

Wiederholung:

• Relation:

$$\langle E \rangle_\beta = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta)$$

kanonische Zustandssumme

$$Z(\beta) = \begin{cases} \int_{\Gamma} dx e^{-\beta H(x)} \\ \sum_{x \in \Gamma} e^{-\beta H(x)} \end{cases}$$

• parameterabhängige Hamiltonfkt.:

$$H(x, \alpha) \longrightarrow Z(E, \alpha) \quad \left(= \int_{\Gamma} dx \delta(H(x, \alpha) - E) \right)$$

(z.B. α = Volumen V , B-Feld B , ...)

$$\longrightarrow S(E, \alpha) = k \ln Z(E, \alpha)$$

$\longrightarrow$

$$\frac{\partial S}{\partial E}(E, \alpha) = \frac{1}{T}$$

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha}(E, \alpha) = - \frac{1}{T} \left\langle \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right\rangle_E$$

Notation:

$$\frac{\partial S(E, \alpha)}{\partial E} \equiv \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{\alpha}$$

$$\frac{\partial S(E, \alpha)}{\partial \alpha} \equiv \left. \frac{\partial S}{\partial \alpha} \right|_E$$



z.B. $S(E, \alpha) \not\equiv S(T, \alpha)$

Entn. als Fkt.
von E und α

Entn. als Fkt.
von T und α

eigentlich: $S_I(E, \alpha)$, $S_{II}(T, \alpha)$

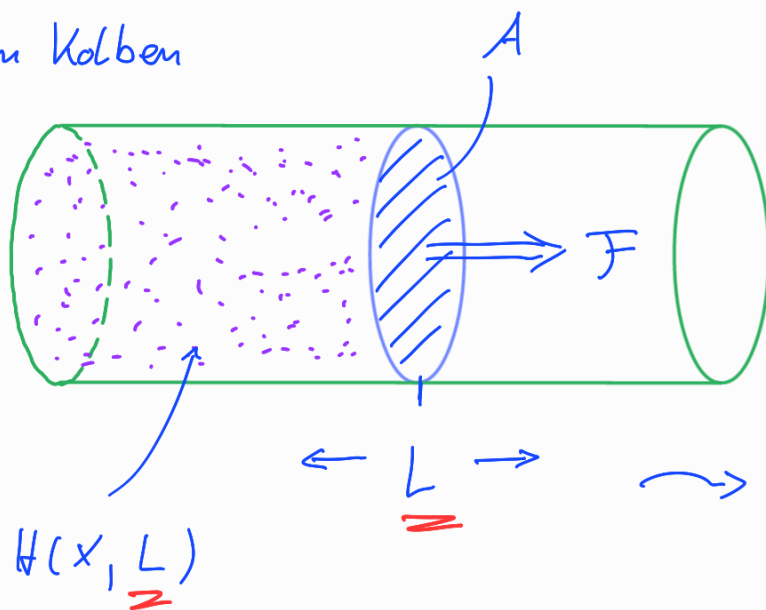
$$\rightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial \alpha} \right|_E = \frac{\partial S_I(E, \alpha)}{\partial \alpha}$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial \alpha} \right|_T = \frac{\partial S_{II}(T, \alpha)}{\partial \alpha}$$

$S(E, \alpha)$: Anwendung



Gas im Kolben



Druck :

$$p = F/A$$

$$V = V + \delta V \\ = V + A \delta L$$

$$\hookrightarrow \frac{1}{A} \frac{\partial H(x, L)}{\partial L} = \frac{\partial H(x, V)}{\partial V} = -p$$

$$\hookrightarrow \langle p \rangle_E = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle_E = T \frac{\partial S(E, V)}{\partial V}$$

$$\boxed{\frac{\partial S}{\partial V} \Big|_E = \frac{p}{T}}$$

Bsp. :

ideales Gas : $Z(E, V) = \kappa V^N E^{\frac{3}{2}N}$

$$\rightarrow S(E, V) = Nk \ln(V E^{3/2}) + \tilde{c}$$

$$\rightarrow \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_V = \frac{3}{2} \frac{Nk}{E}$$

$$\boxed{E = \frac{3}{2} NkT}$$

$$\frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_E = \frac{Nk}{V}$$

$$\boxed{pV = NkT}$$

Zustands-

gleichungen

ultrarelativistisches Gas: $Z(E, V) = \propto V^N E^{3N}$

$$\rightarrow S(E, V) = Nk \ln(V E) + \tilde{x}$$

$$\rightarrow \frac{1}{T} \stackrel{!}{=} \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_V = \frac{3Nk}{E}$$

$$E = 3NkT$$

Zustandsgl.

$$\frac{P}{T} \stackrel{!}{=} \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_E = \frac{Nk}{V}$$

$$PV = NkT$$

des ultra-
relat. Gases

$$\rightarrow PV = E/3$$

Verallgemeinerung:

n Parameter $d_1, d_2, \dots, d_n$:

$$H(x, d_1, d_2, \dots, d_n)$$

$$\rightarrow Z(E, d_1, \dots, d_n) = \int_{\Gamma} dx \int_{dE} (H(x, d_1, \dots, d_n) - E)$$

$$\rightarrow S(E, d_1, \dots, d_n) = k \ln Z(E, d_1, \dots, d_n)$$

$$\rightarrow \frac{\partial S(E, d_1, \dots, d_n)}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

$$\frac{\partial S(E, d_1, \dots, d_n)}{\partial d_i} = -\frac{1}{T} \left\langle \frac{\partial H}{\partial d_i} \right\rangle_E$$

Korrektur:

$$\text{Boltzmann konst.} \quad k = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

Wärme und Entropie, thermodynamische Prozess

1. Hauptsatz der Thermodynamik

→ stat. Physik: Was ist Wärme?

Thermodynamik: Was ist Entropie?

thermodynamischer Prozess = quasistationäre

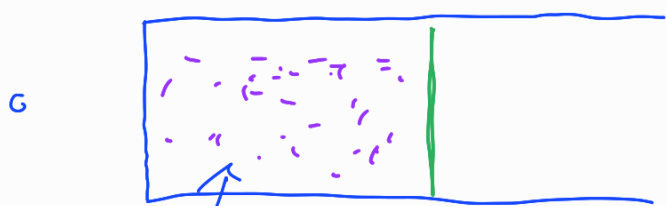
Änderungen des Gleichgewichtszustandes eines
mek. Systems durch Änderung mech. Prop.

Parameter

quasistationär = Änderungen so langsam, dass
System jederzeit nahezu im
Gleichgewicht

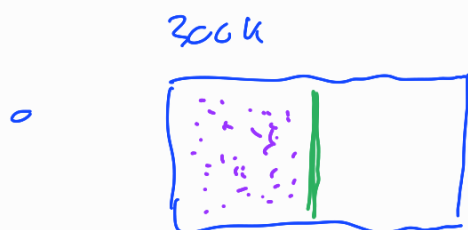
thermodynamischer Zustand = Gleichgewichtszustand

↑
quasistationäre Zustandsänderung

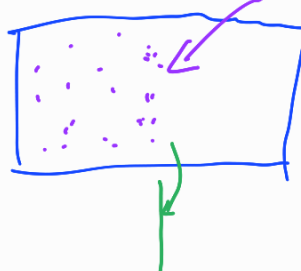


$$T = 300 \text{ K} \quad L \rightarrow \dot{L} \ll |\vec{v}| \approx 500 \text{ m/s}$$

$$\hookrightarrow \bar{E} = \frac{3}{2} kT = \frac{m}{2} \overline{|\vec{v}|^2} \rightarrow 500 \text{ m/s}$$



$$\Delta t = 10^{-3} \text{ s}$$



hin Gleich-
gewicht-
zustand.

Thermodynamische Prozesse von einem Gas

(nicht ideal) $\equiv$ Arbeitsmedium

Zustandsgrößen: $E, V, p, T, S, N, \dots$

Zustandsgleichungen: z.B. für ideales Gas:

$$\bullet \quad E = \frac{3}{2} N k T$$

$$\bullet \quad p V = N k T$$

$$\bullet \quad S(E, V) = N k \ln V E^{3/2} + \tilde{c}$$

$$\bullet \quad \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_V = \frac{1}{T}, \quad \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_E = \frac{p}{T}, \dots$$

$\rightarrow$ zwei unabhängige Zustandsgrößen:

Wahlweise:

$$(i) \quad p, V, \cancel{N} \rightarrow p, V$$

$$(ii) \quad S, T, \cancel{N} \rightarrow S, T$$

$$(iii) \quad E, V, \cancel{N} \rightarrow E, V$$

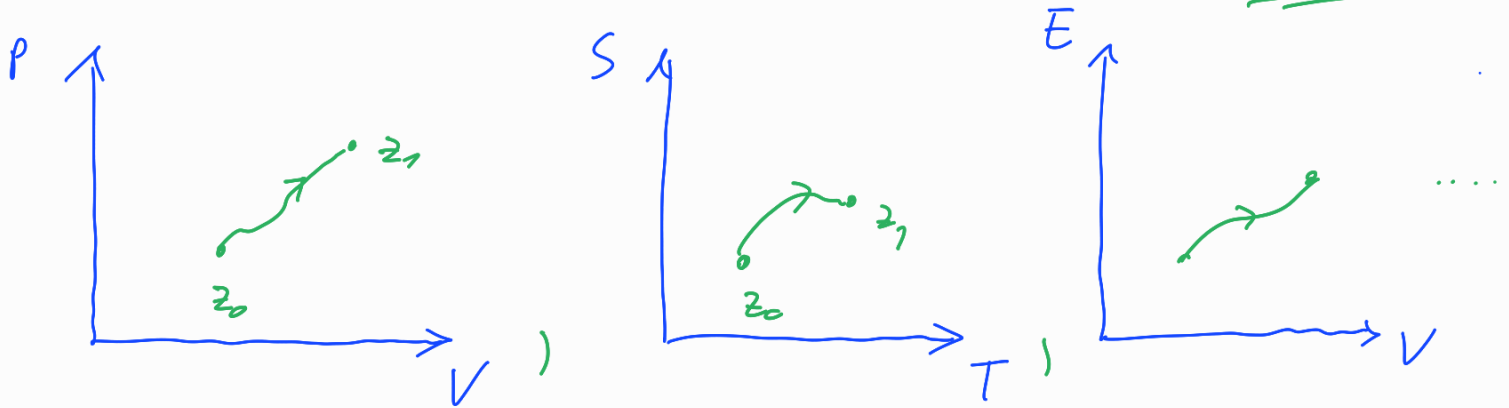
$\vdots$

falls N konstant

Thermodynamische Prozesse bei konstanter Teilchenzahl

→ beschreiben den Weg im 6.d. Zustandsraum

Wenn (2-dimensional!) in Parameter Wahlweise



Bezeichnungen:

f.d. Prozesse bei konstantem/n

• Druck = isobar

• Volumen = isochor

• Temperatur = isotherm

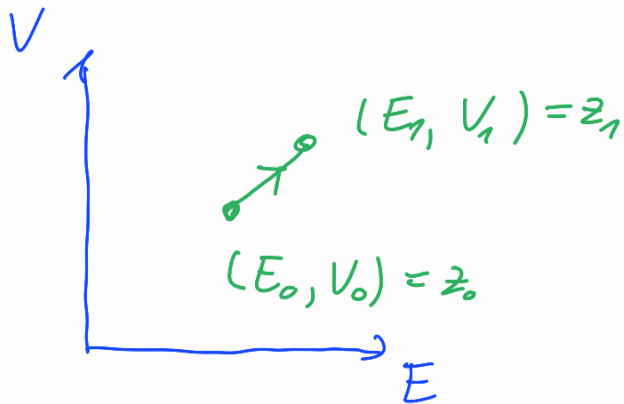
• Entropie = isentrop

• ohne Wärmezufuhr / abfuhr = adiabat

→ Wärme? →

Was ist Wärme?

Betrachte infinitesimalen f.d. Prozess:



$$\Delta E = E_1 - E_0 \rightarrow 0$$

$$\Delta V = V_1 - V_0 \rightarrow 0$$

(*)

→ Entropieänderung: $\Delta S = S_1 - S_0$

$$\underline{S(E_1, V_1)} = S(E_0 + \Delta E, V_0 + \Delta V)$$

$$\stackrel{(*)}{=} \underline{S(E_0, V_0)} + \underbrace{\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_V}_{\frac{1}{T}} \Delta E + \underbrace{\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_E}_{p/T} \Delta V$$

↑
Taylor-Entw.

~~$+O(\Delta E, \Delta V)^2$~~

$$\rightarrow \Delta S = \frac{1}{T} \Delta E + \frac{p}{T} \Delta V$$

$$\rightarrow \Delta E = T \Delta S - p \Delta V$$

$$dE = T dS - p dV$$

“ $\Delta \rightarrow d$ ”
→

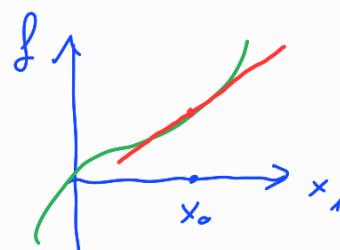
→ Energiesatz der Stat. Phys.

$$dE = T dS - p dV$$

((d : Differenzial / Ableitung ...))

Exkurs : Differenzial $\equiv$ Ableitung :

Funktion : $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$
 $\vec{x} \mapsto f(\vec{x})$
 $= (x_1, x_2, \dots, x_n)$



d
→
im Punkt x_0

$$df_{x_0} : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R} \quad \text{lineare Abb.}$$
$$\vec{a} \mapsto df_{x_0}(\vec{a})$$

def. versch. $df_{x_0}(\vec{a}) := \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{f(\vec{x}_0 + \varepsilon \vec{a}) - f(\vec{x}_0)}{\varepsilon}$

$$df : \mathbb{R}^n \longrightarrow \mathcal{L}(\mathbb{R}^n, \mathbb{R})$$
$$\vec{x} \longmapsto df_{\vec{x}}$$

Bsp: $x_i: \mathbb{R}^V \rightarrow \mathbb{R} \quad \leadsto \quad dx_i = ?$
 $\vec{x} \mapsto x_i = (\vec{x})_i$

$$(dx_i)_{\vec{x}}(\vec{a}) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{(\vec{x} + \varepsilon \vec{a})_i - (\vec{x})_i}{\varepsilon}$$

$$= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\varepsilon a_i}{\varepsilon} = a_i$$

• $dx_i(\vec{a}) = a_i$

$\rightarrow f(\vec{x} + \vec{a}) \stackrel{!}{=} f(\vec{x}) + \underline{\underline{df_{\vec{x}}(\vec{a})}}}$

Try later

$$= f(\vec{x}) + \underbrace{\frac{\partial f}{\partial x_1}(\vec{a}) a_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} a_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n} a_n}_{\substack{\parallel \\ dx_1(\vec{a}) \quad dx_2(\vec{a}) \quad dx_n(\vec{a})}}$$

$$df = \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n} dx_n$$

Bsp: $E(S, V)$

$\rightarrow dE = \frac{\partial E}{\partial S} \Big|_V dS + \frac{\partial E}{\partial V} \Big|_S dV$

!

$$= T dS - p dV$$

Energiesatz des Stat. Phys

d.h. $T = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_V$, $-p = \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_S$

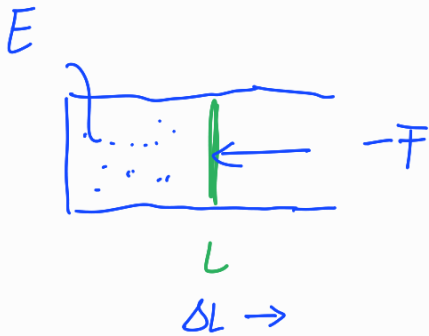
Energiesatz:

$$dE = T dS - p dV$$

2) physikalische Bedeutung von $T dS$ und $-p dV$

1)

$$-p dV = -\frac{F}{A} dV = -\frac{F}{A} dL = -F dL \equiv \underline{\underline{\delta A}}$$



infinitesimale Arbeit,

die dem System erzeugt wird

2)

$$T dS =: \delta Q$$

infinitesimale Wärme (bewirkt

Änderung der Energie ohne Arbeit)

Def: Die in einem inf. th.-dyn. Prozess

zugeführte Wärme ist per. def.

$$\delta Q := T dS$$

Energiesatz mit $TdS = \delta Q$ und $-pdV = \delta A$

→ 1. Hauptsatz der Thermodynamik:

$$dE = \delta Q + \delta A$$

Energieänderung = zugeführte Wärme δQ
+ am System geleistete Arbeit δA

