

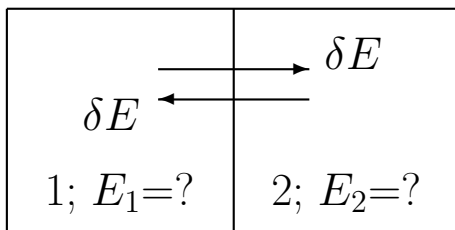
Kapitel 4

Thermodynamisches Gleichgewicht zwischen zwei Systemen

Im letzten Abschnitt haben wir am Beispiel des idealen Gases die Entropie ($S(E)$) bestimmt, und zwar im Rahmen des mikrokanonischen Ensembles unter Verwendung der Maximierung der Entropie im thermodynamischen Gleichgewicht. Im folgen soll nun die resultierende Thermodynamik untersucht werden.

4.1 Systeme im thermischen Kontakt

Betrachten wir nunmehr zwei Systeme (1 und 2), die räumlich getrennt sein mögen, aber untereinander Energieaustausch vornehmen können. Es seien $n_1(E_1)$ und $n_2(E_2)$ die Zahl der Zustände in



Teilsystem 1 (2) bei Energie E_1 (E_2). Ferner sei $p(E_1)$ die Wahrscheinlichkeit, dass Teilsystem 1 die Energie E_1 habe; wenn Teilsystem 1 die Energie E_1 hat, muss Teilsystem 2 gleichzeitig die Energie $E_2=E-E_1$ haben, damit sich eine Gesamtenergie von E ergibt. Allerdings ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(E_1)$ noch offen; sie soll jetzt bestimmt werden. Innerhalb jedes Teilsystems herrsche thermodynamisches Gleichgewicht, d.h. in Teilsystem 1 hat (bei ge-

gebenem E_1) jeder Zustand mit passender Energie die Wahrscheinlichkeit $1/n_1(E_1)$; in Teilsystem 2 desgleichen. Die Wahrscheinlichkeit, dass Teilsystem 1 die Energie E_1 hat, Teilsystem 1 sich im Zustand j (zwischen 1 und $n_1(E_1)$) befindet sowie Teilsystem 2 sich im Zustand k (zwischen 1 und $n_2(E_2 = E - E_1)$) befindet, beträgt also $\rho_{j,k}(E_1) = p(E_1)/(n_1(E_1)n_2(E_2 = E - E_1))$.

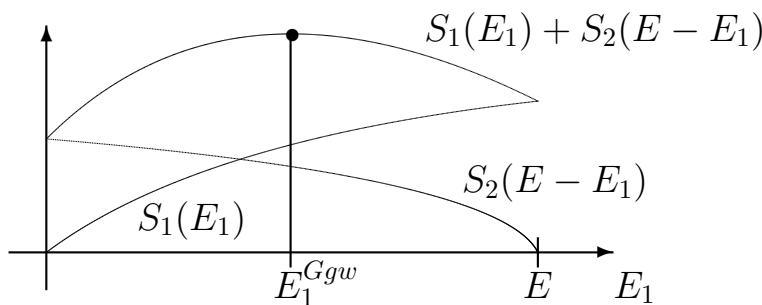
Hierzu berechnet man die Entropie des Gesamtsystems zu

$$\begin{aligned}
 S(E) &= -k_B \sum_{E_1; j=1 \dots n_1(E_1); k=1 \dots n_2(E-E_1)} \rho_{j,k}(E_1) \ln(\rho_{j,k}(E_1)) \\
 &= -k_B \sum_{E_1} p(E_1) \ln[p(E_1)/(n_1(E_1)n_2(E - E_1))] \\
 &= -k_B \sum_{E_1} p(E_1) \ln[p(E_1)] + \sum_{E_1} p(E_1) [k_B \ln(n_1(E_1)) + k_B \ln(n_2(E - E_1))] \\
 &= -k_B \sum_{E_1} p(E_1) \ln[p(E_1)] + \sum_{E_1} p(E_1) [S_1(E_1) + S_2(E - E_1)] \quad . \quad (4.1)
 \end{aligned}$$

Es sei daran erinnert, dass innerhalb jedes Teilsystems bereits thermodynamisches Gleichgewicht herrscht; S_1 und S_2 stellen daher bereits die jeweils maximierte Entropie dar. Die resultierende Gesamtentropie $S(E)$ muss hingegen noch maximiert werden, und zwar bezüglich der Energie-Verteilungsfunktion $p(E_1)$, die kontrolliert, wie groß der Anteil von Teilsystem 1 an der (vorgegebenen) Gesamtenergie E ist.

Zur Maximierung von S betrachten wir zwei Aspekte:

- Die beiden Teilentropien und ihre Summe haben folgende Struktur:



Offenbar wird die Summe für dasjenige E_1 maximal, für das gilt:

$$\frac{\partial}{\partial E_1} [S_1(E_1) + S_2(E_2 = E - E_1)] = \frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} = 0$$

(4.2)

Hierdurch wird der Wert von E_1 festgelegt, der im thermodynamischen Gleichgewicht des Gesamtsystems eingestellt wird. Die Ableitungen in Gl. (4.2) definiert man als Inverses der **Temperatur**:

$$\frac{1}{T_1} := \frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1} \quad , \quad \frac{1}{T_2} := \frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} \quad (4.3)$$

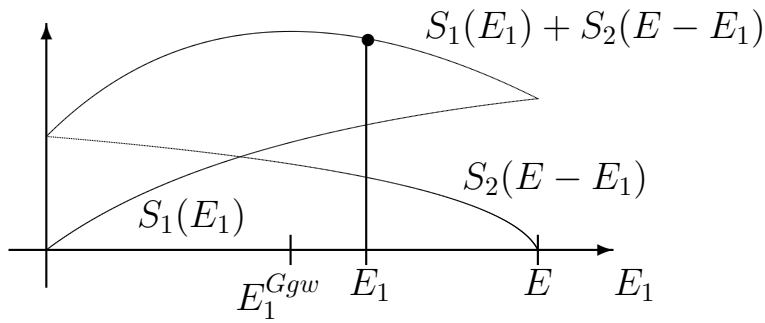
[im Einklang damit, dass die Temperatur mit der inneren Energie ansteigt; wenn z.B. $S(E) = c \ln(E)$ gilt, so folgt $1/T = c/E$, also $T \sim E$]. Die Bedingung für das **thermodynamische Gleichgewicht zwischen den beiden Teilsystemen** lautet somit, dass **ihre Temperaturen T_1 und T_2 die gleichen sein müssen**: $T_1 = T_2$.

- Die Maximierung von $S_1 + S_2$ suggeriert, dass E_1 einen wohldefinierten, scharfen Wert annimmt, d.h. dass die Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(E_1)$ durch eine Deltafunktion, $p(E_1) = \delta(E_1 - E_1^{Ggw})$, gegeben sei. In diesem Fall wird der erste Term in Gl. (4.1) Null (vgl. "scharfer Zustand" bei der Diskussion der Definition der Entropie). Offenbar lässt sich dieser erste Term auf einen positiven Wert anheben, indem man in $p(E_1)$ eine (i.a. geringe) Verbreiterung zulässt; falls sie nicht zu groß wird, so nimmt der Erwartungswert des zweiten Terms (d.h. $\sum_{E_1} p(E_1)[S_1 + S_2]$) nur unwesentlich ab; eine **Verbreiterung** von $p(E_1)$ führt somit zu einer weiteren **Zunahme der Gesamtentropie**. Während also die Summe beider Energien festliegt, unterliegt ihre Aufteilung auf die beiden Teilsysteme **Fluktuationen**.

Nehmen wir an, E_1 sei zunächst vom Gleichgewichtswert E_1^{Ggw} verschieden, z.B. $E_1 > E_1^{Ggw}$ (siehe Skizze):

In diesem Falle gilt folgendes:

- Offenbar gilt hier $S'_1(E_1) < S'_1(E_1^{Ggw})$, also $T_1 > T^{Ggw}$, und analog $T_2 < T^{Ggw}$: Teilsystem 1 hat eine größere Temperatur als Teilsystem 2.
- Das Gesamtsystem kann nun seine Gesamtentropie erhöhen, indem Energie vom Teilsystem 1 auf Teilsystem 2 übertragen wird; E_1 wird geringer, E_2 wird größer; gleichzeitig sinkt T_1 ,



während T_2 steigt:

Temperaturdifferenz führt zu Wärmetransport, bis die Temperaturen sich angleichen; dabei steigt die Entropie des Gesamtsystems.

- Bei infinitesimal kleinen Energieänderungen gilt (etwa für Teilsystem 1):

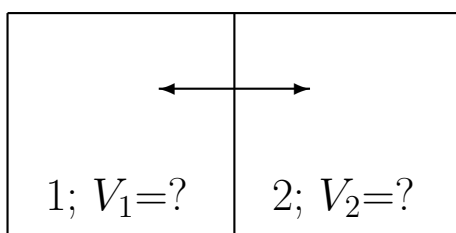
$$dE_1 = T_1 dS_1 =: \delta Q_1 \quad (4.4)$$

durch Wärmezufuhr δQ_1 "von außen". Die Beziehung $\delta Q = T \cdot dS$ dient traditionell zur "Definition" der Entropie.

- Wie schnell die oben angesprochenen Ausgleichsprozesse ablaufen, geht aus dem Konzept der Gleichgewichts-Thermodynamik nicht hervor.

4.2 Weitere Gleichgewichtsbedingungen

Analog zum thermischen Gleichgewicht betrachtet man mechanisches Gleichgewicht zwischen zwei Teilsystemen; dabei wird ein konstantes Gesamtvolumen V angenommen, das sich gemäß $V = V_1 + V_2$ auf beide Teilsysteme verteilen kann; dies geschieht durch eine frei verschiebbare Wand:

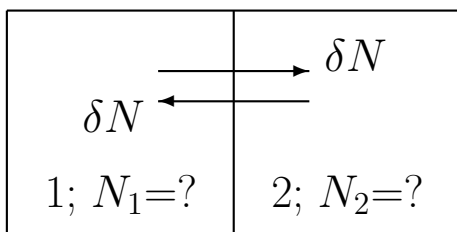


Ähnliche Überlegungen wie zur Temperatur führen zum Konzept des **Druckes** P , der sich gemäß

$$P_1 := T_1 \cdot \frac{\partial S_1(V_1)}{\partial V_1} \quad , \quad P_2 := T_2 \cdot \frac{\partial S_2(V_2)}{\partial V_2} \quad (4.5)$$

ergibt. Mechanisches Gleichgewicht herrscht, wenn der Druck in beiden Teilsystemen gleich ist; ansonsten würde sich die Wand verschieben, so dass sich V_1 und V_2 ändern. Im Teilsystem mit höherem Druck nimmt das Volumen zu.

Als letztes betrachten wir zwei Teilsysteme, zwischen denen **Teilchenaustausch** möglich ist: dabei wird eine konstante Gesamtteilchenzahl N angenommen, die sich gemäß $N = N_1 + N_2$ auf beide Teilsysteme verteilen kann; dies geschieht durch eine durchlässige Wand:



Ähnliche Überlegungen wie zur Temperatur führen zum Konzept des **chemischen Potentials** μ , das sich gemäß

$$\mu_1 := -T_1 \cdot \frac{\partial S_1(N_1)}{\partial N_1} \quad , \quad \mu_2 := -T_2 \cdot \frac{\partial S_2(N_2)}{\partial N_2} \quad (4.6)$$

ergibt. Chemisches Gleichgewicht herrscht, wenn das chemische Potential in beiden Teilsystemen gleich ist; ansonsten würden Teilchen durch die Wand wandern (Diffusion, Osmose, ...), so dass sich N_1 und N_2 ändern, bis beide chemische Potentiale gleich sind. Im Teilsystem mit höherem chemischen Potential nimmt die Teilchenzahl ab.

4.3 Abhängigkeit der Entropie von mehreren unabhängigen Variablen

Bisher wurden nur Abhängigkeiten von einzelnen Variablen betrachtet; im allgemeinen hängt die Entropie von allen Variablen gleichzeitig ab: $S(E, V, N)$ bzw. in einem Teilsystem: $S_1(E_1, V_1, N_1)$.

Dementsprechend sind die bisher betrachteten Ableitungen tatsächlich als partielle Ableitungen zu verstehen:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E} \quad , \quad P = T \cdot \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial V} \quad , \quad \mu = -T \cdot \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial N} \quad (4.7)$$

Im Einklang mit diesen Ableitungen findet man nun folgende infinitesimalen Veränderungen bei Variation der äußeren Parameter E , V und N :

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad (4.8)$$

4.4 Beispiel ideales Gas; Zustandsgleichungen

Für das einatomige ideale Gas war die Entropie $S(E, V, N)$ im letzten Kapitel bestimmt worden. Durch partielle Ableitungen findet man die folgenden Ergebnisse für Temperatur und Druck:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E} = \dots = \frac{3Nk_B}{2E} \quad (4.9)$$

und

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial V} = \dots = \frac{Nk_B}{V} \quad (4.10)$$

[das chemische Potenzial wird hier nicht diskutiert]. Aus Gl. (4.9) und (4.10) erhält man sofort die bekannten **Zustandsgleichungen** des idealen Gases, nämlich

$$E = \frac{3}{2}Nk_B T \quad \text{und} \quad pV = Nk_B T \quad (4.11)$$

Man beachte, dass hier zwar grundsätzlich mit E , V und N als unabhängige Variablen argumentiert wird; T ist dementsprechend eine **abhängige** Zustandsgröße. Oftmals werden natürlich auch Veränderungen in T betrachtet bzw. durch äußere Bedingungen vorgegeben; in diesem Falle muss dann z.B. die Energie als abhängige Zustandsgröße behandelt werden. Mittels der Zustandsgleichungen stehen die verschiedenen Variablen im Zusammenhang. Im Einzelfall ist genau zu überlegen, welche Variable(n) durch äußere Bedingungen kontrolliert wird/werden, und welche sich in Abhängigkeit davon auf bestimmte Werte einstellen. Ein oft genanntes Beispiel ist die adiabatische Kompression eines Gases ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung; hier wird das Volumen von außen kontrolliert, während sich Druck und Temperatur in Abhängigkeit vom Volumen ändern.