D Thermodynamik und Entropie

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

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

oder wenn wir das verallgemeinerte Potential K durch

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

einführen, können wir

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

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

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

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

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

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,

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

Dieser Ausdruck lässt sich sowohl

$$\frac{\partial K}{\partial \beta} = \frac{1}{\beta}(E - \sum_i f_i Q_i - K) \tag{23.6}$$

wie auch

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

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

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

23.b Entropie

Wir hatten für die kanonische und die verallgemeinerten kanonischen Gesamtheiten gefunden

$$\begin{array}{llllll} \text{Gesamtheit} & Y & K & f & Q & \mathrm{d}K \\ \text{kanonisch} & Z & F & - & - & \mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T \\ \text{kanonisch} & \tilde{Z} & G & -P & V & \mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P \\ \text{großkanonisch} & Y & J & \mu & N & \mathrm{d}J = -S\mathrm{d}T - N\mathrm{d}\mu. \end{array} \tag{23.9}$$

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

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

Für die mikrokanonische Gesamtheit hatten wir

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

Daraus ergibt sich dann mit der Definition (23.10)

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

in Übereinstimmung mit der ursprünglichen Definition. Man beachte, dass

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

Damit können wir den Entropie-Operator

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

definieren, der sich für unsere verallgemeinerten kanonischen Gesamtheiten

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

ergibt. Damit finden wir

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

und

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

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

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

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. 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.

24 Zweite Ableitungen der thermodynamischen Potentiale und Schwankungen

24.a Die Ableitungen

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

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

Die zweite ergibt sich zu

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

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. Für das großkanonische Ensemble folgt dann

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

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.)
Wir betrachten nun weiter

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

und damit

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

mit

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

Wir beobachten noch

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

Für das kanonische Ensemble folgt

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

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.

24.b Spezielle zweite Ableitungen

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

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

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

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

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

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

Für ein ideales klassisches einatomiges Gas folgt

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

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

Ähnlich unterscheidet man bei der Kompressibilität zwischen adiabatischer und isothermer,

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

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,

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

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.c Funktional (Jacobi)-Determinante

Für die Jacobi-Determinante

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

gilt die Kettenregel

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

Man beachte, dass

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

und

$$\partial(f,g) = -\partial(g,f) \qquad (25.13)$$

gilt.

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

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

woraus

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

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

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

Wir formen weiter um

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

und damit

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

Aus der Integrabilitätsbedingung (25.7)

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

folgt

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

und damit

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

und ähnlich

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

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,

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

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

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

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

26 Positivität der Entropie: Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

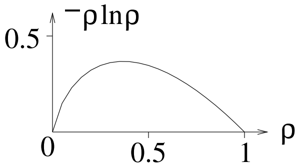
26.a Positivität

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

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

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.

$-\rho \ln \rho$ *gegen* ρ



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

26.b Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

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,

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

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

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

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.

27 Extremaleigenschaften der Entropie

27.a Eine Ungleichung

Es seien ρ und ρ' zwei statistische Operatoren mit Eigenzuständen

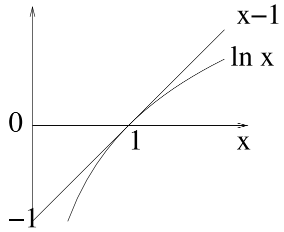
$$\rho|n\rangle = \rho_n|n\rangle, \quad \rho'|\nu\rangle = \rho'_\nu|\nu\rangle. \tag{27.1}$$

Dann ist

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

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

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



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

und

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

d.h.

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

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.

27.b Mikrokanonische Gesamtheit

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

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

Dann folgt

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

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.

27.c Verallgemeinerte (groß)kanonische Gesamtheit

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

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

und ρ' ein beliebiger statistischer Operator. Dann folgt

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

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

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

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

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

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 $(T = 0)$, $E \le E'$.

27.d Informationsentropie

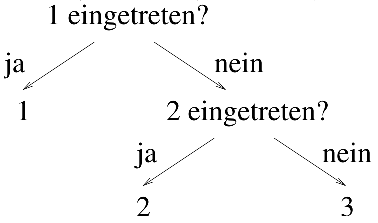
Der Ausdruck

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

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, $\mathrm{ld}\rho = {}^2\mathrm{log}\rho = \ln\rho/\ln 2$. 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

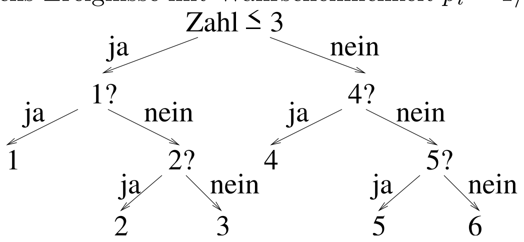
$$I = -\sum_n \rho_n \mathrm{ld}\rho_n. \tag{27.13}$$

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 $8/3 = 2.667$.
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.

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.a Konstanz der Informationsentropie

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

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

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

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

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

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

Es gilt also

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

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

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

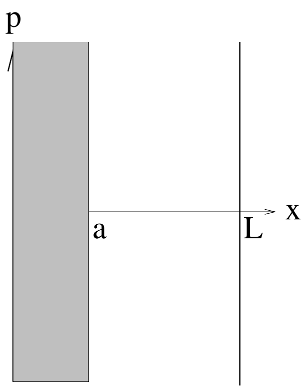
Die Informationsentropie eines abgeschlossenen Systems ist also konstant. Dies gilt auch für klassische Systeme.

28.b Reversible und irreversible Expansion eines idealen klassischen Gases

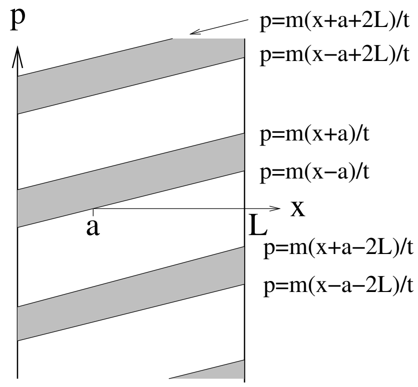
Wir betrachten nun ein wärmeisoliertes ideales Gas.
Zunächst betrachten wir das System unter **langsamer Expansion**: Das System gibt dabei Energie $P\mathrm{d}V$ ab. Daher gilt $\mathrm{d}E = -P\mathrm{d}V$ und daraus $T\mathrm{d}S = 0$, d.h. S =const. Es handelt sich um einen adiabatischen Vorgang. 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.
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.
Es stellen sich die Fragen: Nimmt die Entropie wirklich zu? Kommt das System wirklich in das thermische Gleichgewicht?
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 $0 \leq x \leq a$. Für $t > 0$ können sie sich frei im

Kasten $0 \leq x \leq L > a$ bewegen.

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



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



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.

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 $\leq$ 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.d Boltzmann-Gleichung

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

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

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

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

zur Entropie. Für Bosonen haben wir zunächst den Beitrag $-k_{\rm B} \sum_n w_n \ln w_n$ 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

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

zu variieren ist. Die Variation der w_n ergibt

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

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).
Die zeitliche Änderung der Entropie ergibt sich dann zu

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

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

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

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

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

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,

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

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

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

und ähnlich für den anderen Erwartungswert

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

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

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

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

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

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

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

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

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

erfüllt, was

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

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.

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

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

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,

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

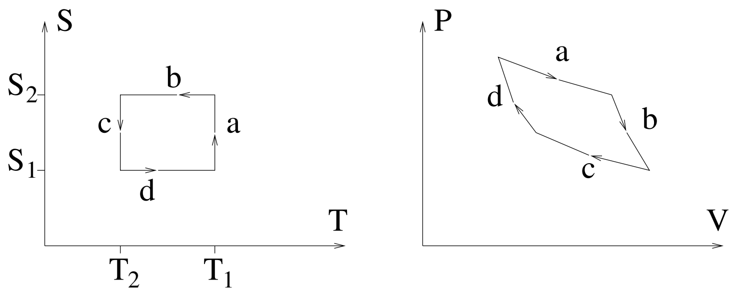
29.a Verschiedene Anwendungen

Der Carnot-Prozess kann auf verschiedene Weise eingesetzt werden:

29.a.α Wärmekraftmaschine

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

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



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

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

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.

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

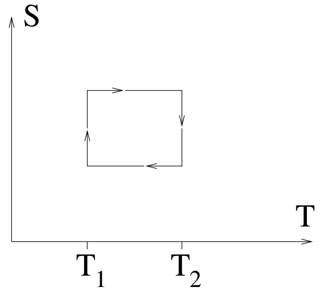
29.a.β Wärmepumpe

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 $-A$

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

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

Kreisprozess der Wärmepumpe



29.a.γ Kältemaschine

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

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

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 $\eta \ll 1$.
Vergessen Sie nicht, die Temperaturen T bei diesen Rechnungen in Kelvin einzusetzen.

29.b Exergie

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

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

mit

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

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

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

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

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

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

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

Insgesamt ergibt sich dann für die gewonnene Arbeit

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

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

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

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

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

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.
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

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

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