Thermodynamische Prozesse

am Beispiel eines Idealen Gases:

Zustandsgrößen: Energie E

Volumen V

Teilchenzahl N

daraus abgeleitete weitere Zustandsgrößen z.B.:

Entropie $S(E,V,N)$

Temperatur $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$

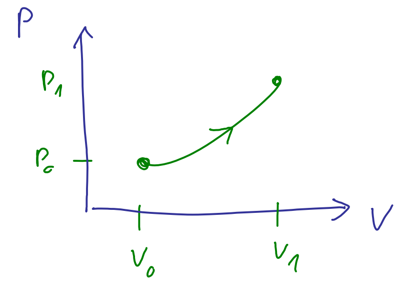
Druck $P = T\frac{\partial S}{\partial V}$

je 3 dieser 6 Zustandsgrößen sind ausreichend zur Beschreibung des t.-d. Gleichgewichtszustand; neben N oft P, V oder S, T.

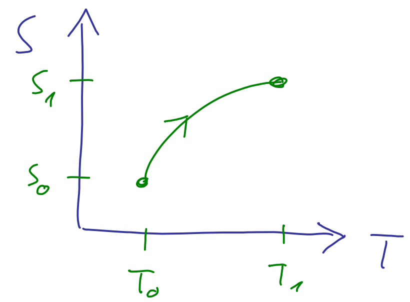
thermodynamischer Prozess $\equiv$ quasistat. Änderung des Gleichgewichtszustands aufgrund Änderung der ext. Parameter (z.B. Volumen) und Wärmezufuhr;

Darstellung z.B. durch Kurve im PV-Diagramm:

(N konstant)



oder im ST-Diagramm:



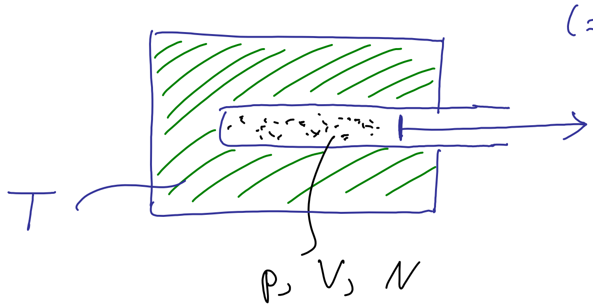
Bezeichnungen:

Prozess **isotherm** wenn **Temperatur** konstant,
isobar " **Druck** "
isochor " **Volumen**
adiabatisch " **ohne Wärmeaustausch**

Beispiel:

isotherme Kompression / Expansion eines Id. Gases:

(≈ Luftpumpe im Wärmebad)

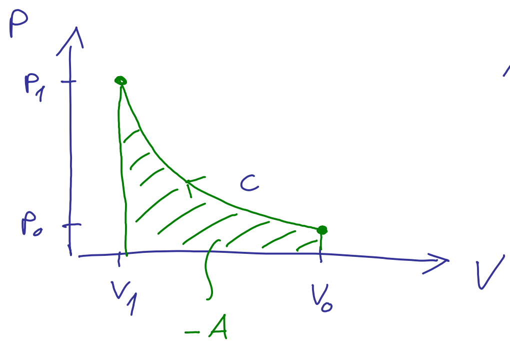


Kompression von V_0 auf $V_1 < V_0$:

welche Wärme Q wird frei und welche Arbeit A wird am System geleistet?

Bestimmung von A:

$$pV \overset{!}{=} N k_B T \quad \longrightarrow \quad p(V) = p_0 V_0 \cdot \frac{1}{V}$$



$$A = \int_c \delta A = -\int_{V_0}^{V_1} p\, dV$$

$$= p_0 V_0 \int_{V_1}^{V_0} \frac{dV}{V} ;$$

d.h. $A = p_0 V_0 \ln V_0/V_1$,

(positiv)

Bestimmung von Q:

wegen $E_0 = \frac{3}{2} N k_B T = E_1$ folgt mit 1. HS

$$0 = E_1 - E_0 = \int_C dE = \underbrace{\int_C \delta Q}_{=Q} + \underbrace{\int \delta A}_{=A}$$

d.h. $Q = -A$, negativ: Wärme wird freigesetzt

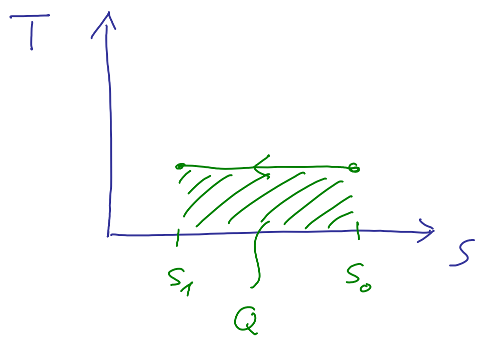
alternativ:

$$Q = \int_C \delta Q = \int_C T\,dS = T\int_{S_0}^{S_1} dS = T(S_1 - S_0)$$

$$= T k_B N \left(\ln V_1 E_1^{3/2} - \ln V_0 E_0^{3/2} \right)$$

$$= p_0 V_0 \ln V_1/V_0 = -A \quad \checkmark$$

$E_1 = E_0$,
$k_B N T = p_0 V_0$



Arbeit wird vollständig in Wärme umgewandelt (Kompression), – und umgekehrt (isotherme Expansion)!

weitere Beispiele in den Übungen (z.B. adiabatische Kompression)

Statistische Begründung des 2. HS der TD, Boltzmann-Entropie, thermodynamischer Zeitpfeil

betrachte allg. makroskopische System, Zustandsraum Γ

Mikrozustand $\equiv$ Systemzustand i.S.v. kl. Mechanik/QM
$=$ Element $x \in \Gamma$

Paramagnet: $x = \{s_1, s_2, \dots, s_N\} \in \{-1, 1\}^N$

Gas : $x = \{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N\} \in G^N \times \mathbb{R}^{3N}$

Makrozustand : hinreichend beschrieben durch die Werte gewisser makroskopischen Größen $m_1, m_2, \dots, m_K$ (etwa m_1 = Energie, m_2 = Druck, m_3 = Magnetisierung ...)

formal:
Makrozustand $A(m_1, \dots, m_K) \equiv$ Menge aller mit $m_1, m_2, \dots m_K$ verträglichen Mikrozustände

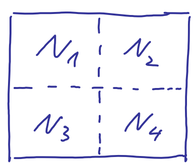
d.h.
$$A(m_1, \dots, m_K) = \{ x \in \Gamma \mid m_1(x) = m_1, \; m_2(x) = m_2, \; \dots, \; m_K(x) = m_K \}$$

Beispiele:

1) Paramagnet: Makrozustand geg. durch Magnetisierung $M(x) = \sum_i s_i$:

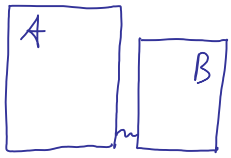
$$A(M) = \{ x = (s_1, \dots, s_N) \mid M(x) = M \}$$

2) Gas :



$$A(E, N_1, N_2, N_3, N_4) = \{ x \in \Gamma \mid H(x) = E, \; N_i(x) = N_i \}$$

3) Verbundsystem AB



$$\mathcal{A}(E_A, E_B) = \{ (x_A, x_B) \in \Gamma_{AB} \mid H_A(x_A) = E_A \,,\; H_B(x_B) = E_B \}$$

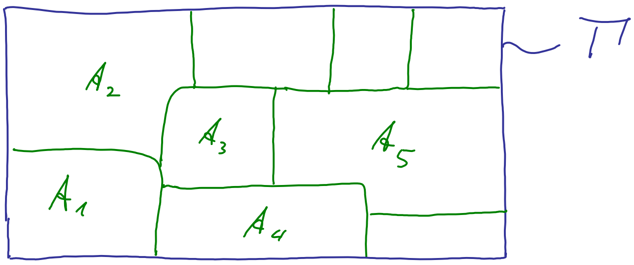
$\rightarrow$ allg. Definition:

$$\boxed{\text{Makrozustand} \equiv \text{Teilmenge } \mathcal{A} \subset \Gamma}$$

Makrozustände $\{ \mathcal{A}_1, \mathcal{A}_2, \mathcal{A}_3, \dots \}$ bilden makroskopischen Zustandsraum $\mathcal{M}$ g.d.w.

$$\mathcal{A}_i \cap \mathcal{A}_j = \emptyset \,, \quad \bigcup_i \mathcal{A}_i = \Gamma$$

d.h.:



offenbar gilt:

- Mikrozustand bestimmt Makrozustand:

$$\Gamma \ni x \longmapsto \underset{\mathcal{M}}{\mathcal{A}(x)} \,\text{(}\mathcal{A}(x) \in \mathcal{M}\text{)} : \quad x \overset{!}{\in} \mathcal{A}(x)$$

$\rightarrow$ Mikrodynamik bestimmt Makrodynamik:

$$x(t) \longmapsto \mathcal{A}(t) = \mathcal{A}(x(t))$$

Definition:

thermodynamische Gewicht eines Makrozustands $\mathcal{A}$

$$\boxed{Z(\mathcal{A}) = \text{Anzahl Mikrozustände } x \in \mathcal{A}}$$

$$= \begin{cases} \sum_{x \in A} 1 & : \quad \Gamma \text{ diskret} \\ \int_A d\Gamma & : \quad \Gamma \text{ kontinuierlich} \end{cases}$$

<u>Boltzmann-Entropie</u> eines Makrozustands A

$$\boxed{S(A) = k_B \ln Z(A)}$$

- stimmt offenbar mit <u>mikrokanonischer Entropie</u> $S(E)$ überein wenn $A = A(E)$!

- bzgl. eines makroskop. Zustandsraums $\mathcal{M}$ dann auch Boltzmann-Entropie für einen <u>beliebigen Mikrozustands</u> $x \in \Gamma$ definiert:

$$S(x) := S(A(x))$$

- mikroskopische Zeitentwicklung $t \to x(t)$ impliziert zeitliche Entwicklung der Boltzmann-Entropie:

$$S(t) := S(A(x(t)))$$

Unter plausiblen Annahmen kann <u>gezeigt</u> werden:

<u>Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik</u>

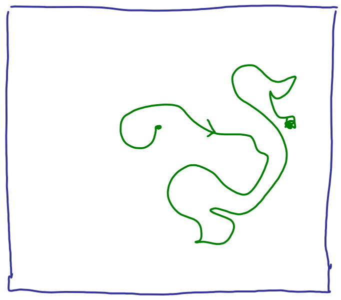
Die Boltzmann-Entropie eines abgeschlossenen Systems nimmt niemals ab und nimmt im therm-dyn. Gleichgewicht ihren maximalen Wert an,

$$\frac{\Delta S(t)}{\Delta t} \geq 0 ,$$

(bis auf Fluktuationen die entweder sehr klein oder sehr selten sind.)

1. Annahme: mikroskopische Dynamik (Mechanik, ED, QM) ohne Vorzugsrichtung (da invariant unter Zeitumkehr); quasi-zufällig bzg. Festlegung der Makrozustände

schematisch:



2. Annahme: therm.-dyn. Gewichte der Makrozustände sind sehr unterschiedlich.

$$Z(A_0) \gg Z(A_1) \gg Z(A_2) \gg \ldots$$

genauer:

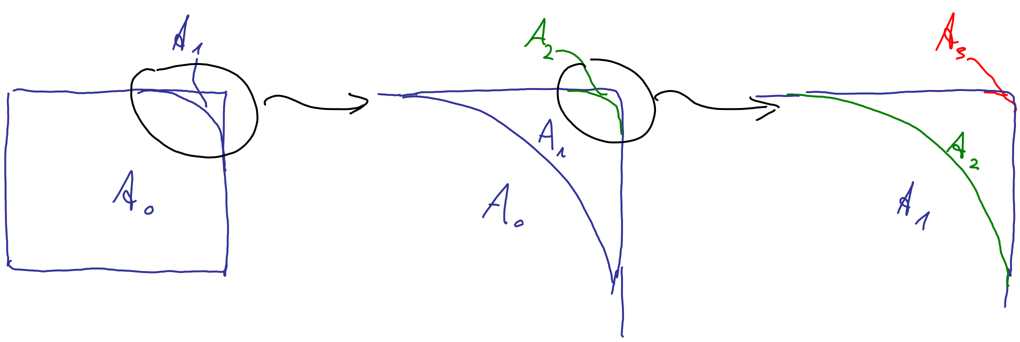
$$\frac{Z(A_i)}{Z(A_{i+1})} \approx e^{\alpha_i N} \quad ; \quad \alpha_0 > \alpha_1 > \alpha_2 > \ldots > 0$$

$$N \gg 1$$

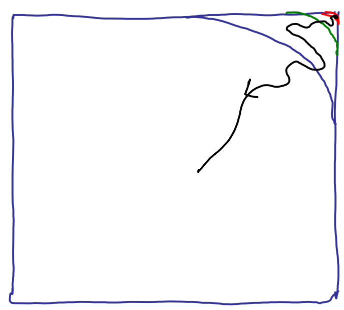
d.h.

$$S(A_i) - S(A_{i+1}) = k_B \, \alpha_i \cdot N$$

schematisch:



Konsequenz: typische Bahn $x(t)$ mit Anfangszustand $x_0 = x(0)$ im Makrozustand $A(x_0)$ geringer Entropie durchläuft mit hoher Wkt. Makrozustände zunehmenden th.-dyn. Gewichts, d.h. zunehmender Entropie!



Abschätzung der Übergangswkten:

System im Makrozustand A_k:

$$\xrightarrow{\Delta t}$$

$$A_k \begin{array}{l} \xrightarrow{p_-} A_{k+1} \quad : \quad S(A_{k+1}) \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \wedge \\ \xrightarrow{p_+} A_{k-1} \qquad\quad S(A_{k-1}) \end{array}$$

$$\rightarrow \quad \frac{p_-}{p_+} \approx \frac{Z(A_{k+1})}{Z(A_{k-1})} = e^{-\underbrace{(\alpha_{k-1} - \alpha_{k+1})}_{\Delta\alpha > 0 \,!} N} \ll 1$$

d.h. Entropiezunahme ist für $N \gg 1/\Delta\alpha$ sehr viel wahrscheinlicher als Entropieabnahme!

d.h. $\frac{\Delta S}{\Delta t} \geq 0$!

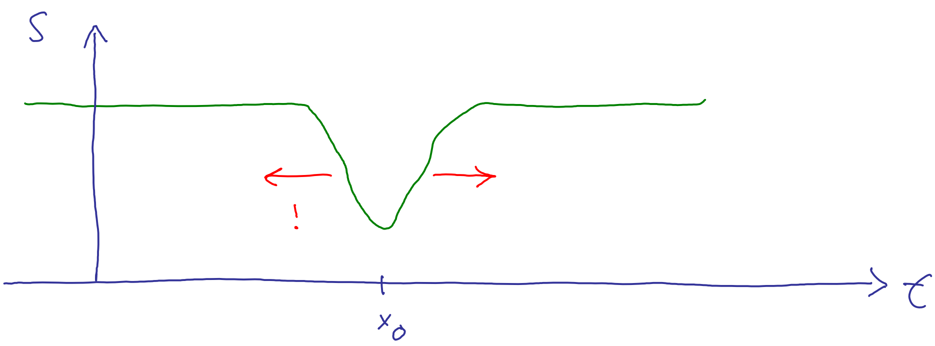
$\rightarrow$ 2. HS kurz gefasst: "Die Welt nimmt höchstwahrscheinlich ihren wahrscheinlichsten Lauf!"

"thermodynamischer Zeitpfeil" = Zeitrichtung zunehmender Entropie

Voraussetzung: Anfangszustand X_0 geringer Entropie!

woher?

Boltzmann: zufällige Fluktuation!?



heute: x_0 kosmologischen Ursprungs: Urknall