

## C Thermodynamik

"The laws of thermodynamics may easily be obtained from the principles of statistical physics, of which they are an incomplete expression." J.W. Gibbs

In der Diskussion statistischer Ensemble haben wir gesehen, daß Fluktuationen der relevanten Observablen eines Systems typischerweise klein sind im Vergleich zu den entsprechenden Mittelwerten. Diese Fluktuationen können wir daher oft vernachlässigen.

Statt  $\langle E_r \rangle_{\text{Ensemble}}$  als Funktion von z.B.  $T$  und  $N$

Schreiben wir dann  $E(T, N)$ .

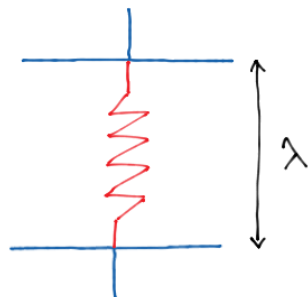
Beziehungen zwischen dazwischen makroskopischen Größen wie Energie, Temperatur und Druck wurden im 19. Jahrhundert aufgestellt, ohne ihre mikroskopische Grundlage zu kennen. Diese Beziehungen bilden eine phenomenologische Theorie – die Thermodynamik.

Historische Motivation war das Verständnis von Wärmekraftmaschinen.

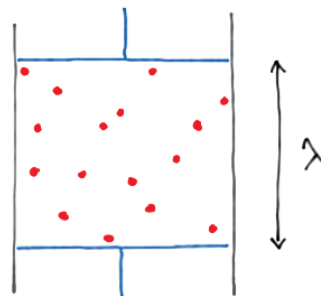
Aus heutiger Sicht und in dieser Vorlesung werden wir nicht dem historischen Erkenntnisprozess folgen, sondern wir werden die Thermodynamik verstehen als Grenzfall der statistischen Physik für große Systeme.

### Mechanische und thermische Systeme

Wir vergleichen ein mechanisches System, z.B. eine Feder, mit einem thermischen System, z.B. ein Gas.



$$E = \frac{1}{2} k (\lambda - \lambda_0)^2 = E(\lambda)$$



feste Teilchenzahl  
variables Volumen

Prinzipiell unterscheiden sich die beiden Systeme durch die Zahl der Freiheitsgrade.

Das mechanische System läßt sich durch wenige und extern kontrollierbare Freiheitsgrade beschreiben:  $E = E(\lambda)$ .

Das thermische System hat neben einigen extern kontrollierbaren Parametern  $\lambda$  eine große Zahl mikroskopischer Freiheitsgrade  $q$  (charakterisiert durch Mikrozustände), die wir nicht kontrollieren können. Daher kann die Energie des thermischen Systems nicht als  $E(\lambda)$  geschrieben werden — und  $E(\lambda, q)$  ist bei  $10^{23}$  Freiheitsgraden keine Alternative. In der Suche nach einem weiteren Parameter hat die Thermodynamik die Entropie als ebensolchen gefunden.

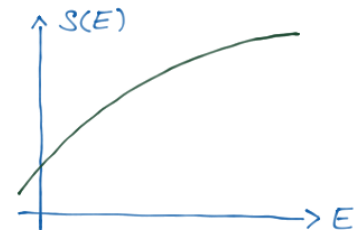
Beispiel Feder / Gas:

Zyklisch wiederholte Veränderungen führen die Feder immer wieder durch dieselben Energien  $E(\lambda(t))$ .

Beim Gas ist dies nicht so. Die Kompression des Gases führt den Gasteilchen über Kollisionen mit dem Stempel Energie zu — Energie und Temperatur des Gases nehmen zu. Bei einer anschließenden sehr schnellen Dekompression, bei der sich der Stempel schneller als die Gasteilchen aus dem Gas hinausbewegt, sind hingegen keine Kollisionen involviert, so daß sich keine Änderung der Energie / Temperatur des Gases ergibt. In diesem zyklischen Prozess erhitzt sich das Gas also.

Eine naheliegende Parametrisierung mag daher  $E(\lambda, T)$  sein. Wir erinnern uns, daß wir die Temperatur aber auch durch die Entropie ausdrücken können  $T = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)^{-1}$  für eine gegebene Entropie  $S(E)$ .

Eine alternative Parametrisierung ist also  $E(\lambda, S)$ .



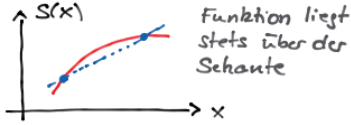
Wenn sich die Beziehung zwischen Entropie und Energie umkehren läßt, so ist für gegebene Energie  $E$  und Parameter  $\lambda$  auch die Entropie  $S$  bestimmt

$$\underline{S = S(E, \lambda)}$$

Die Thermodynamik basiert auf der Annahme, daß eine solche zusätzliche Größe, die Entropie  $S$ , existiert, so daß die Energie eines thermischen Systems als  $E(\lambda, S)$  geschrieben werden kann. (Daß eine solche Größe ausreicht, ist der Kern der Annahme. Daß eine solche Größe empirisch notwendig ist, hat das obige Beispiel gezeigt.)

Die Entropie  $S(E, \lambda)$  haben wir im ersten Teil der Vorlesung (Kapitel 1) mikroskopisch definiert. In der Thermodynamik tritt die Entropie ohne mikroskopische Begründung auf. Stattdessen wurde ein axiomatischer Zugang gewählt. Dabei wurden die folgenden Axiome zur Charakterisierung der Entropiefunktion aufgestellt.

### Entropie - Axiome

1. Es existieren Zustände eines Systems, die vollständig durch die Energie  $E$  und eine Reihe extensiver Parameter  $\lambda$  charakterisiert sind (Volumen, Teilchenzahl)  
 $\rightarrow$  Gleichgewichtszustände
2. Es existiert eine Funktion  $S(E, \lambda)$ , welche für diese Zustände definiert ist.  
 $\rightarrow S(E, \lambda) = \ln \Omega(E, \lambda)$   
 $S = S(E, \lambda)$  fundamentale Gleichung der Thermodynamik
3.  $S(E, \lambda)$  ist eine konkave Funktion der Argumente  $E, \lambda$   
 $S([1-\alpha]X_1 + \alpha X_2) \geq (1-\alpha)S(X_1) + \alpha S(X_2)$   
 $\rightarrow$  Gleichgewicht zwischen zwei Teilsystemen erhöht die Entropie - ein System reduziert seine Entropie weniger als das andere die seine erhöht, wenn Energie (oder Teilchen) ausgetauscht werden.  


Funktion liegt stets über der Sekante
4. Die Entropie ist additiv in Subsystemen.  
 Konstruiert man ein System aus  $n$  Subsystemen, gilt:  $S(nE, n\lambda) = n \cdot S(E, \lambda)$   
 $\rightarrow S, E, \lambda$  sind extensiv.
5. Die Entropie ist eine kontinuierliche, differenzierbare und monoton steigende Funktion von  $E$ .  $\partial S / \partial E$  ist nicht negativ.  $S(E, \lambda)$  ist bei festem  $\lambda$  invertierbar.  
 $\rightarrow$  Die Temperatur  $T$  ist nicht negativ.
6. Für Zustände mit  $(\partial S / \partial E)^{-1} = 0$  ist  $S_N = 0$   
 $\rightarrow$  Grundzustand ist nicht exponentiell entartet.

3. Hauptsatz der Thermodynamik

Arbeit und Wärme können beide zur Änderung der Energie eines Systems beitragen.

**Arbeit:** Energieänderung des Systems durch Änderung der äußeren Parameter  $\lambda$  bei gleichzeitiger thermischer Isolierung des Systems

→ System verharrt in seinen Mikrozuständen, aber deren Energien  $E_i(\lambda)$  ändern sich

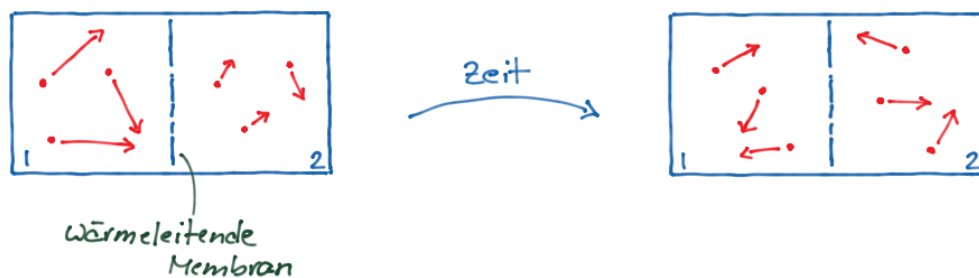
**Wärme:** Energieübertrag bei konstanten äußeren Parametern  $\lambda$

→ Änderung der Mikrozustände des Systems, bzw. deren Verteilung

Historisch wurde die Wärme konzeptionell eingeführt, um die Energieerhaltung zu "retten": Alle externen Parameter sind unverändert, dennoch ändert sich die Energie. Daher wurde eine neue Art des Energieflusses eingeführt.

Man hielt Wärme zunächst für eine unbeobachtete Flüssigkeit, das "kalorische Fluidum".

Mikroskopisch ist Wärme die Änderung z.B. der kinetischen Energie eines Gases durch Kollisionen mit Teilchen eines anderen Systems



In diesem Beispiel haben sich keine externen Parameter geändert, dennoch hat sich die Energie von System 1 verringert und jene von System 2 erhöht. Diesen Energiefluß bezeichnen wir als Wärme.

In der Thermodynamik werden diese beiden Formen der Energieänderung im Postulat des ersten Hauptsatzes zusammengebracht

$$\begin{array}{c} \text{Wärme} \\ | \\ \Delta E = \Delta Q + \Delta W \\ | \qquad | \\ \text{Energieänderung} \quad \text{Arbeit} \end{array}$$

erster Hauptsatz  
der Thermodynamik  
(Postulat)

Dieses Postulat bezieht sich auf Energieänderungen zwischen zwei Zuständen.  
Beachte, daß die Energie des Systems eine Funktion des Zustands ist

$$E = \sum_r p_r \cdot E_r$$

Arbeit oder Wärme hingegen sind keine derartigen Funktionen.

Es gibt im allgemeinen keine "Arbeit im System" oder "Wärme im System".  
Arbeit und Wärme sind unterschiedliche Methoden des Energieübertrags.

Ein Prozess, für dessen Energieübertrag  $\Delta Q = 0$  gilt, heißt adiabatisch.

Im statistischen Zugang ist dies auch leicht zu sehen. Betrachten wir dazu zwei Makrozustände mit unterschiedlichen Verteilungen  $p_r$  und externen Parametern  $\lambda$ .  
Mit  $E = \sum_r p_r \cdot E_r(\lambda)$  gilt:

$$\Delta E = \underbrace{\sum_r p_r^{(1)} \cdot E_r(\lambda^{(1)})}_{\text{Makrozustand (1)}} - \underbrace{\sum_r p_r^{(2)} \cdot E_r(\lambda^{(2)})}_{\text{Makrozustand (2)}}$$

$$= \sum_r \Delta p_r \cdot E_r(\lambda^{(1)}) + \sum_r p_r^{(2)} \Delta E_r$$

$$\Delta p_r = p_r^{(1)} - p_r^{(2)}$$

$$\Delta E_r = E_r^{(1)} - E_r^{(2)}$$

$$= \underbrace{\sum_r \Delta p_r \cdot E_r(\lambda^{(1)})}_{\Delta Q} + \underbrace{\sum_r p_r^{(1)} \Delta E_r}_{\Delta W} + O(\Delta^2)$$

└ Für  $\Delta p_r, \Delta E_r$  nicht klein, gibt es keine einfache Trennung in Arbeit und Wärme

Für beliebig kleine Änderungen können wir schreiben

$$dE = \underbrace{\sum_r dp_r \cdot E_r(\lambda)}_{dQ} + \underbrace{\sum_r p_r dE_r}_{dW = \sum_r p_r \frac{dE_r}{d\lambda} d\lambda \stackrel{!}{=} -\bar{y} d\lambda} \quad \text{mit } \bar{y} = -\left\langle \frac{dE_r}{d\lambda} \right\rangle$$

(siehe Seite 15)

Arbeit ist also eine verallgemeinerte Kraft  $-\bar{y}$  mal eine verallgemeinerte Wegstrecke  $d\lambda$ .

Bsp.: Wenn  $\lambda = x$  eine Kolbenposition ist, ist  $\bar{y}$  eine gewöhnliche Kraft.

$$dW = -F \cdot dx$$

Wenn  $\lambda = V$  ein Volumen ist, ist  $\bar{y}$  ein Druck.

$$dW = -p \cdot dV$$

↳ Druck des idealen Gases als Übung.

Um anzuzeigen, daß es für  $dW$  keine Funktion des Zustands  $W$  gibt, ist das Differential  $d$  durchgestrichen  $\rightarrow$  unvollständiges Differential.

vollständiges Differential  
(Zustandsgröße)

$$dE = \underbrace{\cancel{d}Q + \cancel{d}W}_{\text{unvollständige Differentiale}}$$

(keine Zustandsgrößen)

Eine implizite Annahme dieser statistischen Beschreibung ist, daß die Änderung des Makrozustandes so langsam abläuft, daß während der Änderung hinreichend viele Mikrozustände durchlaufen werden. Nur dann macht eine statistische Beschreibung mit Wahrscheinlichkeiten  $p_r$  überhaupt Sinn.

Wir sprechen von einem sogenannten quasistatischen Prozess.

## Quasistatische Prozesse

In der Thermodynamik interessiert man sich bevorzugt für quasistatische Prozesse, d.h. Prozesse, die so langsam ablaufen, daß

- (i) sich das System zu jedem Zeitpunkt in einem Gleichgewichtszustand befindet
- (ii) die Änderung der äußeren Parameter keine Übergänge zwischen Mikrozuständen induziert.

Es handelt sich also um einen idealisierten Prozess, der in der Praxis nicht existiert, aber leicht beliebig gut approximiert werden kann.

Was wir hier also vernachlässigen sind die in der Praxis immer auftretenden Nichtgleichgewichtsprozesse. Letztere sind typischerweise räumlich inhomogen, etwa:

- Öffnen einer Trennwand  $\rightarrow$  Quirbelung
- thermischer Kontakt bei unterschiedlicher Temperatur  $\rightarrow$  Temperaturgradient
- mechanischer Kontakt bei unterschiedlichem Druck  $\rightarrow$  Schockwelle

Betrachten wir als Beispiel die Expansion eines Gases



Wir betrachten ein Gas, aus dem ein Kolben reibungsfrei herausgezogen wird, so daß sich sein Volumen von  $V_1$  auf  $V_2$  vergrößert.

I. Der Stempel wird sehr langsam herausgezogen.

Die externe Kraft, die den Kolben in einer gegebenen Position hält, ist (beliebig genau) gleich und entgegengesetzt dem Druck (und Fläche) des Gases.

Die externe Kraft verrichtet Arbeit an dem System (hier: negativ)

$$\Delta W_{\text{qs}} = + \int_{x_1}^{x_2} dx F_{\text{ext}} = - \int_{V_1}^{V_2} dV p$$

Vorzeichenwechsel wegen  $F = -pA$  (siehe vorherige Seite)

II. Der Stempel wird sehr schnell herausgezogen.

So schnell, daß er während des Herausziehens nicht mit Gasteilchen kollidiert.

Die dazu nötige Kraft ist (für einen beliebig leichten Kolben) beliebig klein

$$\Delta W_{\text{schnell}} = 0 \quad \rightarrow \quad \Delta W_{\text{qs}} \leq \Delta W_{\text{schnell}}$$

Die quasistatisch verrichtete Arbeit ist also kleiner als die bei einem allgemeinen (schnelleren) Prozess verrichtete Arbeit.

Ebensolches gilt für das Hereindrücken des Kolbens - schnelles Hereindrücken führt zu einer hohen Teilchendichte nahe des Kolbens, so daß mehr Arbeit etwa gegen diese Schockwelle verrichtet werden.

$$\Delta W_{\text{quasi-statisch}} \leq \Delta W$$

Dieses Prinzip scheint allgemein zu gelten.

### Entropie und Wärme

Statt  $E = E(S, \lambda)$  betrachten wir nun  $S = S(E, \lambda)$  und sein Differential

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{\lambda} dE + \left. \frac{\partial S}{\partial \lambda} \right|_E d\lambda$$

Dabei kann  $\lambda$  mehrere Parameter  $\lambda_1, \lambda_2, \dots$  umfassen. Dann ist

$$\left. \frac{\partial S}{\partial \lambda} \right|_E d\lambda = \frac{\partial S}{\partial \lambda_1} d\lambda_1 + \frac{\partial S}{\partial \lambda_2} d\lambda_2 + \dots$$

Nun hatten wir im ersten Kapitel der Vorlesung schon genau diese Ableitungen der Entropie kennengelernt

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{\lambda} = \frac{1}{T}$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial \lambda} \right|_E = \frac{\gamma}{T}$$

wobei wir  $\gamma = \bar{\gamma}$  den Überstrich fallen lassen

Damit ergibt sich für das Differential der Entropie

$$dS = \frac{1}{T} dE + \underbrace{\frac{1}{T} \gamma d\lambda}_{-dW_{qs}}$$

Jetzt nutzen wir den ersten Hauptsatz  $dE = dQ + dW$

$$dS = \frac{1}{T} (dQ + dW - dW_{qs})$$

Für quasistatische Prozesse haben wir

$$dW = dW_{qs} \quad \text{und} \quad dS = \frac{1}{T} dQ$$

und für allgemeine Prozesse gilt

$$dW_{qs} \leq dW$$

und

$$dS \geq \frac{1}{T} dQ$$

zweiter Hauptsatz  
der Thermodynamik  
(Postulat)

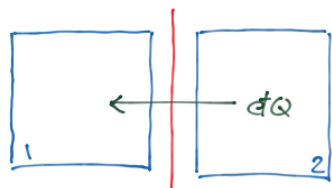
Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik besagt, daß Entropie sich durch Wärmeﬂuß ändert. Diese Aussage gilt allgemein, also insbesondere auch für offene Systeme und für nicht quasistatische Vorgänge.

Für abgeschlossene Systeme ( $dQ = 0$ ) gilt

$$dS \geq 0 \quad || \quad (\text{abgeschlossene Systeme})$$

d.h. die Entropie nimmt bei einem Prozess, dem Übergang zwischen zwei Gleichgewichtszuständen, niemals ab. Dabei spielt auch die Art des Prozesses (Übergangs) keine Rolle und eine quasistatische Änderung kann prototypisch betrachtet werden.

Beispiel: Temperaturausgleich zweier Systeme im thermischen Kontakt



$dQ$  fließt von System 2 zu System 1

$$dS_1 = \frac{dQ}{T_1}$$

$$dS_2 = -\frac{dQ}{T_2} \quad \rightarrow \quad dS = dS_1 + dS_2 \stackrel{!}{=} dQ \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$$

Wärme fließt von System 2 zu System 1 ( $dQ > 0$ ), wenn

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} > 0 \quad \rightarrow \quad T_2 > T_1 \quad \checkmark$$

Wir können festhalten, daß der Differentialkalkül sehr mächtig ist.

Statt des Differentials von  $S(E, \lambda)$  hätten wir auch  $E = E(S, \lambda)$  betrachten können

$$dE = \underbrace{\left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{\lambda}}_{\frac{\partial E}{\partial S} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)^{-1} = \left( \frac{1}{T} \right)^{-1} = T} dS + \underbrace{\left. \frac{\partial E}{\partial \lambda} \right|_S}_{\frac{\partial E}{\partial \lambda} \Big|_S = -\gamma} d\lambda$$

$$= T dS - \gamma d\lambda$$

$$= dQ_{qs} + dW_{qs} \quad \rightarrow \quad 1. \text{ Hauptsatz der Thermodynamik}$$

Damit können wir auch zeigen, daß Wärme keine Zustandsgröße ist, da  $dQ$  kein vollständiges Differential ist.

$$\text{In unserem Beispiel oben gilt etwa } \lambda = V \rightarrow \gamma = \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_S = p \neq 0$$

$$\rightarrow dQ_{qs} = T dS + p dV$$

Dies ist kein vollständiges Differential, wie etwa für die Enegie

$$dE = T dS + p dV \quad T = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_V \quad p = \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_S \quad \rightarrow \quad \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \Leftrightarrow \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_S = \frac{\partial p}{\partial S} \Big|_V$$

gilt hier nicht  
 $\frac{\partial T}{\partial V} \Big|_S \neq \frac{\partial p}{\partial S} \Big|_V = 0$