

1. Thermodynamik

1.1. Zustände

Im folgenden bedeutet Zustand in der Regel: Gleichgewichts-Makrozustand,

- zeitlich unveränderlich, wenn äußere Parameter nicht verändert werden,
- gekennzeichnet durch einige makroskopische Angaben (Energie, Volumen, ...)

Zustandsgrößen: Größen, die in einem Zustand eindeutig festgelegt sind, zum Beispiel Energie, Entropie, Volumen, ...; nicht: Arbeit, Wärme. Es gibt intensive/ extensive Zustandsgrößen.

Zustandsvariable: Ein Satz von Zustandsgrößen, der ausreicht, um alle anderen Zustandsgrößen eindeutig festzulegen. Beispiel: Ideales Gas mit Variablen E, V, N ; oder alternativ T, V, N ; und so weiter.

1.2. Arbeit und Wärme


Unterteile Zustandsgrößen in äußere Parameter (Kontrollparameter) (können vom Experimentator willkürlich von außen eingestellt werden, zum Beispiel Volumen, gegebenenfalls Teilchenzahl) und andere, innere Größen, die auch von den inneren Eigenschaften abhängt. Oft genügt neben den äußeren Parametern eine weitere Variable (zum Beispiel Temperatur), um den Zustand festzulegen („einfaches System“).

Energie kann auf zwei Arten geändert werden:

- Arbeit: Veränderung der Kontrollparameter
- Wärme: Energieübertragung ohne Änderung der Kontrollparameter

Arbeit: $\delta W = f \cdot dX$ f intensiv, X extensiv (für kontrollierte, reversible Arbeit)

Beispiele:

1) Gas: Expansionsarbeit  $\delta W = -F dX = -\frac{F}{A} A dx = -p dV$
mit Druck $p = \frac{F}{A}$, Kraft des Systems auf Wand. $\delta W > 0$, wenn $dV > 0$

2) Gummiband: Dehnungsarbeit $\delta W = F \cdot dl$, dl : Längenänderung, $f > 0$: Von außen angewandte Kraft
Hier: $\delta W > 0$, wenn $dl > 0$

3) Magnetisches System: $\delta W = \vec{B} \cdot d(\vec{M}V)$ \vec{B} : magnetische Flussdichte, $\vec{M}V$: Magnetisierung (hier magnetisches Moment pro Volumen)

4) Chemische Arbeit: $\delta W = \mu dN$

1. Hauptsatz der Thermodynamik:

Es gibt in jedem System eine extensive Zustandsgröße „innere Energie“ (E oder U), die beim abgeschlossenen System erhalten bleibt und sich gemäß $dE = \delta W + \delta Q$ verhält.

(Kann als Energieerhaltungssatz beziehungsweise Definition von Wärme aufgefasst werden. Schreibweise „ dE “ deutet an, dass E eine Zustandsgröße ist und daher dE ein exaktes Differential ist.)

Mikroskopische Interpretation

$$\text{Energie } E = \langle E \rangle = \sum_j P_j E_j$$

$$\rightarrow dE = \sum_j P_j dE_j + \sum_j E_j dP_j$$

$$\text{Arbeit: } \sum_j P_j dE_j$$

$$\text{Wärme: } \sum_j E_j dP_j$$

$$\sum_j P_j dE_j = \sum_j P_j \frac{\partial E_j}{\partial V} dV = -p dV \text{ mit } -p := \sum_j P_j \frac{\partial E_j}{\partial V}$$

(wenn E_j nur von V abhängig; gilt zum Beispiel nicht für Arbeit mit Reibungsverlusten, zum Beispiel Rühren)

\rightarrow Arbeit \triangleq Änderung der Energieniveaus E_j

\rightarrow Wärme \triangleq Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeiten P_j

Achtung: Die geänderten P_j , E_j entsprechen hier nicht unbedingt einem Gleichgewichtszustand. Ein solcher muss sich erst einstellen.

1.3. Thermodynamische Prozesse

Prozess = Änderung von Zustandsgrößen

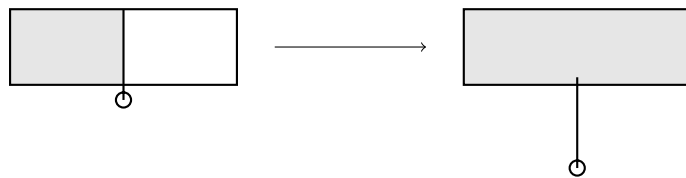
Quasistatischer Prozess: langsam genug, so dass System immer im Gleichgewicht ist; das heißt langsamer als die Relaxationszeit des Systems

\rightarrow Abfolge von Gleichgewichtszuständen

Reversibler Prozess: umkehrbar; genauer (Plancksche Definition): es ist möglich, den Prozess rückgängig zu machen und dazu auch alle benutzten Hilfsmittel in den Anfangszustand zu versetzen.

Adiabatischer Prozess: ohne Wärmeaustausch; thermisch isoliertes System

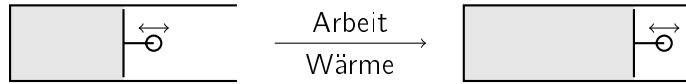
Beispiele:



plötzliche Expansion

nicht quasistatisch

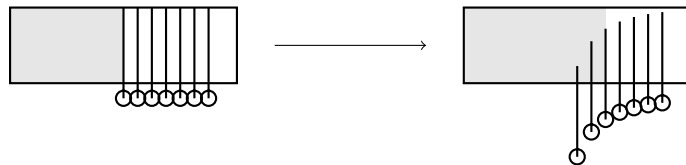
nicht reversibel



quasistatisch

und reversibel

(bei langsamer Bewegung)



quasistatisch,

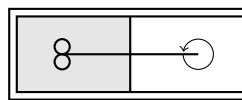
nicht reversibel

Adiabatischer Prozess: muss „schnell genug“ ablaufen, um Wärmeaustausch zu verhindern.

Beispiele:



reversible, adiabatische Arbeit $\delta W \lesseqgtr 0$



Rührarbeit, adiabatisch und irreversibel $\delta W > 0$

Achtung: In anderen Gebieten, besonders Quantenmechanik, bedeutet „adiabatisch“ einen langsamen, reversiblen Prozess, bei dem die Besetzungswahrscheinlichkeiten konstant bleiben.

1.4. Temperatur

Empirisch: Systeme in Kontakt (diathermische Wände) können Wärme austauschen.

Thermisches Gleichgewicht: kein Netto-Austausch von Wärme

Nullter Hauptsatz:

Wenn Systeme A , B im thermischen Gleichgewicht sind, sowie B , C ebenso, dann sind auch A , C im thermischen Gleichgewicht.

→ Ermöglicht die Definition der Temperatur durch Einteilen der physikalischen Systeme in Äquivalenzklassen von Systemen im thermischen Gleichgewicht ($\hat{=}$ gleiche Temperatur).

→ Empirische Temperatur

→ im Einklang mit der statistischen Definition $T^{-1} := \frac{\partial S}{\partial E}$.

1.5. Differentiale

Betrachte Funktion $F : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$

Totales Differential: $df = \sum_j \frac{\partial f}{\partial x_j} dx_j$ ($x = (x_1, \dots, x_n) \in \mathbb{R}^n$)

Anschaulich: Änderung von f bei kleinen Änderungen dx_j .

Saubere Definition: df ist eine lineare Abbildung $\mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$, die im Limes $dx \rightarrow 0$ die Abbildung $f(x_0 + dx) - f(x_0)$ approximiert. Hier sind $x_0, dx \in \mathbb{R}^n$.

Kurvenintegral:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Differential} \\ \text{Kurve} \end{array} \right\} \begin{array}{l} df \\ C : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^n; \tau \mapsto x(\tau) \end{array} \rightarrow \int_C df = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \sum_j \frac{\partial f}{\partial x_j} \dot{x}_j d\tau$$

mit $\dot{x}_j = \frac{dx_j}{d\tau}$

$$\int_C df = f(x(\tau_2)) - f(x(\tau_1)) \text{ wegunabhängig}$$

Verallgemeinerung: Ersetze $\frac{\partial f}{\partial x_j}$ durch Funktionen $g_j : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$, die nicht unbedingt partielle Ableitungen einer Funktion sind. \rightarrow im Allgemeinen $\frac{\partial g_s}{\partial x_k} \neq \frac{\partial g_k}{\partial x_s}$.

\rightarrow Definiere Differentialform („1-Form“, „Pfaffsche Form“):

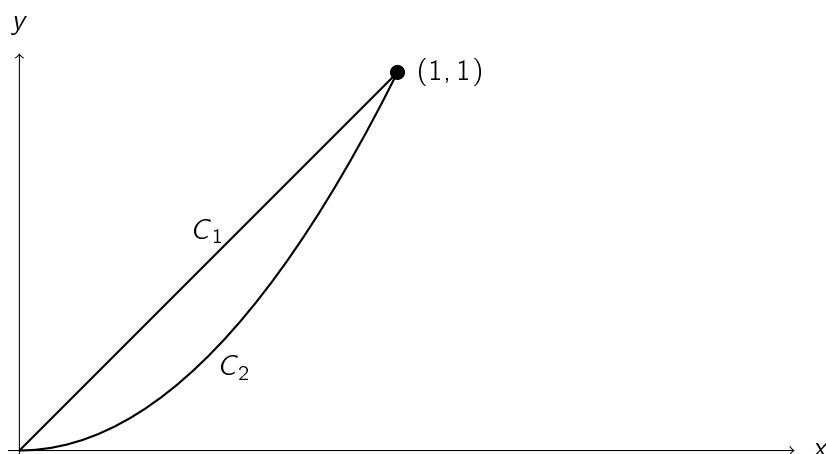
$$\delta G := \sum_j g_j dx_j \rightarrow \text{Kurvenintegrale } \int_C \delta G = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \sum_j g_j \dot{x}_j d\tau.$$

„ δG “ ist nur Schreibweise und impliziert nicht die Existenz einer Funktion G . Wenn jedoch $\frac{\partial g_j}{\partial x_k} = \frac{\partial g_k}{\partial x_j}$

$\forall j, k$, dann ist δG ein exaktes Differential und wir können schreiben $\delta G = dG$, $g_j = \frac{\partial G}{\partial x_j}$. (Hier wurde angenommen, dass Definitionsbereich einfach geschlossen ist.) Dann heißt G Potential zu δG . Kurvenintegrale im Allgemeinen wegunabhängig.

Beispiel:

$$\delta G = y dx + dy, \quad g_x = y, \quad g_y = 1, \quad \frac{\partial g_y}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial g_x}{\partial y} = 1$$



$$C_1: \tau \in [0, 1] \quad x(\tau) = \tau \quad y(\tau) = \tau \quad \int_{C_1} \delta G = \int_0^1 (g_x \dot{x} + g_y \dot{y}) d\tau = \int_0^1 (y \cdot 1 + 1) d\tau = \frac{3}{2}$$

$$C_2: \tau \in [0, 1] \quad x(\tau) = \tau \quad y(\tau) = \tau^2 \quad \int_{C_2} \delta G = \int_0^1 (y \cdot 1 + 2\tau) d\tau = \int_0^1 (\tau^2 + 2\tau) d\tau = \frac{4}{3}$$

Rechenregeln ($a, b \in \mathbb{R}$ konstant): $da = 0$, $d(af + bg) = a df + b dg$, $d(fg) = g df + f dg$

$\lambda(x)$ (überall $\neq 0$) heißt integrierender Faktor von δG , wenn $\lambda \delta G$ ein exaktes Differential ist. Dann gilt

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \lambda g_k = \frac{\partial}{\partial x_k} \lambda g_j.$$

Beispiel: $e^x (y dx + x dy) = de^x y$

In 3 Dimensionen: $\delta G = \vec{g} \cdot d\vec{x}$, $\vec{g} = \begin{pmatrix} g_1 \\ g_2 \\ g_3 \end{pmatrix}$, $d\vec{x} = \begin{pmatrix} dx_1 \\ dx_2 \\ dx_3 \end{pmatrix}$

Exakt, wenn $\vec{\nabla} \times \vec{g} = 0$.

Integrierender Faktor existiert, wenn $\vec{\nabla} \times \lambda \vec{g} = \lambda \vec{\nabla} \times \vec{g} - \vec{g} \times \vec{\nabla} \lambda = 0$ mit $\lambda \neq 0$. $\rightarrow \vec{g} \cdot \lambda \vec{\nabla} \times \vec{g} = 0 \rightarrow$

$\vec{g} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{g} = 0$ (Frobenius-Bedingung)

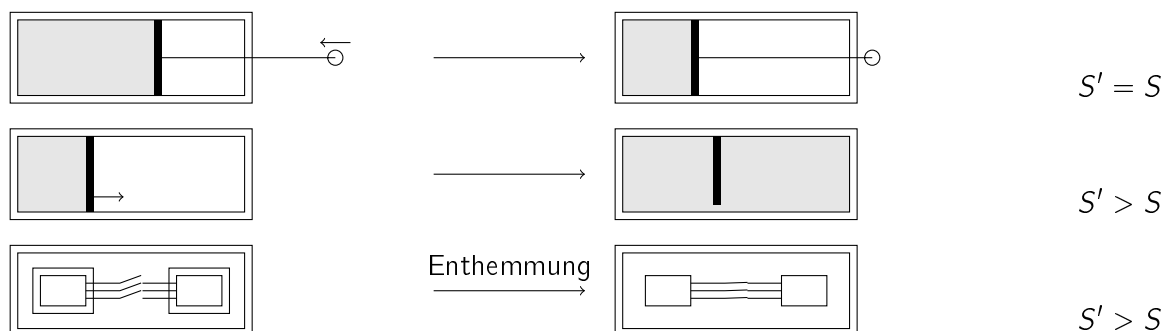
1.6. Entropie und 2. Hauptsatz

Empirisch gilt in adiabatisch eingeschlossenen Systemen: Es gibt reversible und irreversible Prozesse.

\rightarrow Fasse alle (Gleichgewichts-)Zustände, die durch reversible Prozesse ineinander überführt werden können, zu einer Äquivalenzklasse zusammen und führe eine Zustandsgröße S ein (empirische Entropie), die für alle Zustände der Äquivalenzklasse denselben Wert hat.

Ordnungsschema: S so gewählt, dass S durch irreversible Prozesse erhöht wird (Konvention).

Bei der Wegnahme von einschränkenden Bedingungen („Enthemmung“) strebt das System dem Zustand höchster Entropie zu (im Einklang mit dem Prinzip der maximalen Entropie der Statistischen Physik).



2. Hauptsatz:

Es gibt eine Extensive Zustandsgröße, Entropie S , die im adiabatisch eingeschlossenen System nicht abnehmen kann: $\Delta S \geq 0$,

Häufig wird angenommen, dass S eine streng monoton wachsende Funktion $S(E, X)$ der Energie und der extensiven Parameter X ist, damit S nach E auflösbar ist: $E(S, X)$. Dies schließt negative Temperaturen aus.

Für quasistatische Prozesse: S kann (wie alle anderen Zustandsgrößen) als Funktion eines Satzes von Zustandsvariablen geschrieben werden.

→ $dS(E, X) = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_X dE + \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_E dX$ ($\left(\frac{\partial a}{\partial b}\right)_c$ = partielle Ableitung bei festem c), $\frac{1}{T} := \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_X$

Für kontrolliert und reversibel zugeführte Arbeit gilt: $\delta W = f dX$. Zusätzlich adiabatisch ($\delta Q = 0$), dann gilt: $dE = \delta W = f dX$. Reversibel + adiabatisch: $dS = 0$, $dE = f dX \rightarrow \frac{1}{T} f dX + \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_E dX = 0$

→ $\frac{f}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_E$

Alternativ: Definiere f über $\frac{f}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_E$ und folgere daraus $\delta W = f dX$, wenn $dS = 0$ und $\delta Q = 0$.

$$\rightarrow dS = \frac{dE}{T} - \frac{f}{T} dX \quad \left. \vphantom{\frac{dE}{T}} \right\} \text{Gibbsche}$$

Umstellen → $dE = T dS + f dX$ } Fundamentalform

Für reversible Prozesse mit Wärmeaustausch gilt: $dE = \delta Q + f dX$

→ $dS = \frac{\delta Q}{T}$ ($\frac{1}{T}$ ist integrierender Faktor.)

Adiabatische Arbeit δW_{nr} , die nicht die Form $f dX$ hat: $dS \geq 0$, $dE = \delta W_{nr}$, $dX = 0 \rightarrow \delta W_{nr} \geq 0$.

Das heißt falls $\delta W_{nr} \neq 0$, dann $dS > 0$ (irreversibel) und $\delta W_{nr} > 0$ (\nexists Perpetuum mobile 2. Art).

Nichtreversibler Prozess mit Wärmeaustausch: $dS > \frac{\delta Q}{T}$.

→ Formulierung des 2. Hauptsatzes für Prozesse mit Wärme: $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$.

Ein allgemeiner Prozess mit konstanter Entropie heißt isentrop.

Beispiel: Gas mit Energie E , Volumen V .

→ $dE = T dS - p dV$ beziehungsweise $dS = \frac{dE}{T} + \frac{p}{T} dV$

mit Druck $p = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E$

Ideales Gas: $S = \frac{5}{2} N k_B + N k_B \ln \left[\frac{V}{N h^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} \right] = \frac{5}{2} N k_B + N k_B \ln \left[\frac{V}{N h^3} \left(2\pi m \frac{2E}{3V} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$

→ $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{N k_B}{V} \rightarrow pV = N k_B T$ thermische Zustandsgleichung

Wärmekapazitäten: $C = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{T dS}{dT} = T \frac{\partial S}{\partial T}$

konstantes Volumen: $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$; konstanter Druck: $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \neq \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$

Ideales Gas: $C_V = \frac{3}{2} N k_B$; $C_p = \frac{5}{2} N k_B$

Betrachte im Folgenden System mit extensiven Variablen V, N („einkomponentiges Fluidum“). → $S =$

$S(E, V, N)$.

Auflösen nach $E \rightarrow E = E(S, V, N)$

Totales Differential: $dE = \frac{\partial E}{\partial S} dS + \frac{\partial E}{\partial V} dV + \frac{\partial E}{\partial N} dN = T dS - p dV + \mu dN$ da $\frac{\partial E}{\partial S} = \frac{1}{\frac{\partial S}{\partial E}} = T$; $\frac{\partial E}{\partial V} = -p$

(Druck); $\frac{\partial E}{\partial N} = \mu$ (chemisches Potential)

Einschub: Rechenregeln für partielle Ableitungen

Betrachte $z(x, y)$, das nach x oder y aufgelöst werden kann. $\rightarrow x(y, z), y(z, x)$

1) Bei festgehaltenem y ist $x(y, z)$ die Umkehrfunktion von $z(x, y)$. $\rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}}$

$$2) \left. \begin{aligned} dz &= \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dy + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \\ dx &= \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \end{aligned} \right\} \xrightarrow{\text{Spezialfall } dz=0} \begin{aligned} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy &= 0 \\ dx &= \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy = 0 \end{aligned}$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = 0$$

$$\rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1}$$

$$\rightarrow \boxed{dE = T dS - p dV + \mu dN} \text{ oder } \boxed{dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN}$$