

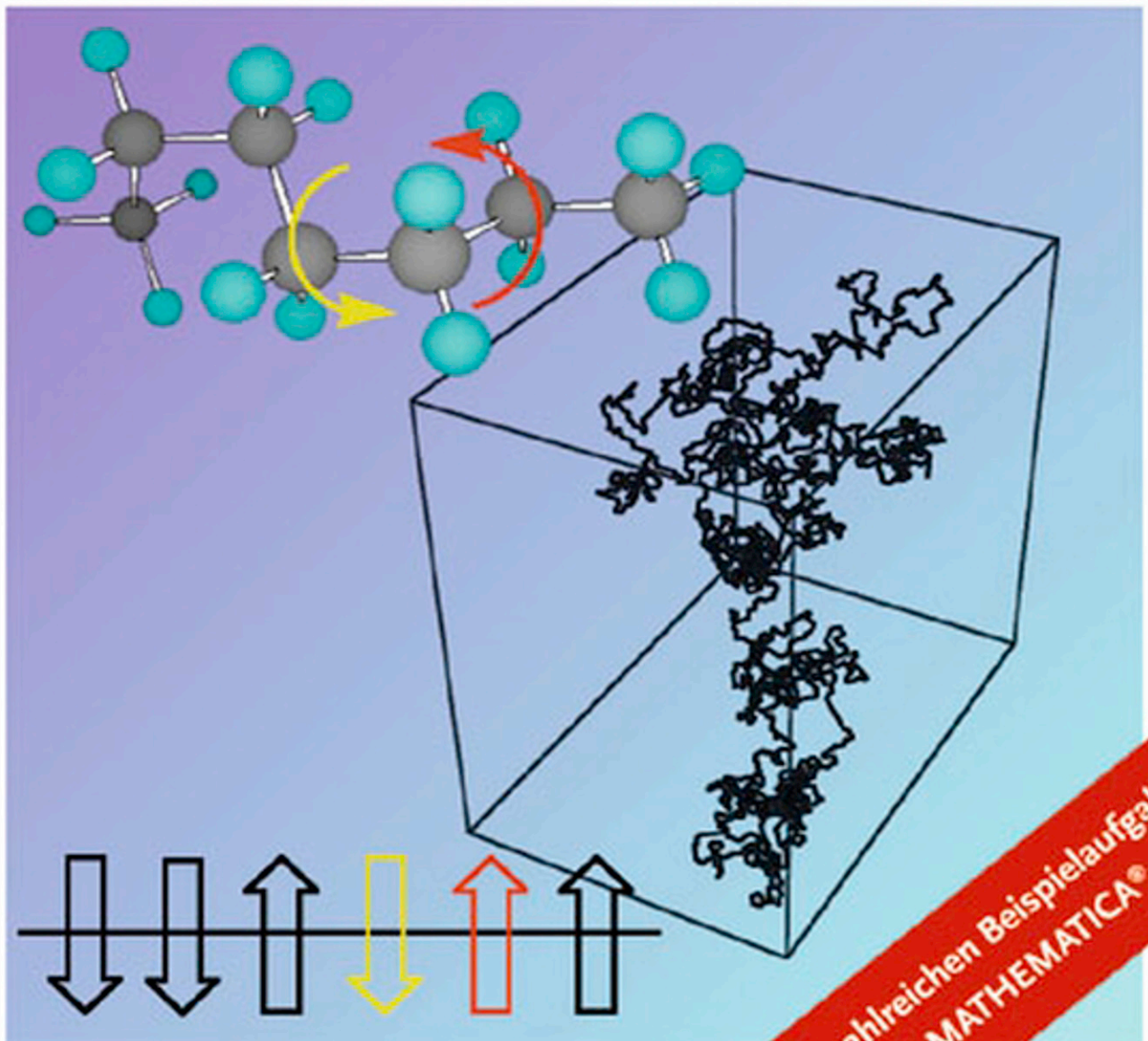
LEHRBUCH PHYSIK

Reinhard Hentschke

WILEY-VCH

Statistische Mechanik

Eine Einführung für Physiker, Chemiker
und Materialwissenschaftler



Mit zahlreichen Beispielaufgaben
in MATHEMATICA®

Reinhard Hentschke

Statistische Mechanik

Eine Einführung für Physiker, Chemiker
und Materialwissenschaftler

Reinhard Hentschke

Statistische Mechanik

Eine Einführung für Physiker, Chemiker und
Materialwissenschaftler



WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Autor

Prof. Dr. Reinhard Hentschke
Institut für Materialwissenschaften
Bergische Universität Wuppertal
Hentschk@uni-wuppertal.de

Das vorliegende Werk wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autor und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

**Bibliografische Information
Der Deutschen Bibliothek**

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

© 2004 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,
Weinheim

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden.

Printed in the Federal Republic of Germany
Gedruckt auf säurefreiem Papier

Druck betz-Druck GmbH, Darmstadt
Bindung Großbuchbinderei J. Schäffer GmbH & Co. KG, Grünstadt

ISBN 3-527-40450-3

Inhaltsverzeichnis

1	Thermodynamische Grundlagen	1
1.1	Einige Variablen und Begriffe	1
1.2	Konstanten, Einheiten, Konventionen und Tabellen	4
1.3	Erster Hauptsatz	4
1.4	Zweiter Hauptsatz	14
1.5	Dritter Hauptsatz	55
1.6	Eine Brücke zur Statistischen Mechanik	56
2	Ensembles der Statistischen Mechanik	59
2.1	Kanonisches Ensemble	62
2.2	Mikrokanonisches Ensemble	92
2.3	Verknüpfung verschiedener Ensembles	95
2.4	Molekulardynamik-Simulation	99
2.5	Verallgemeinerte Ensembles	128
3	Systeme ohne direkte Wechselwirkung	141
3.1	Photonengas	141
3.2	Phononengas	146
3.3	Elektronengas	153
3.4	Verdünnte atomare und molekulare Gase	155
3.5	Adsorptionsgleichgewicht verdünnter Gase	161
4	Klassische Fluide	169
4.1	Struktur	169
4.2	Streuung	173
4.3	Spezielle Konzepte	176
4.4	Molekulare Dynamik	185
5	Fluktuationen	191
5.1	Einstein-Fluktuationstheorie	191
5.2	Thermisch fluktuierende Membran	196
5.3	Entropische Kräfte durch räumliche Beschränkung	201
6	Phasenübergänge und kritische Phänomene	203
6.1	<i>Mean field</i> -Orientierungsphasenübergänge	203

6.2	Der Ordnungsparameter	216
6.3	Ginzburg-Landau-Entwicklung der freien Energie	217
6.4	Ordnungsparameterentwicklung in homogenen Systemen	218
6.5	Fluktuationskorrelationen nahe T_c	228
6.6	Die Skalenhypothese	230
6.7	Die Renormierungsgruppe	233
6.8	Konforme Invarianz	240
6.9	Skaleninvarianz ohne Hamilton-Funktion	243
7	Monte Carlo-Methoden in der Statistischen Mechanik	255
7.1	Markov-Ketten und Metropolis-Algorithmus	256
7.2	Metropolis-Algorithmus im NVT -Ensemble	263
7.3	Simulation von atomaren Systemen	264
7.4	Monte Carlo-Schritte im NPT -Ensemble	266
7.5	Monte Carlo-Schritte im μVT -Ensemble	267
7.6	<i>Bias</i> -Monte Carlo und <i>non Boltzmann sampling</i>	270
8	Konformationen linearer Polymere	289
8.1	Transfermatrix und <i>RIS</i> -Approximation	291
8.2	Gitterstatistik von Polymersystemen	314
8.3	Elastizität von Polymernetzwerken	321
8.4	Die Flory-Berechnung des Exponenten ν	324
8.5	Die <i>self consistent field</i> -Methode	326
8.6	Rosenbluth-Monte Carlo für Oligomere	332
	Literaturverzeichnis	337
	Index	343

Vorbemerkungen

Diese einsemestrige, einführende Vorlesung in die klassische Statistische Mechanik richtet sich an Studenten der Physik und der Chemie (mit Schwerpunkt Physikalische Chemie) sowie an Materialwissenschaftler mit starker Orientierung auf diese Fachrichtungen.

Die Vorlesung beschäftigt sich mit der mathematischen Beschreibung von subatomaren, atomaren und molekularen Vielteilchensystemen. In der Mechanik bzw. Quantenmechanik steht ursprünglich das einzelne Teilchen im Vordergrund, d.h. seine Bewegung unter dem Einfluss äußerer Kräfte bzw. seine Energieeigenwerte und Eigenfunktionen. In der Statistischen Mechanik tritt das einzelne Teilchen in den Hintergrund zugunsten einer mathematischen Beschreibung der Gesamtheit bzw. des Ensembles. Beispielsweise ist die Trajektorie eines einzelnen Gasmoleküls bedeutungslos. Interessant dagegen sind die Eigenschaften des Gases insgesamt. Es treten neue, „bisher unbekannte“ Größen auf: die Temperatur und, fundamentaler noch, die Entropie. Die Verbindung mit der Mechanik (Hamilton-Funktion) oder der Quantenmechanik (Hamilton-Operator) wird mittels der so genannten Zustandssumme hergestellt. Die Statistische Mechanik erklärt somit die makroskopischen Eigenschaften der Materie auf der Basis der mikroskopischen Wechselwirkung der Moleküle, Atome bzw. auch der subatomaren Teilchen. Materie bedeutet hier Gase, Flüssigkeiten, Festkörper sowie die so genannte weiche Materie im Bereich der Biologie (z.B. Zellmembranen) oder der Technik (z.B. polymere Werkstoffe).

Eine unabhängige theoretische Grundlage für das Verständnis makroskopischer Materie- oder Materialeigenschaften liefert die Thermodynamik. Anders als die Statistische Mechanik ist sie eine phänomenologische Theorie. D.h. sie wurde auf der Basis weniger experimentell gut abgesicherter Postulate, den so genannten Hauptsätzen, entwickelt. Die Thermodynamik erlaubt die mathematische Beschreibung chemischer oder physikalischer Materialeigenschaften makroskopischer Systeme auf der Grundlage makroskopischer Kontrollparameter wie Druck, Temperatur, Zahl der Komponenten oder deren Massenverhältnissen.

Wir werden mit einer Einführung in die Grundlagen der Thermodynamik beginnen¹ und anschließend eine Brücke zur Statistischen Mechanik schlagen. Obwohl die Statistische Mechanik die Thermodynamik beinhaltet und unter Einbeziehung der Quantentheorie weit darüber hinausgeht, ist dieses Vorgehen sinnvoll. Viele grundsätzliche Gleichungen bzw. Bedingungen an das System treten in der Thermodynamik klarer hervor. Dies liegt an dem zusätzlichen mathematischen Apparat der Statistischen Mechanik. Selbst erfahrenen Forschern kann es daher passieren, dass sie Näherungen einführen und damit Resultate erhalten, die bei genauem Hinschauen inkonsistent mit thermodynamischen Beziehungen sind.

Eine einsemestrige Vorlesung erzwingt eine starke Einschränkung der Themengebiete². Was die Statistische Mechanik angeht, so folgt der vorliegende Text in wesentlichen Punkten dem Buch von Chandler [2]³. Dies beinhaltet die Einführung statistischer Ensembles, die Behandlung der „üblichen“ nicht bzw. schwach wechselwirkenden Modellsysteme im Bereich der Photonen, der Phononen, der Elektronen in Metallen und der atomaren bzw. molekularen Gase. Darüber hinaus werden Aspekte aus den folgenden Themenbereichen behandelt: klassi-

¹Wir folgen dabei weitgehend der Darstellung im Atkins [1].

²Ergänzendes Material zu den Grundlagen aus der Mechanik, Elektrodynamik und Quantenmechanik findet der Leser auf der Webseite <http://constanze.materials.uni-wuppertal.de/Skripten.html>.

³Gewisse Anleihen werden auch bei den folgenden Autoren gemacht: [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13].

sche Fluide, strukturelle Fluktuationen, Phasenübergänge und kritische Phänomene, Computersimulationen in der Statistischen Mechanik sowie Statistische Mechanik der Konformation von Makromolekülen. Einige Abschnitte hieraus ⁴ sind nicht gedacht, die in ihnen behandelte Materie im Detail zu präsentieren. Vielmehr sollen begriffliche Grundlagen geschaffen und Querverbindungen aufgezeigt werden, die später anderswo vertieft werden sollten. Beispielsweise erläutert Abschnitt 6.9 Zusammenhänge zwischen den Grundlagen der kritischen Phänomene einerseits und den Themen Perkolation und „Chaos-Theorie“ andererseits.

Die meisten der Aufgaben sind Standardaufgaben und dienen zur Vertiefung des Stoffes. Einige Aufgaben sind jedoch umfangreicher und enthalten mehr Hinweise zur Lösung. Sie dienen zur selbstständigen Einführung in Themen, die zwar wichtig sind, die aber die Vorlesung „verzetteln“, wenn sie einen zu breiten Raum bekommen. Beispielsweise behandelt die Aufgabe 9 einige der Grundlagen mizellarer Systeme, die ein wichtiges Teilgebiet der modernen Kolloidforschung sind.

Ich möchte an dieser Stelle meinen Dank aussprechen an Herrn Dipl. Phys. Hendrik Kabrede für eine Reihe von wertvollen Hinweisen sowie für seine Simulationsrechnungen zum 3D-Ising-Modell sowie zur Wärmekapazität im Fall des Thermostaten nach Nosé-Hoover und an Frau Susanne Christ für das T_EXen meiner Notizen. Mein Dank gilt ebenfalls den Studenten für ihre Mitarbeit und Kommentare in den Vorlesungen.

Reinhard Hentschke

Bergische Universität
Fachbereich Mathematik und Naturwissenschaften
Gauß-Str. 20
42097 Wuppertal
e-mail: hentschk@uni-wuppertal.de
<http://constanze.materials.uni-wuppertal.de>

⁴6.7-6.9, 7.4-7.6, 8.5-8.6

1 Thermodynamische Grundlagen

Wie in den Vorbemerkungen erwähnt wurde, ist die Thermodynamik eine phänomenologische bzw. auf der Erfahrung aufbauende Theorie, die sich aus Postulaten, den so genannten Hauptsätzen, entwickeln lässt. Dabei sollte der Anfänger insbesondere auf das Resultat der Kombination des ersten mit dem zweiten Hauptsatz achten. Dieses Resultat besteht im Wesentlichen in zwei Ungleichungen. Diese wiederum besagen, dass bei einem spontan ablaufenden Vorgang oder Prozess die so genannte freie Energie bzw. freie Enthalpie erniedrigt werden. Wenn keine Erniedrigung mehr erfolgt, dann ist das Gleichgewicht erreicht, und aus den beiden Ungleichungen sind Gleichungen geworden. Es sind die Konsequenzen dieser beiden Gleichungen, die in diesem Kapitel in erster Linie betrachtet werden. Besonderes Augenmerk verdient auch der letzte Abschnitt des Kapitels. Dort wird die Thermodynamik, die als makroskopische Theorie keine Atome oder Moleküle bzw. andere elementare Bausteine der Materie kennt, mit der Statistischen Mechanik verknüpft.

1.1 Einige Variablen und Begriffe

In diesem Text kommt es vor, wenn auch selten, dass der gleiche Buchstabe mehrfache Bedeutungen hat. Die jeweilige Bedeutung ist allerdings leicht im entsprechenden Kontext erkennbar.

System und Subsystem: Ein „großer Behälter“, der gleichförmig mit Materie ausgefüllt ist. Groß bedeutet, dass Randeffekte durch die Behälterwände vernachlässigbar sind (siehe auch thermodynamischer Limes). Subsysteme sind kleinere Teile eines Systems, die aber jedes für sich immer noch die Kriterien eines Systems erfüllen.

Systeme werden häufig danach unterschieden, ob sie isoliert (keinerlei Wechselwirkung mit der Umgebung findet statt), geschlossen (nur Energieaustausch ist möglich) oder offen (Energie und Teilchenaustausch sind möglich) sind.

Phase: Ein Zustand der Materie, in dem sie bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung und ihres physikalischen Zustands vollständig gleichförmig ist.

Komponenten: Die Anzahl der unabhängigen Substanzen im System (die Einfluss auf seinen Makrozustand haben).

Einige häufig vorkommende Größen:

E: Gesamtenergie des Systems (innere Energie)

N: Gesamtteilchenzahl (Edelgasatome, Moleküle, Photonen,...) im System

V: Volumen des Systems

ρ : Teilchendichte im System ($\rho = N/V$)

T: Temperatur

P: Druck

S: Entropie

H: Enthalpie

F: (Helmholtz) freie Energie

n: Anzahl der Mole einer Substanz ($n = N/N_A$; N_A : Avogadro-Konstante)

x_i : Molenbruch ($x_i \equiv n_i/n$; n_i : Mole der Komponente i ; $\sum_i n_i = n$)

μ_i : chemisches Potenzial der Komponente i

Makrozustand: Die Größen E , N und V definieren den Makrozustand des isolierten Systems.

Mikrozustand: Auf der Ebene der Teilchen lässt sich ein Makrozustand durch eine große Zahl von Mikrozuständen $\Omega(E, N, V)$ realisieren.

Im Kontext des klassischen N -Teilchensystems ist ein Mikrozustand definiert durch die Angabe des Phasenraumpunktes ($\vec{r}_1(t), \vec{r}_2(t), \dots, \vec{r}_N(t); \vec{p}_1(t), \vec{p}_2(t), \dots, \vec{p}_N(t)$) zum Zeitpunkt t . Hier sind die \vec{r}_i die Orts- und die \vec{p}_i die Impulsvektoren der Teilchen. D.h. zum Zeitpunkt $t + \delta t$ liegt in der Regel ein anderer Mikrozustand mit der gleichen Gesamtenergie E vor. Beide sind aber gleich wahrscheinlich. Dies ist die Annahme der Gleichheit der *a priori* Wahrscheinlichkeiten. Das quantenmechanische Analogon ist die Lösung der Schrödinger-Gleichung dieses N -Teilchensystems zum Energieeigenwert E . Anders gesagt ist in der Quantenmechanik ein Mikrozustand durch die vollständige Liste der mit $E = \text{konstant}$ konsistenten Quantenzustände der Einteilchenwellenfunktionen festgelegt.

Gleichgewicht: Ein System strebt die Maximierung der Anzahl seiner Mikrozustände an und erreicht dieses Maximum im Gleichgewicht.

Thermodynamischer Limes: $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, \rho \rightarrow \text{Konstante}$ (unendlich ausgedehntes System).

Thermodynamische Variablen: Thermodynamische Variablen sind messbare makroskopische Größen, die ein System charakterisieren. Beispiele sind Druck, Temperatur, Magnetisierung, elektrische und magnetische Feldstärken etc.

Thermodynamische Potenziale: Ist beispielsweise F als Funktion ihrer Veränderlichen bekannt, d.h. $F = F(T, V, n_1, n_2, \dots)$, so lassen sich alle anderen thermodynamischen Größen mittels Differentiation (bzw. ohne Integration) bestimmen:

$$\begin{aligned}
 S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, n_1, n_2, \dots} \\
 E &= F + TS \\
 P &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, n_1, n_2, \dots} \\
 \mu_i &= \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, n_1, n_2, \dots, (\neq n_i)},
 \end{aligned}$$

wie wir noch zeigen werden. In Analogie zum Potenzial aus der Mechanik wird F als thermodynamisches Potenzial bezeichnet. Andere thermodynamische Potenziale sind möglich. Zum Beispiel lassen sich auch aus S mittels Differenziation alle anderen thermodynamischen Größen bestimmen.

Extensive und intensive Größen: Werden zwei identische Systeme zu einem System zusammengefasst, so ändern sich die extensiven Größen (E, N, V, n_i, \dots) während die intensiven Größen (ρ, T, x_i, \dots) unverändert bleiben.

Adiabatisch: kein Wärmeaustausch.

Isochor: keine Volumenänderung.

Isobar: keine Druckänderung.

Isotherm: keine Temperaturänderung.

Zustandsfunktion: Eine Größe, die nur vom gegenwärtigen (Makro-)Zustand des Systems abhängt (z.B. die innere Energie oder die Entropie). D.h. die Größe hängt nicht vom Weg ab, auf dem der Zustand erreicht wurde.

Mathematisch ist eine Zustandsfunktion A ein vollständiges (bzw. totales oder exaktes) Differenzial ihrer Variablen. Dies bedeutet die Vertauschbarkeit der partiellen Ableitungen bzw. das Verschwinden des Integrals von dA über einen geschlossenen Weg. Letzteres kann im Kontext des Stokesschen Satzes (Formulierung in drei Dimensionen: $\oint_K dA \equiv \oint_K \vec{\nabla} A \cdot d\vec{s} = \int \int_F (\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} A) \cdot d\vec{F}$; geht in zwei Dimensionen in Integralformel von Gauß über: $\oint_K dA \equiv \oint_K (\partial A / \partial x) dx + (\partial A / \partial y) dy = \int \int_F (\partial^2 A / \partial y \partial x - \partial^2 A / \partial x \partial y) dx dy$) gezeigt werden (z.B. [14]).

Irreversibler Prozess: Z.B. die Abkühlung oder die freie Expansion eines Gases sind spontane irreversible Prozesse. Irreversible Prozesse erzeugen Entropie.

Man kann auch sagen, dass der Anfangszustand nicht ohne Arbeit (bzw. Kompensation) vom Endzustand aus erreicht werden kann.

Reversibler Prozess: Reversible Prozesse sind fein ausbalancierte Prozesse, die in praktisch unendlich vielen und kleinen Schritten verlaufen, wobei das System ständig mit seiner Umgebung im Gleichgewicht ist. Reversible Prozesse erzeugen keine Entropie.

1.2 Konstanten, Einheiten, Konventionen und Tabellen

k_B	$= 1.380658 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$	Boltzmann-Konstante
N_A	$= 6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Avogadro-Zahl
R	$= N_A k_B = 8.3145112 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Gaskonstante
m_{amu}	$= 1.66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$	atomare Masseneinheit
\hbar	$= h/(2\pi) = 1.054573 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$	h: Plancksches Wirkungsquantum

1 bar	$= 10^5 \text{ Pa}$
1 atm	$= 101325 \text{ Pa}$
1 cal	$= 4.1855 \text{ J}$
0 °C	$= 273.15 \text{ K}$

Standardzustand einer reinen Substanz: stabiler Zustand bei $P = 1 \text{ bar}$ und $T = 298.15 \text{ K}$

Einige nützliche Tabellenwerke:

HCP: D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, New York.

D'Ans-Lax: M. D. Lechner (Hrsg.), *D'Ans-Lax - Taschenbuch für Chemiker und Physiker*. Bände 1 bis 3; Springer Verlag, New York, 1992 bis 1998.

HTTD: D. R. Lide, H. V. Kehiaian, *Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data*. CRC Press, New York, 1994.

LB: Der LANDOLT-BÖRNSTEIN ist eine umfassende Datensammlung in den Bereichen Physik, Chemie, Biophysik bzw. Biochemie. Die meisten Bibliotheken haben eine gewisse Anzahl der sehr teuren Bände. Zur Zeit gibt es auch einen Internet-Zugang auf den LB (<http://link.springer.de/series/lb/>).

1.3 Erster Hauptsatz

Die innere Energie E eines Systems beinhaltet die verschiedenen kinetischen und potenziellen Beiträge. Dazu zählen Translations-, Rotations-, Vibrations-, elektronische, Kern-, Orts- (Lage-) oder Massebeiträge. Der Absolutwert für E ist schwer zu bestimmen. Daher betrachten die meisten Rechnungen oder Experimente die Änderung von E : $\Delta E = E_{\text{nachher}} - E_{\text{vorher}}$.

Verschiedene Formulierungen des 1. Hauptsatzes:

- Die (innere) Energie eines isolierten Systems ist konstant.
- Verändert sich ein System von einem (Makro-)Zustand in einen anderen auf einem beliebigen adiabatischen Weg, so ist die geleistete Arbeit immer die gleiche, unabhängig von der angewandten Methode.

(c) Mathematische Formulierung:

$$dE = dq + dw . \quad (1.1)$$

Dabei ist dE die differenzielle Änderung der inneren Energie, dq die dem System zugeführte Wärme und dw die am System geleistete Arbeit. Vorzeichenkonvention: „+“ für in das System hinein und „-“ für aus dem System heraus bei positiver Änderung der Variablen. Insbesondere gilt $dw = dw_e - P_{ext}dV$, wobei dw_e irgendeine andere Form der Arbeit außer der Volumenarbeit $-P_{ext}dV$ gegen den externen Druck P_{ext} ist.

Formen der (an dem System geleisteten) Arbeit:

Volumenänderung	$-P_{ext}dV$	äußerer Druck P_{ext} , Volumenänderung dV
Oberflächenänderung	$\gamma d\sigma$	Oberflächenspannung γ , Flächenänderung $d\sigma$
Längenänderung	$f dl$	Spannung f , Dehnung dl
elektrische Arbeit	$q_e d\phi$	elektrische Ladung q_e , Potenzialdifferenz $d\phi$
magnetische Arbeit	$-\vec{M} \cdot d\vec{B}$	Magnetisierung \vec{M} , Änderung der magnetischen Feldstärke $d\vec{B}$ (*)

(*) Achtung: Wir verwenden den Buchstaben B für die Feldstärke, die üblicherweise mit H bezeichnet wird, während B sonst die magnetische Induktion bezeichnet!

Anwendungen des 1. Hauptsatzes:

Perpetuum Mobile und 1. Hauptsatz:

Angenommen E ist keine Zustandsfunktion, dann wäre folgendes Experiment möglich. In Abbildung 1.1 durchlaufen wir den Weg 1 von E_A nach E_E und anschließend den Weg 2 von E_E nach E'_A . Dadurch würden wir δE an innerer Energie pro Runde gewinnen – und hätten ein Perpetuum Mobile gebaut!

Innere Energie E und Enthalpie H :

Wir schreiben die innere Energie E als Funktion der Temperatur T und des Volumens V , d.h. $E = E(T, V)$. Daher gilt

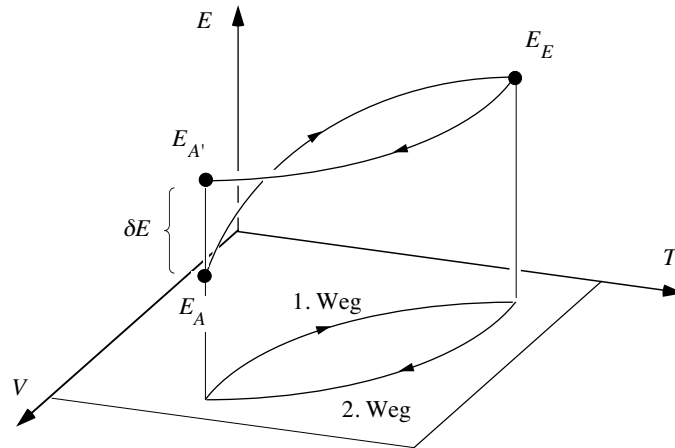


Abbildung 1.1: Mögliches Perpetuum Mobile (aus Referenz [1]).

$$\begin{aligned}
 dE &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV \\
 &\equiv C_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV .
 \end{aligned} \tag{1.2}$$

Neben der inneren Energie definieren wir eine zweite nützliche Zustandsfunktion, die Enthalpie $H = H(T, P)$, die statt der thermodynamischen Variable V die thermodynamische Variable P verwendet. Für die Mehrzahl der chemischen Experimente, die bei konstantem Druck ablaufen, sind die Variablen T und P besser geeignet als T und V . Jetzt gilt

$$\begin{aligned}
 dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \\
 &\equiv C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP .
 \end{aligned} \tag{1.3}$$

C_V bzw. C_P sind die Wärmekapazitäten bei konstantem Volumen (isochor) bzw. bei konstantem Druck (isobar). Mit einfachen mathematischen Hilfsmitteln¹ lässt sich zeigen:

¹Mathematische Hilfsmittel: Wir betrachten die Zustandsfunktion $A = A(x, y)$ mit $z = z(x, y)$. Es gilt

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial A}{\partial y} \right)_x dy .$$

$$H = E + PV . \quad (1.7)$$

Aufgabe 1: Enthalpie

Leiten Sie von $H = E + PV$ ausgehend die Gl. (1.3) her.

Lösung:

Wir beginnen mit

$$\begin{aligned} dH &= dE + d(PV) \\ &= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV + PdV + VdP . \end{aligned}$$

Mit

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (1.8)$$

folgt

$$\begin{aligned} dH &= \left[\underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}_{(\partial E/\partial T)_P - (\partial E/\partial T)_V} + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \right] dT \\ &\quad + \left[\underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}_{(\partial E/\partial P)_T} + V \right] dP , \end{aligned}$$

Daher ist

$$\left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \quad (1.4)$$

bzw.

$$\left(\frac{\partial A}{\partial z}\right)_y = \left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y . \quad (1.5)$$

Und durch Ersetzen von A durch z in Gl. (1.4) folgt

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = - \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x . \quad (1.6)$$

wobei $(\partial A/\partial x)_z(\partial x/\partial y)_z = (\partial A/\partial y)_x + (\partial A/\partial x)_y(\partial x/\partial y)_z$ (vgl. (1.4)) verwendet wurde. D.h.

$$\begin{aligned} dH &= \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_T + V + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] dP \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial T} [E + PV] \right)_P dT + \left(\frac{\partial}{\partial P} [E + PV] \right)_T dP . \end{aligned}$$

Und dies war zu zeigen.

Aufgabe 2: Elektrische Arbeit

Durch einen Tauchsieder fließt ein Strom I bei einer Spannung ϕ für eine Zeit t . Geben Sie ΔE und ΔH für diesen Prozess an, wenn (a) die Flüssigkeit nicht in Dampf verwandelt wird bzw. (b) die Flüssigkeit vollständig in Dampf (ideales Gas) umgewandelt wird.

Lösung:

- (a) $\Delta V = 0$ daher $\Delta E = \Delta q = I\phi t$ und $\Delta H = I\phi t$
 (b) $\Delta E = \Delta q - P\Delta V = I\phi t - nRT$ und $\Delta H = I\phi t$

Der Joule-Thompson-Effekt:

Wir betrachten folgendes adiabatisch ablaufende Experiment (vgl. Abbildung 1.2). Zwei Kolben seien durch eine Drossel verbunden. Nun wird Gas aus dem Kolben 1 durch die Drossel in den Kolben 2 „geschoben“. Die Änderung der inneren Energie ist $\Delta E = E_2 - E_1 = \Delta w$. Δw ist die Summe der Volumenarbeiten $P_1 V_1$ (am System geleistet) und $-P_2 V_2$ (vom System geleistet). Folglich gilt $E_1 + P_1 V_1 = E_2 + P_2 V_2$ bzw. $\Delta H = 0$, d.h. das Experiment verläuft isenthalpisch.

Interessant bei diesem Experiment ist der Joule-Thompson-Koeffizient

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H . \quad (1.9)$$

Für $\mu_{JT} > 0$ würde das Gas beim Expandieren aus einem leckenden Container abkühlen – gewöhnlich keine Gefahr. $\mu_{JT} < 0$ bedeutet jedoch ansteigende Gastemperatur – und somit ggf. Explosionsgefahr (vgl. Abbildung 1.3)!

Bemerkung: Thermodynamik im eigentlichen Sinn liefert Relationen zwischen den thermodynamischen Zustandsfunktionen, deren Variablen und den entsprechenden abgeleiteten Größen. Systembezogene konkrete Berechnungen erfordern darüber hinaus zusätzliche Informationen wie plausible Entwicklungen (Virialentwicklung) oder mikroskopische Modelle (z.B. van der Waals-Gleichung).

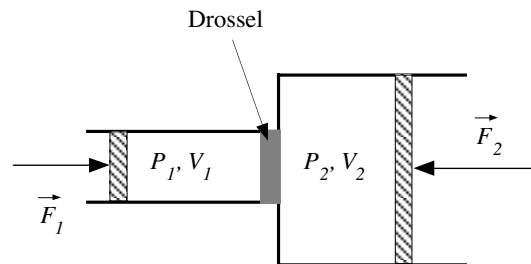


Abbildung 1.2: Schematisches Joule-Thomson-Experiment.

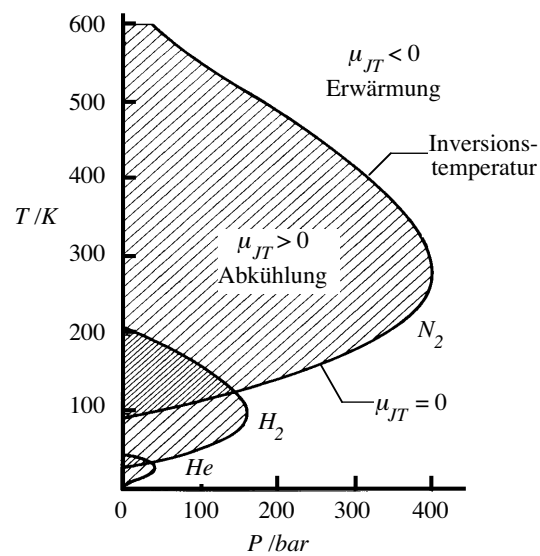


Abbildung 1.3: Joule-Thomson-Koeffizient in der P - T -Ebene für Stickstoff, Wasserstoff und Helium. Inversionstemperatur bedeutet, dass für diese Temperatur $\mu_{JT} = 0$ gilt (Abbildung aus Referenz [1]). Anwendungsbeispiel: Kältemaschine.

Aufgabe 3: Joule-Thompson-Koeffizient

(a) Leiten Sie die folgende Beziehung her:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \left(1 - \frac{\alpha_P}{\kappa_T} \mu_{JT}\right) C_P . \quad (1.10)$$

Hierbei sind

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{und} \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (1.11)$$

der (isobare) thermische Ausdehnungskoeffizient bzw. die (isotherme) Kompressibilität.

(b) Zeigen Sie ausgehend von der Zustandsgleichung ²

$$\frac{PV}{nRT} = 1 + B_2(T)\rho , \quad (1.12)$$

die die niedrigste Korrektur zum Idealen-Gas-Gesetz ($PV = nRT$) beschreibt, wobei die Größe $B_2(T)$ der zweite Virialkoeffizient ist, dass in führender Ordnung folgende Beziehung gilt:

$$\mu_{JT} = \frac{T^2}{c_P} \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{B_2(T)}{T}\right)_P . \quad (1.13)$$

Hier ist $c_P \equiv C_P/N$. Hinweis: Verwenden Sie die Beziehung

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V , \quad (1.14)$$

die in Aufgabe 5 noch bewiesen wird, um zunächst

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \quad (1.15)$$

herzuleiten.

(c) Mittels Gl. (1.13), den Daten aus Tabelle 1.1 und der Vorabinformation $c_P/R \approx 5/2$ ³ tragen Sie μ_{JT} für Argon graphisch auf, und bestimmen Sie die Inversionstemperatur. Noch

²Unter Zustandsgleichung versteht man den mathematischen Zusammenhang der Größen P , ρ und T bzw. $P = P(\rho, T)$.

³Weiter unten werden wir eine Formel für C_P herleiten. Insbesondere gilt für ein ideales Gas $C_{P,mol} - C_{V,mol} = R$ und $E = (3/2)RT$. Man beachte, dass unter Bedingungen, bei denen C_P stark von der Idealität abweicht, d.h. wenn der 2. Virialkoeffizient zur Beschreibung von C_P nicht mehr ausreicht, die Näherung (1.13) ihre Gültigkeit verliert.

Tabelle 1.1: In Tabellenwerken werden experimentelle Daten oft nicht als „Rohdaten“ angegeben, sondern in Form empirischer Anpassfunktionen wie hier für B_2 ($B_2(T) = \sum_{i=1}^n A(i)[T_0/T - 1]^{i-1}$ mit $T_0 = 298.15 \text{ K}$ sowie $A(1) = -0.1598 \cdot 10^2$, $A(2) = -0.5983 \cdot 10^2$, $A(3) = -0.9729 \cdot 10^1$ und $A(4) = -0.1512 \cdot 10^1$). Dazu müssen die Autoren dieser Tabellenwerke die experimentelle Literatur sichten und die Qualität der Daten beurteilen. Die „guten“ Datensätze verschiedener Veröffentlichungen werden dann auf diese Weise zusammengefasst. Solche empirischen Anpassfunktionen sollten allerdings nicht außerhalb ihres getesteten Gültigkeitsbereichs – hier 100 K bis 1000 K – verwendet werden.

T/K	$B_2/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
100	-184
280	-19
460	3
640	13
820	18
1000	21

eine Verständnisfrage: Gl. (1.13) bezieht sich auf konstanten Druck. Bezogen auf unser schematisches Experiment in Abbildung 1.2 – welcher der Drücke P_1 oder P_2 wäre dies?

Lösung:

(a) Mit Gl. (1.3) folgt

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V &= C_P + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ &= C_P + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \left(-\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(V \frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \\ &= C_P + \frac{\alpha_P}{\kappa_T} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T . \end{aligned}$$

Außerdem gilt

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -C_P \mu_{JT} , \quad (1.16)$$

sodass

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_P - \frac{\alpha_P}{\kappa_T} C_P \mu_{JT} .$$

(b) Aufbauend auf der Lösung zu Aufgabe 1 folgt zunächst

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T &= \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + V + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \\
 &= \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + V \\
 &= T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V .
 \end{aligned}
 \tag{1.17}$$

Mit Gl. (1.12) finden wir in führender Ordnung

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P &= \frac{V}{T} + \frac{nRT}{P} \left[\rho \left(\frac{\partial B_2}{\partial T}\right)_P - B_2 \rho \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \dots \right] \\
 &= \frac{V}{T} + V \rho \left[\left(\frac{\partial B_2}{\partial T}\right)_P - B_2 \frac{1}{T} + \dots \right] = \frac{V}{T} + V \rho T \left(\frac{\partial B_2/T}{\partial T}\right)_P .
 \end{aligned}
 \tag{1.18}$$

Einsetzen in Gl. (1.17) liefert zusammen mit Gl. (1.16) das gesuchte Resultat. Man beachte, dass für ein ideales Gas $\mu_{JT} = 0$ gilt. D.h. der Joule-Thompson-Effekt ist eine Konsequenz der Wechselwirkung der Gasteilchen.

(c) Die Abbildung 1.4 zeigt die verlangte Auftragung. Wir erhalten eine Inversionstemperatur von ca. 800 K. Die Symbole sind experimentelle Daten zum Vergleich. Zur Verständnisfrage: μ_{JT} ist eine differentielle Größe und bezieht sich auf eine infinitesimale Druckänderung bei einem von uns gewählten Druck! Hier ist dies ein niedriger Druck, bei dem sich Argon fast ideal verhält (z.B. 1 bar).

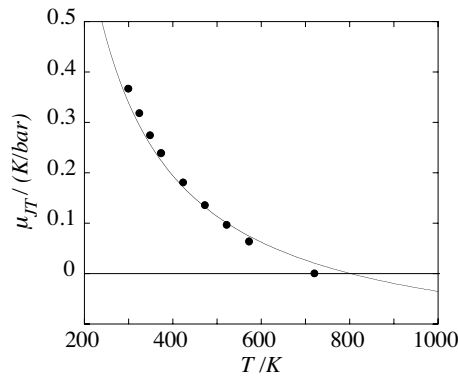


Abbildung 1.4: Auftragung des Joule-Thompson-Koeffizienten im Fall von Argon gegen die Temperatur. Die Inversionstemperatur beträgt ca. 800 K. Die Symbole sind experimentelle Daten bei Normaldruck (1 bar).

Aufgabe 4: Wirkungsgrad des Otto-Zyklus

Für den Kreisprozess in Abbildung 1.5 berechnen Sie den Wirkungsgrad, definiert als (geleistete Arbeit)/(investierte Wärmemenge). Das Gas soll ideal sein.

Lösung:

Die verschiedenen Teilprozesse im Otto-Zyklus sind

$$\begin{aligned}
 1 \rightarrow 2 & : q_{21} = 0 \quad w_{21} = \Delta E_{21} = C_V(T_2 - T_1) \\
 2 \rightarrow 3 & : w_{32} = 0 \quad q_{32} = \Delta E_{32} = C_V(T_3 - T_2) \\
 3 \rightarrow 4 & : q_{43} = 0 \quad w_{43} = \Delta E_{43} = C_V(T_4 - T_3) \\
 4 \rightarrow 1 & : w_{14} = 0 \quad q_{14} = \Delta E_{14} = C_V(T_1 - T_4) .
 \end{aligned}$$

Der Wirkungsgrad ist

$$\frac{w}{q} = \frac{-(\Delta E_{21} + \Delta E_{43})}{q_{32}} = \frac{-C_V(T_2 - T_1) - C_V(T_4 - T_3)}{C_V(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} .$$

Für die Adiabaten gilt (s. u.)

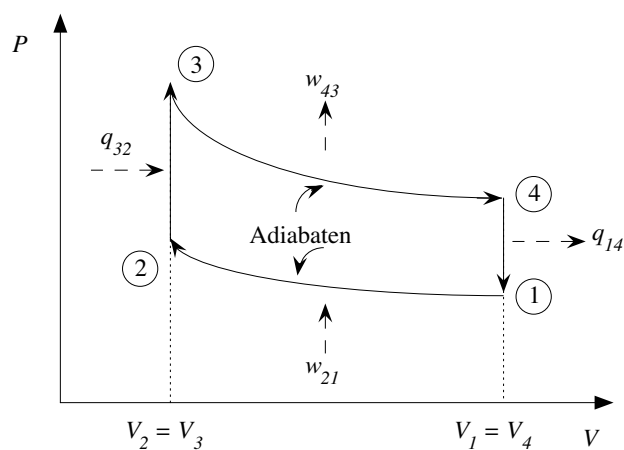


Abbildung 1.5: Der Zyklus des Ottomotors.

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{R/C_{V,mol}} \quad \text{sowie} \quad \frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{R/C_{V,mol}} .$$

Mit $V_2 = V_3$ und $V_1 = V_4$ folgt daraus

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3} \quad \text{bzw.} \quad T_4 = \frac{T_1 T_3}{T_2}$$

und somit

$$\frac{w}{q} = 1 - \frac{T_1}{T_2} . \quad (1.19)$$

Je größer dieses Temperaturverhältnis wird, desto näher liegt der Wirkungsgrad bei eins!

Nebenrechnung: Adiabatische Expansion ($V \rightarrow V'$)

$$C_V dT + \underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T}_{=0 \text{ (id. Gas)}} dV = \underbrace{-PdV}_{-\frac{nRT}{V} dV}$$

und somit

$$\frac{T'}{T} = \left(\frac{V}{V'}\right)^{R/C_{V,mol}} .$$

1.4 Zweiter Hauptsatz

Die Folgerungen aus dem ersten Hauptsatz machen vom Prinzip der Erhaltung der Energie Gebrauch. Der zweite Hauptsatz integriert die Erfahrungstatsache in die Thermodynamik, dass spontan ablaufende Prozesse immer eine bestimmte Richtung auszeichnen.

Verschiedene Formulierungen des 2. Hauptsatzes:

- (a) Ein Prozess, bei dem nur Wärme einem Reservoir entnommen und vollständig in Arbeit umgewandelt wird, ist nicht möglich.
- (b) Die Entropie eines isolierten Systems nimmt bei einem spontanen Vorgang zu.

(c) Mathematische Formulierung: Für eine Zustandsänderung gilt die Clausiussche Ungleichung

$$dS^{\text{Syst}} \geq \frac{dq^{\text{Syst}}}{T^{\text{Syst}}}, \quad (1.20)$$

wobei das =-Zeichen im Gleichgewicht bzw. für reversible Prozesse gilt. Dann ist die Gl. (1.20) gleichzeitig die Definition der Entropie. Für in isolierten Systemen ($dq^{\text{Syst}} = 0$) spontan ablaufende Prozesse gilt $dS^{\text{Syst}} \geq 0$.

Anwendungen des 2. Hauptsatzes:

Ein nützlicher Kreisprozess:

Wir wollen das Integral von dq/T entlang dem in Abbildung 1.6 gezeigten allgemeinen Kreisprozess betrachten:

$$\begin{aligned} \oint \frac{dq}{T} &= \int_A^E \frac{dq}{T} + \int_E^A \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \\ &= \int_A^E \frac{dq}{T} - \int_A^E \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \\ &= \int_A^E \left(\frac{dq}{T} - dS \right) \stackrel{(1.20)}{\leq} 0. \end{aligned} \quad (1.21)$$

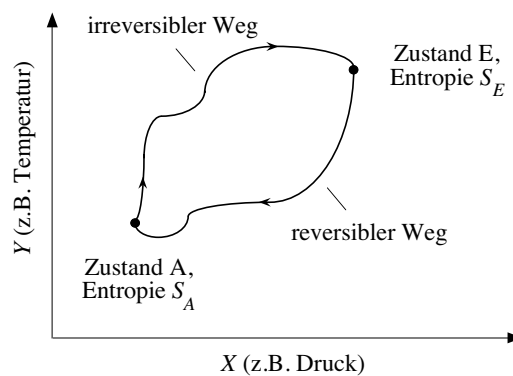


Abbildung 1.6: Integration von dq/T bei einem Kreisprozess. Der Prozess AE ist irreversibel, der Prozess EA ist reversibel.

Insbesondere gilt im Gleichgewicht $\oint dq/T = 0$ und damit ist S eine Zustandsfunktion. Die Größe $1/T$ ist hier ein integrierender Faktor⁴, da dq selbst kein vollständiges Differenzial ist.

Der Carnotsche Wirkungsgrad:

Abbildung 1.7 illustriert die thermodynamischen Grundlagen von Wärmekraftmaschinen. Wird einem wärmeren Reservoir die Wärmemenge q entzogen, so nimmt seine Entropie um q/T_w ab. Umgekehrt nimmt bei Zufuhr von q' zum kälteren Reservoir dessen Entropie um q'/T_k zu. Solange $T_k < T_w$, ist $\Delta S_{\text{gesamt}} = q'/T_k - q/T_w > 0$. Die Differenz $q - q'$ kann als Arbeit entnommen werden, da der Prozess spontan abläuft, d.h.

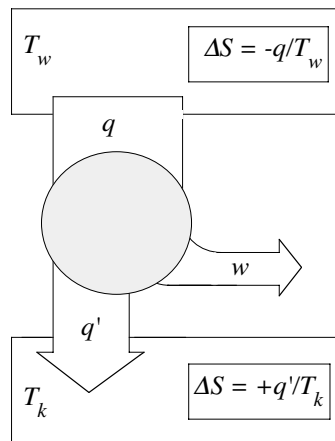


Abbildung 1.7: Die thermodynamischen Grundlagen von Wärmekraftmaschinen.

$$w_{\text{maximal}} = q - q' = q \left(1 - \frac{T_k}{T_w} \right).$$

Der Carnotsche Wirkungsgrad ist definiert durch

$$\frac{w_{\text{maximal}}}{q} = 1 - \frac{T_k}{T_w} \quad (1.22)$$

(vgl. Gl. (1.19) für den Wirkungsgrad des Otto-Zyklus).

⁴Durch Multiplikation mit einem integrierenden Faktor wird aus einem unvollständigen Differenzial ein vollständiges [14]. So wird die betreffende Größe zur Zustandsfunktion.

Kombination des 1. HS und 2. HS – Fundamentalgleichung:

Mit der Clausiusschen Ungleichung gilt für einen reversiblen Prozess ohne Nicht-Volumenarbeit

$$dE = TdS - PdV . \quad (1.23)$$

Da E jedoch eine Zustandsfunktion ist, muss Gl. (1.23) ebenfalls für irreversible Prozesse gelten (im isolierten System). Die Kombination der Gln. (1.23) und (1.7) liefert

$$dH = TdS + VdP . \quad (1.24)$$

Freie Energie E und freie Enthalpie G :

Für ein System bei konstantem Volumen und ohne Nicht-Volumenarbeit gilt nach der Clausiusschen Ungleichung

$$dE - TdS \leq 0 . \quad (1.25)$$

Ebenso gilt bei konstantem Druck und ohne Nicht-Volumenarbeit

$$dH - TdS \leq 0 . \quad (1.26)$$

Dies legt unmittelbar die Definitionen

$$F \equiv E - TS \quad (1.27)$$

und

$$G \equiv H - TS \quad (1.28)$$

nahe, wobei F als Helmholtzsche freie Energie und G als Gibbssche freie Energie oder freie Enthalpie bezeichnet werden⁵. Damit lauten die Gln. (1.25) und (1.26)

$$(dF)_{T,V,\dots} = (dE - TdS)_{T,V,\dots} \leq 0 \quad (1.29)$$

sowie

$$(dG)_{T,P,\dots} = (dH - TdS)_{T,P,\dots} \leq 0 , \quad (1.30)$$

⁵Im Folgenden werden wir F als freie Energie bezeichnen. Ebenso werden wir G lediglich freie Enthalpie nennen.