

Thermodynamik u. Statistik

WS 2024/2025 4SWS + 2SWS

0. Einleitung

Literatur: Schwebel "Statistische Mechanik" (Springer)
Reif "Statistische Mechanik und Physik der Wärme" (McGraw Hill)
Pathria "Statistical Mechanics" (Pergamon)
Kluge, Neugebauer
"Grundlagen der Thermodynamik"
(Spektrum Akademischer Verlag)

Bisher:

- mikroskopische Theorie (Mechanik, Q-Mechanik)
weniger Teilchen
- unsere Umgebung: große Zahl von Teilchen
($10^{19} - 10^{23} \text{ cm}^{-3}$) $\Rightarrow$ keine mikroskopische Beschreibung mehr möglich

Erfahrung:

- Systeme haben universelle Eigenschaften, die nicht von mikroskopischen Details abhängen
- in hinreichend isolierten Systemen werden makroskopische Größen zeitunabhängig
 $\Rightarrow$ man spricht von Gleichgewicht

in dieser Vorklausur:

- Theorie des thermodynamischen Gleichgewichts
 - durch welche Größen beschrieben?
 - welche grundsätzlichen Gesetzmäßigkeiten?
 - welche Folgerungen?
- mikroskopisches Verständnis der Gleichgewichtsthermodynamik
 - neues Konzept: statistische Beschreibung basierend auf gemittelten Größen
 - Begründung für das Entstehen universeller (von wenigen Größen bestimmte) Eigenschaften
- Streben ins Gleichgewicht
 - mikroskopische Physik ist zeitumkehrinvariant d.h. wie entsteht makroskopisches Verhalten und Irreversibilität?

thermodynamisches System:

makroskopische Abmessungen mit großer Zahl mikroskopischer Objekte

mikroskopische Beschreibung

Newton- / Schrödinger-
gleichung von N ($\sim 10^{23}$)
Teilchen

- praktisch nicht lösbar
- in Details nicht universell

↓
Mittelungsverfahren
mit Wahrscheinlichkeitstheor.
Betrachtungen

↓
Wenige makroskopische
Größen

universelle Eigenschaften
und Zusammenhänge

statistische Mechanik

makroskopische Beschreibung

Beschreibung thermodyn.
Systeme durch wenige
makroskopische Größen

+

Wenige fundamentale
Postulate
(Erfahrung)

+

allg. Eigenschaften
spezifischer Systeme
Zustandsgleichungen

phänomenologische
Thermodynamik

I Grundgleichungen der Thermodynamik

I.1 Hauptsätze

Erfahrungstatsachen! mikroskopische Begründung
→ stat. Mechanik

(A) Der nullte Hauptsatz

Was ist Temperatur?

Für jedes thermodynamische System im Gleichgewicht existiert eine skalare Zustandsgröße, Temperatur genannt. Ihre Gleichheit ist notwendige Voraussetzung für das thermische Gleichgewicht zwischen zwei thermodynamischen Systemen.

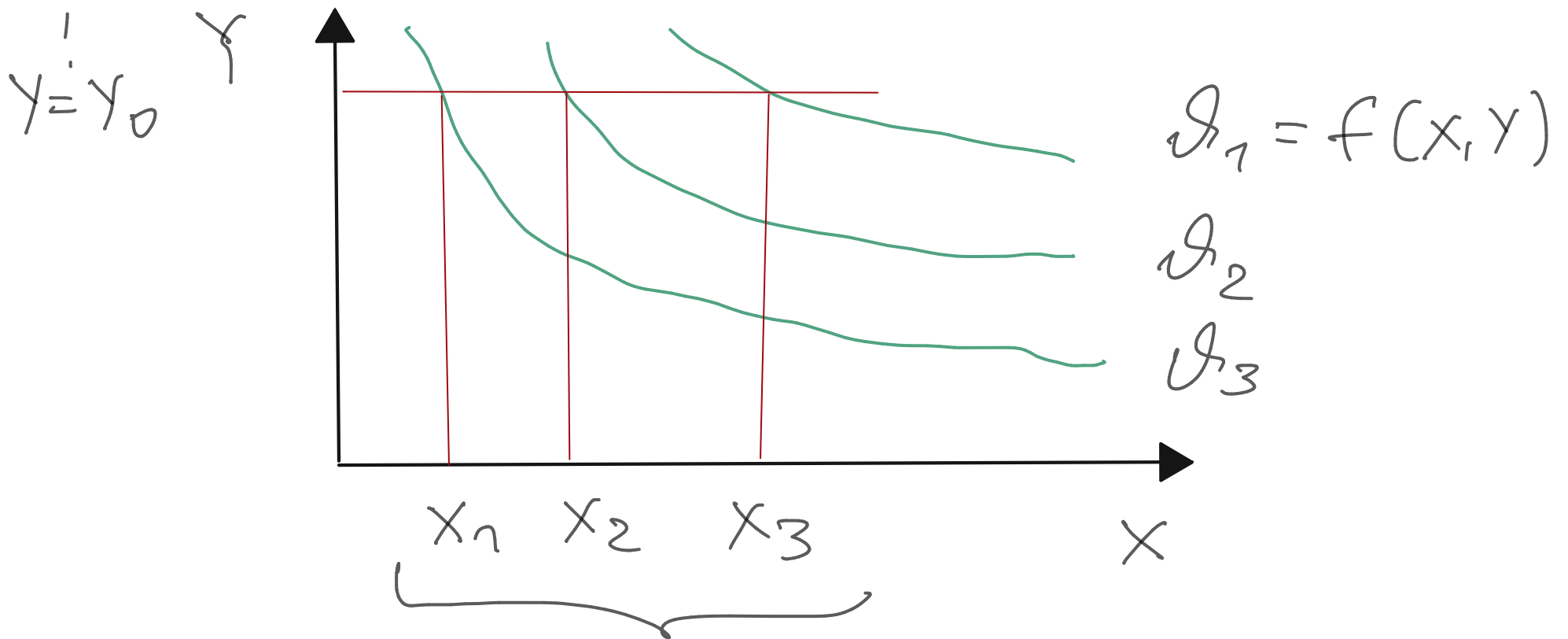
⇒ Zwei Systeme, die sich im therm. GG mit einem dritten befinden, haben dieselbe Temperatur

c) Prinzip zur Messung der Temperatur

S_I $\longleftrightarrow$ S_{II}
System "Thermometer"

empirische Temperatur (Skalar)

$$\vartheta^I = f(x^I, y^I) \quad \vartheta = f(x, y)$$



Bestimmung von U (Festlegung)
 später $U \rightarrow T$

(B) Der erste Hauptsatz

zusätzliche Form des Energieaustausches:

Wärme: Energieform, die zwischen zwei Systemen übertragen werden kann wenn diese eine Temperaturdifferenz besitzen.
 (nur als Übertragungsgröße definiert!)

infinitesimale Wärme δQ

ist kein vollständiges Differential!

Einschub: vollständiges Differential

$$f(x, y, z)dx + g(x, y, z)dy + h(x, y, z)dz = W(x, y, z)$$

ist ein vollständiges Differential, falls:

$$(a) \exists F(x, y, z) \text{ mit } dF = \omega$$

$$(b) \frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial g}{\partial x} \quad \frac{\partial f}{\partial z} = \frac{\partial h}{\partial x} \text{ etc.}$$

Gleichheit der partiellen Ableitungen

$$\left[\text{Falls } F \text{ existiert } f = \frac{\partial F}{\partial x} \quad g = \frac{\partial F}{\partial y} \quad h = \frac{\partial F}{\partial z} \right]$$

$$(c) \oint \omega = 0 \quad \text{Wegunabhängigkeit des Integrals in einem zusammenhängenden Gebiet}$$

Arbeit: z.B. mechanisch zugeführte Energie durch Einwirkung äußerer Kräfte.

infinitesimale Arbeit dA

kein vollständiges Differential

zugeführte Arbeit $dA > 0$

Newton $dA = - \vec{F} \cdot d\vec{r}$

$$dA = - p dV$$

verallgemeinerte Kraft

extensive Größe

Verallgemeinerung

verallg. Kraft extensive Größe

(1)

$$dA = \sum_{i=1}^n a_i dA_i$$

Zustandsgrößen

extensive Zstgrößen

verdoppeln sich bei Verdopplung des Systems

Volumen $V = \sum V_i$
 Masse $M = \sum M_i$
 Energie $U = \sum U_i$

intensive Zstgrößen

bleiben gleich bei Verdopplung des Systems

Druck p
 Massendichte $\rho = M/V$
 Energiedichte $\varepsilon = U/V$
 Temperatur T

phys. Arbeit	extensive Zstgröße	verallg. Kraft	Arbeitsdifferential
Volumenarbeit	V	p	$-p dV$
Oberflächenarbeit	F	G	$G dF$
Magnetisierungsarbeit	$\vec{M}$	$\vec{H}$	$\vec{H} \cdot d\vec{M}$
Polarisationsarbeit	$\vec{P}$	$\vec{E}$	$\vec{E} \cdot d\vec{P}$

Jedes thermodyn. System besitzt eine extensive Zustandsgröße, die innere Energie U . Sie wächst durch Zuführung von Wärme (dQ) und / oder Arbeit (dA)

$$(2) \quad dU = dQ + dA \quad \text{1. Hauptsatz}$$

Für abgeschlossene Systeme gilt Energieerhaltung

$$(3) \quad dU = 0 \quad U = \text{konst.}$$

alternative Formulierung.

Es ist unmöglich ein Perpetuum Mobile 1. Art zu konstruieren, d.h. eine periodisch arbeitende Maschine die Arbeit leistet ohne Energie in irgend einer Form aufzunehmen.

$$\oint dU = 0$$

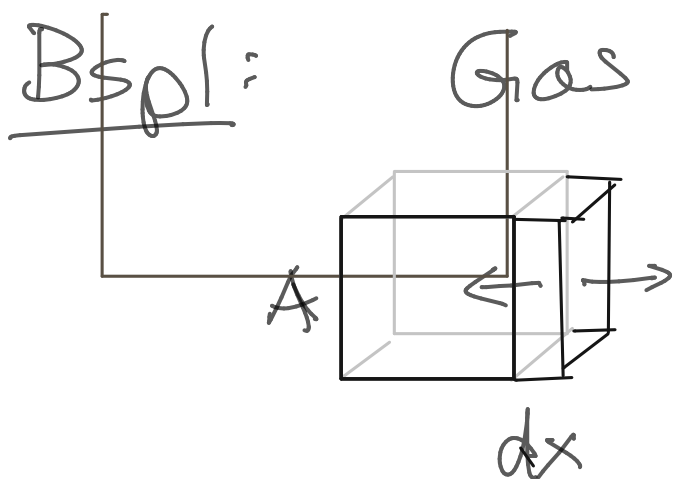
physikalische Interpretation der verallg. Kraft

$$\text{aus } dU = dQ + dA = dQ + \sum_i a_i dA_i$$

$$(4) \quad \Rightarrow \quad a_i = \left(\frac{\partial U}{\partial A_i} \right)_{dQ=0}$$

$\Rightarrow$ verallg. Kraft ist Änderung der inneren Energie

bei Variation der extensiven Zustandsgröße



$$\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{1}{A} \frac{\partial U}{\partial x} = -\frac{1}{A} F_x = -P$$

Magnet

$$\frac{\partial U}{\partial M_x} = \frac{\partial (\vec{M} \cdot \vec{H})}{\partial M_x} = H_x$$

(C) Der zweite Hauptsatz

Erfahrungstatsache für thermodynamische Systeme:

Prozesse in der Natur sind irreversibel!

⇒ Maß für Irreversibilität?

Entropie S

$$dS = d_i S + d_a S \quad (5)$$

im Inneren

von außen
zugeführt

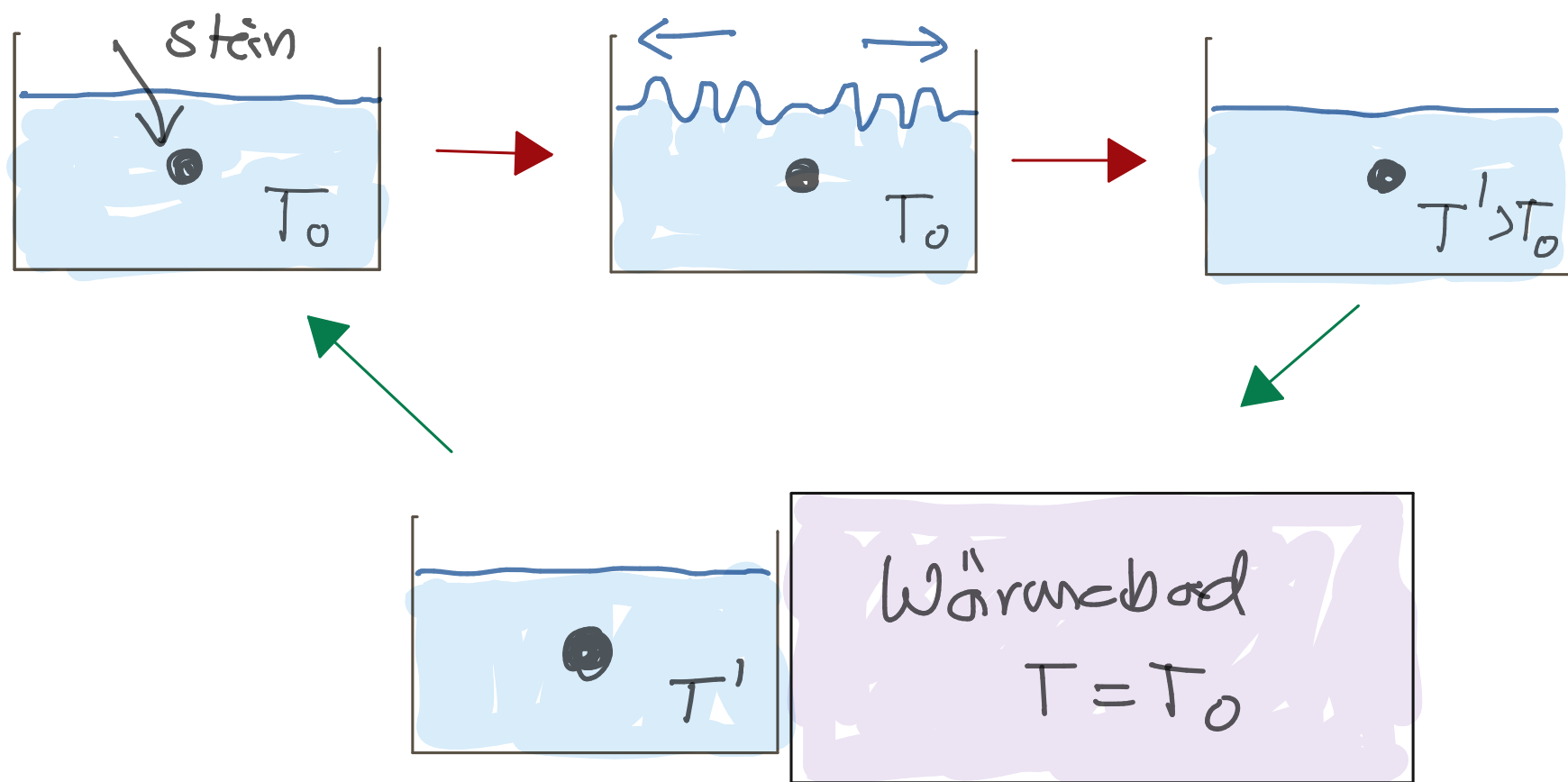
Irreversibilität $\Leftrightarrow$

$d_i S \geq 0$

(6)

aber was ist S ?

Beispiel:



d.h. $dS \longleftrightarrow dQ$

dQ ist kein vollständiges Differential aber S soll eine Zustandsgröße (wie U) sein
 $\rightarrow$ integrierender Faktor

(7)
$$d_a S = \frac{dQ}{T}$$
 T : absolute Temperatur

T erweist sich als eindeutige Funktion der empirischen Temperatur ϑ , d.h. besitzt Eigenschaften gemäß O. H.S.

integrierender Faktor

$$\omega(x,y) = f(x,y)dx + g(x,y)dy$$

ggf. kein vollst. Differential, d.h. $\frac{\partial g}{\partial x} \neq \frac{\partial f}{\partial y}$

Nun $\exists h(x,y)$ so daß

$$h(x,y) \omega(x,y) = h f dx + h g dy \quad \text{vollst. Differential}$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial(hf)}{\partial y} \stackrel{!}{=} \frac{\partial(hg)}{\partial x}$$

$$\frac{\partial h}{\partial y} f + h \frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial h}{\partial x} g + h \frac{\partial g}{\partial x}$$

gibt DGL für h

$$h \left(\frac{\partial g}{\partial x} - \frac{\partial f}{\partial y} \right) = f \frac{\partial h}{\partial y} - g \frac{\partial h}{\partial x}$$

falls $=0$ ist $h = \text{konst.}$ Lösung
sonst Lösung der DGL

Jedes thermodyn. System besitzt eine extensive Zustandsgröße, die Entropie S . Für reversible Prozesse kann ihre Änderung gemäß

$$(8) \quad d_a S = \frac{dQ}{T}$$

berechnet werden. Bei allen irreversiblen Prozessen wird im Inneren des Systems Entropie produziert

$$(9) \quad d_i S \geq 0$$

$$(10) \quad dS \geq \frac{dQ}{T} \quad \text{2. Hauptsatz}$$

äquivalente Formulierung:

Es ist unmöglich ein Perpetuum Mobile 2. Art zu konstruieren, d.h. eine periodisch arbeitende Maschine, die nicht weiter bewirkt als Arbeit zu leisten und dabei Energie einem Wärmereservoir entzieht.

$$\text{Zyklus} \quad \Delta S = \oint dS = 0 = \oint \frac{dQ}{T}$$

$\Rightarrow$ konstante Temp. = Temp. des Wärmereservoirs

$$\oint dQ = 0 \quad \text{mit 1. HS} \quad \oint dA = 0$$

Fasst man den 1. und 2. HS (bei reversibler Prozeßführung) zusammen, ergibt sich die Gibbs'sche Fundamentalgleichung

$$(11) \quad dS = \frac{1}{T} du - \frac{1}{T} \sum_j a_j dA_j$$

Folgerung

$$S = S(u, A_j) \quad (12)$$

so wie

$$(13) \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial u} \right)_{A_j} \quad a_j = -T \left(\frac{\partial S}{\partial A_j} \right)_u$$

(i) Temperatur ist eine Funktion der inneren Energie U und der A_j

$$(14) \quad T = T(U, A_j)$$

bzw. äquivalent dazu

$$(15) \quad U = U(T, A_j) \quad \text{kalorische Zustandsgleichung}$$

(ii) Die verallgemeinerten Kräfte sind Funktionen von U und A_j , bzw. nach Einsetzen von Gl. (15)

$$(16) \quad a_j = a_j(T, A_e) \quad \text{thermische Zustandsgleichung}$$

Die Kenntnis des funktionalen Zusammenhangs von $S = S(U, A_j)$ erlaubt die Ableitung der kalorischen und thermischen Zustandsgleichungen

praktisch ist der Weg in der Regel umgekehrt, d.h. die Zustandsgleichungen werden bestimmt

$$U = U(T, A_j) \quad \text{und} \quad a_j = a_j(T, A_e)$$

$$\hookrightarrow S = S(U, A_j)$$

Zustandsgleichungen sind wichtiger input!

I.2 Zustandsgleichungen

Kenntnis von $S = S(u, A_j) \Leftrightarrow$ Kenntnis der Zustandsgleichungen

S ist in der Regel nicht oder sehr schwer meßbar
Zustandsgleichungen experimentell bestimmbar
bzw. kommen aus der statistischen Mechanik.

wichtige thermische Zustandsgleichungen

(17) ideales Gas $p = \frac{N}{V} k_B T$

(18) van-der Waals Gas $\left(p + a \frac{N^2}{V^2}\right)(V - Nb) = N k_B T$

(19) Hohlraumstrahlung $p = \frac{1}{3} b T^4$

(20) Paramagnet $\vec{M} = \frac{C}{T} \vec{H}$

(21) Ferromagnet $\vec{M} = \frac{C}{T - T_c} \vec{H}$

Da sowohl $a_j(T, A_e)$ als auch $U(T, A_e)$ aus $S(u, A_e)$ bestimmt sind vermuten wir einen

Zusammenhang zw. thermischer und kalorischer Zustandsgleichung

$$dS = \frac{1}{T} du - \sum_j \frac{a_j}{T} dA_j$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial A_j} \left(\frac{1}{T} \right) = \frac{\partial^2 S}{\partial A_j \partial U} = \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial A_j} = \frac{\partial}{\partial U} \left(-\frac{a_j}{T} \right)$$

Betrachten speziell Gas $A_1 = V$ $a_1 = p$

$$(22) \quad dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

$$U = U(V, T) \quad \text{kov. Zsgl.}$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

aus (22) $\Rightarrow$

$$TdS = dU + p dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + p dV$$

$$(23) \quad TdS = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV$$

Andererseits folgt aus $S = S(U, V) = S(U(V, T), V)$
 $= S(T, V)$

$$(24) \quad TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

Vergleich (23) und (24)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right]$$

Gleichheit der zweiten partiellen Ableitungen

$$\left(\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial v} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \right] \right)_T$$

$$\stackrel{!}{=} \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \right)_v = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] \right)_v$$

D.h.

$$\cancel{\frac{1}{T} \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T}} = -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] + \cancel{\frac{1}{T} \frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v}} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

$\Rightarrow$
(25)

$$\boxed{\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p}$$

Zusammenhang zwischen kalorischer $p = p(v, T)$
und thermischer Zustandsgleichung $u = u(v, T)$

Bspl.: ideales Gas $pV = N k_B T$

$$\text{aus (25)} \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p = 0$$

$\Rightarrow u$ ist nur Funktion von T !