

# Theoretische Physik IV

Philipp Dijkstal, Jan Krause

22. April 2013

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Prinzipien der Thermodynamik</b>	<b>2</b>
1.1	Grundkonzepte der Thermodynamik . . . . .	2
1.1.1	Thermodynamische Systeme . . . . .	2
1.1.2	Thermodynamische Gleichgewichtszustände . . . . .	2
1.1.3	Adiabatische Erreichbarkeit . . . . .	3
1.2	Kontrolle thermodynamischer Gleichgewichtszustände . . . . .	7
1.3	Grundproblem der Thermodynamik . . . . .	7

# 1 Prinzipien der Thermodynamik

Grundbegriffe:

- thermodynamische Gleichgewichtszustände, leicht beschreibbar
- thermodynamische Systeme

→ Aussagen über natürliche Zustandsänderungen

## 1.1 Grundkonzepte der Thermodynamik

### 1.1.1 Thermodynamische Systeme

- wohldefinierte Menge einer physikalischen Substanz
- Skalierbarkeit<sup>1</sup> (beliebige Teilungs- und Vereinigungsprozesse sind möglich)

1 Atom, 1 Universum sind keine thermodynamische Systeme

### 1.1.2 Thermodynamische Gleichgewichtszustände

**Postulat I:** Makroskopische Materie kann in thermodynamischen Gleichgewichtszuständen sein

Eigenschaften:

- keine zeitlichen Änderungen (auf makroskopischen Skalen)
- unabhängig von Präparation (Historie)
- wenige Parameter (thermodynamische Variablen, Koordinaten)

einfache Beispiele für Parameter (ungeladen, keine Oberflächeneffekte)

innere Energie (Gesamtenergie)  $U$

Volumen  $V$

Teilchenzahlen  $N_i$ ,  $i = 1, \dots, r$

$$X = (U, \underbrace{V, N_1, \dots, N_r}_{\text{Arbeitskoordinaten}})$$

## 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Wird ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand  $Y$  von  $X$  durch “natürliche Prozessführung” (adiabatische Erreichbarkeit) erreicht, so ist die am thermodynamischen System verrichtete Arbeit unabhängig davon, auf welchem Wege diese Arbeit zugeführt

---

<sup>1</sup>Idealisierung: Wir gehen davon aus, dass es keine Atome gibt

wurde, d.h.  $U$  ist eine thermodynamische Koordinate.

→ „Innere Energie  $U$  ist immer eine Koordinate“ Inhalt des 1. HS

### Sonderfälle

- Reservoir:  $U$  ist die einzige thermodynamische Variable
- Mechanische Systeme im Gleichgewicht: Masse  $M$  in homogenen Schwerfeld  
z.B.:  $g$  - Erdbeschleunigung:  $X = (U = Mgz)$ , mit  $z = \text{const}$

### Bemerkungen:

- $U, V, N_1, \dots, N_i$  skalieren mit der Größe des Systems  
→ extensive thermodynamische Variablen
- Entropie ist eine Funktion von  $X$ , welche kodiert, welche Zustände auf “natürliche” Weise ineinander übergehen können.

#### 1.1.3 Adiabatische Erreichbarkeit

Max Planck

$Y$  ist von  $X$  aus adiabatisch erreichbar, d.h.  $X < Y$ , wenn es möglich ist, die Zustandsänderung des betrachteten thermodynamischen Systems von  $X$  nach  $Y$  mit Hilfe eines thermodynamischen Hilfssystems (Umgebung, z.B. Maschine) so durchzuführen, dass der einzige Effekt auf dieses Hilfssystem äquivalent einer mechanischen Energieänderung ist, wie z.B. das Heben oder Senken eines Gewichts im Schwerfeld.<sup>2</sup>

→ Formulierung ohne Begriffe Wärme und Temperatur

Literatur:

- Thess: Das Entropieprinzip (Thermodynamik für Unzufriedene)
- E.Lieb, J. Yngvason: Phys. Rep. 310/ S.1 (1999)

### mathematisch:

$X, Y \in \underbrace{\Gamma}_{\text{thermodynamisches System}}$

### Notation:

$$X < Y \wedge Y < X \Leftrightarrow X \sim Y$$

$$X < Y \wedge Y \not< X \Leftrightarrow X \ll Y$$

---

<sup>2</sup>Mit einem (schwer zu findenden) System aus Zusatzbedingungen kann auf einem thermodynamischen System eine Halbordnung der Zustände definiert werden. Diese Halbordnung ist äquivalent zur Entropie.

wird später führen zu: Ordnungsrelation <sup>3</sup> :  $X < Y \Leftrightarrow S(X) \leq S(Y)$

Zusammengesetzte Systeme:

$$X = (U_1, V_1, N_1)$$

$$Y = (U_2, V_2, N_2)$$

$$(X, Y) = (U_1, V_1, N_1, U_2, V_2, N_2)$$

**Axiome der adiabatischen Erreichbarkeit:**

- reflexiv:

$$X \sim X \tag{1}$$

- transitiv:

$$X < Y \wedge Y < Z \Rightarrow X < Z \tag{2}$$

- konsistent:

$$\left. \begin{array}{l} X < X'; X, X' \in \Gamma \\ Y < Y'; Y, Y' \in \Gamma' \end{array} \right\} \Rightarrow (X, Y) < (X', Y') \tag{3}$$

- skalierbar:

$$\begin{aligned} X < Y &\Rightarrow \lambda X < \lambda Y \\ \lambda X &:= (\lambda U_1, \lambda V_1, \lambda N_1) \end{aligned} \tag{4}$$

- teilen und wiedervereinigen:

$$((1 - \lambda)X, \lambda X) \sim X, \quad \lambda \in [0, 1] \tag{5}$$

- stabil:

$$\begin{aligned} X, Y \in \Gamma, \quad Z_0, Z_1 \in \Gamma', \quad \epsilon \rightarrow 0 \\ (X, \epsilon Z_0) < (Y, \epsilon Z_1) \Rightarrow X < Y \end{aligned} \tag{6}$$

---

<sup>3</sup>lies: "Y kann von X aus genau dann erreicht werden, wenn die Entropie von X kleiner ist als die Entropie von Y."

- Vergleichbarkeitsprinzip:

Für jedes Paar von Zuständen  $X, Y \in \Gamma$  gilt entweder  $X < Y$  oder  $Y < X$  oder beides. Dies gilt auch für zusammengesetzte Systeme und Zustände der Form

$$\underbrace{((1-\lambda)X, \lambda X)}_{:= X_\lambda} < \underbrace{((1-\lambda')Y, \lambda'Y)}_{:= Y_{\lambda'}} \quad \text{für } 0 \leq \lambda, \lambda' \leq 1 \quad (7)$$

$X_\lambda < Y_{\lambda'}$  oder  $X_\lambda > Y_{\lambda'}$  oder beides

Dazu gehören andere Zustandsräume  $\Gamma_\lambda$ .

$$\begin{aligned} \Gamma_{1-\lambda} \times \Gamma_\lambda \quad X_\lambda &:= ((1-\lambda)X_1, \lambda X_2) \quad X_1, X_2, Y_1, Y_2 \in \Gamma \\ Y_\lambda &:= ((1-\lambda)Y_1, \lambda Y_2) \end{aligned} \quad (8)$$

- konvexe Kombinierbarkeit:

$$\begin{aligned} Z &:= (1-\lambda)X + \lambda Y, \quad \lambda \in [0, 1], \quad \text{Linearkombination von } \lambda X \text{ und } (1-\lambda)X \\ ((1-\lambda)X, \lambda Y) &< Z \end{aligned} \quad (9)$$

Mischung möglich!

Vorlesung 2 - 18.04.2013

$\Rightarrow$  **lokales Entropieprinzip** (für 1 thermodynamisches System,  $\Gamma$ )

$\exists S_\Gamma(X)$  mit folgenden Eigenschaften:

- monoton unter  $<$

$$X < Y \quad ; \quad X, Y \in \Gamma \Leftrightarrow S_\Gamma(X) \leq S_\Gamma(Y) \quad (10)$$

- additiv

$$S_{\Gamma \times \Gamma}((X, Y)) = S_\Gamma(X) + S_\Gamma(X) + S_\Gamma(Y) \quad (11)$$

- skalierbar

$$S_{\Gamma_\lambda}(\lambda X) = \lambda S_\Gamma(X) \quad (12)$$

- konkav

$$\lambda S_\Gamma(X) + (1-\lambda)S_\Gamma(Y) \leq S_\Gamma(\lambda X + (1-\lambda)Y) \quad (13)$$

**Konstruktion EINRÜCKEN:**

wähle  $X_0 \in \Gamma \ll X_1 \in \Gamma$ ;

sei  $X \in \Gamma$

$$\sup_{\lambda} \{ \lambda : ((1 - \lambda)X_0, \lambda X_1) < X \} := S_{\Gamma}(X)$$

$$\Leftrightarrow X \sim ((1 - \underbrace{S_{\Gamma}(X)})X_0, \underbrace{S_{\Gamma}(X)}X_1)$$

$$\in R \quad \in R$$

Alternative Definition von  $((1 - \lambda)X_0, \lambda X_1) < X$ :

- $0 \leq \lambda \leq 1$
- $\lambda < 0 : \quad (1 - \lambda)X_0 < (X, -\lambda X_1)$
- $(1 - \lambda) < 0 : \quad \lambda X_1 < ((\lambda - 1)X_0, X)$

**Eindeutigkeit:**  $\bar{S} \sim_{\Gamma} (X) = aS_{\Gamma}(X) + b$

Für jede Substanz die Freiheit, das b zu wählen. a ist nach einmaligem Festlegen eine Konstante.

Mischung: 6-dim-Raum zu 3-dim Raum

EINRÜCKEN ENDE

**Es gilt:**

- Betrachtung zusammengesetzter Systeme (ohne Mischung und chemische Reaktionen)  $\rightarrow \exists S(X) = a_{\Gamma}S_{\Gamma}(X) + b_{\Gamma}$  mit  $a_{\Gamma}$  kann auf  $a_{\Gamma^0}$  zurückgeführt werden.  $b_{\Gamma}$  beliebig.  
d.h. durch die Wahl der Entropiefunktion für eine Substanz, z.B.  $H_2O$ , sind alle multiplikativen Konstanten festgelegt; additive Konstanten sind frei wählbar.  
Referenzsubstanz: z.B.  $H_2O$ , d.h.  $X_0 \ll X_1, \quad X_0, X_1 \in \Gamma \Rightarrow S_{\Gamma}(X)$  festgelegt  
betrachte 2. Substanz  $Y_0 \ll Y_1, \quad Y_0, Y_1 \in \Gamma' \Rightarrow S_{\Gamma'}(Y)$

$$\text{bestimmt mit } (Y_0, tX_1) \sim (Y_1, tX_0) \Rightarrow S_{\Gamma'}(Y_0) + tS_{\Gamma}(X_1) = S_{\Gamma'}(Y_0) + tS_{\Gamma}(X_0) \Leftrightarrow S_{\Gamma'}(Y_1) - S_{\Gamma'}(Y_0) = t(S_{\Gamma}(X_1) - S_{\Gamma}(X_0)) \quad (14)$$

- Betrachtung von Mischungen und chemischen Prozessen  
 $\Rightarrow$  alle additiven Konstanten sind durch die Wahl eines einzigen a bestimmt.

$\Rightarrow$  **globales Entropieprinzip**

$\exists$  globale Entropiefunktion  $S(X)$ ; eindeutig bis auf die Wahl einer multiplikativen und

einer additiven Konstante.

monoton, additiv, skalierbar, konkav in Bezug auf adiabatische Erreichbarkeit und für alle Materialien

$$\begin{aligned} X < Y &\Leftrightarrow S(X) \leq S(Y) \\ X < Y \wedge Y < X &\Leftrightarrow X \sim Y \\ X < Y \wedge Y \not< X &\Leftrightarrow X \ll Y \end{aligned} \tag{15}$$

## Postulat II

Die globale Entropiefunktion ist:

- stetig differenzierbar in Bezug auf alle extensiven thermodynamischen Variablen
- streng monoton wachsend in Bezug auf U

## 1.2 Kontrolle thermodynamischer Gleichgewichtszustände

Extensive Parameter  $((U, V, N))$  sind kontrollierbar durch "Wände".

$:= X$

Es gibt **adiabatische Wände** mit der Eigenschaft:

Energieänderungen haben ihre Ursache in Arbeit

## 1.3 Grundproblem der Thermodynamik

1. Ausgangspunkt Zusammengesetztes, abgeschlossenes, thermodynamisches System. Wände müssen Eigenschaften stabilisieren.

Beseitigt man die Wände zwischen 2 Systemen, gilt Energieerhaltung, aber man weiß nicht, wie sich diese Energie verteilt. 2. neuer thermodynamischer Gleichgewichtszustand, 5-dim statt 6-dim

⇒ **Frage:** Was bestimmt  $X$ ? Welcher neuerr thermodynamischer Zustand ist adiabatisch erreichbar?

### Postulat III:

Der neue adiabatisch erreichbarer thermodynamischer Gleichgewichtszustand ist durch maximale Entropie charakterisiert, d.h.  $S(X_0) \rightarrow \max.$ ;

falls  $X_0$  eindeutig  $\rightarrow$  stabil

### Thermodynamisches Fundamentalrelation

$$S(X) \rightarrow dS(U, V, N) = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{(V, N)} dU + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{(U, N)} dV + \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{(U, V)} dN = 0$$