Sondervorlesung über Thermodynamik des Gleichgewichts
(aus der Perspektive der Math. Methoden f. Physiker)

Erinnerung an mathematische Strukturen ($\dim M = n$, diff.bar):

$$
\begin{tikzcd}[column sep=large]
\text{Funktionen} \arrow[r, "d"] \arrow[dr, "\text{grad}"', "\text{im } E_n"'] & \underset{}{\overset{K}{\text{1-Formen}}} \arrow[r, "d"] \arrow[d, leftrightarrow, "\langle\cdot,\cdot\rangle"] & \dots & (n-1)\text{-Formen} \arrow[r, "d"] \arrow[d, leftrightarrow, "\Omega", "d^n x"'] & n\text{-Formen} \arrow[d, leftrightarrow, "\Omega", "d^n x"'] \\
 & \underset{\vec{K}}{\text{Vektorfelder}} \arrow[rr, "\text{im } E_3", "\text{rot}"'] & & \text{Vektorfelder} \arrow[r, "\text{div}", "\text{Spatprodukt Volumenform}"'] & \text{Funktionen}
\end{tikzcd}
$$

Bemerkungen: schwarze Zeile fundamental & universell (erfordert nur diff.bare Struktur)

grüne Zeile benützt Skalarprodukt, Volumenform $(\leftarrow E_n)$

rote Zeile benützt Skalarprodukt & Vektorprodukt $(\leftarrow E_3)$

THERMODYNAMIK:

$$
\begin{tikzcd}[column sep=large]
\boxed{\text{Funktionen}} \arrow[r, "d"] \arrow[dr, "\cancel{\text{grad}}"', "\text{im } \cancel{E_n}"'] & \underset{}{\overset{K}{\text{1-Formen}}} \arrow[r, "d"] \arrow[d, leftrightarrow, "\cancel{\langle\cdot,\cdot\rangle}"] & \dots & (n-1)\text{-Formen} \arrow[r, "d"] \arrow[d, leftrightarrow, "\Omega", "\cancel{d^n x}"'] & n\text{-Formen} \arrow[d, leftrightarrow, "\Omega", "d^n x"'] \\
 & \underset{\cancel{\vec{K}}}{\text{Vektorfelder}} \arrow[rr, "\cancel{\text{im } E_3}", "\cancel{\text{rot}}"'] & & \cancel{\text{Vektorfelder}} \arrow[r, "\cancel{\text{div}}"] & \text{Funktionen}
\end{tikzcd}
$$

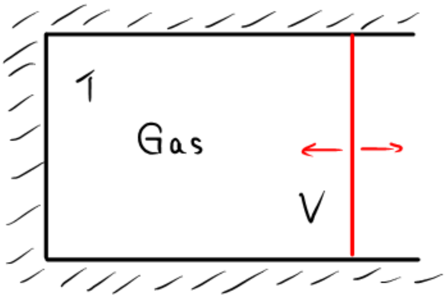
Mitteilung.

Falls M einfach zusammenhängend, gilt das **Poincaré-Lemma**:

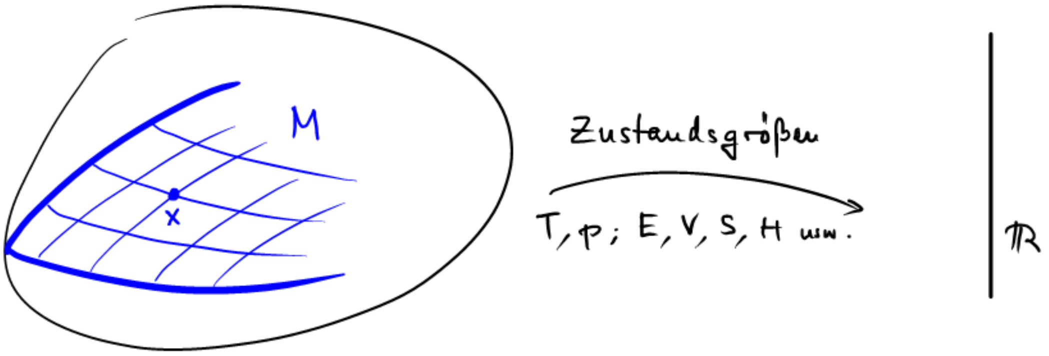
$$
\begin{tikzcd}
\alpha = df \arrow[r, bend left, "d^2=0"] & d\alpha = 0 \arrow[l, bend left, "\text{P.L.}"]
\end{tikzcd}
$$

Einfaches Beispielsystem:

Energieaustausch ja; Teilchenaustausch nein.



Gastemperatur und Gasvolumen langsam ändern, damit System immer im Gleichgewicht bleibt.



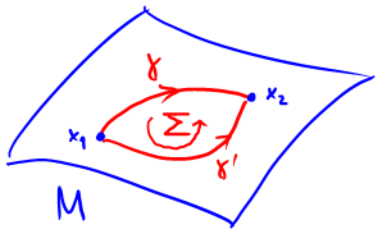
M = Raum der Gleichgewichtszustände (hier 2-dimensional, also eine Fläche) als Unterraum eines Raums von Makrozuständen.

Zustandsgrößen sind reellwertige Funktionen auf M.

z.B. Temperatur $T : M \to \mathbb{R}$, $x \mapsto T(x)$.

Wärme & Arbeit (sind keine Zustandsgrößen)

Betrachte (langsamen) Prozess, bei dem das (immer im Gleichgewicht befindliche) System eine Kurve γ in M durchläuft:



$W[\gamma]$:= Arbeit, die beim Durchlaufen von γ am System verrichtet wird.

! Achtung: $W[\gamma]$ ist echt wegabhängig, also $W[\gamma] \neq W[\gamma']$ oder (Kreisprozess:) $W[\partial\Sigma] \neq 0$.

$$W[\gamma] = \int_\gamma w, \qquad w = \text{Arbeitsform} \quad (1\text{-Form}),$$
$$w = -p\,dV.$$

Lehrbuchliteratur: $w \equiv \delta W \equiv đW$ o.ä.

$Q[\gamma] :=$ Wärme, die beim Durchlaufen von γ dem System zugeführt wird.

Wie $W[\gamma]$ ist auch $Q[\gamma]$ wegabhängig.

$$Q[\gamma] = \int_\gamma Q \,, \qquad Q = \text{Wärmeform} \quad (1\text{-Form}),$$

$$\oint \frac{Q}{T} = 0 \ \leadsto \ Q = T\,dS \quad (S = \text{Entropie}).$$

Lehrbücher: $Q \equiv \delta Q \equiv \Delta Q$

Hauptsatz (Energieerhaltung): $\boxed{\oint (Q+W) = 0}$

"In einem (reversiblen) Kreisprozess ist die in 1 Zykel am System verrichtete Arbeit gleich der dem System im gleichen Zykel entzogenen Wärme."

Folgerung: $$0 \overset{\text{HS}}{=} \oint_{\partial\Sigma} (Q+W) \overset{\text{Stokes}}{=} \iint_\Sigma d(Q+W) \ \leadsto \ d(Q+W) = 0$$

$\underset{\text{Lemma}}{\overset{\text{Poincaré}}{\Longrightarrow}}$ die 1-Form $Q+W$ ist exakt: $Q + W = dU$

($U =$ innere Energie)

$$\iint_\Sigma dT \wedge dS = \iint_\Sigma dQ = -\iint_\Sigma dW = \iint_\Sigma dp \wedge dV$$

Wärmezufuhr = vom System geleistete Arbeit

Alle bisherige Diskussion koordinatenfrei.

Wähle jetzt 2 Koordinatenfunktionen $\xi_1, \xi_2 : M \to \mathbb{R}$.

Dann $W = W_{\xi_1} d\xi_1 + W_{\xi_2} d\xi_2 \,, \quad Q = Q_{\xi_1} d\xi_1 + Q_{\xi_2} d\xi_2 \,.$

$$Q + W = dU = \frac{\partial U}{\partial \xi_1} d\xi_1 + \frac{\partial U}{\partial \xi_2} d\xi_2$$

oder $Q_{\xi_1} + W_{\xi_1} = \dfrac{\partial U}{\partial \xi_1} \,, \quad Q_{\xi_2} + W_{\xi_2} = \dfrac{\partial U}{\partial \xi_2} \,.$

Beispiel: $\xi_1 = S$ (Entropie), $\xi_2 = V$ (Volumen)

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV \equiv \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_V dS + \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_S dV \,.$$

Vergleich mit dem (koordinatenunabhängigen) Ausdruck $dU = T\,dS - p\,dV$

ergibt $\left.\dfrac{\partial U}{\partial S}\right|_V = T$ und $\left.\dfrac{\partial U}{\partial V}\right|_S = -p \,.$

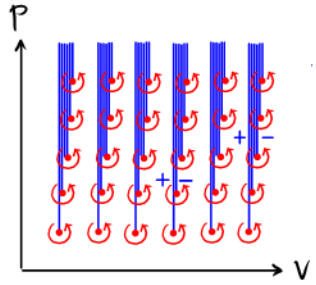
zur Erinnerung:
Vektorfelder ($\widehat{=}$ partielle Ableitungen):

$$dS\left(\left.\frac{\partial}{\partial S}\right|_V\right) = 1 \,, \quad dS\left(\left.\frac{\partial}{\partial V}\right|_S\right) = 0 \,,$$

$$dV\left(\left.\frac{\partial}{\partial S}\right|_V\right) = 0 \,, \quad dV\left(\left.\frac{\partial}{\partial V}\right|_S\right) = 1 \,.$$

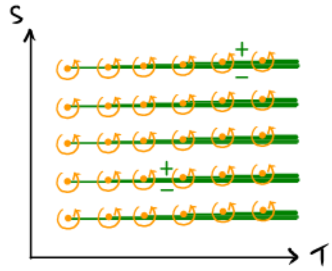
Visualisierung (für dim $M = 2$):

Die 1-Form W der Arbeit besteht aus Linienstücken, deren Quellen die Punkte von dW sind:



$W = -p\,dV$
$dW = -dp \wedge dV$

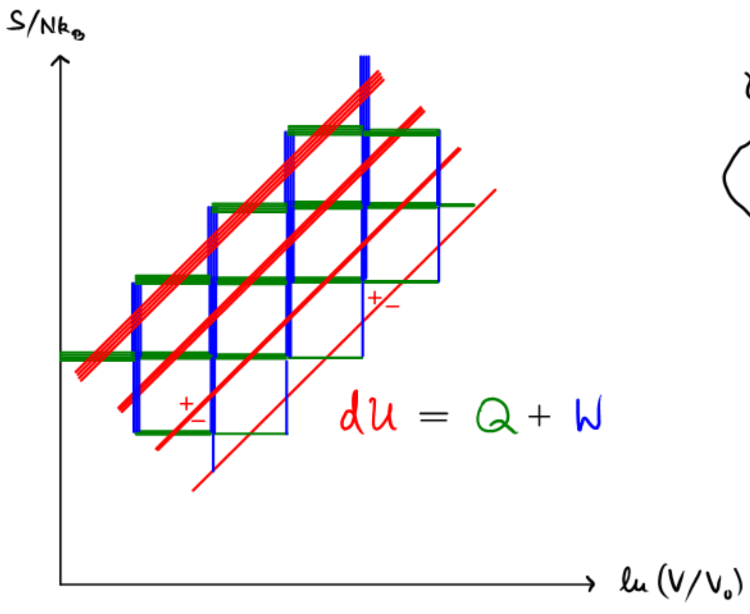
Die 1-Form Q der Wärme besteht ebenfalls aus Linienstücken. Ihre Quellen sind die Punkte von dQ:



$Q = T\,dS$
$dQ = dT \wedge dS$

<u>Hauptsatz</u> (formuliert in unserer Sprache der Visualisierung):

Die Linienstücke der Wärmeform Q fügen sich mit den Linienstücken der Arbeitsform W zu geschlossenen Linien zusammen, nämlich den Linien von dU (also den Linien konstanter innerer Energie).



Wärmekraftmaschine:

Konversion
Wärme ⤳ mech. Energie

Diese Zeichnung "stimmt" für das <u>ideale</u> Gas:

$$dU = \frac{2U}{3}\left(\frac{dS}{k_B N} - d\,\ln V\right)$$