

## V Thermodynamik

→ Klassische, phänomenologische Theorie

neue Begriffe : z.B. Temperatur  
Wärme  
Entropie

Klassische Mechanik / Quantenmechanik	Thermodynamik
<ul style="list-style-type: none"> <li>- „einfach“ für Systeme mit wenigen Teilchen</li> <li>- Bahnen, Wellenfunktionen</li> <li>- Bewegungsgleichungen, Schrödingergleichung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Beschreibung makroskopischer Viel-Teilchen-Systeme</li> <li>- makroskopische Meßgrößen</li> <li>- Untersuchung der Beziehungen zw. den Meßgrößen</li> </ul>

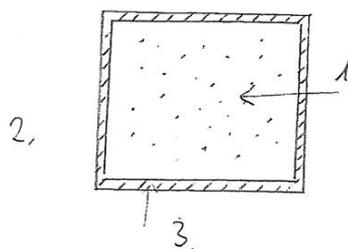
die Thermodynamik macht keinen Bezug zur zugrundeliegenden mikroskopischen Struktur

○ mikroskopische Begründung → statistische Mechanik (Kap VI)

z.B.: Wärme = ungeordnete Bewegung der Atome/Moleküle

### V.1 Grundbegriffe

#### thermodynamische Systeme



- 1: System aus sehr vielen Teilchen, d.h. sehr vielen Freiheitsgraden
- 2: Umgebung
- 3: Abgrenzung gegen die Umgebung durch Wände
  - ↳ Möglichkeit des Austauschs mit der Umgebung
    - ↳ - Wärme
    - Arbeit
    - Teilchen

### ○ Beschreibung eines thermodynamischen Systems

nicht durch z.B. die Bahnen einzelner Teilchen  
 ↳ mikroskopische Größen

Sondern: makroskopische Größen sog. Zustandsgrößen

Beispiele:

- $p$  : Druck
- $V$  : Volumen
- $T$  : Temperatur
- $U$  : innere Energie
- ⋮

wichtig:

der Zustand eines thermodynamischen Systems wird durch die Angabe der Werte weniger (d.h. 2, 3, od. 4...) Zustandsgrößen beschrieben

vgl. Beschreibung eines  $N$ -Teilchen Systems in Klass. Mech. oder QM

Beispiel: Zustand sei vollständig durch  $T$  und  $V$  bestimmt

hier:  $(T, V)$  sog. Zustandsvariable

$\hat{=}$  vollständige Satz unabhängiger Zustandsgrößen

alle anderen Zustandsgrößen sind dann festgelegt

z.B. Druck  $p = p(T, V)$

sog. Zustandsgleichung, auch Zustandsfunktion

Achtung: es gibt verschiedene Möglichkeiten die Zustandsvariablen auszuwählen

z.B.  $(T, V)$ ;  $(T, p)$ ;  $(U, V)$ ; ...

Zustandsgrößen sind entweder

extensiv: mengenproportional

d.h. additiv bei der Zusammensetzung von Systemen

z.B.  $V$ , Masse  $M$ ,  $U$ , ...

intensiv: mengenunabhängig

z.B.  $T$ ,  $p$ ,  $\rho = \frac{M}{V}$ , ...

## Gleichgewicht

wir betrachten nur Zustände, die sich zeitlich nicht von alleine ändern

→ sog. Gleichgewichtszustände

d.h. wir beschränken uns auf

Gleichgewichts-Thermodynamik = „Thermostatik“

## Messung von Zustandsgrößen

- zum Teil einfach:
- Volumen  $V$
  - Druck  $p = \text{Kraft} / \text{Fläche}$

### Schwieriger:

- innere Energie  $U \rightarrow$  über die Messung von Energieänderungen  $\Delta U$   
 $\rightarrow$  erste Hauptsatz  $\bar{V}.2$

### - Temperatur $T$

$\rightarrow$  kein Analogon in der klassischen Mechanik!

deshalb Postulat:

jedes thermodynamische System besitzt eine Temperatur  $T$

$\hat{=}$  Nullter Hauptsatz der Thermodynamik

Messung der Temperatur durch ihre Auswirkung auf andere Zustandsgrößen

$\rightarrow$  Konstruktion eines Thermometers

[siehe z.B. Fließbach, Kap. 14]

## Zustandsgleichungen

sind Relationen zwischen bestimmten (extensiven und intensiven) Zustandsgrößen

Beispiele: A, ideales Gas

$$pV = nRT$$

$R$ : allgemeine Gaskonstante

$$R = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} = k_B N_A$$

mit  $N_A$ : Avogadro-Konstante

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Zahl der Atome/Moleküle in einem Mol eines Stoffes

$k_B$ : Boltzmann-Konstante

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

und schließlich:  $n = \frac{N}{N_A}$

$N$ : Zahl der Atome/Moleküle

$\Rightarrow n = \text{Zahl der Mole}$

aus  $nRT = \frac{N}{N_A} k_B N_A T = N k_B T$  folgt:

$$pV = N k_B T$$

Zustandsgleichung des idealen Gases gilt (näherungsweise) für Gas aus  $N$  Molekülen unter den Annahmen

- Keine Eigenvolumina der Moleküle  
      $\rightarrow$  Massenpunkte
- Keine Wechselwirkungen der Teilchen untereinander

Achtung:

Zustandsgleichungen in der Thermodynamik sind zusätzliche Annahmen über die Eigenschaften eines thermodynamischen Systems

→ werden innerhalb der Thermodynamik nicht hergeleitet

B, van der Waals-Gas

Zustandsgleichung für „reale“ Gase

→ Ansatz  $p_{\text{eff}} V_{\text{eff}} = nRT$

mit  $V_{\text{eff}} = V - \underbrace{nb}_{\text{Eigenvolumen}}$

$$p_{\text{eff}} = p + \underbrace{a \frac{n^2}{V^2}}_{\text{Binnendruck}}$$

⇒ van der Waals-Zustandsgleichung

$$\left( p + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

$a, b$ : phänomenologische Materialkonstanten

Limes kleine Teilchendichte:

d.h.  $\frac{M}{V} \rightarrow 0$  bzw.  $\frac{n}{V} = \frac{1}{N_A} \frac{M}{V} \rightarrow 0$

schreibe  $(V - nb) = V \left( 1 - \frac{n}{V} b \right)$

$\Rightarrow$  van der Waals - Gas  $\xrightarrow[\frac{N}{V} \rightarrow 0]{\text{Lim.}}$  ideale Gas

## Zustandsänderungen (Prozesse)

### Klassifikation:

- quasistatisch: System durchläuft eine Folge von Gleichgewichtszuständen
- reversibel: umkehrbarer, quasistatischer Prozeß  
 $\rightarrow$  aufgrund einer zeitlichen Umkehr der Änderungen der äußeren Bedingungen
- irreversibel: Zustandsänderungen, nicht umkehrbar
- Kreisprozeß: Anfangszustand = Endzustand

## V.2 Hauptsätze der Thermodynamik

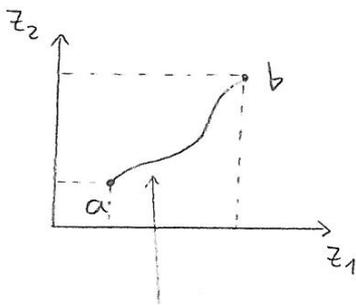
### der erste Hauptsatz

sei  $U$  die innere Energie eines thermodynamischen Systems

↳ ist eine Zustandsgröße

$$U = U(z_1, z_2, \dots, z_n)$$

die Zustandsvariablen, z.B.  $n=2$



← hier: zweidimensionaler Zustandsraum

betrachte quasistatischen Prozess  $a \rightarrow b$

$$U_a = U(z_1^a, z_2^a)$$

$$U_b = U(z_1^b, z_2^b) \rightarrow \text{unabhängig vom Verlauf des Weges}$$

betrachte jetzt die Änderung der inneren Energie  $\Delta U = U_b - U_a$

Frage: wie kann sich  $U$  überhaupt ändern?

(zunächst: ohne äußer Einflüsse bleibt das System im vorgegebenen Gleichgewichtszustand  $\Rightarrow \Delta U = 0$ )  $\rightarrow$  unter „zu beachten“

(und für  $\Delta U \neq 0$  <sup>es</sup> gilt der 1. HS:  
und  $\Delta U = 0$ )

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

↓  
Wärme

↓  
Arbeit

zu beachten:

- Vorzeichenkonvention.  
 $\Delta U > 0 \rightarrow$  dem System wird Energie zugeführt
- 1. HS  $\hat{=}$  Energieerhaltungssatz für thermodynamische Systeme
- 1. HS definiert Wärme als Energieform!

1. HS für infinitesimale Zustandsänderungen

d.h. im Limes  $z_i^b - z_i^a \rightarrow 0$

$$dU = \delta Q + \delta W$$

zu beachten: - verwende Symbol „d“ nur für Zustandsgrößen  
 $\rightarrow dU, dV, dT, \dots$

- Q und W sind keine Zustandsgrößen!  $\square$   
 (wird später klar)

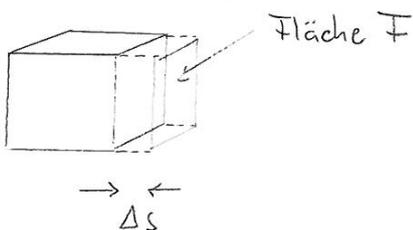
$\rightarrow \delta Q, \delta W$

## Arbeit

Klass. Mechanik  $\Delta W = k \Delta s$

$\swarrow$                        $\searrow$   
 Kraft                      Weg

Für thermodynamische Systeme:



$$\text{Druck } p = \frac{K}{F}$$

$$\text{Volumenänderung } \Delta V = -F \Delta s$$

$\uparrow$  Volumen wird kleiner

$$\Rightarrow \Delta W = -p \mp \frac{\Delta V}{\mp} = -p \Delta V$$

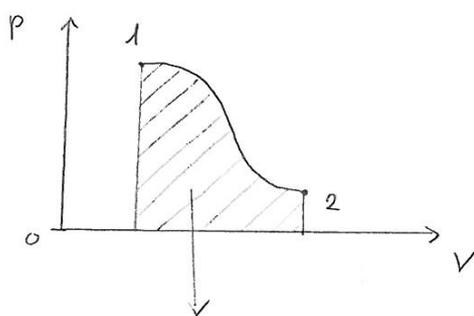
Für infinitesimale Volumenänderungen:

$$\boxed{\delta W = -p dV}$$

$\Rightarrow$  für endliche Volumenänderungen:

$$\boxed{\Delta W = - \int_1^2 p(V) dV}$$

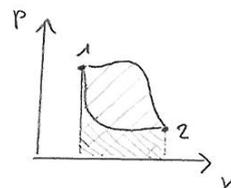
Arbeit im p-V-Diagramm



hier  $z_1 = V$ ;  $z_2 = p$

$\Delta W = (-1) \cdot$  Fläche unter der  $p(V)$ -Kurve

$\Rightarrow \Delta W$  ist abhängig vom Verlauf des Weges



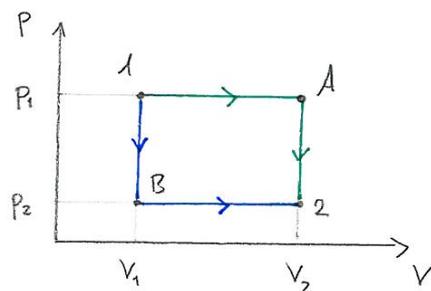
d.h. es kann keine Funktion  $W(z_1, z_2)$  (hier  $W(V, p)$ ) existieren

$W$  ist keine Zustandsgröße!

wodurch ist  $p(V)$  gegeben?

$\rightarrow$  Zustandsänderungen eines thermodynamischen Systems werden von außen vorgegeben

zum Beispiel:



1  $\rightarrow$  B : Druckerniedrigung bei konstantem Volumen

1  $\rightarrow$  A : Expansion bei konstantem Druck

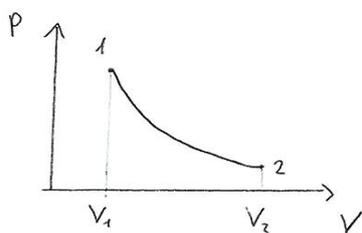
oder Expansion bei konstanter Temperatur T

$\Rightarrow$  wir brauchen zusätzl. Informationen über das System

z.B. ideales Gas

$\Rightarrow$  Zustandsgleichung  $pV = Nk_B T$

T konstant  $\Rightarrow p(V) = \frac{Nk_B T}{V}$



$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta W &= - Nk_B T \int_1^2 \frac{1}{V} dV \\ &= \ln V_2 - \ln V_1 = \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

## Wärme und Entropie

nochmals 1. HS  $\Delta U = \Delta Q + \Delta W$

U Zustandsgröße, aber: es existiert keine Zustandsgr. W

$\Rightarrow$  es kann auch keine Zst.gr. Q geben!

[ sonst wäre  $W = \underbrace{U - Q}$  eine Zst.gr.

Differenz zweier Zgr ebenfalls Zgr ]

für infinitesimale Zustandsänderungen:

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - p dV$$

↓  
gesucht: analoge Darstellung für  $\delta Q$

Postulat: es existiert eine Zustandsgröße  $S$  (Entropie)

mit

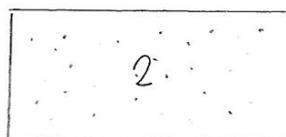
$$\delta Q = T dS$$

$$\Rightarrow dU = T dS - p dV$$

### Eigenschaften der Entropie

- $S$  ist extensive Zustandsgröße
- $S$  (ebenso wie  $T$ ) nur im Gleichgewicht definiert
- Einheit  $\frac{J}{K}$
- Entropie ist ein Maß für die Unordnung eines Systems  
vgl.: Wärme  $\hat{=}$  ungeordnete Bewegung der Atome/Moleküle
- mikroskopische Definition der Entropie  
→ statistische Physik (Kap VI)

Unordnung:



$$S_1 < S_2$$

der zweite HS

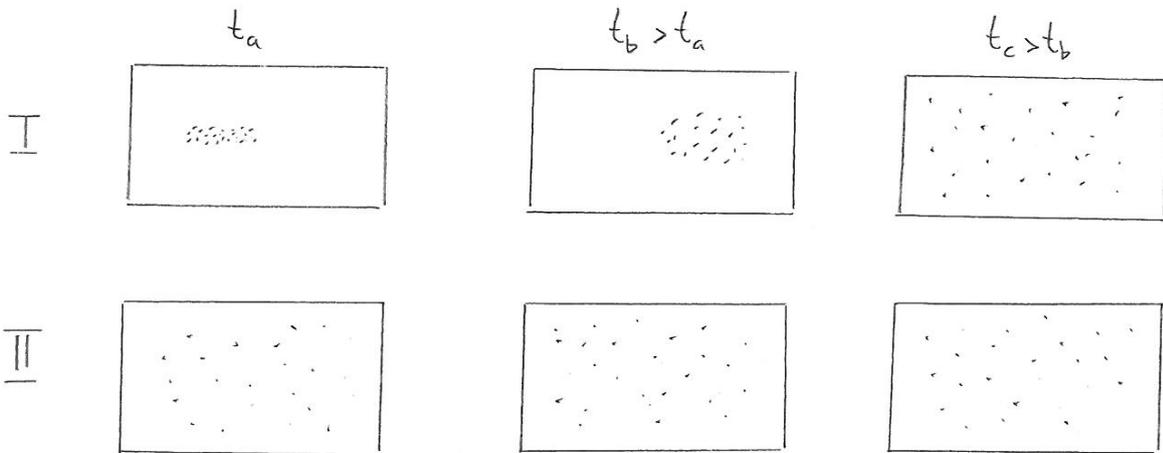
Ausgangspunkt: es gibt Vorgänge, die nach dem <sup>= 1. HS</sup> Energiesatz erlaubt sind, aber trotzdem nie beobachtet werden. [Beispiel!]

→ die Umwandlung von mech. Energie in Wärme (durch Reibung) ist nicht umkehrbar.

2. HS

Wärme kann nicht vollständig in andere Energieformen umgewandelt werden

warum: Zustände mit höherer Unordnung treten mit größerer Wahrscheinlichkeit auf



I: Unordnung nimmt mit der Zeit zu

$$S(t_a) < S(t_b) < S(t_c)$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{dS}{dt} \geq 0}$$

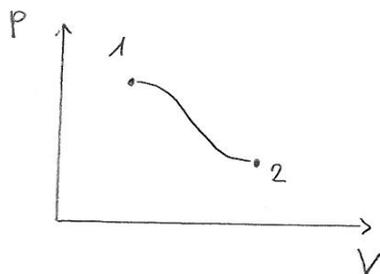
in einem abgeschlossenen System

II: Gleichgewichtszustand → Unordnung konstant

→ Entropie konstant und maximal

wie berechnet man  $\Delta Q$ ?

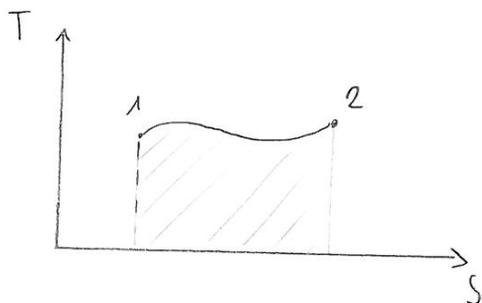
betrachte Zustandsänderung im  $p$ - $V$ -Diagramm



thermodynamische Zustand für jeden Punkt entlang des Weges durch die Angabe von  $p$  und  $V$  charakterisiert

$\Rightarrow$  es existieren die Funktionen  $T(p, V)$   
 $S(p, V)$

$\Rightarrow$  Zustandsänderung im  $T$ - $S$ -Diagramm

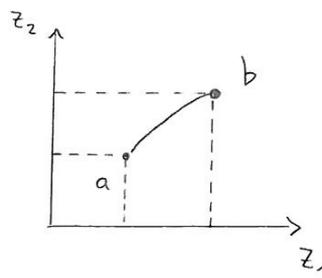


$$dQ = T ds$$

$$\Rightarrow \Delta Q = \int_1^2 T(s) ds = \text{Fläche unter der } T(s) \text{-Kurve}$$

### V.3 Partielle Ableitungen

betrachte Zustandsänderung  $a \rightarrow b$



hier: zweidimensionaler Zustandsraum

Beispiel:  $z_1 = T \quad \Rightarrow \quad a \hat{=} (T_a, V_a)$   
 $z_2 = V \quad \quad \quad b \hat{=} (T_b, V_b)$

durch die Angabe dieser beiden Zustandsvariablen werden eine Reihe weitere Zustandsgrößen festgelegt

z.B.  $\rightarrow S, U, p$

$\Rightarrow$  es existieren die Funktionen:  
 $S(T, V)$   
 $U(T, V)$   
 $p(T, V)$

zu beachten: jede andere Auswahl von 2 Zustandsvariablen aus

der Menge  $\{T, V, S, U, p\}$  wäre ebenfalls möglich

z.B.  $(p, V)$ ;  $(T, S)$ ;  $(T, p)$ ;  $(T, U)$ ; ...

[ das wird im folgenden noch sehr wichtig ]

zurück zur Zustandsänderung  $a \rightarrow b$

$a: T_a, V_a, S_a, U_a, p_a$

$b: T_b, V_b, S_b, U_b, p_b$

betrachte jetzt die Änderung der Zustandsvariablen / Größen

$$\Delta T = T_b - T_a$$

$$\Delta V = V_b - V_a$$

$$\Delta S = S_b - S_a$$

⋮

Notation : für infinitesimale Zustandsänderungen,  $\Delta T \rightarrow 0$ , etc.,

ersetze das Symbol  $\Delta$  durch  $d$

d.h.  $dT, dV, dS, \dots$

Frage: welche Beziehungen bestehen zw. den sog. Differentialen  $dT, dV, \dots$ ?

betrachte allgemein  $\Psi(x_1, x_2)$

→ siehe Math. Math II

$$\Delta \Psi = \Delta x_1 \frac{\partial \Psi}{\partial x_1} + \Delta x_2 \frac{\partial \Psi}{\partial x_2} \quad \text{im Limes } \Delta x_1 \rightarrow 0 \text{ \& } \Delta x_2 \rightarrow 0$$

← partielle Ableitungen

$$\text{hier also } d\Psi = \left( \frac{\partial \Psi}{\partial x_1} \right) dx_1 + \left( \frac{\partial \Psi}{\partial x_2} \right) dx_2$$

und für z.B. die Funktion  $S(T, V)$  folgt dann

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

warum diese Schreibweise?

$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$  = partielle Ableitung der Funktion  $S(T, V)$  nach  $T$   
d.h.  $V$  wird konstant gehalten

im Unterschied zu

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \text{partielle Ableitung der Funktion } S(T,p) \text{ nach } T$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \neq \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad \text{denn:}$$

$S(T,V)$  und  $S(T,p)$  sind völlig verschiedene Funktionen!  $\square$

besser wäre folgende Schreibweise:

$$S_{T,V}(T,V) ; S_{T,p}(T,p)$$

damit ist klar, daß z.B.  $S_{T,V}(1,1) \neq S_{T,p}(1,1)$

zurück zu :

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

Verknüpfung der Differentiale  $dS$ ,  $dT$  und  $dV$

jetzt: andere Wahl von Zustandsvariablen für dasselbe thermodynamische System

z.B. :  $S$  und  $p$

$\Rightarrow$  es existieren die Funktionen

$$V(S,p)$$

$$U(S,p)$$

$$T(S,p)$$

betrachte dieselbe infinitesimale Zustandsänderung wie zuvor

$$\Rightarrow \text{z.B.} \quad dV = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p dS + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_s dp \quad (**)$$

diese  $dV$  läßt sich in (\*) einsetzen  $\square$

$$\Rightarrow dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p dS + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_s dp \right]$$

$$-\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT = \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p - 1 \right] dS + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_s dp$$

$$dT = \underbrace{\frac{1 - \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p}{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V}}_{\stackrel{!}{=} \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_p} dS - \underbrace{\frac{\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_s}{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V}}_{\stackrel{!}{=} \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_s} dp$$

$$\stackrel{!}{=} \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \quad \stackrel{!}{=} \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_s$$

folgt aus der Existenz der Funktion  $T(S, p)$

d.h. auf diese Weise läßt sich eine Vielzahl von Relationen  
zwischen partiellen Ableitungen der Zustandsgrößen herleiten,

[ bis jetzt habe ich nur die Existenz der Funktionen  $S(T, V)$  verwendet; im folgenden  
werden zusätzliche Informationen eingebaut ]

Zusätzliche Informationen

A, erste HS

$$dU = T dS - p dV$$

aus  $U(S, V)$  folgt

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V}_{\substack{= T \\ \uparrow \\ \text{1. HS}}} dS + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S}_{\substack{= -p \\ \uparrow \\ \text{1. HS}}} dV$$

oder: erste HS umformen:

$$dS = \underbrace{\frac{1}{T}}_{\substack{= \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V}} dU + \underbrace{\frac{p}{T}}_{\substack{= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_V}} dV$$

dazu noch weitere Verknüpfungen, partielle Ableitungen über Existenz von z.B.  $U(T, V)$ ;  $S(T, V)$  etc. [siehe Übungen]

### B. Zustandsgleichungen

z.B. ideales Gas

$$pV = Nk_B T$$

damit lässt sich die folgende Behauptung beweisen

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

d.h. die innere Energie eines idealen Gases hängt nicht vom Volumen ab

Beweis: zunächst gilt (siehe Übungen)

$$(I) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$\begin{aligned}
 (\text{II}) \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T} \\
 &= \frac{Nk_B}{V}
 \end{aligned}$$

Vertauschbarkeit der zweiten Ableitungen:

$$\frac{\partial^2 S(T,V)}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S(T,V)}{\partial V \partial T}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \underbrace{\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T}_{\text{aus (II)}} = \frac{\partial}{\partial V} \underbrace{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V}_{\text{aus (I)}}$$

[zu beachten: hier wird wg. part. Abl. nach z.B. T da, V konstant gehalten...]

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{Nk_B}{V} \right] &= \frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\
 -\frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} &= \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} \\
 \downarrow & \quad \quad \quad \downarrow \quad \quad \quad \downarrow \\
 = 0 \quad \checkmark & \quad \quad \quad \text{identisch}
 \end{aligned}$$

### Wärme Kapazität und spezifische Wärme

Def.  $C_z$  (Wärme Kapazität) = Verhältnis aus zugeführte Wärme  $\delta Q$  und Temperaturänderung  $dT$

$$C_z = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_z = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \Big|_{z = \text{const.}}$$

- T ist eine der Zustandsvariablen
- alle anderen Variablen z werden festgehalten

Achtung:  $\frac{\delta Q}{dT}$  ist keine partielle Ableitung

denn: es gibt keine Funktion  $Q(T, z)$

[ $Q$  ist keine Zustandsgröße]

aber: verwende  $\delta Q = T ds$  ;

$$\Rightarrow C_z = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_z$$

Wärmekapazität ist eine extensive Größe

Def.: spezifische Wärme  $\rightarrow$  intensive Größe

$$c_z = \frac{C_z}{N} \quad \text{oder} \quad c_z = \frac{C_z}{M}$$

$\nwarrow$  Teilchenzahl  $\uparrow$  Masse

übliche Wahl für  $z$ :

$$z = p \quad \text{oder} \quad z = V$$

mehr zu  $c_p$  &  $c_v \rightarrow$  Kap V.5

## V.4 thermodynamische Potentiale

die folgenden vier Zustandsgrößen mit der Dimension Energie werden als „thermodynamische Potentiale“ bezeichnet:

innere Energie :	$U$
Freie Energie :	$\bar{F} = U - TS$
Enthalpie :	$H = U + pV$
Freie Enthalpie :	$G = U - TS + pV$

Dimension Energie wegen :  $\delta W = -pdV$

$$\delta Q = TdS$$

$\Rightarrow$  auch  $pV$  und  $TS$  haben die Dimension Energie

jetzt : geeignete Wahl von Zustandsvariablen

$\rightarrow$  sog. „natürliche“ Variable

$$U = U(S, V)$$

$$H = H(S, p)$$

$$\bar{F} = \bar{F}(T, V)$$

$$G = G(T, p)$$

Warum diese Wahl?

d.h. warum nicht  $U(T, V)$ ;  $F(S, p)$  etc. ?

Antwort: mit dieser Wahl nehmen die Differentiale

$dU$ ,  $d\bar{F}$ ,  $dH$  und  $dG$  eine besonders einfache

Form an!

dU: mit  $U(S, V)$  folgt

$$\begin{aligned} dU &= \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \\ &= T dS - p dV \quad \text{wg 1. HS} \end{aligned}$$

Freie Energie:

Achtung: der Übergang  $U(S, V) \rightarrow F(T, V)$

mit  $F = U - TS$  ist eine Legendre transformation!

zur Erinnerung: Theor. Phys. I; Kap. I.3 (der Hamilton-Formalismus)

Ausgangspunkt  $F(x, y) \rightarrow U(S, V)$

$$u = \frac{\partial F}{\partial x} \rightarrow \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T$$

$$g = F - ux \rightarrow U - TS = F$$

$$g = g(u, y) \rightarrow F = F(T, V)$$

und schließlich

$$\Delta g = v \Delta y - x \Delta u \rightarrow \boxed{dF = -p dV - S dT}$$

$$\text{mit } v = \frac{\partial F}{\partial y} \rightarrow \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p$$

nochmals dasselbe, etwas direkter

betrachte eine infinitesimale Zustandsänderung von 1 nach 2  
mit  $T$  und  $V$  als Zustandsvariablen, d.h.

$$1: (T, V)$$

$$2: (T + dT, V + dV)$$

als weitere Zustandsgrößen:  $U, S, F = U - TS$

$$1: U, S, F$$

$$2: U + dU, S + dS, F + dF$$

↪ hier gilt  $(F + dF) = (U + dU) - (T + dT)(S + dS)$

$$\Rightarrow F + dF = \underbrace{U - TS}_{= F} + \underbrace{dU - TdS - SdT}_{= dF} - \underbrace{dTdS}_{\rightarrow 0}$$

$$\text{d.h. } dF = dU - TdS - SdT$$

$$\stackrel{\text{1.HS}}{=} TdS - pdV - TdS - SdT = -pdV - SdT$$

noch kürzer:  $F = U - TS$

$$\Rightarrow dF = dU - \underbrace{d(TS)}_{= TdS + SdT} \quad \dots$$

Enthalpie:

$$H = U + pV$$

$$\Rightarrow dH = dU + d(pV)$$

$$= TdS - pdV + pdV + Vdp$$

$$= TdS + Vdp$$

Freie Enthalpie

$$G = U - TS + pV \quad \dots \quad dG = -SdT + Vdp$$

nochmals alle zusammen:

$$\begin{aligned}
 dU &= TdS - pdV & ; & \quad U = U(S, V) \\
 dF &= -SdT - pdV & ; & \quad F = F(T, V) \\
 dH &= TdS + Vdp & ; & \quad H = H(S, p) \\
 dG &= -SdT + Vdp & ; & \quad G = G(T, p)
 \end{aligned}$$

### thermodynamische Kräfte

Analogie zur klassischen Mechanik

→ Bewegung eines Teilchens im zweidimensionalen Potential  $V(x, y)$

⇒ Kraft auf das Teilchen  $\vec{k} = -\vec{\nabla}V$

$$k_x = -\frac{\partial V(x, y)}{\partial x} \quad ; \quad k_y = -\frac{\partial V(x, y)}{\partial y}$$

in der Thermodynamik:

Potential  $U(S, V) \Rightarrow$  thermodynamische Kräfte

$$\frac{\partial U(S, V)}{\partial S} = T$$

$$\frac{\partial U(S, V)}{\partial V} = -p$$

Achtung: Analogie ist nicht vollständig!

Klass. Mechanik → Kraft  $\propto \ddot{x}$  (Bewegungsgleichung)  
↳ bewirkt Änderung der Geschwindigkeit

Thermodynamik → th. dyn. Kräfte, z.B. T, bewirken keine Änderung von S, bzw.  $\dot{S}$

Überblick: thermodynamische „Kräfte“ aus den Differentialen der th. dyn. Potentiale

$$dU: \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

$$dF: \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$$

$$dH: \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$$

$$dG: \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

### Maxwellrelationen

Ausgangspunkt: Vertauschbarkeit der partiellen Ableitungen einer Funktion  $f(x,y)$

$$\text{d.h.} \quad \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f(x,y)}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial f(x,y)}{\partial x}$$

Für  $U(S,V)$  folgt damit

$$\frac{\partial}{\partial S} \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S}_{=-p} = \frac{\partial}{\partial V} \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V}_{=T}$$

Achtung: sowohl  $p$  als auch  $T$  treten hier als Funktionen von  $S$  und  $V$  auf

$$\Rightarrow \boxed{-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S}$$

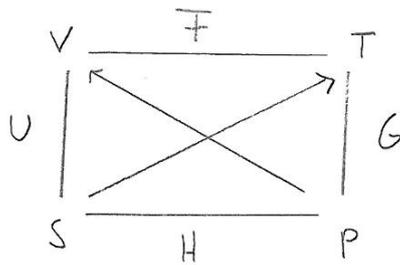
↳ sog. Maxwell-Relation

analog erhält man aus den th. dyn. Potentialen  $F, H,$  und  $G$  die folgenden Maxwell-Relationen

$$\begin{array}{l} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad \text{aus } F(T, V) \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad \text{aus } H(S, p) \\ - \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \text{aus } G(T, p) \end{array}$$

Merkhilfe für die thermodyn. Potentiale und die Maxwell-Relationen

das thermodynamische Viereck



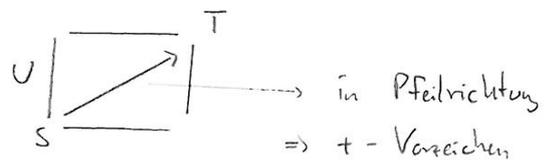
enthält die folgenden Informationen:

- an den Kanten  $\rightarrow$  th. dyn. Potentiale  $U \begin{array}{|c|} \hline F \\ \hline H \\ \hline \end{array} G$
- an den zugehörigen Ecken die jeweiligen Zustandsvariablen

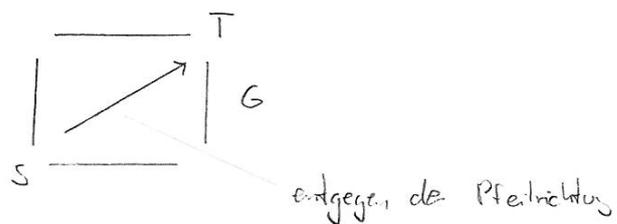
z.B.  $U \begin{array}{|c|} \hline V \\ \hline S \\ \hline \end{array} \Rightarrow U = U(S, V)$

- partielle Ableitungen der th. dyn. Potentiale

z.B.  $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$



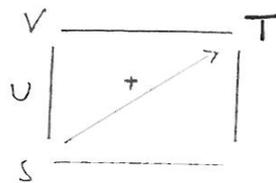
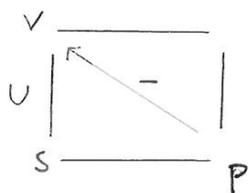
$$\text{oder } \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$



• Maxwell - Relationen

nochmals zur Vertauschbarkeit der partiellen Ableitungen

$$\text{z.B. } \underbrace{\frac{\partial}{\partial S} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S}_{=-p} = \frac{\partial}{\partial V} \underbrace{\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V}_{=+T}$$



$$-\left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S$$

## V.5 Zustandsänderungen

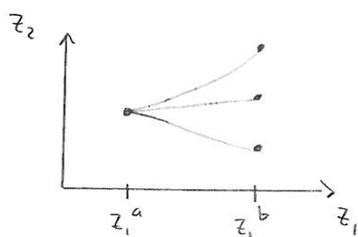
speziell: Änderung des thermodynamischen Zustands bei  
Wärmezufuhr und bei Expansion

betrachte Systeme mit zwei Zustandsvariablen  $z_1, z_2$

Wärmezufuhr  $\rightarrow z_1 = T$

Expansion  $\rightarrow z_1 = V$

zu beachten: zur Beschreibung der Zustandsänderung reicht die Angabe  
von  $\Delta z_1$  nicht aus



$\Rightarrow z_2$  und Änderung von  $z_2$  muß angegeben werden

im folgenden: Zustandsänderungen mit  $z_2 = \text{const.}$

### A. Wärmezufuhr

$z_1 = T$ ;  $z_2 = p$  oder  $V$

Wärme Kapazitäten  $C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p$

$$C_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_v$$

Differenz der Wärme Kapazitäten.

Behauptung:

$$C_p - C_v = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Beweis:

Ausgangspunkt:  $S(T, V)$

$$\Rightarrow dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}_{\downarrow} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}_{= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \text{ Maxwell-Relation}} dV \quad (\text{I})$$

$$= \frac{C_V}{T} \quad \sim \text{Def. von } C_V$$

analog:  $S(T, p)$

$$\Rightarrow dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}_{\downarrow} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}_{= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \text{ Maxwell-Relation}} dp \quad (\text{II})$$

$$= \frac{C_p}{T} \quad \sim \text{Def. von } C_p$$

setze die  $dS$  in (I) und (II) gleich

$$\Rightarrow \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

$$(C_p - C_V) dT = T \left[ \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \right]$$

mit  $V = V(T, p)$  folgt

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \quad \left. \vphantom{dV} \right\} \text{ hier einsetzen}$$

$$\Rightarrow \underbrace{(C_p - C_V) dT}_{\uparrow} = \underbrace{T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}_{\uparrow} dT + \dots dp$$

müssen identisch sein  $\hat{=}$  Behauptung!

Def: Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

isotherme Kompressibilität  $\chi_T$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

aufgedem gilt:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{\alpha}{\chi_T}$$

Beweis:

$$V(T, p) \Rightarrow dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

$dp$  aus  $p(T, V)$

$$\rightarrow dp = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV$$

einsetzen ergibt:

$$dV = \underbrace{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}_{\text{Summe} = 0} dT + \underbrace{\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}_{\text{Summe} = 0} dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV$$

Summe = 0  $\Rightarrow$  Behauptung

$$\Rightarrow \boxed{C_p - C_v = +T \frac{\alpha}{\chi_T} V \alpha = \frac{VT\alpha^2}{\chi_T}}$$

zu beachten:  $C_p, C_v, \alpha, \chi_T$  sind (zumindest für Gase)  
experimentell leicht zugängliche Größen

## Vorzeichen von $\alpha$ und $\chi_T$

meistens gilt  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P > 0 \Rightarrow \alpha > 0$

Ausnahme: Wasser im Bereich  $0^\circ\text{C} < T < 4^\circ\text{C}$

$\rightarrow \alpha < 0$

es muß jedoch gelten:

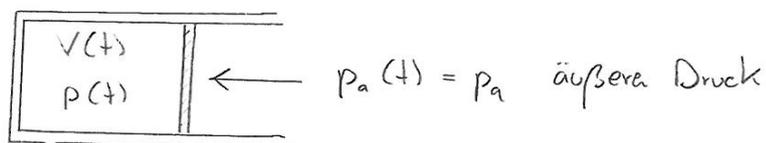
Stabilitätsbedingung

$$\chi_T > 0$$

d.h.  $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0 \rightsquigarrow$  Volumen wird bei Druckerhöhung kleiner

$\chi_T < 0$  würde bedeuten: Volumen wird bei Druckverringern klein  
 $\Rightarrow$  kontinuierliches Zusammenschrumpfen des Systems

Achtung: diese Aussage beschreibt einen dynamischen Vorgang



sei  $p_a > p(t_0) \Rightarrow \left.\frac{\partial V}{\partial t}\right|_{t=t_0} < 0$

$\Rightarrow$  Änderung des Druckes  $p(t)$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \underbrace{\frac{\partial p}{\partial V}}_{< 0} \underbrace{\frac{\partial V}{\partial t}}$$

$\hookrightarrow$  Fallunterscheidung:

$$i, \chi_T > 0 \Rightarrow \frac{\partial V}{\partial p} < 0 \Rightarrow \frac{\partial p}{\partial V} < 0 \Rightarrow \frac{\partial p}{\partial t} > 0$$

d.h. der innere Druck nimmt solange zu bis  $p = p_a$   
 $\Rightarrow \frac{\partial V}{\partial t} = 0$  d.h. Gleichgewicht ist erreicht

$$\text{cis } \alpha_T < 0 \Rightarrow \frac{\partial V}{\partial p} > 0 \Rightarrow \frac{\partial p}{\partial V} > 0 \Rightarrow \frac{\partial p}{\partial t} < 0$$

d.h. der innere Druck nimmt noch weiter ab!

$\Rightarrow$  Implosion

[ analog für  $p_a < p(t_0)$  ]

Zurück zu  $C_p - C_v$

aus  $\alpha_T > 0$  und  $\alpha$  beliebig folgt  $C_p - C_v \geq 0$

Ideales Gas

es gilt die Zustandsgleichung  $pV = Nk_B T$

$$\Rightarrow V(T, p) = Nk_B \frac{T}{p}$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p &= \frac{Nk_B}{p} \Rightarrow \alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ &= \frac{p}{Nk_B T} \frac{Nk_B}{p} = \frac{1}{T} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T &= -\frac{Nk_B T}{p^2} \Rightarrow \alpha_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \\ &= \frac{p}{Nk_B T} \frac{Nk_B T}{p^2} = \frac{1}{p} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow C_p - C_v = VT \frac{1}{T^2} p = \frac{pV}{T} = Nk_B$$

B, Expansion (bzw. Kompression)

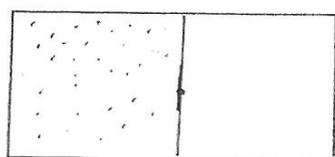
$$z_1 = V, \quad z_2 = U \text{ oder } S$$

- gesucht: die mit der Expansion verbundene Temperaturänderung

$$\text{dh. } \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \text{ bzw. } \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

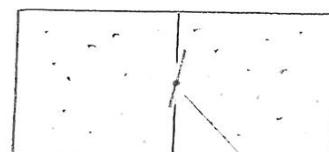
im folgenden: freie Expansion

→ sog. Gay-Lussacscher Drosselversuch



$$V_a, T_a$$

Freie Expansion  
 $\delta Q = 0, \delta W = 0$



$$V_b, T_b$$

Öffnen einer  
Drosselklappe

- System ist thermisch isoliert

$$\Rightarrow \delta Q = 0$$

- das Gas leistet beim Durchströmen keine Arbeit

$$\Rightarrow \delta W = 0$$

$$1. \text{ HS: } dU = \delta Q + \delta W = 0 \quad \rightarrow \quad U_a = U_b$$

zu berechnen:  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$

$$\begin{aligned} \text{Ausgangspunkt: } S(T, V) &\Rightarrow dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}_{= \frac{C_V}{T}} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}_{= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} dV \end{aligned}$$

Einsetzen in der 1. HS:

$$\begin{aligned} dU &= T ds - p dV \\ &= C_v dT + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \quad \text{Auflösen nach } dT \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow dT &= \frac{1}{C_v} dU + \frac{1}{C_v} \left[ p - T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right] dV \\ &\quad \uparrow \\ &\quad \text{aus } T(U, V) \qquad \qquad \qquad = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U \quad \leftarrow \text{die gesuchte Größe} \end{aligned}$$

ideales Gas:  $pV = Nk_B T$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{Nk_B}{V} = \frac{p}{T}$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = 0 !$$

außerdem:  $dT = \frac{1}{C_v} dU \rightarrow dU = C_v dT$

$$\Rightarrow U - U_0 = \int_{T_0}^T C_v dT = C_v (T - T_0)$$

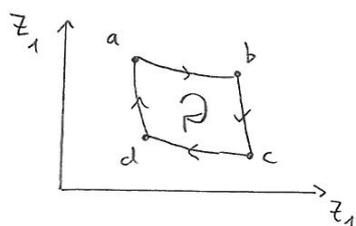
$$\Rightarrow U = C_v T + \text{const}$$

## V.6 Kreisprozesse

Wärme Kraft maschinen

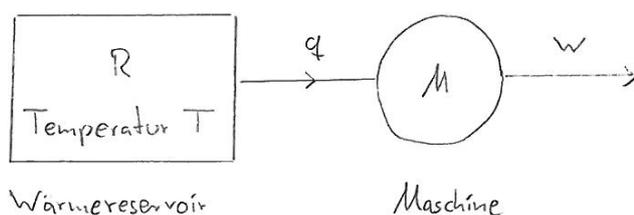
→ Prozesse, bei denen Wärme in Arbeit umgewandelt wird

betrachte: zyklisch arbeitende Maschinen  
d.h. sog. Kreisprozesse



ein Zyklus  $\hat{=}$   $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow a$

ideale Wärmekraftmaschine



M entnimmt in einem Zyklus einem Wärmereservoir die Wärme  $q$  und leistet die Arbeit  $-w$  ( $q > 0, w > 0$ )

M: thermodynamisches System

$$1. \text{ HS} \quad \Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

$$\text{in einem Zyklus: } \Delta U = 0$$

$$\Delta Q = q$$

$$\Delta W = -w$$

$$q - w = 0$$

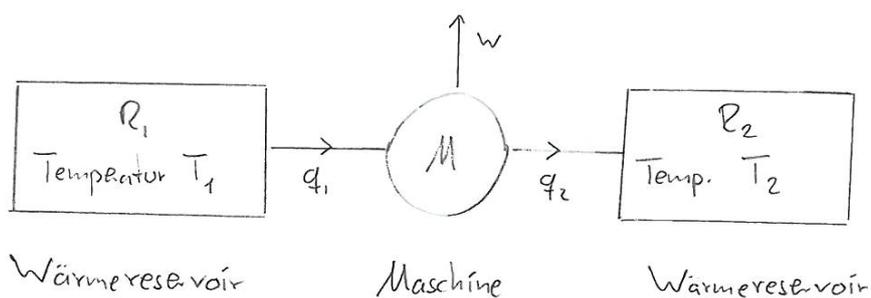
1. HS ok. aber 2. HS  $\square$

2. HS verbietet die vollständige Umwandlung von Wärme in Arbeit in einem Zyklus

(perpetuum mobile 2. Art)

hier wäre:  $\Delta S < 0$  für das gesamte System

realisierbare Wärmekraftmaschine



$$T_1 > T_2$$

hier: Wärme fließt von selbst von  $R_1$  nach  $R_2$

1. HS: für einen Zyklus gilt  $\Delta U = q_1 - q_2 - w = 0$

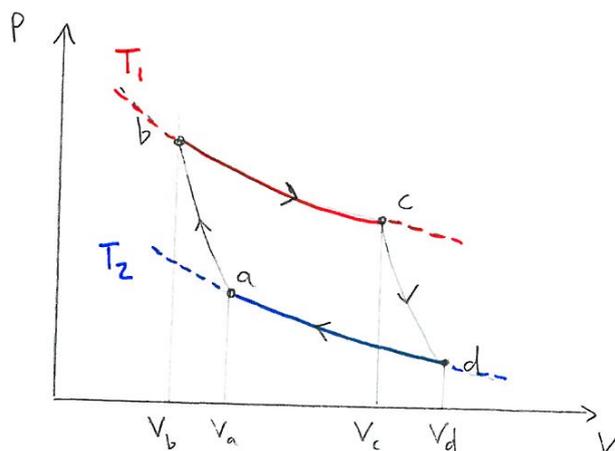
$$w = q_1 - q_2$$

Def.: Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{\text{erzeugte Arbeit}}{\text{aufgewendete Wärme}} = \frac{w}{q_1} = \frac{q_1 - q_2}{q_1}$$

Beispiel für eine Wärmekraftmaschine

→ Carnot-Prozess



Kreisprozess aus 4 Teilschritten:

$a \rightarrow b$  : adiabatische Zustandsänderung  $T_2 \rightarrow T_1$

$$\text{d.h. } \Delta Q_{a \rightarrow b} = 0$$

$b \rightarrow c$  : isotherme Zustandsänderung  $T = T_1$

$\rightarrow$  erfordert Kontakt mit Wärmereservoir  $R_1$

$c \rightarrow d$  : adiabatisch  $T_1 \rightarrow T_2$   $\Delta Q_{c \rightarrow d} = 0$

$d \rightarrow a$  : isotherm  $T = T_2$

Wirkungsgrad :  $\eta = \frac{-\sum \Delta W}{\Delta Q_{b \rightarrow c}}$

$\rightarrow$  nur in diesem Schritt wird Wärme vom System aufgenommen

1. HS für einen Zyklus:

$$\Delta U = \Delta Q_{b \rightarrow c} + \Delta Q_{d \rightarrow a} + \sum \Delta W = 0$$

$$\Rightarrow \eta = \frac{\Delta Q_{b \rightarrow c} + \Delta Q_{d \rightarrow a}}{\Delta Q_{b \rightarrow c}}$$

$\Delta Q$  für isotherme Zustandsänderungen

$$\begin{aligned} \Delta Q_{1 \rightarrow 2} &= \int_1^2 T(s) ds \\ &= T \int_1^2 ds = T (s_2 - s_1) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta Q_{b \rightarrow c} = T_1 (s_c - s_b)$$

$$\Delta Q_{d \rightarrow a} = T_2 (s_a - s_d)$$

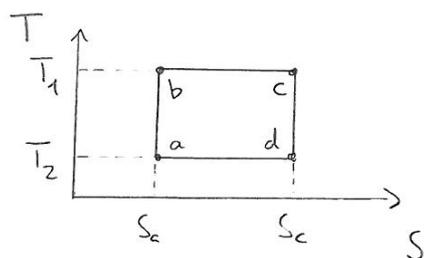
Für adiabatische Zustandsänderungen gilt:

$$\delta Q = 0 \Rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta S_{a \rightarrow b} = S_b - S_a = 0 \quad ; \quad S_b = S_a$$

$$\Delta S_{c \rightarrow d} = S_d - S_c = 0 \quad ; \quad S_c = S_d$$

Carnot-Prozess im (T-S)-Diagramm



daraus folgt für den Wirkungsgrad:

$$\eta = \frac{T_1 (S_c - S_a) + T_2 (S_a - S_c)}{T_1 (S_c - S_a)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

ohne Beweis

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

ist der maximal erreichbare Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine

im folgenden: ideales Gas als Arbeitssubstanz

A, adiabatische Zustandsänderungen

in den Übungen (Blatt 5) wurde gezeigt:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{p}{C_V} \quad \left[ \text{allg.: } \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right]$$

Behauptung: aus diese Gl. folgt

(I) $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ (II) $\Delta W_{x \rightarrow y} = C_v (T_y - T_x)$	$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ für adiabatische Zustandsänd.
---	---

(I)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{p}{C_v} \quad ; \quad pV = Nk_B T \quad \text{Zustandsgl.}$$

$$= -\frac{Nk_B}{C_v} \frac{T}{V} \quad ; \quad C_p - C_v = Nk_B \quad \text{Kap. 5.5}$$

$$= -\frac{C_p - C_v}{C_v} \frac{T}{V} = (1-\gamma) \frac{T}{V}$$

Konsistent mit der Behauptung  $TV^{\gamma-1} = \text{const}$

$$\Rightarrow T = \text{const} V^{1-\gamma}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \text{const} (1-\gamma) V^{-\gamma} =$$

$$= (1-\gamma) \underbrace{\text{const} V^{1-\gamma}}_{=T} \cdot \frac{1}{V} \quad \checkmark$$

(II) aus  $T = T(V, S)$  folgt

$$dT = \underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S}_{= -\frac{p}{C_v}} dV + \underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V}_{=0} dS \quad \text{für ad. Zust. änd.}$$

$$\Rightarrow C_v dT = -p dV$$

$$\underbrace{\int_x^y C_v dT}_{= C_v (T_y - T_x)} = - \underbrace{\int_x^y p dV}_{= \Delta W_{x \rightarrow y}}$$

$$\text{aus (I) folgt: } T_1 V_b^{\gamma-1} = T_2 V_a^{\gamma-1}$$

$$T_1 V_c^{\gamma-1} = T_2 V_d^{\gamma-1}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{V_b}{V_c}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_a}{V_d}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \boxed{\frac{V_b}{V_c} = \frac{V_a}{V_d}}$$

B, isotherme Zustandsänderungen

$$\text{Kap \u00d7.2: } \boxed{\Delta W_{x \rightarrow y} = -N k_B T \ln \frac{V_y}{V_x}}$$

$$\text{Kap \u00d7.3: } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

$$\Rightarrow \Delta U \text{ f\u00fcr isotherme Zst. \u00e4nderungen} = 0$$

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \Rightarrow \boxed{\Delta Q_{x \rightarrow y} = -\Delta W_{x \rightarrow y}}$$

Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{-\sum \Delta W}{\Delta Q_{b \rightarrow c}}$$

$\Delta Q_{b \rightarrow c}$  (isotherm)

$$\Delta Q_{b \rightarrow c} = -\Delta W_{b \rightarrow c} = N k_B T_1 \ln \frac{V_c}{V_b}$$

$$\sum \Delta W = \Delta W_{a \rightarrow b} + \Delta W_{b \rightarrow c} + \Delta W_{c \rightarrow d} + \Delta W_{d \rightarrow a}$$

$$= -N k_B T_1 \ln \frac{V_c}{V_b} - N k_B T_2 \ln \frac{V_a}{V_d} \quad (\text{isotherm})$$

$$+ C_V (T_1 - T_2) + C_V (T_2 - T_1) \quad (\text{adiabatisch})$$

$$\frac{V_a}{V_d} = \frac{1}{\frac{V_c}{V_b}} \Rightarrow \ln \frac{V_a}{V_d} = - \ln \frac{V_c}{V_b}$$

$$\Rightarrow \sum \Delta W = - N K_B \ln \frac{V_c}{V_b} (T_1 - T_2)$$

$$\Rightarrow \boxed{\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}}$$

...  $\rightarrow$  alle thermodynamischen Relationen

## VI.1 Grundlagen der Statistischen Physik

### Mikrozustand

ein Mikrozustand ist durch die vollständige Beschreibung eines Systems gegeben

Beispiele:

#### 1, System aus N Würfeln

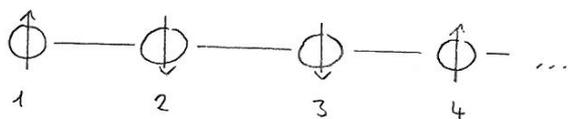
z.B.  $N=4 \rightarrow r = (4, 3, 2, 6)$  ist ein Mikrozustand  
aus  $6^4$  möglichen Mikrozuständen

allg.  $6^N$  verschiedene Mikrozustände

$$r = (n_1, n_2, \dots, n_N) \quad (n_i = 1, 2, \dots, 6)$$

#### 2, Spin-System

betrachte die Spinfreiheitsgrade eines quantenmechanischen Systems aus  $N$  unabhängigen Spin- $1/2$  Teilchen



$$i = 1, \dots, N \quad \chi_i = |\uparrow\rangle \text{ ode. } |\downarrow\rangle$$

$$S_{z,i} \chi_i = \pm \frac{\hbar}{2} \chi_i$$

$\Rightarrow 2^N$  verschiedene Mikrozustände

$$r = (s_{z,1}, s_{z,2}, s_{z,3}, \dots, s_{z,N}) \quad s_{z,i} = \pm \frac{\hbar}{2}$$

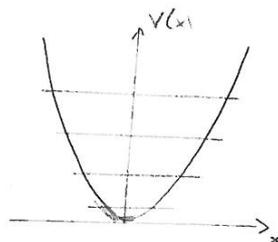
### 3, Mikrozustände in der Quantenmechanik

wähle als Mikrozustände die Eigenzustände des Hamilton-Operators

→ z.B. harmonischer Oszillator

$$H |n\rangle = E_n |n\rangle$$

$$n = 0, 1, 2, \dots$$

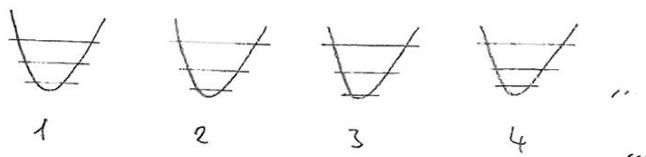


$$\rightarrow \boxed{r = n}$$

unendlich viele Mikrozustände besitzt für  
einen harm. Oszillator

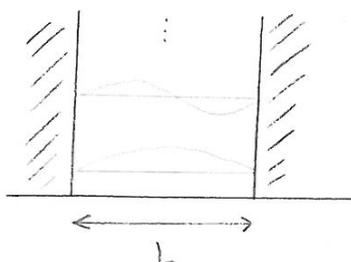
Achtung: ein qm Zustand kann auch eine Überlagerung von  
Mikrozuständen sein

→ ein System aus  $N$  harm. Oszillatoren



$$\rightarrow \boxed{r = (n_1, n_2, \dots, n_N) \quad n_i = 0, 1, \dots, \infty}$$

→ ein Teilchen in  $\infty$ -hohem Potentialtopf



$$H |\varphi_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle$$

Quantisierung:  $k_n = \frac{n\pi}{L} \quad n = 1, 2, \dots$

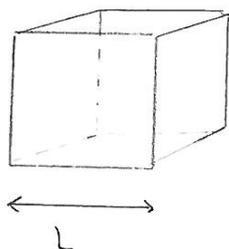
$$\Rightarrow p_n = \hbar k_n = \frac{\hbar n \pi}{L}$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2$$

Mikrozustände  $\boxed{r = n} \quad n = 1, 2, \dots$

→ quantenmechanisches Modell für das ideale Gas

↷  $N$  nichtwechselwirkende Teilchen in einem 3-dimensionalen, unendlich hohen Potentialtopf



Volumen:  $V = L^3$

Mikrozustand:

$$\boxed{r = (n_1, n_2, n_3, \dots, n_{3N})}$$

$$n_i = 1, \dots, \infty$$

mit  $(n_1, n_2, n_3) \hat{=} (n_{1x}, n_{1y}, n_{1z})$  Quantenzahlen für Teilchen 1

$(n_4, n_5, n_6) \hat{=} (n_{2x}, n_{2y}, n_{2z})$  ——— " ——— 2

etc.

[ weite mit VI.1: Grundlagen der Statistischen Physik.]

#### 4. Mikrozustände in der klass. Mechanik

wie beschreibt man den Zustand eines Systems (zu gegebener Zeit  $t=0$ )?

Lagrange-Formalismus:

generalisierte Koordinaten  $q_1, \dots, q_f$

+ deren Ableitungen  $\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_f$

$f$ : Zahl der Freiheitsgrade

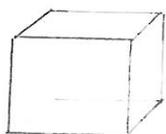
Hamilton-Formalismus

$q_1, \dots, q_f$  + generalisierte Impulse  $p_1, \dots, p_f$

$\Rightarrow$  klass. Mikrozustand

$$\Gamma = (q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) \quad q_i, p_i \text{ beliebig}$$

z.B. ideales Gas



$N$  nicht-wechselwirkende Teilchen

$\Rightarrow f = 3N$

$(q_1, q_2, q_3) = \vec{r}_1$  etc.

$(p_1, p_2, p_3) = \vec{p}_1$  etc.

Mikrozustand:

$$\Gamma = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$$

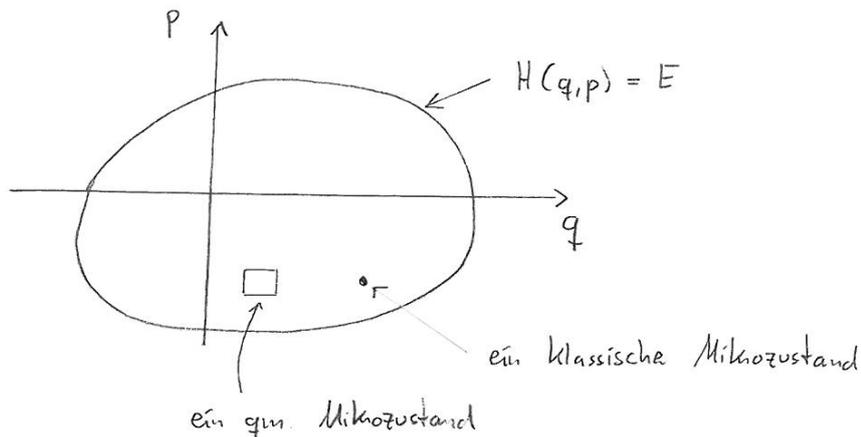
jeder Mikrozustand  $\Gamma$  entspricht einem Punkt in einem

$2f$ -dimensionalen Raum  $\rightarrow$  sog. Phasenraum

ideales Gas mit  $N$  Gasatomen  $\rightarrow$   $6N$  dimensionale Phasenraum

speziell:  $\left. \begin{array}{l} \bullet N=1 \\ \bullet \text{eindimensionale Bewegung} \end{array} \right\} f=1$

$\Rightarrow$  2 dimensionale Phasenraum



zu beachten: - es gibt  $\infty$  viele klassische Mikrozustände in gegebener Fläche (allg. Volumen) des Phasenraums

- QM: nur endlich viele Zustände wg. Quantisierung

$\rightarrow$  Zusammenhang mit Unschärferelation

$$\Delta p \Delta q \geq \frac{\hbar}{2}$$

$\Rightarrow$  ein quantenmechanischer Zustand nimmt eine Fläche der Größenordnung  $\hbar$  im Phasenraum ein

harmonischer Oszillator: Phasenraumfläche  $2\pi\hbar \hat{=} \text{einem qm. Zustand}$

$\rightarrow$  Annahme: auch in der klass. Mechanik ist die Zahl der Zustände proportional zum betrachteten Phasenraumvolumen

im  $2f$ -dim Phasenraum:

$$\text{Zellengröße} = (2\pi\hbar)^f$$

## Makrozustand

ist festgelegt durch die Angabe der Wahrscheinlichkeiten  $P_r$  mit der die Mikrozustände  $r$  auftreten

$$\text{Makrozustand: } \{P_r\} = (P_1, P_2, P_3, \dots)$$

betrachte dazu ein statistisches Ensemble  $M$  gleichartige Systeme

→ sei  $M_r$  die Zahl der Systeme im Mikrozustand  $r$

$$\Rightarrow P_r = \frac{M_r}{M} \quad (M \text{ hinreichend groß})$$

⇒ der Makrozustand wird durch ein stat. Ensemble repräsentiert

## das grundlegende Postulat

ein abgeschlossenes System im Gleichgewicht ist gleichwahrscheinlich in jedem seiner zugänglichen Mikrozustände

- mikroskopische Definition des Begriffs „Gleichgewicht“
- ermöglicht die Berechnung der  $P_r$

## Beispiele:

1,  $N$  unabhängige Spin- $\frac{1}{2}$  Teilchen; kein Magnetfeld

⇒  $2^N$  zugängliche Mikrozustände  $r = (s_{z,1}, \dots, s_{z,N})$

und damit  $P_r = \frac{1}{2^N}$  für alle  $r$

## 2, Spin- $\frac{1}{2}$ Teilchen im Magnetfeld

Hamiltonoperator  $H = -\frac{2}{\hbar} \mu_B B \sum_{i=1}^N S_{z,i}$

Gesamtenergie  $E = -\frac{2}{\hbar} \mu_B B \sum_{i=1}^N s_{z,i} \quad s_{z,i} = \pm \frac{\hbar}{2}$

$$= -\mu_B B (\pm 1 \pm 1 \pm 1 \dots)$$

jetzt: sei  $N=4$

betrachte einen Makrozustand mit vorgegebener Energie  $E = -2\mu_B B$

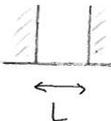
$\Rightarrow$  nur die folgenden 4 Zustände sind zugänglich

$$\{ (\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow); (\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow); (\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow); (\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow) \}$$

$\hookrightarrow$  für diese Mikrozustände ist  $P_r = \frac{1}{4}$   
für alle anderen,  $P_r = 0$

### Bestimmung der $P_r$

Ausgangspunkt: Hamiltonoperator bzw. Hamiltonfunktion  $H(x)$

$x$ : äußere Parameter z.B.  $x = L$  

$H(x) \longrightarrow$  Energien  $E_r = E_r(x)$  aller Mikrozustände  $r$

QM:  $E_r(x)$  aus der Lösung der SG

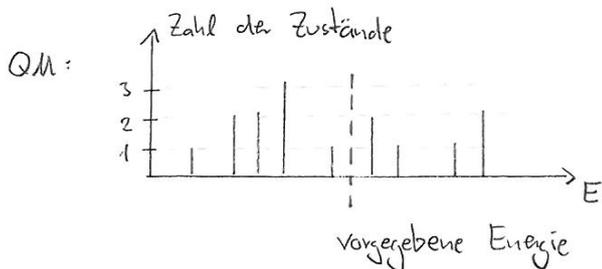
Klass. Mech:  $E_r(x) = H(q, p, x)$

abgeschlossenes System:

$\Rightarrow$  Gesamtenergie  $E$  ist eine Erhaltungsgröße

sei  $E$  vorgegeben,  $\leadsto$  zugänglich sind alle Mikrozustände mit  $E_r(x) = E$

aber:

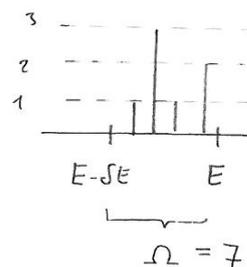


besser: zugänglich sind alle Mikrozustände mit  $E - \delta E \leq E_r(x) \leq E$

Definition

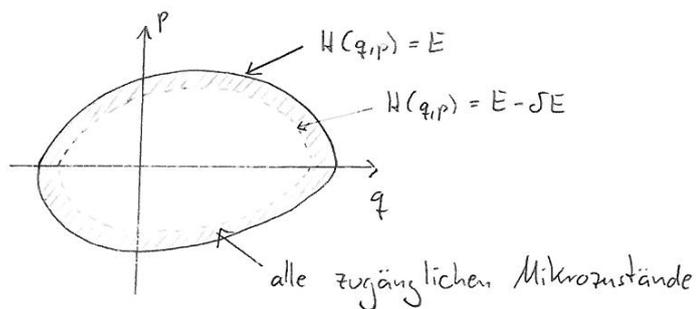
mikrokanonische Zustandssumme  $\Omega(E, x) =$  Anzahl der Zustände zwischen  $E - \delta E$  und  $E$

$$\Omega(E, x) = \sum_{r \text{ mit } E - \delta E \leq E_r(x) \leq E} 1$$



sowohl für klassische als auch für qm Mikrozustände

Klass. Mechanik: Phasenraum



$$\rightarrow \text{Zahl der Zustände } \Omega(E, x) = \frac{\text{Fläche}}{2\pi^k h^k}$$

grundlegende Postulat  $\Rightarrow$  alle  $\Omega(E, x)$  Zustände sind gleichwahrscheinlich

d.h.

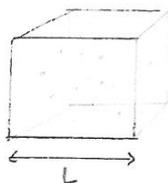
$$P_r(E, x) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E, x)} & E - \delta E \leq E_r(x) \leq E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$\checkmark$  diese Wahrscheinlichkeiten definieren das mikrokanonische Ensemble

	Energieaustausch	Teilchenaustausch mit Umgebung
mikrokanonisch	-	-
kanonisch	+	-
großkanonisch	+	+

### Zustandssumme des idealen Gases

betrachte  $N$  nichtwechselwirkende Teilchen in einem Volumen  $V$



$\rightarrow$  äußere Parameter  $(V, N)$

$$V = L^3$$

$\Rightarrow$  Schema

$$H(V, N) \xrightarrow{1.} E_r(V, N) \xrightarrow{2.} \Omega(E, V, N)$$

Hamiltonoperator:

$$H(V, N) = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(\vec{r}_i) \right)$$

$\hookrightarrow$  Potential des 3dim. unendlich hohen Potentialtopfs

Mikrozustand (siehe Vorl. VIII)

$$r = (n_1, n_2, \dots, n_{3N}) \quad n_k = 1, 2, \dots, \infty$$

$\Rightarrow$

$$E_r(V, N) = \sum_{k=1}^{3N} \frac{\hbar^2 k^2}{2m L^2} n_k^2 \quad \hat{=} \text{Schritt 1.}$$

Definition: Anzahl  $\Phi(E)$  der Zustände zw. 0 und  $E$

$$\Phi(E, V, N) = \sum_{r: E_r(V, N) \leq E} 1$$

→ Zustandssumme  $\Omega(E) = \Phi(E) - \Phi(E - \delta E)$

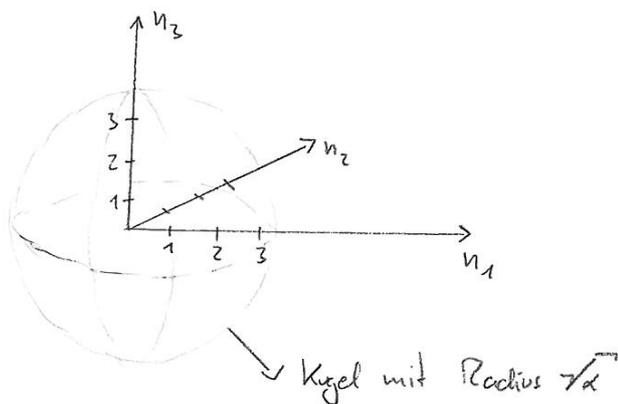
gesucht ist also die Zahl der Mikrozustände mit

$$E_r(V, N) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \sum_{k=1}^{3N} n_k^2 \leq E$$

$$\sum_{k=1}^{3N} n_k^2 \leq \frac{E 2mL^2}{\pi^2 \hbar^2} = \alpha \in \mathbb{R}$$

Beispiel  $N=1$

$$\Rightarrow n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 \leq \alpha$$



d.h.  $\Phi(E, V, N) =$  Zahl der Punkte  $(n_1, n_2, n_3)$  innerhalb einer Kugel mit Radius  $\sqrt{\alpha}$   
 $\cdot \left(\frac{1}{2}\right)^3$

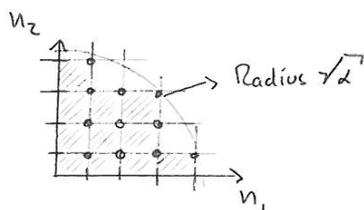
[ weiter mit VI.1 : Grundlagen der Statistischen Physik ]

und weiter mit: Zustandssumme des idealen Gases

gesucht: Anzahl der Zustände zwischen Energie  $0 \leq E_r(V, N) \leq E$

→  $\Phi(E, V, N) =$  Zahl der Mikrozustände mit

$$\sum_{k=1}^{3N} n_k^2 \leq \alpha = \frac{E 2mL^2}{\pi^2 \hbar^2}$$



Näherung → Zahl der Zustände =



$$= \frac{1}{4} V_2(\sqrt{\alpha})$$

allgemein: 
$$\Phi(E, V, N) = \frac{1}{2^{3N}} V_{3N}(\sqrt{\alpha})$$

Übungen: Volumen der 3N-dimensionalen Kugel mit Radius  $R = \sqrt{\alpha}$

$$\begin{aligned} V_{3N}(\sqrt{\alpha}) &= \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} \alpha^{3N/2} \\ &= \left( \frac{2m}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3N/2} L^{2 \cdot \frac{3N}{2}} E^{\frac{3N}{2}} \\ &= L^{3N} = V^N \quad \text{mit } V = L^3 \end{aligned}$$

Stirlingsche Formel:

$$n! \approx \left( \frac{n}{e} \right)^n \sqrt{2\pi n}$$

↳ für sehr große Zahlen, n

$$\Rightarrow \frac{1}{(3N/2)!} \approx \frac{1}{\left( \frac{3N}{2e} \right)^{3N/2} \sqrt{3\pi N}} N^{-\frac{3N}{2}}$$

↑  
hier steht das N

$$\Rightarrow \Phi(E, V, N) = \text{Vorfaktor} \cdot \underbrace{N^{-\frac{3N}{2}} V^N E^{\frac{3N}{2}}}_{= V^N \left(\frac{E}{N}\right)^{\frac{3N}{2}}} \quad \text{[Aufteilung beliebig!]}$$

Zustandssumme:

$$\begin{aligned} \Omega(E) &= \Phi(E) - \Phi(E - \mathcal{J}E) \\ &= \mathcal{J}E \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial E} \\ &= \mathcal{J}E \cdot \underbrace{\text{Vorfaktor} \cdot \frac{3N}{2} \cdot \frac{1}{N} V^N \left(\frac{E}{N}\right)^{\frac{3N}{2} - 1}}_{\rightarrow \text{Vorfaktor} = c} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \ln \Omega(E, V, N) = \ln c + N \ln V + \underbrace{\left(\frac{3N}{2} - 1\right)}_{\approx \frac{3N}{2}} \ln \left(\frac{E}{N}\right)$$

zu beachten: - Einheiten!

-  $\ln \Omega$  nicht extensiv  $\rightarrow N \ln \left(\frac{E}{N}\right)$  ext.  
 aber  $\ln V$  weder int. noch ext.

aber: man erhält einen extensiven Ausdruck unter Beachtung der

Ununterscheidbarkeit gleichartige Atome

betrachte einen Zustand mit den Quantenzahlen

$$\left( \underbrace{n_1, n_2, n_3}_{\text{Teilchen 1}}, \underbrace{n_4, n_5, n_6}_{\text{Teilchen 2}}, \dots, \underbrace{n_{3N-2}, n_{3N-1}, n_{3N}}_{\text{Teilchen } N} \right)$$

Vertausche die  $n_i$  von Teilchen 1 und 2

$$\Rightarrow \left( n_4, n_5, n_6, n_1, n_2, n_3, \dots, n_{3N-2}, n_{3N-1}, n_{3N} \right)$$

Kein neuer Zustand!

insgesamt wurden  $N!$  zu viele Zustände gezählt

d.h. ersetze  $\Phi \rightarrow \frac{\Phi}{N!}$

mit der Stirlingschen Formel:  $N! \approx N^N \cdot \dots$

folgt schließlich

$$\ln \Omega(E, V, N) = N \ln \left( \frac{V}{N} \right) + \frac{3N}{2} \ln \left( \frac{E}{N} \right) + N \ln c$$

$\Rightarrow \ln \Omega$  ist eine extensive Größe

### mikroskopische Interpretation von Wärme und Arbeit

Ausgangspunkt:

$H(x) \rightarrow$  Energien  $E_r = E_r(x)$  für alle Mikrozustände  $r$

( $\rightarrow$  mikrokanonische Zustandssumme  $\Omega(E, x)$ )

betrachte den Makrozustand  $\{P_r\} = (P_1, P_2, P_3, \dots)$

(i) speziell für das mikrokanonische Ensemble

$$E \text{ vorgegeben} \rightarrow P_r = \begin{cases} 1/\Omega(E, x) & E - \delta E \leq E_r(x) \leq E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

(ii) allgemeine:  $P_r$  für - kanonisches oder großkanonisches Ensemble  
- Nichtgleichgewichtszustand

Mittelwert der Energie eines Makrozustands

$$\bar{E} = \sum_r P_r E_r(x) = U$$

$U$ : innere Energie!

betrachte jetzt eine Zustandsänderung  $a \rightarrow b$

$\rightarrow$  Änderung der inneren Energie  $\Delta U = U_b - U_a$

1. Hauptsatz:  $\Delta U = \Delta Q + \Delta W$

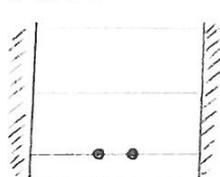
( ) wie kann sich  $\sum_r P_r E_r(x)$  ändern?

Beispiel: eindimensionale Potentialtreppe

äußere Parameter: Breite  $L$

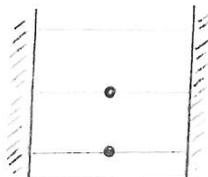
Zahl der Teilchen  $N$

Mikrozustände für  $N=2$ :



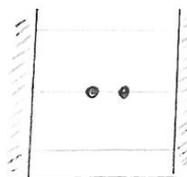
$r=1$

$$E_1 = 2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$$



$r=2$

$$E_2 = 5 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$$



$r=3$

$$E_3 = 8 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \dots$$

Zustand  $a$  sei charakterisiert durch:

$$L = L_a$$

$$P_r^a = \begin{cases} 1 & \text{für } r=1 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$$\Rightarrow U_a = 2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL_a^2}$$

1.  $\Delta W \neq 0$  ;  $\Delta Q = 0$

mikroskopisch gegeben durch:

→ die  $P_r$  bleiben unverändert

→ nur die äußeren Parameter ändern sich

hier  $L_a \rightarrow L_b \Rightarrow U_b = 2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL_b^2}$

2.  $\Delta W = 0$  ;  $\Delta Q \neq 0$

mikroskopisch gegeben durch:

→ die äußeren Parameter bleiben unverändert

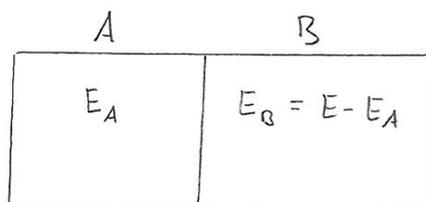
→ nur die  $P_r$  ändern sich

z.B.  $P_r^a \rightarrow P_r^b = \begin{cases} 1/2 & \text{für } r=1 \\ 1/2 & \text{für } r=2 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$

$$\Rightarrow U_b = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL_a^2} \left( \frac{1}{2} \cdot 2 + \frac{1}{2} \cdot 5 \right) = \frac{7}{2}$$

### mikroskopische Interpretation von Entropie und Temperatur

betrachte zwei Teilsysteme A und B in thermischem Kontakt



- das Gesamtsystem sei abgeschlossen d.h.  $E$  fest  $E = E_A + E_B$
- die äußeren Parameter der Teilsysteme (z.B.  $V, N$ ) seien fest

- Wärmeaustausch zwischen den Teilsystemen sei möglich  
 → Aufteilung der Energie  $E$  in  $E_A$  und  $E_B$  nicht vorgegeben

Frage: wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, daß das System A die Energie  $E_A$  hat →  $W(E_A) = ?$

(Voraussetzung: das Gesamtsystem sei im Gleichgewicht)

dh. alle  $\Omega_0(E)$  Mikrozustände mit Energie zwischen  $E - \delta E$  und  $E$  sind gleichwahrscheinlich

hier:

A	B
---	---

 → die beiden Teilsysteme sind unabhängig voneinander im Gleichgewicht

Zahl der Zustände A:  $\Omega_A(E_A)$

B:  $\Omega_B(E_B) = \Omega_B(E - E_A)$

Gesamtzahl der Zustände mit dieser Aufteilung:  $\Omega_A(E_A) \cdot \Omega_B(E - E_A)$

$$\Rightarrow \boxed{W(E_A) = \frac{\Omega_A(E_A) \Omega_B(E - E_A)}{\Omega_0(E)}}$$

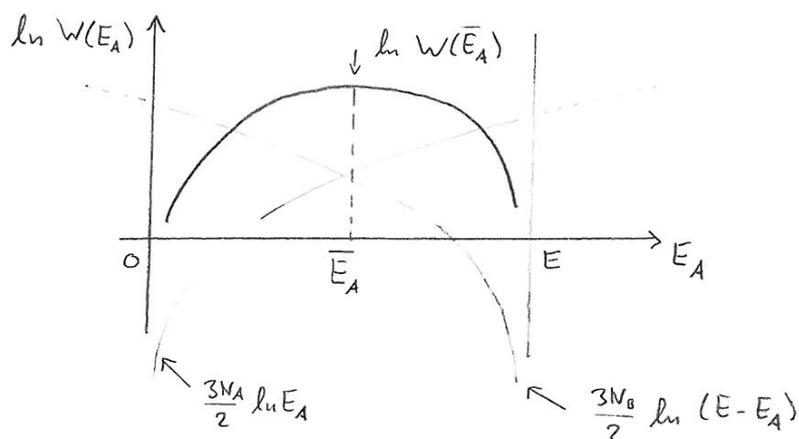
$$\leadsto \ln W(E_A) = \ln \Omega_A(E_A) + \ln \Omega_B(E - E_A) - \underbrace{\ln \Omega_0(E)}_{= \text{const}}$$

verwende die Zustandssumme des idealen Gases

$$\ln \Omega(E) = \frac{3N}{2} \ln \left( \frac{E}{N} \right) + \underbrace{N \ln \left( \frac{V}{N} \right) + N \ln c}_{= \text{const.}}$$

$$\Rightarrow \ln W(E_A) = \frac{3N_A}{2} \ln E_A + \frac{3N_B}{2} \ln (E - E_A) + \text{const}$$

( $N_A, N_B$  fest)



Maximum bei  $\frac{d \ln W(E_A)}{d E_A} = 0$

$$= \frac{3N_A}{2} \frac{1}{E_A} - \frac{3N_B}{2} \frac{1}{E - E_A} = 0$$

$$\rightarrow \frac{\bar{E}_A}{N_A} = \frac{E - \bar{E}_A}{N_B} \quad \rightarrow \quad \boxed{\bar{E}_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} E}$$

nächste Vorlesung:  $E_A = \bar{E}_A$  wenn das Gesamtsystem im Gleichgewicht ist

$\Rightarrow$  Gleichgewicht  $\hat{=}$   $\ln \Omega$  maximal

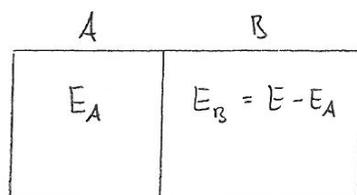
$$\cdot S = k_B \ln \Omega$$

$$\cdot \frac{1}{T} = \frac{\partial S(U, x)}{\partial U}$$

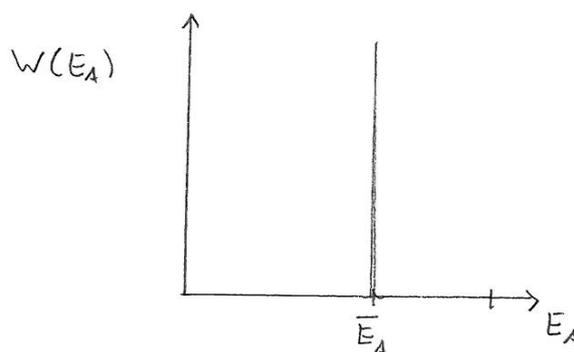
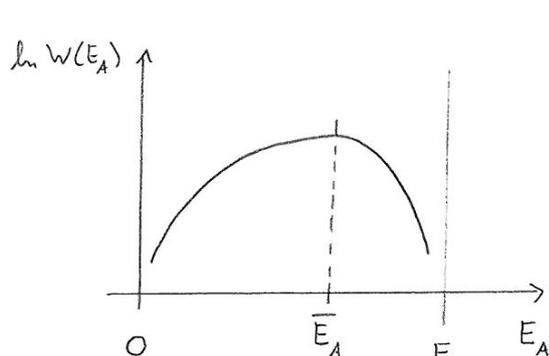
[ weiter mit VI.1 : Grundlagen der Statistischen Physik ]

und weiter mit mikroskopische Interpretation von Entropie und Temperatur

zur Erinnerung:



Wahrscheinlichkeit, daß das System A die Energie  $E_A$  hat =  $W(E_A)$



⇒ Mittelwert der Energie in Teilsystem A

$$U_A = \int_0^E E_A W(E_A) dE_A = \bar{E}_A$$

das bedeutet:

1, Gleichgewichtsbedingung bei Wärmeaustausch

$$\frac{U_A}{N_A} = \frac{U_B}{N_B}$$

→ Energie pro Teilchen (genauer: pro Freiheitsgrad) in beiden Teilsystemen gleich.

2, im Gleichgewicht ist  $\ln \Omega_A(E_A) + \ln \Omega_B(E_B)$  maximal

Definition: Entropie  $S$  eines Gleichgewichtssystems

$$S = S(U, x) = k_B \ln \Omega(U, x)$$

in unserem Beispiel:

$$\begin{aligned} \text{Entropie des Gesamtsystems} &= S_A(U_A, x) + S_B(U_B, x') \\ &= k_B \left[ \ln \Omega_A(U_A) + \ln \Omega_B(U_B) \right] \end{aligned}$$

$\Rightarrow$  Entropie des Gesamtsystems im Gleichgewicht (d.h. für Aufteilung  $U_A = \bar{E}_A$ ) maximal

Definition: Temperatur

$$\boxed{\frac{1}{T} = \frac{1}{T(U, x)} = \frac{\partial S(U, x)}{\partial U}}$$

## VI. 2 Statistische Ensembles

### A das kanonische Ensemble

$\Omega(U, x)$  = mikrokanonische Zustandssumme

$\rightarrow$  charakterisiert den Gleichgewichtszustand bei vorgegebener Energie

im folgenden:

$Z(T, x)$  : kanonische Zustandssumme

$\rightarrow$  charakterisiert den Gleichgewichtszustand bei vorgegebener Temperatur

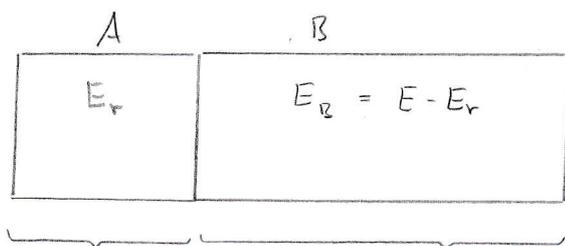
Wahrscheinlichkeiten der Mikrozustände

$$P_r = \begin{cases} P_r(U, x) & \text{mikrokanonisch} \\ P_r(T, x) & \text{kanonisch} \end{cases}$$

das durch die  $P_r(T, x)$  definierte Ensemble heißt kanonisches Ensemble

## Berechnung der $P_r(T, x)$

Vorgabe der Temperatur erfolgt durch Kontakt mit einem sog. Wärmebad



"kleine" Untersystem A      makroskopisches Restsystem B: "Wärmebad"

→ das Gesamtsystem sei abgeschlossen

hier:  $P_r(T, x) =$  Wahrscheinlichkeit, daß sich das Untersystem A im Mikrozustand  $r$  befindet

$$P_r(T, x) = \frac{\Omega_B(E - E_r)}{\Omega(E)} \leftarrow \begin{array}{l} \text{Zahl der Zustände des Teilsystems B} \\ \text{mit } E_B = E - E_r \end{array}$$

↑  
Zahl der Zustände des Gesamtsystems

$$= \text{const.} \cdot \Omega_B(E - E_r)$$

↳ wird später aus  $\sum_r P_r = 1$  bestimmt

es soll gelten  $E_r \ll E$       B → Wärmebad

⇒ Entwicklung von  $\ln \Omega_B(E - E_r)$  um  $E$

$$\ln \Omega_B(E - E_r) = \ln \Omega_B(E) - E_r \frac{\partial \ln \Omega_B(E)}{\partial E} + \dots$$

$$\ln \Omega_B(E) = \frac{1}{k_B} S_B(E) \quad (\text{Definition der Entropie})$$

$$\frac{1}{k_B} \frac{\partial}{\partial E} S_B(E) = \frac{1}{k_B T} \quad T: \text{Temperatur des Wärmebads}$$

$$\Rightarrow \ln \Omega_B(E - E_r) \approx \ln \Omega_B(E) - \beta E_r$$

mit der üblichen Abkürzung  $\beta = \frac{1}{k_B T}$

und damit  $\Omega_B(E - E_r) = \Omega_B(E) e^{-\beta E_r}$

$$P_r(T, x) = \text{const.} \cdot e^{-\beta E_r(x)} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_r(x)}{k_B T}} \quad (*)$$

Vorfaktor  $\frac{1}{Z}$  wird bestimmt aus  $\sum_r P_r(T, x) = 1$

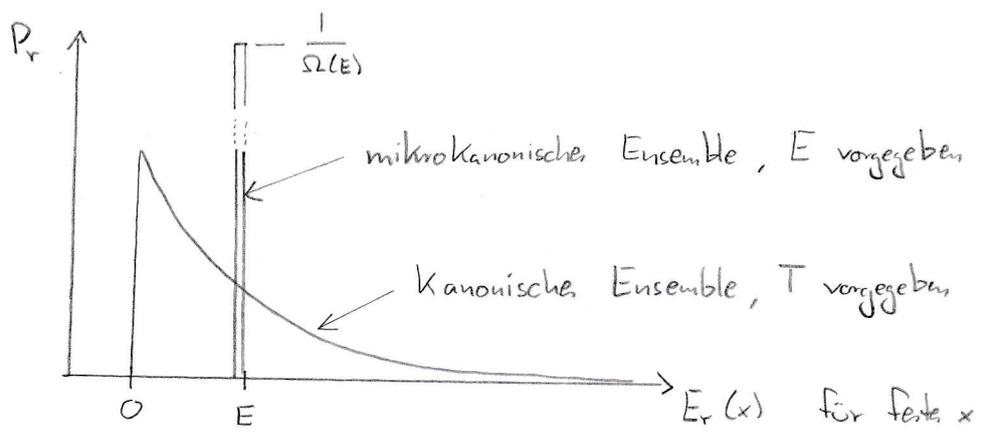
$$\Rightarrow Z(T, x) = \sum_r e^{-\frac{E_r(x)}{k_B T}}$$

↙ kanonische Zustandssumme

$e^{-\frac{E_r(x)}{k_B T}}$  : der sogenannte Boltzmannfaktor

die  $P_r(T, x)$  aus (\*) definieren das kanonische Ensemble

Zum Vergleich



Fazit: Teilsystem A nicht abgeschlossen  
 $\Rightarrow$  Energieaustausch mit Wärmebad B möglich  
 $\Rightarrow$  Mikrozustände treten mit einer breiten Energieverteilung gemäß (\*) auf

Teilsystem A = kanonisches Ensemble

Mittelwert der Energie

$$U(T, x) = \sum_r P_r(T, x) E_r(x)$$

Mittelwert der Entropie

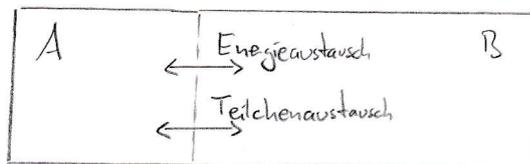
$$S(T, x) = -k_B \sum_r P_r(T, x) \ln P_r(T, x)$$

B das großkanonische Ensemble

$$P_r = P_r(T, V, \mu) \quad \text{für } x = V$$

$\hookrightarrow$  chem. Potential

d.h. Teilchenzahl  $N$  des kleinen Teilsystems A nicht vorgegeben



Resultat (Rechnung analog zum Kan. Ensemble; siehe z.B. Fließbach, Kap. 22)

$$P_r(T, V, \mu) = \frac{1}{\gamma} \exp[-\beta(E_r(V, N_r) - \mu N_r)]$$

aus der Normierung  $\sum_r P_r = 1$  folgt die großkanonische Zustandssumme

$$\gamma(T, V, \mu) = \sum_r \exp(-\beta(E_r(V, N_r) - \mu N_r))$$

und hier nochmals das allgemeine Schema:

$$\begin{array}{c}
 H \longrightarrow E_r(V, N) \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \Omega(U, V, N) \\ Z(T, V, N) \\ Y(T, V, \mu) \end{array} \right. \xrightarrow{(*)} \left\{ \begin{array}{l} S(U, V, N) \\ F(T, V, N) \\ J(T, V, \mu) \end{array} \right. \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{alle thermodyna-} \\ \text{mischen Relationen} \end{array} \right. \\
 \downarrow \qquad \qquad \qquad \downarrow \\
 \text{Zustandssummen} \qquad \qquad \text{zugeordnete thermodynamische} \\
 \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{Potentiale}
 \end{array}$$

(\*) : es gilt

$$S(U, V, N) = k_B \ln \Omega(U, V, N)$$

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z(T, V, N) \quad (\text{Beweis folgt})$$

$$J(T, V, \mu) = -k_B T \ln Y(T, V, \mu) \quad (\text{Fließbach Kap. 23})$$

mit der freien Energie  $F = U - TS$

$$\rightarrow dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

und dem sog. großkanonischen Potential

$$J = F - \mu N$$

Ableitung von  $F = -k_B T \ln Z$

Ausgangspunkt: wähle  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ,  $V$  und  $N$  als Zustandsvariable

betrachte  $\ln Z(\beta, V, N)$  als Zustandsgröße

$$\Rightarrow d \ln Z(\beta, V, N) = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z}{\partial V} dV + \frac{\partial \ln Z}{\partial N} dN$$

$$\text{mit } Z(\beta, V, N) = \sum_r \exp[-\beta E_r(V, N)]$$

die partiellen Ableitungen ergeben:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} &= \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z = \frac{1}{Z} \sum_r (-E_r) \exp(-\beta E_r) \\ &= - \sum_r P_r E_r = -U\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial \ln Z}{\partial V} &= \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial V} Z = \frac{1}{Z} \sum_r \left(-\beta \frac{\partial E_r(V, N)}{\partial V}\right) \exp(-\beta E_r) \\ &= -\beta \underbrace{\frac{\partial U}{\partial V}}_{=-p} = \beta p \quad (\text{siehe \u00dcbungen})\end{aligned}$$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial N} = -\beta \mu \quad (\text{siehe \u00dcbungen})$$

$$\Rightarrow d \ln Z(\beta, V, N) = -E d\beta + \beta p dV - \beta \mu dN \quad E \rightarrow U$$

$$\begin{aligned}\text{bilde } d(\ln Z + \beta U) &= \frac{1}{k_B} \left( \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \right) \\ &= \frac{dS}{k_B}\end{aligned}$$

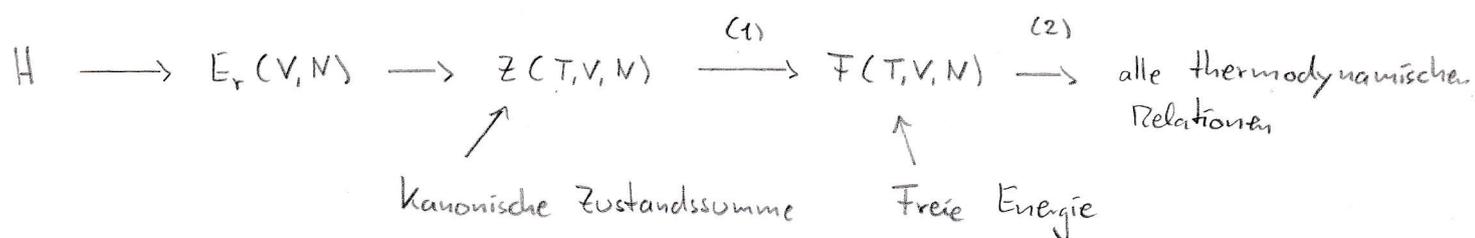
$$\Rightarrow S = k_B (\ln Z + \beta U) + \underbrace{\text{const}}_{=0}$$

und schlie\u00dflich

$$F(T, V, N) = U - TS = -k_B T \ln Z(T, V, N)$$

[weiter mit VI, 2 Statistische Ensembles]

allgemeines Schema für das Kanonische Ensemble



(1):  $F = -k_B T \ln Z$  (siehe Vorlesung XI)

(2): aus  $dF = -SdT - pdV + \mu dN$  folgt

•  $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, N} = S(T, V, N)$

→ Wärmekapazität  $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V, N}$

•  $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N} = p(T, V, N)$   
 ↳ Zustandsgleichung

•  $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T, V} = \mu(T, V, N)$

Kanonisches Ensemble für klassische Systeme

hier: Berechnung der Kanonischen Zustandssumme  $Z(T, x)$

↳ alle äußeren Parameter

allgemeines Schema:

$$H(q, p, x) \longrightarrow E_r(x) \longrightarrow Z(T, x) \longrightarrow \dots$$

↓

Hamilton-Funktion

$$(q, p) = (q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$$

$f$ : Zahl der Freiheitsgrade

$\tau = (q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) \rightarrow$  Mikrozustand  $\tau$  mit Energie  
 $E_\tau(x) = H(q, p, x)$

$\Rightarrow$   $2f$ -dimensionaler Phasenraum mit Zellengröße  $(2\pi\hbar)^f$

Summation über Mikrozustände

$$\sum_{\tau} \dots = \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \int dq_1 \dots dq_f \int dp_1 \dots dp_f \dots$$

Wahrscheinlichkeit  $P_\tau$  für den Mikrozustand  $\tau$  im kanonischen Ensemble

$$P_\tau = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_\tau(x)) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta H(q, p, x))$$

mit  $\beta = \frac{1}{k_B T}$

$\Rightarrow$  Kanonische Zustandssumme

$$Z = \sum_{\tau} \exp(-\beta E_\tau(x)) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \int dq_1 \dots dq_f \int dp_1 \dots dp_f \exp(-\beta H(q, p, x))$$

$$= Z(T, x)$$

Mittelwerte

betrachte beliebige klassische Größe  $A$  (z.B. Energie,  $\vec{v}, \dots$ )

Wert der Größe  $A$  im Mikrozustand  $\tau$ :  $A_\tau = A(q, p)$

Gleichgewichtswert von  $A$  = Mittelwert  $\bar{A}$

$$\bar{A} = \sum_{\tau} A_\tau P_\tau = \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \int dq_1 \dots dq_f \int dp_1 \dots dp_f A(q, p) \frac{1}{Z} \exp(-\beta H(q, p, x))$$

Kanonisches Ensemble für ein klassische Teilchen:

$$\text{Mikrozustände } \tau = (\vec{r}, \vec{p}) = (x, y, z, p_x, p_y, p_z)$$

$$Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3r \int d^3p \exp[-\beta H(\vec{r}, \vec{p}, x)]$$

Mittelwert der Größe  $A(\vec{r}, \vec{p})$

$$\bar{A} = \iint A(\vec{r}, \vec{p}) \underbrace{\frac{\exp[-\beta H(\vec{r}, \vec{p}, x)]}{(2\pi\hbar)^3 Z}}_{\text{Wahrscheinlichkeit, das Teilchen im Volumen } d^3r \text{ bei } \vec{r} \text{ mit einem Impuls im Bereich } d^3p \text{ bei } \vec{p} \text{ zu finden}} d^3r d^3p$$

Wahrscheinlichkeit, das Teilchen im Volumen  $d^3r$  bei  $\vec{r}$  mit einem Impuls im Bereich  $d^3p$  bei  $\vec{p}$  zu finden

### Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung

betrachte ein klassisches Teilchen in unendlich hohem, dreidimensionalen Potentialtopf

$$\text{Hamilton-Funktion: } H(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})$$

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in V \\ \infty & \vec{r} \notin V \end{cases}$$

$$e^{-\beta H(\vec{r}, \vec{p})} = e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} \underbrace{e^{-\beta V(\vec{r})}}_{= \begin{cases} 1 & \vec{r} \in V \\ 0 & \vec{r} \notin V \end{cases}}$$

$\Rightarrow$  Ortsintegration ist auf das Volumen  $V$  beschränkt

Zustandssumme:

$$Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \underbrace{\int d^3r}_{=V} \int d^3p \exp\left[-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}\right] = \dots$$

Impulsintegration:

Integrand hängt nur von  $p = |\vec{p}|$  ab  $\Rightarrow$  verwende Kugelkoordinaten

$$\begin{aligned} \int d^3p f(p) &= 4\pi \int_0^\infty dp p^2 f(p) \\ \dots &= \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty dp p^2 \exp\left[-\beta \frac{p^2}{2m}\right] = \dots \end{aligned}$$

Substitution:  $x^2 = \frac{\beta p^2}{2m} \rightarrow dx = \sqrt{\frac{\beta}{2m}} dp$

$$\begin{aligned} \dots &= \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3/2} \underbrace{\int_0^\infty x^2 \exp(-x^2) dx}_{= \frac{1}{4}\sqrt{\pi}} \\ &= \dots \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{Z = V \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}}$$

jetzt: Mittelwert der Größe  $A(\vec{p}) = \frac{|\vec{p}|}{m} = |\vec{v}| = v$

$$\bar{A} = \frac{\int d^3r \int d^3p v \frac{\exp(-\beta \frac{p^2}{2m})}{(2\pi\hbar)^3 Z}}{\underbrace{\int d^3r}_{=V} \underbrace{\int d^3p}_{=4\pi \int_0^\infty dp p^2}} = \bar{v}$$

Substitution:  $v = \frac{p}{m} \rightarrow dp = m dv$

$$\Rightarrow \bar{v} = \frac{V 4\pi m^3}{(2\pi\hbar)^3 Z} \int_0^\infty dv v^2 v \exp(-\beta \frac{1}{2} m v^2) =$$

$$= \int_0^{\infty} dv \, v \, f(v)$$

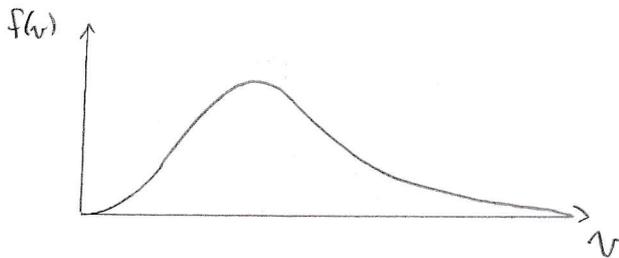
mit

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$$

$f(v) dv$  : Wahrscheinlichkeit, daß der Betrag der Geschwindigkeit im Intervall  $[v, v+dv]$  liegt.

$f(v) \hat{=}$  Wahrscheinlichkeitsdichte

↳ Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung



es gilt: -  $\int_0^{\infty} dv \, f(v) = 1$

-  $f(v) \propto v^2$  für kleine  $v$

→ Zahl der Mikrozustände im Intervall  $[v, v+dv] \propto v^2$

-  $f(v) \propto v^2 \exp(-\beta \varepsilon)$  mit  $\varepsilon = \frac{1}{2} m v^2$  für große  $v$

Boltzmann-Faktor wg. kanonischem Ensemble

- Maximum der Maxwellverteilung:

$$\left. \frac{df}{dv} \right|_{v=v_{\max}} = 0 \quad \Rightarrow \quad v_{\max} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

## VI.3 Spezielle Systeme

→ insbesondere quantenmechanische Vielteilchensysteme

Hamiltonoperator für nicht-wechselwirkende Teilchen

(siehe Kap. IV.9 Systeme identischer Teilchen)

$$H = \sum_{i=1}^N H_i$$

→ Lösung der Schrödingergleichung mit dem Produktansatz

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i)$$

$$\Rightarrow H_i \psi_i(\vec{r}_i) = E_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad \text{und} \quad E = \sum_{i=1}^N E_i$$

das Prinzip der Ununterscheidbarkeit von Teilchen führt auf

(hier für  $N=2$ )

entweder  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = + \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$  für Bosonen

oder  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = - \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$  für Fermionen

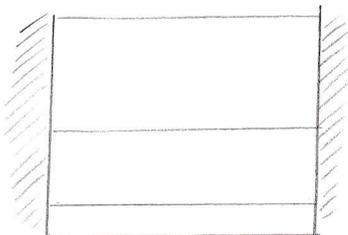
⇒ Pauli-Verbot

Zwei Fermionen können nicht denselben Zustand einnehmen

(gilt nicht für Bosonen!)

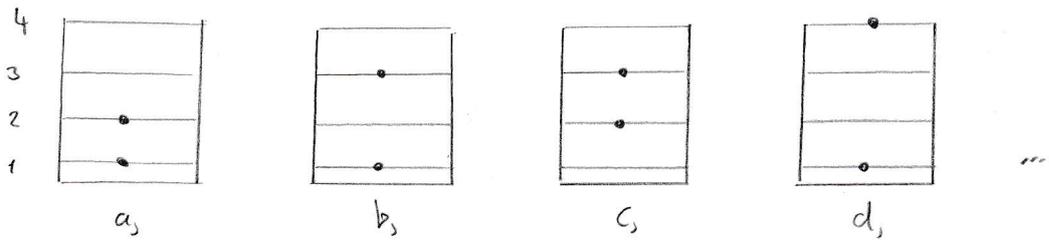
daraus ergeben sich Einschränkungen für die möglichen Mikrozustände eines von. Vielteilchensystems

Beispiel:



$N=2$  Fermionen in eindimensionalem Kastenpotential

welche Mikrozustände sind möglich



Mikrozustände  $r$  können also folgendermaßen angegeben werden

$$r = (n_1, n_2, n_3, \dots)$$

mit  $n_i =$  Zahl der Teilchen im Einteilchenzustand  $i$ ,

in diesem Beispiel gilt:

$$a_s \quad r = (1, 1, 0, 0, \dots)$$

$$b_s \quad r = (1, 0, 1, 0, \dots)$$

$$c_s \quad r = (0, 1, 1, 0, \dots)$$

$$d_s \quad r = (1, 0, 0, 1, \dots)$$

$$\Rightarrow n_i = \begin{cases} 0, 1 & \text{Fermionen} \\ 0, 1, 2, 3, \dots & \text{Bosonen} \end{cases}$$