

Theoretische Physik 4

Thermodynamik/Statistische Physik

Sommersemester 2022

von Kyano Levi
bei Professor Holger Stark

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|----------|
| 0.1 | Einleitung | 1 |
| 0.1.1 | Inhalt | 1 |
| 0.1.2 | Grundlegende Konstanten der Thermodynamik | 2 |
| 0.1.3 | Grundlegende Formeln der Thermodynamik | 2 |
| 1 | Thermodynamik | 3 |
| 1.1 | Grundlagen und Postulate | 3 |
| 1.1.1 | Zugang zur Thermodynamik | 3 |
| 1.1.2 | Was ist Thermodynamik? | 3 |
| 1.1.3 | Modellsystem, Parameter und Begriffe | 5 |
| 1.1.4 | Postulate zur inneren Energie und 1. Hauptsatz der Thermodynamik | 6 |
| 1.1.5 | Postulate zur Entropie | 9 |

0.1 Einleitung

0.1.1 Inhalt

Der Inhalt dieser Vorlesung gliedert sich in zwei Teile, die Thermodynamik und die statistische Physik:

Bei der Thermodynamik geht es im Allgemeinen um Vielteilchensysteme, für die genauen mikroskopischen Positionen interessiert man sich allerdings nicht, sondern vielmehr um makroskopische Größen und Verteilungen. Die Vielteilchensysteme werden durch den Minimalsatz von makroskopischen Variablen beschrieben, z.B. durch Energie, Volumen und Entropie. Man spricht tatsächlich bei der Thermodynamik auch von der Lehre der Entropie.

Das Ziel ist es, allgemeine und modellunabhängige Aussagen und Prinzipien zu formulieren und häufig geht es nicht um die Berechnung von Systemparametern, sondern um die Relationen zwischen ihnen. Damit hat die Thermodynamik einen sehr breiten Anwendungsbereich und findet Verwendung in vielen Wissenschaften¹.

Die Thermodynamik stellt auch die Basis für einige Weiterentwicklungen dar, wie z.B. die Nichtgleichgewichts-Thermodynamik (in dieser Vorlesung wird eine reine thermostatische Beschreibung behandelt).

Die statistische Physik fasst Parameter von Vielteilchensysteme mithilfe der mikroskopischen Bewegungsgleichungen und statistischen Methoden mit makroskopischen Größen zusammen.

- Herbert B. Callen: Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics, John Wiley & Sons, New York 1985
- Gerhard Adam, Otto Hittmaier: Wärmetheorie, Vieweg, Wiesbaden 1992
- Charles Kittel, Herbert Kroemer: Thermal Physics, W.H. Freeman and Company, 1980

Folgende weiterführende Literatur kann zurate gezogen werden:

- Arnold Sommerfeld: Theoretische Physik V: Thermodynamik und Statistik, Harri Deutsch, 1977
- Franz Schwabl: Statistische Mechanik, Springer, Berlin 2000
- Torsten Fließbach: Statistische Physik - Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV, Springer Spektrum, Berlin 2010
- Wolfgang Nolting: Grundkurs Theoretische Physik 4/2: Thermodynamik, Springer Spektrum, Berlin 2016
- Wolfgang Nolting: Theoretische Physik 6: Statistische Physik, Springer Spektrum, Berlin 2013
- Mehran Kardar: Statistical Physics of Particles, Cambridge University Press, Cambridge 2007

¹ Beispiele: Gase, Magnetismus, Supraleitung, chemische Reaktionen, Phasenübergänge, Schwarzkörperstrahlung, Neutronensterne, schwarze Löcher, Biologie, soziologische Systeme, Ottomotor, Klima, ...

0.1.2 Grundlegende Konstanten der Thermodynamik

Für Konstanten, deren Wert per Definition festgelegt wurde, die also exakt sind, wird ein \equiv -Zeichen verwendet.

| Konstante | Wert |
|--------------------------|---|
| Boltzmannkonstante | $k_B \equiv 1,380\,648\,52 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ |
| Universelle Gaskonstante | $R \equiv 8,314\,462\,618\,153\,24 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ |
| Avogadro-Konstante | $N_A \equiv 6,022\,140\,76 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ |
| Atomare Masseneinheit | $u = 1,660\,539\,066\,605\,0 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ |

0.1.3 Grundlegende Formeln der Thermodynamik

1 Thermodynamik

1.1 Grundlagen und Postulate

1.1.1 Zugang zur Thermodynamik

Üblicherweise wird die Thermodynamik induktiv entwickelt. Aus Erfahrungstatsachen, wie Wärme, Temperatur, thermodynamische Maschinen, usw. werden Konzepte und Gesetze, wie die Energieerhaltung und die Entropie usw. abgeleitet.

In dieser Vorlesung wird stattdessen der axiomatische Zugang gewählt. Aus Postulaten zur Energie und insbesondere zur Entropie wird die Thermodynamik aufgebaut und hergeleitet. Anschließend werden die Konsequenzen dann mit den Erfahrungstatsachen abgeglichen. Diese Postulate sind die Essenz der Entwicklung der Theorie und sie helfen, die Struktur der Thermodynamik sichtbar zu machen.

Ähnlich lassen sich auch andere Gebiete der Physik behandeln. So können z.B. aus dem Hamiltonschen Prinzip die mechanischen Bewegungsgleichungen und aus den Maxwell-Gleichungen die elektrischen und magnetischen Gesetze hergeleitet werden.

1.1.2 Was ist Thermodynamik?

Statt der mikroskopischen Beschreibung mit $1 \cdot 10^{24}$ Koordinaten (Ort, Impuls, Molekülfreiheitsgrade) werden nur wenige makroskopische thermodynamische Variablen quantifiziert.

Dieser Ansatz ist auch physikalisch rechtfertigbar, denn bei realen Messungen findet automatisch eine intrinsische Mittelung statt. Zum einen findet eine zeitliche Mittelung statt, denn die mikroskopische Bewegung findet auf Zeitskalen von $1 \cdot 10^{-15}$ s bis $1 \cdot 10^{-12}$ s statt, während makroskopische Messungen im Allgemeinen nicht kürzer als $1 \cdot 10^{-7}$ s sind. Es findet also eine Messung in gewissen Maßstäben zeitunabhängiger Kombinationen der über $1 \cdot 10^{24}$ Koordinaten statt.

Zum anderen kommt es zu einer räumlichen Mittelung, zum Vergleich: mikroskopische Abmessungen liegen bei um die 0,1 nm (Atomradius, Gitterkonstante), während makroskopische Messungen in der Regel bei über 100 nm liegen (Größenordnung der Wellenlänge von sichtbarem Licht). Also wird meist über weit mehr als $1 \cdot 10^9$ Atome oder Moleküle gemittelt.

Es verbleiben nur wenige Kenngrößen. Mechanische Größen sind zum Beispiel

- Volumen V ,
- Druck P ,
- Oberfläche F ,

1 Thermodynamik

- Oberflächenspannung σ und
- hydrodynamische Flussfelder.

In der Elektrodynamik misst man in der Regel unter anderem

- Ladung Q ,
- Strom I ,
- Magnetisierung \mathbf{M} ,
- Magnetfeld \mathbf{H} ,
- Polarisation \mathbf{P} und
- das elektrische Feld \mathbf{E} .

Neu ist jetzt folgendes:

Die Thermodynamik behandelt die makroskopischen Folgen derjenigen Koordinaten, die sich herausmitteln \leftrightarrow Wärme.

Die Zufuhr von Wärme in ein System führt z.B. zur Anregung von atomarer Bewegung und damit einer Temperatur T .

In der Mechanik wird das Energie- bzw. Arbeitsdifferential als

$$dW = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}$$

definiert. Hier wird diese Definition nun verallgemeinert:

$$dE = \underbrace{\text{verallgemeinerte Kraft } J}_{\text{intensiv}} \times d \underbrace{(\text{verallgemeinerter Weg } X)}_{\text{extensiv}}$$

Dabei sind (X, J) zueinander konjugierte Variablen. Die Einheit des Produkts $X \times J$ muss stets eine Energieeinheit sein.

Bereits bekannte Beispiele sind

- Druckarbeit $-P dV$,
- Oberflächenarbeit σdF ,
- Magnetisierungsarbeit $\mu_0 \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}$ und
- Polarisierungsarbeit: $\mathbf{E} \cdot d\mathbf{P}$.

Im Verlaufe der Vorlesung wird eine neue Arbeit eingeführt, die den Wärmeübertrag und damit Energietransfer auf verborgene atomare Freiheitsgraden oder Moden beschreibt:

$$\text{Energietransfer} = \text{Wärmeübertrag} = \mathbf{T} dS$$

mit Temperatur T und Entropie S .

1.1.3 Modellsystem, Parameter und Begriffe

Um ein Grundkonzept zu entwickeln, wird zunächst ein einfaches, idealisiertes System vorausgesetzt, das makroskopisch, homogen und isotrop, elektrisch neutral ist, in dem keine chemischen Reaktionen ablaufen und das keine elektrische, magnetische oder Gravitationsfelder besitzt. Auch Randeffekte werden zunächst vernachlässigt, indem angenommen wird, dass das System unendlich groß ist und damit keine Oberfläche hat.

Für dieses System werden dann Parameter bestimmt, wie das Volumen V und die Stoffmengen der beteiligten chemischen Substanzen.

Zunächst werden einige Definitionen erläutert:

1. Als Normalbedingungen bzw. Standardbedingungen wird ein Zustand bei 0°C und 1013 mbar bezeichnet.
2. Stoffmenge (veraltet Molzahl) n : 1 mol einer Substanz entspricht einer Anzahl von Atomen oder Molekülen, die der Avogadro-Konstante/Loschmidt-Zahl $N_A \equiv 6,022\,140\,76 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ entspricht¹.

Historisch wurde diese Definition gewählt, weil sie der Zahl der Atome in 12 g vom Isotop ^{12}C von Kohlenstoff entspricht. Zur Referenz: 1 mol ist auch die Zahl der Moleküle eines idealen Gases unter Normalbedingungen in einem Volumen von $V = 22,413 \text{ L}$.

Die Stoffmenge wird aus einer Teilchenzahl N_k der Molekülsorte k folgendermaßen berechnet:

$$n_k = \frac{N_k}{N_A}$$

3. Wir definieren ferner den Stoffmengenanteil (früher Molenanteil) als

$$x_k = \frac{n_k}{\sum_i n_i}$$

und das molare Volumen bzw. Molvolumen als

$$V_m = \frac{V}{\sum_i n_i}.$$

Beide beschreiben Anteile am Gesamtsystem.

4. Es wird unterschieden zwischen extensiven Parametern, wie dem Volumen V oder Stoffmengen n_1, \dots, n_r , die sich beim Zusammenführen mehrerer Teilsysteme additiv verhalten, also mit dem

¹ Die Avogadro-Konstante besitzt die Einheit mol^{-1} während die Avogadro-Zahl $6,022\,140\,76 \cdot 10^{23}$ dimensionslos ist.

Bei der Definition der Loschmidt-Zahl kann es aufgrund der historischen Entwicklung zu einiger Verwirrung kommen. Ursprünglich definierte Josef Loschmidt in seiner Arbeit „Zur Grösse der Luftmoleküle“ eine Zahl von in einer Volumeneinheit enthaltenen Luftmolekülen, war aber damals noch nicht sehr präzise mit seiner Definition. Als sogenannte Loschmidt-Konstante N_L wird heute der Wert $2,686\,780\,111 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ definiert, welcher über das molare Volumen eines idealen Gases $V_{m0} = 22,414 \text{ L mol}^{-1}$ mit der Avogadro-Konstante N_A zusammenhängt: $N_L = N_A/V_{m0}$. [1, 2]

Im deutschsprachigen Raum wird gelegentlich der Begriff Loschmidt-Zahl aber auch synonym mit der (dimensionslosen) Avogadro-Zahl verwendet. Um Verwirrungen zu vermeiden, wird im Folgenden ausschließlich von der Avogadro-Konstante gesprochen.

Volumen wachsen,

$$2 \times (V, n_1, \dots, n_r) \rightarrow (2V, 2n_1, \dots, 2n_r)$$

und intensiven Parametern wie x_1, \dots, x_r, V_m , die keine Änderung bei wachsendem Volumen erfahren. Dazu gehören auch die Temperatur T und der Druck P .

5. Als Zustandsgrößen werden Größen bezeichnet, die unabhängig von der Vorgeschichte des Systems sind und einfach seinen Zustand beschreiben. Dazu gehören unter anderem das Volumen, die Stoffmenge, die Temperatur und der Druck.

1.1.4 Postulate zur inneren Energie und 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Innere Energie Die innere Energie ist zugleich eine Zustandsgröße und eine extensive Größe.

Makroskopische Systeme besitzen eine genau definierte, innere Energie U (bezogen auf einen willkürlichen Grundzustand), die erhalten bleibt.

Je nach Temperaturbereich wird ein Energienullpunkt festgelegt. Für Energien $k_B T$ im Bereich der Bindungsenergien von Molekülen, können z.B. ruhende Moleküle als Referenz gelten.

Thermodynamisches Gleichgewicht Wir machen die Erfahrung, dass Systeme einfache Endzustände mit einer kleinstmöglichen Zahl von makroskopischen Variablen anstreben. Beispielsweise bewirkt die Reibung in einer Flüssigkeit in einem Glas, dass eine turbulente Strömung zur laminaren wird und allmählich ganz zur Ruhe kommt.

Diese Beobachtung führt uns zum ersten Postulat:

Postulat I:

Es gibt spezielle Zustände eines Systems, sogenannte Gleichgewichtszustände, die makroskopisch vollkommen beschrieben sind durch die Angabe weniger Zustandsgrößen, wie innere Energie U , Volumen V , Stoffmengen n_1, n_2, \dots der chemischen Komponenten usw.

In komplexeren Systemen muss beispielsweise noch die Polarisierung, Magnetisierung und Oberfläche berücksichtigt werden. Analog zum Volumen werden diese Größen in das System aufgenommen über ein Arbeitsdifferential $dW = J dX$.

Im makroskopischen Gleichgewichtszustand werden viele mikroskopische Zustände im Messzeitraum angenommen, die mit dem makroskopischen Zustand (U, V, n_1, \dots, n_r) vereinbar sind. So können z.B. sehr viele verschiedene Kombinationen aus Teilchenenergien zur gleichen mittleren Energie führen. Normalerweise hat ein System kein „Gedächtnis“, es verhält sich im Prinzip zufällig (Erdogenhypothese).

Es gibt aber auch Zustände, für diese Annahme nicht gilt. Beim metastabilen Gleichgewicht sind nicht alle Zustände in der Messzeit erreichbar und die Vorgeschichte ist relevant. Trotzdem ist der Formalismus der Thermodynamik in Teilbereichen davon oder für kurze Zeitspannen anwendbar.

Ein Beispiel dafür wäre Glas als ungeordnetes, metastabiles System, das zur Kristallisation tendiert. Andere Beispiele sind Gedächtnislegierungen mit eingefrorenen Spannungen oder radioaktive Substanzen, die ihre Zusammensetzung durch spontanen Zerfall der Atome verändern.

Wände Wände, Grenzen oder Ränder isolieren ein System und kontrollieren damit die Werte der Zustandsgrößen, sowie den Energiefluss, wie am folgenden Beispiel ersichtlich:

Betrachte ein System aus zwei Kammern (siehe Abb. 1.1), die durch einen beweglichen Kolben voneinander getrennt werden. Das gesamte System ist von einer festen Wand umgeben. Die Beschaffenheit des Kolbens oder der Wand kann verschiedener Art sein:

- Wände können beweglich oder fest sein und kontrollieren so die innere Energie über mechanische Arbeit.
- (Semi-) permeable Wände kontrollieren Stoffmengen n_k , indem sie beispielsweise nur bestimmte Stoffe hindurchlassen.
- Wärmeleitende Wände erlauben einen Wärmefluss, während thermisch isolierende Grenzen ein Angleichen der Temperatur verhindern.

??

Abb. 1.1

Durch Wände werden also thermisch abgeschlossene Systeme ermöglicht, was eine Definition des Wärmebegriffs erlaubt.

Energiemessung In einem thermisch isolierten System ändert sich die innere Energie genau mit der mechanischen Arbeit ΔW , die an dem System verrichtet wird,

$$U(B) - U(A) = \Delta W(A \rightarrow B).$$

Auf diese Weise kann die Änderung der inneren Energie durch die mechanische Energie definiert werden, welche wir bereits kennen und messen bzw. berechnen können.

Zum Beispiel erhöht sich die innere Energie, wenn das System mechanisch komprimiert wird. Allerdings könnte einem System, das eine Flüssigkeit enthält, auch Energie durch Quirlen zugeführt werden, wodurch sich die Temperatur erhöht, doch ist dieser Prozess nicht umkehrbar, da durch Quirlen natürlich nicht die Temperatur verringert werden kann.

Die innere Energie wird nicht direkt gemessen. Stattdessen kann die Änderung der inneren Energie eines Systems beim Übergang vom Zustand A zum Zustand B bestimmt werden, indem der Prozess $A \rightarrow B$ oder $B \rightarrow A$ rein mechanisch bewirkt wird.

Wärme und Wärmeübertrag Ein Prozess $A \rightarrow B$ kann auch nicht rein mechanisch passieren. Dabei nimmt das System sogenannte Wärme auf oder gibt sie ab. Diese Wärme können wir definieren als Differenz der gesamten Änderung der inneren Energie und des Teils der durch mechanische verrichtet wird,

$$\Delta Q(A \rightarrow B) = [U(B) - U(A)] - \Delta W(A \rightarrow B).$$

Dieser Zusammenhang wird durch den 1. Hauptsatz der Thermodynamik zusammengefasst:

1. Hauptsatz der Thermodynamik (Energieerhaltungssatz):

Die innere Energie eines Systems ändert sich mit der zugeführten Wärme und der am System verrichteten Arbeit,

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W.$$

Betrachte als Beispiel eine Volumenänderung, die aufgrund der resultierenden Druckänderung eine Arbeit am System darstellt,²

$$\delta W = -P dV.$$

Wärme und Arbeit sind anders als die innere Energie allerdings keine Zustandsgrößen, denn verschiedene Kombinationen aus Zuführen von Wärme und Arbeit können auf den gleichen Zustand eines Systems führen. Sie dienen beide nur der Änderung der inneren Energie.

??

Abb. 1.2: <caption>

Bemerkungen:

- Der Prozess kann quasistatisch erfolgen, also so langsam, dass immer ein Gleichgewicht vorliegt und damit der Druck P homogen ist.
- Der Prozess kann nicht quasistatisch erfolgen, wodurch es zu Turbulenzen kommt und $P = P(\mathbf{r}, t)$ ortsabhängig wird. Es wird eine Überschussarbeit verrichtet, die in Wärme dissipiert wird.
- Zusätzlich zum totalen Differential d muss auch das unvollständige Differential δ eingeführt werden, welches für Größen (wie Q und W) angewendet wird, die keine Zustandsfunktionen sind, sondern sogenannte wegababhängige Prozessgrößen.
- Mechanische Arbeit stellt einen Energieübertrag dar.
- Ein quasistatischer Wärmeübertrag stellt nach $\delta Q = dU + P dV$ ebenfalls einen Energieübertrag dar.

Wärmeäquivalent Das sogenannte Wärmeäquivalent besagt, dass Wärme als Energie quantifizierbar ist. Es ist

$$\Delta Q = cm\Delta T$$

mit spezifischer Wärmekapazität c . Die häufig verwendete Einheit Kalorie entspricht der Energie, um 1 g Wasser bei 1013 mbar von 14,5 °C auf 15,5 °C zu erwärmen. Es ist dabei 1 cal = 4,1855 J.

² Diese Änderung muss ausreichend langsam erfolgen, damit es sich um eine quasistatische Prozessführung handelt. Bei einer schnellen Änderung entstehen Turbulenzen und das System befindet nicht über den ganzen Zeitraum im thermodynamische Gleichgewicht.

1.1.5 Postulate zur Entropie

Literaturverzeichnis

- [1] Nist: *Loschmidt constant*, physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?n0std (abgerufen am 20.4.2022).
- [2] C. Lexikon: *Loschmidt-Konstante*, chemie.de/lexikon/Loschmidt-Konstante (abgerufen am 20.4.2022).