{Sp}(\rho' \ln(W(E) - W(E-\Delta)) = S. \tag{27.7}$$

Von allen Gesamtheiten, die nur Zustände im Energie-Intervall $E - \Delta ... E$ haben, hat die mikrokanonische die größte Entropie. Ähnliches gilt, falls man die Energie durch die Enthalpie ersetzt.

The microcanonical ensemble has the largest entropy of all ensembles which are composed from states in the energy-interval $E - \Delta ... E$. A similar statement holds, if energy is replaced by enthalphy.

27.c Verallgemeinerte (groß)kanonische Gesamtheit

27.c Generalized (grand)canonical Ensemble

Es sei nun ρ der Dichte-Operator der verallgemeinerten kanonischen Gesamtheit

ρ be the statistical operator of the generalized canonical ensemble

$$\rho = \mathrm{e}^{-\beta(H - \sum_i f_i \hat{Q}_i - K)} \tag{27.8}$$

und ρ' ein beliebiger statistischer Operator. Dann folgt

and ρ' be an arbitrary statistical operator. Then one obtains

$$S' \leq k_\mathrm{B}\beta\mathrm{Sp}(\rho'(H - \sum_i f_i \hat{Q}_i - K)) = \frac{1}{T}(E' - \sum_i f_i Q'_i - K). \tag{27.9}$$

Mit $K = E - \sum_i f_i Q_i - TS$ folgt

With $K = E - \sum_i f_i Q_i - TS$ one obtains

$$S' \leq S + \frac{1}{T}(E' - E + \sum_i f_i(Q_i - Q'_i)). \tag{27.10}$$

α) Sei ρ' eine Gesamtheit mit gegebenen Erwartungswerten $E' = E$, $Q'_i = Q_i$. Dann folgt: Für alle Gesamtheiten mit vorgegebenem Erwartungswert der Energie und der Operatoren $\hat{Q}_i$ hat die verallgemeinerte kanonische Gesamtheit die größte Entropie.

β) Aus Ungleichung (27.10) folgt

α) Be ρ' an ensemble with given expectation values $E' = E$, $Q'_i = Q_i$. Then one finds: The generalized canonical ensemble has the largest entropy of all ensembles with given expectation value of the energy and of the operators $\hat{Q}_i$.

β) From the inequality (27.10) one obtains

$$K \leq E' - TS' - \sum f_i Q'_i. \tag{27.11}$$

Dies erlaubt ein Variationsprinzip zur Bestimmung einer oberen Schranke von K bei gegebenem T und f_is: Man variiert ρ' und sucht das mit kleinstem $E' - TS' - \sum f_i Q'_i$ als Näherungslösung aus. Es handelt sich dabei um eine Verallgemeinerung des Variationsverfahrens zur Bestimmung des Grundzustands ($T = 0$), $E \leq E'$.

This allows for a variational principle in order to determine an upper bound for K for given T and f_is: One varies ρ' and looks for that with the lowest $E' - TS' - \sum f_i Q'_i$ as an approximation. This is a generalization of the variational principle to determine the groundstate ($T = 0$), $E \leq E'$.

27.d Informationsentropie

27.d Information entropy

Der Ausdruck

The expression

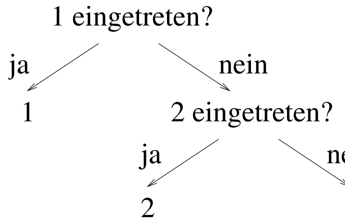
$$S = -k_\mathrm{B} \sum_n \rho_n \ln \rho_n \tag{27.12}$$

ist eng mit dem Maß für die Information verknüpft. Es seien Ereignisse n mit a-priori Wahrscheinlichkeiten ρ_n gegeben, $\sum_n \rho_n = 1$. Als Maß für den Informationsgehalt der Information "das Ereignis n tritt ein" definiert man $-\mathrm{ld}\rho_n$. Dabei ist ld der Logarithmus zur Basis 2, $\mathrm{ld}\rho = {}^2\log\rho = \ln\rho/\ln 2$. Ein seltenes Ereignis hat einen großen Informationsgehalt, ein häufiges geringen. Vergleiche den Informationsgehalt der beiden Aussagen: "Ich habe das große Los gezogen" und "Ich habe eine Niete gezogen". Als mittlere Information hat man dann

is closely related with the measure for information. For events n with a-priori probabilities ρ_n, $\sum_n \rho_n = 1$ one defines the information, that the event n occurs as $-\mathrm{ld}\rho_n$. Here ld is the logarithm to basis 2, $\mathrm{ld}\rho =^2 \log\rho = \ln\rho/\ln 2$. A rare event carries a larger amount of information, a frequent one only a small amount. Compare the amount of information of the two statements: "I hit the jackpot" and "I have drawn a blank". The averaged information is

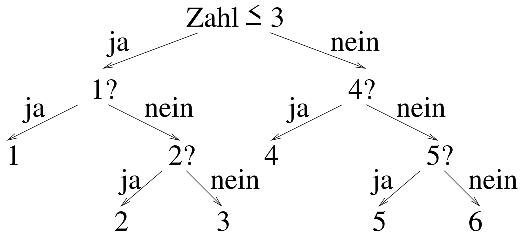
$$I = -\sum_n \rho_n \mathrm{ld}\rho_n. \tag{27.13}$$

Offensichtlich ist $S = k_\mathrm{B} I/\ln 2$. Die Bedeutung von I ist die folgende:
α) Man benötigt bei optimaler Fragestrategie *im Mittel* mindestens I Fragen mit ja-nein-Antworten (bits), um zu erfahren, welches Ereignis eingetreten ist.
β) Es gibt stets eine Strategie, so dass man *im Mittel* mit weniger als $I+1$ derartigen Fragen erfährt, welches Ereignis eingetreten ist.
Beispiel 1: Drei Ereignisse treten mit den Wahrscheinlichkeiten $p_1 = 1/2$, $p_2 = 1/4$, $p_3 = 1/4$ auf. Strategie:



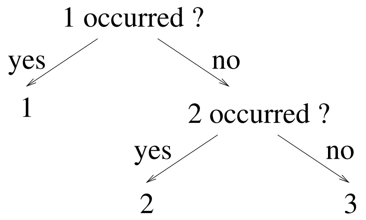
Man hat $I = 3/2$, die mittlere Anzahl der Fragen beträgt auch $3/2$.

Beispiel 2: Man würfelt. Sechs Ereignisse mit Wahrscheinlichkeit $p_i = 1/6$. Strategie:



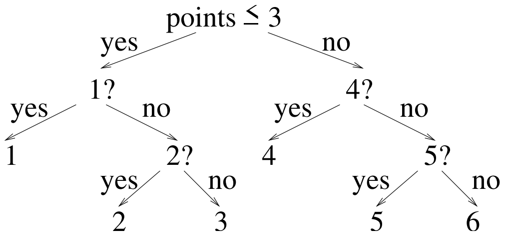
Man findet $I = \mathrm{ld}6 = 2.584$. Hier beträgt die mittlere Anzahl der Fragen $8/3 = 2.667$.

Obviously the relation is $S = k_\mathrm{B} I/\ln 2$. The meaning of I is the following:
α) If one follows an optimal strategy of questions, then one needs *in the average* at least I questions with answers yes or no (bits), in order to find out which event did occur.
β) There is always a strategy, so that *in the average* less than $I+1$ such questions are necessary to find out which event occurred.
Example 1: Three events happen with probabilities $p_1 = 1/2$, $p_2 = 1/4$, $p_3 = 1/4$. Strategy:



One obtains $I = 3/2$, the average number of questions is $3/2$.

Example 2: One throws dices. Six possible events with probability $p_i = 1/6$. Strategy:



One finds $I = \mathrm{ld}6 = 2.584$. The average number of questions is $8/3 = 2.667$.

Abgesehen von den Vorfaktoren ist die Entropie S daher eine Informationsentropie. Die mikrokanonischen und die kanonische Gesamtheit sind dadurch charakterisiert, dass unter gegebenen Nebenbedingungen (Energieschranken oder Energie-Erwartungswerte, etc.) die fehlende Information (über den tatsächlichen Zustand des Systems) maximal ist. Das heißt außer den Nebenbedingungen ist *nichts* über den Zustand des Systems bekannt.

Apart from the factor in front the entropy S is an information entropy. It is characteristic for the microcanonical and the canonical ensembles that the missing information (on the state of the system) is maximal under the conditions given (energy boundaries or energy-expectation value). That is besides these conditions *nothing* is known on the state of the system.

Literatur/literature: Ash, Information Theory (Bibl. Ang. Math.), L. Brillouin, Science and Information Theory.

28 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Die Aussage des zweiten Hauptsatzes ist: In einem abgeschlossenen System gilt für die thermodynamische Entropie $\mathrm{d}S/\mathrm{d}t \geq 0$. Die thermodynamische Entropie eines abgeschlossenen Systems kann also im Lauf der Zeit nur zunehmen oder konstant bleiben.

28 Second Law of Thermodynamics

The second law of thermodynamics says: The thermodynamic entropy of a closed system obeys $\mathrm{d}S/\mathrm{d}t \geq 0$. Thus the thermodynamic entropy of a closed system can only increase or stay constant as a function of time.

28.a Konstanz der Informationsentropie

28.a Constance of information entropy

Wir betrachten zunächst die zeitliche Entwickung der Informations-Entropie eines abgeschlossenen Systems. Wir stellen $\rho(t)$ durch seine Eigenzustände zu einer bestimmten Zeit dar,

First we consider the development of the information entropy of a closed system. We represent $\rho(t)$ by its eigenstates at a certain time

$$\rho(t) = \sum_n |n(t)\rangle \rho_n \langle n(t)|. \tag{28.1}$$

Dabei brauchen die $|n(t)\rangle$ keine Eigenzustände des Hamilton-Operators zu sein. Sie entwickeln sich

The states $|n(t)\rangle$ need not be eigenstates of the hamiltonian. They develop according to

$$|m(t')\rangle = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}H(t'-t)/\hbar}|m(t)\rangle, \quad \langle n(t')| = \langle n(t)|\mathrm{e}^{\mathrm{i}H(t'-t)/\hbar}. \tag{28.2}$$

Damit folgt, dass auch die Zustände zur Zeit t' orthonormiert sind

Thus one obtains, that the states at time t' are also orthonormal

$$\langle n(t')|m(t')\rangle = \langle n(t)|m(t)\rangle = \delta_{n,m}. \tag{28.3}$$

Es gilt also

Therefore one has

$$\rho(t') = \sum_n |n(t')\rangle \rho_n \langle n(t')|, \tag{28.4}$$

wobei auch das $\rho(t')$ nach seinen Eigenzuständen entwickelt ist. Die Eigenwerte ρ_n sind unverändert. Damit folgt aber für die Informations-Entropie

where $\rho(t')$ is expanded in its eigenstates, too. The eigenvalues ρ_n are unchanged. Then one obtains for the information entropy

$$S(t') = -k_\mathrm{B} \sum_n \rho_n \ln \rho_n = S(t). \tag{28.5}$$

Die Informationsentropie eines abgeschlossenen Systems ist also konstant. Dies gilt auch für klassische Systeme.

Thus the information entropy of a closed system is constant. This holds for classical systems, too.

28.b Reversible und irreversible Expansion eines idealen klassischen Gases

28.b Reversible and irreversible expansion of an ideal classical gas

Wir betrachten nun ein wärmeisoliertes ideales Gas.

Let us now consider an ideal classical gas which is heat insulated.

Zunächst betrachten wir das System unter **langsamer Expansion**: Das System gibt dabei Energie $P\mathrm{d}V$ ab. Daher gilt $\mathrm{d}E = -P\mathrm{d}V$ und daraus $T\mathrm{d}S = 0$, d.h. S =const. Es handelt sich um einen adiabatischen Vorgang. Der Vorgang ist reversibel, sowohl $\mathrm{d}V/\mathrm{d}t > 0$ als auch $\mathrm{d}V/\mathrm{d}t < 0$ ist ohne Änderung der Entropie möglich.

First we consider what happens, if the system undergoes a **slow expansion**. Then the system delivers the energy $P\mathrm{d}V$. Thus one has $\mathrm{d}E = -P\mathrm{d}V$ and thus $T\mathrm{d}S = 0$, that is S =const. This is an adiabatic process. The process is reversible, both $\mathrm{d}V/\mathrm{d}t > 0$ and $\mathrm{d}V/\mathrm{d}t < 0$ are possible without change of entropy.

Nun betrachten wir eine **sehr schnelle Expansion**: Die Bewegung der Wand sei schneller als die mittlere thermische Geschwindigkeit, oder wir ziehen eine Trennwand plötzlich heraus. Dann gibt das System (fast) keine Energie ab. Der auf die Wand ausgeübte Druck ist viel kleiner als der Gleichgewichtsdruck, $\mathrm{d}E \approx 0$. Da bei fester Energie die Entropie (im Gleichgewicht) eine monoton wachsende Funktion des Volumens ist, folgt $\dot{S} > 0$, $\dot{V} > 0$. Der Vorgang ist irreversibel, da es unmöglich ist, die Teilchen ohne Arbeitsleistung wieder im ursprünglichen Volumen einzufangen.

Next we consider a **fast expansion**: The wall should move faster then the average thermal velocity, or we remove suddenly a wall of the vessel. Then the system does (nearly) not deliver energy. The pressure exerted on the wall is much less then the internal pressure, $\mathrm{d}E \approx 0$. Since for fixed energy the entropy increases (in equilibrium) with the volume, we have $\dot{S} > 0$, $\dot{V} > 0$. The process is irreversible, since it is not possible to capture the particles in the original volume without doing work.

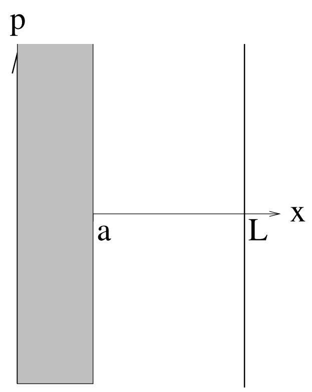
Es stellen sich die Fragen: Nimmt die Entropie wirklich zu? Kommt das System wirklich in das thermische Gleichgewicht?

Now there is the question: Does the entropy increase? Does the system approach equilibrium?

Hierzu betrachten wir, was mit einem idealen klassischen Gas beim Herausziehen der Wand zur Zeit $t = 0$ geschieht. Bis dahin seien alle Atome im Kasten $0 \le x \le a$. Für $t > 0$ können sie sich frei im Kasten $0 \le x \le L > a$ bewegen.

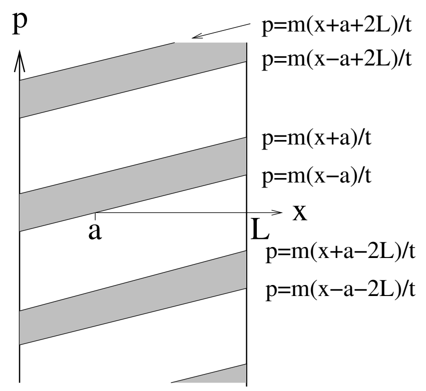
For this purpose we consider what happens to an ideal gas, if we remove the wall at time $t = 0$. Up to this time all atoms be in the box $0 \le x \le a$. For $t > 0$ the atoms can move freely in the larger box $0 \le x \le L > a$.

Alle Atome im Kasten $0 \le x \le a$ zur Zeit $t = 0$.



All atoms in the box $0 \le x \le a$ at time $t = 0$.

Für Zeiten $t > 0$ freie Bewegung im Kasten $0 \le x \le L$.



At times $t > 0$ free motion in the box $0 \le x \le L$.

Es stellt sich nun eine Schlierenstruktur ein: Im (x,p) Raum wechseln in kurzer Folge besetzte und unbesetzte Bereiche ab. Die Informationsentropie (mikroskopische Entropie) bleibt erhalten. Für $t \to \infty$ rücken die Streifen beliebig nahe zusammen. Man ersetzt nun das ρ durch ein ρ, das über einen Bereich im Γ-Raum gemittelt ist: Coarse graining. Die Annahme dabei ist, dass man aus der Schlierenstruktur keinen Nutzen mehr ziehen kann. Mit Wechselwirkung wird das noch augenfälliger: Dann zeigt die mittlere Einteilchendichte $\rho_1(p,x)$ keine Schlierenstruktur mehr, nur die N-Teilchendichte ρ.

Wir haben hier angenommen, dass die Teilchen an den Wänden ideal reflektiert werden. Ist dies nicht der Fall, so haben wir eine Kopplung an die Umgebung. Dies bewirkt ein Verschwinden der Schlierenstruktur und damit ein Anwachsen der Entropie des Gases im Kasten. Ein reiner Zustand gekoppelt an ein anderes System wird im Allgemeinen kein reiner Zustand bleiben, sondern als Gemisch seine Entropie erhöhen.

Now a streak structure develops: In the (x,p) space occupied and unoccupied regions change frequently. The information entropy (microscopic entropy) is conserved. For $t \to \infty$ the stripes become smaller and smaller. Then one replaces ρ by an ρ averaged in some region of the Γ-space: coarse graining. The assumption is, that one cannot draw any use out of the streak structure. The situation becomes more apparent, if one takes the interaction into account. Then the averaged one-particle density $\rho_1(p,x)$ does no longer show a streak structure, but the N-particle density ρ.

We have assumed that the particles are reflected ideally at the walls. If this is not the case, then the system is coupled to its surroundings. This induces a fading of the streak structure and consequently an increase of the entropy of the gas in the box. A pure state coupled to another system will not remain in generally a pure state, but develop into a mixture with increasing entropy.

28.c Thermodynamische Entropie

Die thermodynamische Entropie ist die maximale Informationsentropie für ein System mit gegebenen Erwartungswerten (z.B. für Energie, Volumen, etc.). Man ersetzt also das tatsächliche ρ durch ein gemitteltes. Dieser Mittelungsprozess (coarse graining) ergibt praktisch keinen Unterschied für Erwartungswerte wie $\langle H\rangle$, $\langle\hat{Q}_i\rangle$, aber einen wesentlichen Unterschied für die Entropie. Generell gilt

Informations-Entropie $\le$ thermodynamische Entropie

Bei den Erwartungswerten braucht man sich nicht auf Größen für das gesamte System zu beschränken. Man kann beispielsweise auch ortsabhängige Dichten einführen, oder wie wir nachfolgend beschreiben, mittlere Besetzungszahlen für Teilchen verschiedener Impulse.

28.c Thermodynamical entropy

The thermodynamical entropy is the maximal information entropy for a system with given expectation values (e.g. for energy, volume, etc.) One replace the actual ρ by an averaged one. This averaging (coarse graining) yields practically no difference for expectation values like $\langle H\rangle$, $\langle\hat{Q}_i\rangle$, but an essential difference for the entropy. Generally one has

information entropy $\le$ thermodynamical entropy

In considering expectation values one need not confine oneself to quantities of the whole system. One may for example introduce space-dependent densities, or as we will show in the following, averaged occupation numbers for particles of different momenta.

28.d Boltzmann-Gleichung

Gehen wir davon aus, dass wir das System durch die mittleren Besetzungen $\bar{n}$ beschreiben können, so ergibt sich folgendes Bild:

28.d Boltzmann-equation

If we now assume, that we can describe the system by the average occupation $\bar{n}$. Then the following picture emerges:

Die Entropie lässt sich durch die Besetzungszahlen ausdrücken, wobei sich herausstellt, dass wieder die Gln. (16.20, 16.21) gelten (wir lassen hier der Einfachheit die weiteren Quantenzahlen weg):

The entropy can be expressed in terms of the occupation numbers. It turns out, that again eqs. (16.20, 16.21) hold (for simplicities' sake we leave aside the other quantum numbers)

$$S = k_\mathrm{B} \sum_{\mathbf{k}} ((\pm(1 \pm \bar{n}_{\mathbf{k}}) \ln(1 \pm \bar{n}_{\mathbf{k}}) - \bar{n}_{\mathbf{k}} \ln \bar{n}_{\mathbf{k}})) \tag{28.6}$$

Für Fermionen (unteres Vorzeichen) ist das unmittelbar klar, da hier $n_{\mathbf{k}}$ nur die Werte 0 und 1 annimmt. Daher sind die Wahrscheinlichkeiten w_n für n-fache Besetzung als $w_0 = 1 - \bar{n}$, $w_1 = \bar{n}$ gegeben mit dem Beitrag

This is immediately clear for fermions (lower sign), since there the $n_{\mathbf{k}}$ assume only the values 0 and 1. Thus the probabilities w_n for n-fold occupation are given by $w_0 = 1 - \bar{n}$, $w_1 = \bar{n}$ with the contribution

$$-k_\mathrm{B}(w_0 \ln w_0 + w_1 \ln w_1) = -k_\mathrm{B}(1 - \bar{n}) \ln(1 - \bar{n}) - k_\mathrm{B}\bar{n} \ln \bar{n} \tag{28.7}$$

zur Entropie. Für Bosonen haben wir zunächst den Beitrag $-k_\mathrm{B} \sum_n w_n \ln w_n$ zur Entropie. Mittels Lagrange-Parametern κ und λ fügt man noch die Bedingungen für die Gesamtwahrscheinlichkeit 1 und für die mittlere Besetzung $\bar{n}$ hinzu, sodass

to the entropy. For bosons we have the contribution to the entropy $-k_\mathrm{B} \sum_n w_n \ln w_n$. One adds by means of Lagrange parameters κ and λ the conditions for total probability 1 and average occupation $\bar{n}$, so that

$$-k_\mathrm{B} \sum_n w_n \ln w_n + \kappa(\sum_n w_n - 1) + \lambda(\sum_n n w_n - \bar{n}) \tag{28.8}$$

zu variieren ist. Die Variation der w_n ergibt

has to be varied. The variation of w_n yields

$$-k_\mathrm{B}(1 + \ln w_n) + \kappa + \lambda n = 0. \tag{28.9}$$

Löst man die Gleichung nach w_n auf und bestimmt κ und λ aus den Nebenbedingungen, so erhält man die Verteilung (16.11) und durch Auswerten der Entropie wieder (16.20).

If one solves the equation with respect to w_n and determines κ and λ from the auxiliary conditions, then one obtains the distribution (16.11) and evaluates the entropy (16.20).

Die zeitliche Änderung der Entropie ergibt sich dann zu

The change of entropy in the course of time is then given by

$$\dot{S} = k_\mathrm{B} \sum_{\mathbf{k}} \dot{\bar{n}}_{\mathbf{k}} (\ln(1 \pm \bar{n}_{\mathbf{k}}) - \ln \bar{n}_{\mathbf{k}}) \tag{28.10}$$

Wir wissen aus Fermis goldener Regel, dass die Übergangswahrscheinlichkeit von einem Vielteilchenzustand n nach m gegeben ist durch

From Fermi's golden rule we now that the transition probability from a many-particle state n to m is given by

$$\Gamma_{m,n} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_n - E_m) |\langle n|V|m\rangle|^2 \tag{28.11}$$

Wir wenden dies nun an für ein System mit Zweiteilchen-Potential, in dem zwei Atome mit Impulsen $\hbar\mathbf{k}_3$ und $\hbar\mathbf{k}_4$ in Atome der Impulse $\hbar\mathbf{k}$ und $\hbar\mathbf{k}_2$ gestreut werden.

We apply this to a system interacting via two-particle interaction and consider the scattering of two atoms with momenta $\hbar\mathbf{k}_3$ and $\hbar\mathbf{k}_4$ into atoms with momenta $\hbar\mathbf{k}$ und $\hbar\mathbf{k}_2$.

Damit erhalten wir für die mittlere Besetzung des Einteilchenzustands mit dem Impuls $\hbar\mathbf{k}$ die (über den Ort integrierte) Boltzmann-Gleichung

Then we obtain for the average occupation of the one-particle state with momentum $\hbar\mathbf{k}$ die Boltzmann-equation (integrated over local space)

$$\dot{\bar{n}}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3,\mathbf{k}_4} \Gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3,\mathbf{k}_4} (\langle \hat{n}_{\mathbf{k}_3} \hat{n}_{\mathbf{k}_4} (1 \pm \hat{n}_{\mathbf{k}})(1 \pm \hat{n}_{\mathbf{k}_2})\rangle - \langle \hat{n}_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}_2} (1 \pm \hat{n}_{\mathbf{k}_3})(1 \pm \hat{n}_{\mathbf{k}_4})\rangle) \tag{28.12}$$

Der Faktor $\frac{1}{2}$ wurde eingeführt, da sonst die Streuung von $\mathbf{k}_3$, $\mathbf{k}_4$ und von $\mathbf{k}_4$, $\mathbf{k}_3$ doppelt gezählt würde. Man beachte, dass Γ auf Grund der Energie-Erhaltung und der Impuls-Erhaltung zwei δ-Faktoren enthält,

The factor $\frac{1}{2}$ has been introduced, since otherwise the scattering from $\mathbf{k}_3$, $\mathbf{k}_4$ and from $\mathbf{k}_4$, $\mathbf{k}_3$ would be counted twice. We note, that Γ contains two δ-factors because of energy conservation and momentum conservation,

$$\Gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3,\mathbf{k}_4} \propto \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} + \epsilon_{\mathbf{k}_2} - \epsilon_{\mathbf{k}_3} - \epsilon_{\mathbf{k}_4})\delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4) \tag{28.13}$$

Die Faktoren $\hat{n}_{\mathbf{k}_3}\hat{n}_{\mathbf{k}_4}$ unter dem Erwartungswert in (28.12) sind unmittelbar klar. Die Rate der Übergänge von $\mathbf{k}_3$ und $\mathbf{k}_4$ ist natürlich proportional zu den entsprechenden Besetzungen. Umgekehrt erfolgt auch eine Rückstreuung von $\mathbf{k}$, $\mathbf{k}_2$. Dies beschreibt der zweite Erwartungswert in (28.12). Ist das Gas sehr dünn, so kann man in den Erwartungswerten die Faktoren $1 \pm \hat{n}$ durch die 1 ersetzen. Für Fermionen sind die Faktoren leicht verständlich. Ist der Zustand mit Impuls $\hbar\mathbf{k}$ bereits besetzt, so kann nichts mehr hinein gestreut werden, daher der Faktor $1 - \hat{n}$. Für Bosonen erhält man stattdessen einen Faktor $1 + \hat{n}$. Der Prozess wird stimuliert, wenn der Zustand bereits besetzt ist.

The factors $\hat{n}_{\mathbf{k}_3}\hat{n}_{\mathbf{k}_4}$ in the expectation value in (28.12) are immediately obvious. The rate of the transitions from $\mathbf{k}_3$ and $\mathbf{k}_4$ is of course proportional to the corresponding occupations. There is also a back-scattering from $\mathbf{k}$, $\mathbf{k}_2$. This is described by the second expectation value in (28.12). If the gas is dilute, then one may replace the factors $1 \pm \hat{n}$ in the expectation values by 1. For fermions the factor can easily be understood. If the state with momentum $\hbar\mathbf{k}$ is already occupied, then it is not possible to scatter anything into this state, thus the factor $1 - \hat{n}$. For bosons one obtains instead a factor $1 + \hat{n}$. The process is stimulated, if the state is already occupied.

Man geht nun davon aus, dass zwischen Besetzungen keine Korrelationen bestehen, setzt also

One assumes, that there is no correlation between the occupations, thus one puts

$$A := \langle \hat{n}_{\mathbf{k}_3}\hat{n}_{\mathbf{k}_4}(1 \pm \hat{n}_{\mathbf{k}})(1 \pm \hat{n}_{\mathbf{k}_2})\rangle = \bar{n}_{\mathbf{k}_3}\bar{n}_{\mathbf{k}_4}(1 \pm \bar{n}_{\mathbf{k}})(1 \pm \bar{n}_{\mathbf{k}_2}). \tag{28.14}$$

und ähnlich für den anderen Erwartungswert

and similarly for the other expectation value

$$B := \bar{n}_{\mathbf{k}}\bar{n}_{\mathbf{k}_2}(1 \pm \bar{n}_{\mathbf{k}_3})(1 \pm \bar{n}_{\mathbf{k}_4}) \tag{28.15}$$

Dies ist eine wesentliche Näherung. Man bezeichnet sie als molekulares Chaos. Sie geht davon aus, dass Korrelationen zwischen den Besetzungen keine Rolle spielen. Damit folgt

This is an essential approximation. It is called molecular chaos. It assumes that correlations do not play an essential role. Then one obtains

$$\dot{S} = \frac{k_{\mathrm{B}}}{2} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3,\mathbf{k}_4} \Gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3,\mathbf{k}_4}(\ln(1 \pm n_{\mathbf{k}}) - \ln n_{\mathbf{k}})(A - B). \tag{28.16}$$

Berücksichtigen wir noch, dass Γ und $A-B$ gegen Vertauschung von $\mathbf{k}$ und $\mathbf{k}_2$ invariant sind, und dass bei Austausch des Paares $\mathbf{k}, \mathbf{k}_2$ mit dem Paar $\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4$ auch Γ invariant ist und $A-B$ sein Vorzeichen wechselt, dann können wir auch

If we take into account, that Γ and $A - B$ are invariant against interchange of $\mathbf{k}$ and $\mathbf{k}_2$, and that by the exchange of the pair $\mathbf{k}, \mathbf{k}_2$ with the pair $\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4$ again Γ is invariant and $A-B$ changes sign, then we may write

$$\dot{S} = \frac{k_{\mathrm{B}}}{8} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3,\mathbf{k}_4} \Gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3,\mathbf{k}_4}(\ln B - \ln A)(B - A) \tag{28.17}$$

schreiben. Offensichtlich wächst die Entropie S an bis man $B = A$ in allen Termen mit $\Gamma \neq 0$ hat oder äquivalent $\ln B = \ln A$. Ist $\ln B = \ln A$, so folgt

Obviously the entropy S increases until one has $A = B$ or equivalently $\ln B = \ln A$ for all terms with $\Gamma \neq 0$. If $\ln B = \ln A$, then one has

$$\nu_{\mathbf{k}} + \nu_{\mathbf{k}_2} = \nu_{\mathbf{k}_3} + \nu_{\mathbf{k}_4} \ \begin{matrix}\text{mit}\\ \text{with}\end{matrix}\ \nu_{\mathbf{k}} = \ln \frac{\bar{n}_{\mathbf{k}}}{1 \pm \bar{n}_{\mathbf{k}}}. \tag{28.18}$$

Da $\Gamma \neq 0$ nur für Energie-Erhaltung und Impuls-Erhaltung gilt und in unserem Fall die Anzahl der Teilchen erhalten ist, ist $A = B$ für

Since $\Gamma \neq 0$ holds only for energy-conservation and momentum-conservation and in our case there is also particle-conservation one has $A = B$ for

$$\nu_{\mathbf{k}} = -\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mathbf{v}\hbar\mathbf{k} - \mu) \tag{28.19}$$

erfüllt, was

which yields

$$\bar{n}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mathbf{v}\hbar\mathbf{k} - \mu)} \mp 1} \tag{28.20}$$

ergibt. Solange die Impuls-Erhaltung nicht gestört ist (z. B. durch Gefäßwände) können sich die Teilchen mit einer mittleren Geschwindigkeit $\mathbf{v}$ bewegen. Für $\mathbf{v} = \mathbf{0}$ ist dies die Bose- bzw. Fermi-Verteilung.

As long as momentum-conservation is not perturbed (e. g. by the walls of a vessel) the particles can move with an averaged velocity $\mathbf{v}$. For $\mathbf{v} = \mathbf{0}$ this is the Bose- and Fermi-distribution, resp.

29 Carnot-Prozess

Ein Carnot-Prozess ist ein Prozess, bei dem ein Arbeitsstoff reversibel zwischen zwei Wärmereservoiren arbeitet.
Bei einem optimalen Arbeiten der Maschine bleibt die Gesamt-Entropie erhalten. Falls die Entropie anwächst, verliert man reversible (z.B. mechanische) Energie gegen die zweitrangige Wärmeenergie.
Tatsächlich erzeugt jede periodisch arbeitende Maschine Entropie, um so mehr, je schneller sie arbeitet.
Ein reversibler Prozess ist daher eine Idealisierung: Er stellt die Grenze des Erreichbaren dar.

Prinzip des Carnot-Prozesses: Ein Kreisprozess in vier Stufen
α) isotherme Veränderung $T = T_1$. Der Arbeitsstoff nimmt aus einem Reservoir die Wärmemenge $Q_1 = T_1 \Delta S$ auf.
β) das System geht adiabatisch (S =const., wärmeisoliert) auf die Temperatur T_2 über.
γ) eine zweite isotherme Veränderung, $T = T_2$, der Arbeitsstoff gibt an ein Reservoir die Wärmemenge $Q_2 = T_2 \Delta S$ ab.
δ) das System geht adiabatisch (S =const.) auf die Temperatur T_1 zurück.

Wir betrachten nun die **Wärmebilanz** und beobachten

29 Carnot Cycle

A Carnot cycle is a process where some medium works reversible between two heat reservoirs and returns to its original state.
If the machine works optimally then the total entropy is conserved. If the entropy increases, then one looses reversible (e.g. mechanical) energy to the second-rate heat energy.

In reality each periodically working machine produces entropy, the more, the faster it runs.

A reversible process is an idealization: It shows the limit of what can be reached.

Principle of the Carnot process: A cycle in four steps
α) isothermal change at $T = T_1$. The working medium takes an amount of heat $Q_1 = T_1 \Delta S$ out of the reservoir with temperature T_1.
β) The system goes adiabatically (S =const., heat insulated) to the temperature T_2.
γ) a second isothermal change, $T = T_2$, the working medium gives to the second reservoir the amount $Q_2 = T_2 \Delta S$.
δ) the system goes adiabatically (S =const.) back to temperature T_1.

We consider now the **heat balance** and observe

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}. \tag{29.1}$$

Dies kann zur Festlegung einer Temperaturskala ohne ideales Gas verwendet werden.

Für die **Energie-Bilanz** findet man: Der Arbeitsstoff nimmt $Q_1 = T_1 \Delta S$ an Wärme auf und gibt $Q_2 = T_2 \Delta S$ an Wärme ab. Auf Grund der Energie-Erhaltung ist die Arbeit A, die er in Form von mechanischer oder elektrischer Energie abgibt,

This can be used to determine the temperature scale without ideal gas.

For the **energy balance** one finds: The working medium takes the amount $Q_1 = T_1 \Delta S$ of heat and delivers $Q_2 = T_2 \Delta S$ of heat. Energy conservation requires, that the work A done by this medium is

$$A = Q_1 - Q_2 = (T_1 - T_2)\Delta S. \tag{29.2}$$

29.a Verschiedene Anwendungen

Der Carnot-Prozess kann auf verschiedene Weise eingesetzt werden:

29.a Various Applications

The Carnot cycle can be used in various ways:

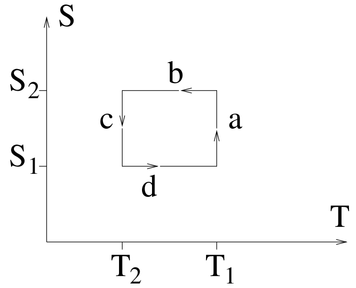
29.a.α Wärmekraftmaschine

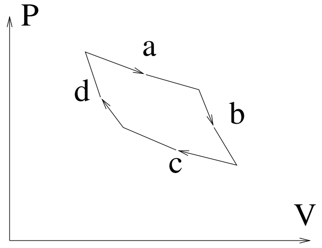
29.a.α Heat engines

Im T, S- und im P, V-Diagramm ergibt sich folgendes Bild

In the T, S- and the P, V-diagram one obtains the following picture

Carnot-Prozess der Wärmekraftmaschine im ST- und im PV-Diagramm





Carnot cycle of the heat engine in the ST and the PV-diagram

Die geleistete Arbeit ist $A = \oint P \mathrm{d}V$. In (25.21) haben wir gezeigt, dass $\partial(P, V, N) = \partial(T, S, N)$. Also ist die in das System gesteckte Netto-Wärme

The work delivered is $A = \oint P \mathrm{d}V$. In (25.21) we have shown that $\partial(P, V, N) = \partial(T, S, N)$. Therefore the net heat

$$Q_1 - Q_2 = \oint T \mathrm{d}S = \oint P \mathrm{d}V = A \tag{29.3}$$

gleich der Arbeit A. Die eingeschlossenen Flächen sind auf beiden Figuren gleich. Der ideale Wirkungsgrad ergibt sich aus dem Verhältnis der gewonnenen Arbeit A zur hineingesteckten Wärme Q_1.

fed into the system equals the work A done by the system. The enclosed areas in both figures are equal. The ideal efficiency is the ratio of the obtained work A to the heat Q_1 fed into the machine,

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1. \tag{29.4}$$

29.a.β Wärmepumpe

29.a.β Heat Pump

Die Wärmepumpe arbeitet in der umgekehrten Richtung. Man steckt Arbeit $-A$ hinein (mechanisch oder elektrisch) und holt Wärme bei der höheren Temperatur T_2 heraus. Der ideale Wirkungsgrad ergibt sich dann aus dem Verhältnis der Wärmemenge Q_2 zur Arbeit $-A$

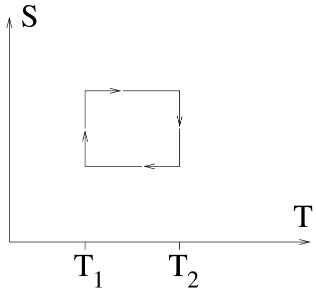
The heat pump works the other way around. One feeds work $-A$ into these machines (mechanical or electrical) and extracts heat at the higher temperature T_2. The ideal efficiency is obtained from the ratio of the heat Q_2 to the work $-A$.

$$\eta = \frac{Q_2}{-A} = \frac{T_2}{T_2 - T_1} = \frac{1}{1 - T_1/T_2} > 1. \tag{29.5}$$

Die Wärmepumpe wandelt nicht nur die Arbeit in Wärme um, sondern pumpt auch noch Wärme aus dem kalten Reservoir in das warme.

The heat pump does not only convert work into heat, but pumps moreover heat from the cold reservoir to the warm one.

Kreisprozess der Wärmepumpe



Carnot cycle of the heat pump

29.a.γ Kältemaschine

29.a.γ Refrigerator

Die Kältemaschine arbeitet in der gleichen Richtung wie die Wärmepumpe, nur ist man nun an der Wärme interessiert, die dem kälteren System entzogen wird. Daher ist der Wirkungsgrad jetzt gegeben durch das Verhältnis der Wärmemenge Q_1 zur Arbeit $-A$, im Idealfall also

The refrigerator works in the same direction as the heat pump. However, now one is interested in the heat which is extracted from the colder reservoir. Thus the efficiency is now given by the ratio of the heat Q_1 to the work $-A$, in the ideal case

$$\eta = \frac{Q_1}{-A} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}. \tag{29.6}$$

Für einen konventionellen Kühlschrank, bei dem $T_2 - T_1 \ll T_1$, kann man $\eta > 1$ haben. Für eine ausgesprochene Tieftemperaturanlage mit $T_1 \ll T_2 - T_1$ wird dieser Wirkungsgrad $\eta \ll 1$.

For a conventional refrigerator, where $T_2 - T_1 \ll T_1$, one can have $\eta > 1$. For a real low-temperature machine where $T_1 \ll T_2 - T_1$ one has an efficiency $\eta \ll 1$.

Vergessen Sie nicht, die Temperaturen T bei diesen Rechnungen in Kelvin einzusetzen.

Do not forget to insert the temperatures T in kelvin for these calculations.

29.b Exergie

29.b Exergy

Es ist viel von der Energie-Krise die Rede. Tatsächlich handelt es sich dabei nicht um eine Energie-Krise. Die Energie ist ja erhalten. Vielmehr wissen wir jetzt, dass Wärmeenergie gewissermaßen eine Energie zweiter Klasse ist. Sie lässt sich nur begrenzt in Energie erster Klasse wie mechanischer oder elektrischer Energie umwandeln. Daher stellt sich die Frage: Wenn man eine bestimmte Substanz in einer vorgegebenen Umgebung hat, wieviel Arbeit kann man maximal beim Übergang dieser Substanz in das Gleichgewicht der Umgebung an Arbeit herausholen? Diese Größe wird auch als Exergie bezeichnet.

There is much talk about the energy crisis. In reality it is not an energy crisis. After all energy is conserved. However, we know meanwhile that heat is in a certain sense a second class energy. It can only be transformed in a limited amount into an energy of first class like mechanical or electrical energy. Therefore one asks the question: If one has a certain substance in a given environment, how much work can one extract from this substance by bringing it into equilibrium with the environment? This work is called exergy.

Wir nehmen an, dass wir mit zwei Teilchensorten arbeiten und dass das Reservoir (die Umgebung) Temperatur T_0, Druck P_0 und die chemischen Potentiale μ_{a0} und μ_{b0} hat.

We assume, that we work with two species of particles and that the reservoir (environment) has temperature T_0, pressure P_0, and the chemical potentials μ_{a0} and μ_{b0}.

Wir führen nun mehrere Arbeitsgänge durch, bei denen das System reversibel mechanische Arbeit gegen den äußeren Druck leistet und zwar

Now we perform several steps, in which the system will deliver mechanical work against the external pressure

$$A = \int (P - P_0)\mathrm{d}V = \int P\mathrm{d}V - P_0(V_0 - V) \tag{29.7}$$

mit

with

$$P\mathrm{d}V = -\mathrm{d}E + T\mathrm{d}S + \mu_a \mathrm{d}N_a + \mu_b \mathrm{d}N_b. \tag{29.8}$$

In einem ersten Schritt halten wir S, N_a und N_b konstant und verändern V bis unsere Substanz die Temperatur der Umgebung hat, $T = T_0$. Dann gilt

In a first step we keep S, N_a, and N_b fixed and change V until our substance has the temperature of the environment, $T = T_0$. Then we have

$$P\mathrm{d}V = -\mathrm{d}E, \quad \mathrm{d}S = 0, \quad \mathrm{d}N_a = 0, \quad \mathrm{d}N_b = 0. \tag{29.9}$$

In einem zweiten Schritt halten wir T_0, N_a, N_b fest und verändern das Volumen unserer Substanz bis $\mu_a = \mu_{a0}$. Dann gilt

In a second step we keep T_0, N_a, N_b fixed and change the volume of our substance until $\mu_a = \mu_{a0}$. Then we have

$$P\mathrm{d}V = -\mathrm{d}E + T_0\mathrm{d}S, \quad \mathrm{d}N_a = 0, \quad \mathrm{d}N_b = 0. \tag{29.10}$$

In einem dritten Schritt bauen wir eine semipermeable Wand ein, die für die Teilchen a durchlässig ist, da diese bereits im Gleichgewicht mit dem Reservoir stehen, aber für die Teilchen b undurchlässig. Beim Verschieben der Wand folgt dann

In a third step we introduce a semipermeable membrane, which allows particles a to pass but is impermeable to particles b. If we move this membrane, then we have

$$P\mathrm{d}V = -\mathrm{d}E + T_0\mathrm{d}S + \mu_{a0}\mathrm{d}N_a, \quad \mathrm{d}N_b = 0. \tag{29.11}$$

Insgesamt ergibt sich dann für die gewonnene Arbeit

In total the system has done the work

$$\begin{aligned} A &= -\int \mathrm{d}E + T_0 \int \mathrm{d}S + \mu_{a0} \int \mathrm{d}N_a - P_0(V_0 - V) \\ &= E - E_0 + T_0(S_0 - S) + \mu_{a0}N_{a0} - \mu_{a0}N_a - P_0V_0 + P_0V. \end{aligned} \tag{29.12}$$

Berücksichtigt man, dass nach dem dritten Schritt auch die Substanz b im Gleichgewicht mit dem Reservoir ist, $N_b = N_{b0}$, und dass

If we consider that the substance b is in equilibrium with the reservoir after the third step, $N_b = N_{b0}$, and that

$$E_0 = T_0S_0 - P_0V_0 + \mu_{a0}N_{a0} + \mu_{b0}N_{b0}, \tag{29.13}$$

dann folgt für die Arbeit, die man aus der Substanz maximal herausholen kann,

then we obtain for the work, which can maximally be extracted from the substance

$$A = E - T_0S + P_0V - \mu_{a0}N_a - \mu_{b0}N_b. \tag{29.14}$$

Dies ist also die Exergie der Substanz. Sie ist auch die minimale Arbeit, die man aufwenden muss, um diese Substanz in der vorgegebenen Umgebung zu erzeugen.

This is the exergy of the substance. It is simultaneously the minimum amount of work required to produce this substance in the given environment.

Versehen wir in (27.10) die ungestrichenen Größen mit Indices $_0$ und nehmen wir dann von den gestrichenen Größen die Striche weg, so erhalten wir für das Potential $K_0 = E_0 - \mu_{a0}N_{a0} + P_0V_0 - T_0S_0 = \mu_{b0}N_{b0}$ die Ungleichung

If we add an index $_0$ to the unprimed quantities in eq. (27.10) and remove the primes from the primed quantities, then we obtain for the potential $K_0 = E_0 - \mu_{a0}N_{a0} + P_0V_0 - T_0S_0 = \mu_{b0}N_{b0}$ the inequality

$$S \le S_0 + \frac{1}{T}(E - E_0 + \mu_{a0}(N_{a0} - N_a) - P_0(V_0 - V)) \tag{29.15}$$

und damit $A \ge 0$. Wie erwartet kann diese Arbeit nie negativ sein.

and thus $A \ge 0$. As expected this work can never be negative.