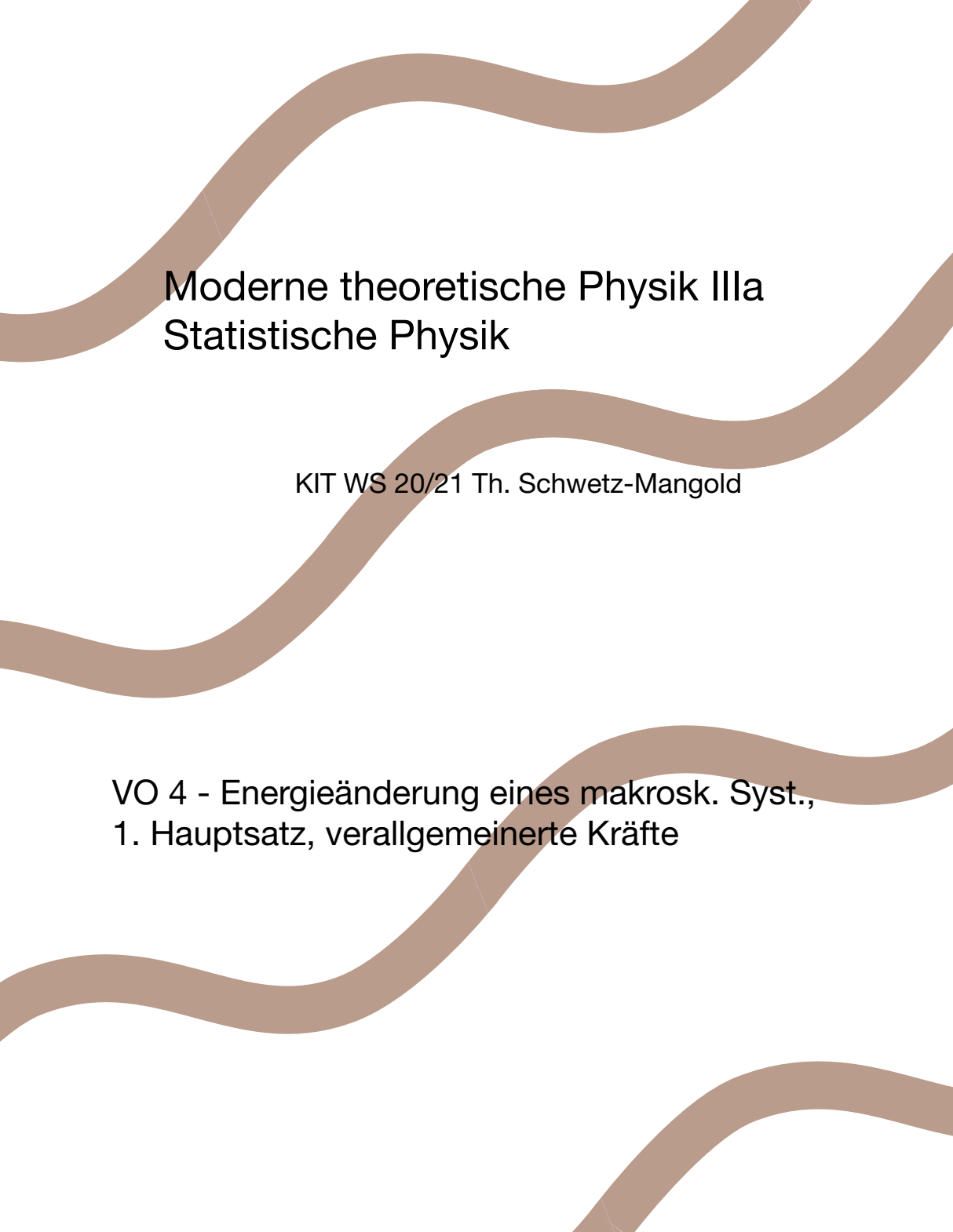




Moderne theoretische Physik IIIa Statistische Physik

KIT WS 20/21 Th. Schwetz-Mangold

VO 4 - Energieänderung eines makrosk. Syst.,
1. Hauptsatz, verallgemeinerte Kräfte

Energieänderung eines makroskop. Syst.

1. Hauptsatz d. Thermodynamik verallgemeinerte Kräfte

Makroskopisches Syst. im Gleichgew.
beschrieben durch Energie E und
äußeren Parametern Y_i ($i=1, \dots, n$)

$$Y = (Y_i)$$

infinitesimale Änderung d. Energie: dE

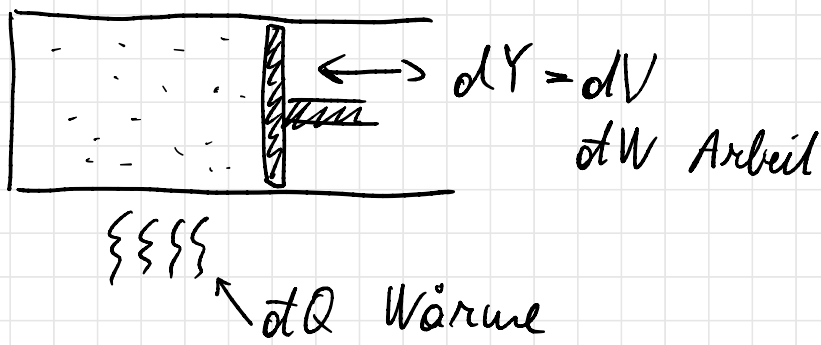
aufspalten in 2 physikalisch unterschiedl.
Beiträge:

$$dE = \delta Q + \delta W$$

1. HS

δQ = Energieänderung bei konstanten
äußeren Parametern $\equiv$ Wärme

δW = Energieänderung durch Ändern der
äußeren Param. bei thermischer
Isolierung $\equiv$ Arbeit



→ abgeschlossenes Syst.: $dE = 0$

→ adiabatischer Prozess: $dQ = 0$

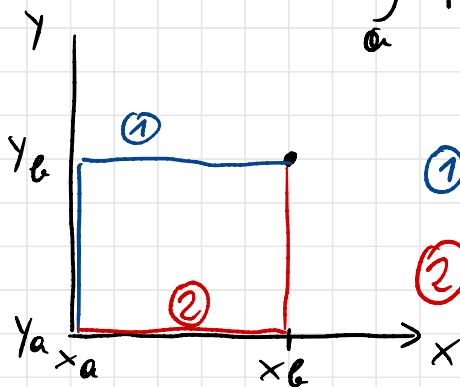
keine Zufuhr od. Abgabe v. Wärme $\hat{=}$
thermisch isoliertes Syst.

dE ... totales Differential, Integral weg-u. abh.
 E ... Zustandsgröße

aber dQ , dW keine totalen Differenziale

Bsp.: $f(x, y)$ $\int_a^b df = f(x_b, y_b) - f(x_a, y_a)$

$$df = \underbrace{\frac{\partial f}{\partial x} dx} + \underbrace{\frac{\partial f}{\partial y} dy}$$



① $f(x_b, y_b) - f(x_a, y_b) + f(x_a, y_b) - f(x_a, y_a)$

② $f(x_b, y_a) - f(x_a, y_a) + f(x_b, y_b) - f(x_b, y_a)$

mikroskopisch:

$$E = \bar{E} = \sum_r p_r E_r(Y_1, \dots, Y_n)$$

-) gilt allgem. für bel. p_r , auch für
Nichtgleichgew.-Zust.

-) im Gleichgew. gilt FP:

$$p_r = p_r(E, Y) = \frac{1}{\Omega} \quad \text{u.a. von } r$$

$$\text{für } E_r \in [E - \delta E, E] \Leftrightarrow r \in I(E)$$

Übergang („Prozess“) von Makrozust. a zu b

$$\Delta E \equiv E_b - E_a = \int_a^b dE \quad \text{wegunabhängig}$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta Q &= \int_a^b \dot{Q} dt \\ \Delta W &= \int_a^b \dot{W} dt \end{aligned} \right\} \text{wegabh.!}$$

$$\boxed{\Delta E = \Delta Q + \Delta W}$$

1. HS.

$\Delta W, \Delta Q, \Delta E$ pos. oder neg.

$\Delta E \neq 0 \rightarrow$ Kontakt mit Umgebung

Anm.: seien a, b Gleichgewichtszust.

$\Rightarrow$ durch (E_a, Y_a) und (E_b, Y_b) festgelegt

$$\text{und } p_r(a) = \frac{1}{\mathcal{Z}_a} \quad \text{für } r \in I(E_a) \\ p_r(b) = \frac{1}{\mathcal{Z}_b} \quad \text{für } r \in I(E_b) \quad (\text{FP})$$

Wärmeübertrag: $\Delta Q \neq 0$, $\Delta W = 0$, $Y = \text{const}$

$\Rightarrow E_r(Y) = \text{const.} \Rightarrow$ Energieänderung
nur durch Änderung der p_r möglich

z.B.: Wärmezufuhr $\rightarrow$ Zust. mit höherer Energie
werden bevorzugt besetzt

beim Übergang $a \rightarrow b$ im Allgemeinen
Nichtgleichgew.-Zust.

Übergänge zw. Mikrozust. $r \leftrightarrow r'$

Arbeit: $\Delta Q = 0$, $\Delta W \neq 0$: Änderung von Y
bei therm. Isolierung

$\Rightarrow$ sowohl $E_r(Y)$ als auch p_r ändern sich

$A(Y)$ i. d. zeitabh. Hamilton-Op.

$\Rightarrow$ Übergänge zw. $|\psi_r\rangle \leftrightarrow |\psi_{r'}\rangle$

Def.: Quasistatischer Prozess (qs)

Syst. durchläuft eine Folge von Gleichgewichtszust.

Änderungen sind „langsam“ im Vergleich zu Relaxionszeiten des Syst.

•) quasistatischer Wärmeübertrag:

Wärmezufuhr so langsam, dass das Syst. immer quasi im Gleichgew. $\rightarrow$

p_r nehmen im FP an für die momentane E zwischen $a \rightarrow b$

$$p_r = \frac{1}{\Omega} \text{ für } r \in I(E) \quad E_a \rightarrow E \rightarrow E_b$$

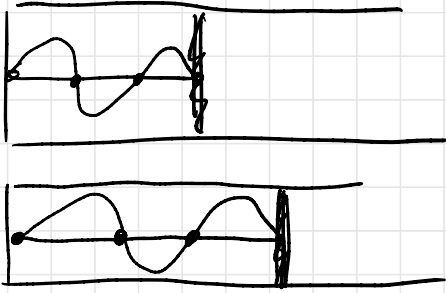
•) quasistatische Arbeit (Änderung von V)

V ändern sich so langsam, dass keine Übergänge $r \leftrightarrow r'$ statt finden:

$$E_r(V) |\psi_r(V)\rangle = \hat{H}(V) |\psi_r(V)\rangle$$

Zust. u. EW „folgen“ d. Änderung

$\Rightarrow p_r \dots \text{const.},$
Energieänderung durch $E_r(Y)$



$$dE = d\left(\sum_r p_r E_r(Y)\right) = \sum_r dp_r E_r + \sum_r p_r \frac{\partial E}{\partial Y} dY$$

$$\stackrel{q_s}{=} dt Q_{qs} + dt W_{qs}$$

mit $dt Q_{qs} \equiv \sum_r dp_r E_r$ (bei konst. Y)

$$dt W_{qs} \equiv \sum_r p_r \sum_{i=1}^n \frac{\partial E_r}{\partial Y_i} dY_i =$$

$$= \frac{1}{\Omega} \sum_{r \in I(E)} \sum_i \frac{\partial E_r}{\partial Y_i} dY_i = \sum_i \frac{\partial E}{\partial Y_i} dY_i$$

(*) $\uparrow$
vernachl. Abh. von
 Ω von Y_i (q.s.!)

Def.: verallgemeinerte Kraft

$$X_i \equiv - \frac{\partial E_n}{\partial Y_i} \stackrel{(*)}{=} - \frac{\partial E}{\partial Y_i} \quad \begin{array}{l} \text{verallg. Kraft} \\ \text{zum Param. } Y_i \end{array}$$

↑ ↑
Konvention g.s.

$$dW_{gs} = - \sum_{i=1}^n X_i dY_i$$

Bem. Analogie zur Mechanik: $dW = - F dx$

Beispiele:

•) Druck: $P \equiv - \frac{\partial E}{\partial V}$, $dW_{gs} = - P dV$

↑
verallg. Kraft zu $Y=V$



$$dW_{gs} = - F dL = - \frac{F}{A} \underbrace{A dL}_{dV}$$

↗

$$P = \frac{F}{A} \dots \text{Kraft/Fläche}$$

•) chemisches Potential:

$$\mu \equiv \frac{\partial E}{\partial N} = -X_N \quad N \dots \text{Teilchenzahl}$$

$\mu \dots$ Energie um 1 Teilchen hinzu/weg nehmen

-) N unabh. Teilchen mit Spin $\frac{1}{2}$: $S_z = \pm \frac{1}{2}$
in äusserem Magnetfeld B

$$E_n = -2\mu_0 B \sum_{\alpha=1}^N S_{z,\alpha}$$

$\mu_0 \dots$ magn. Moment eines Teilchens

$$E = -2\mu_0 B \sum_{\alpha=1}^N S_{z,\alpha} = -2\mu_0 B \bar{S}_z N$$

$$X_B = -\frac{\partial E}{\partial B} = 2\mu_0 N \bar{S}_z = VM \dots$$

gesamte magn. Moment

$M \dots$ „Magnetisierung“ $\hat{=}$ $\frac{\text{magn. Mom.}}{\text{Volumen}}$

Druck eines idealen Gases

N nicht-wechselwirkende Teilchen in Box:

$$E_n = \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2 \tilde{n}^2}{2m} \left[\left(\frac{n_1^{(\alpha)}}{L_1} \right)^2 + \left(\frac{n_2^{(\alpha)}}{L_2} \right)^2 + \left(\frac{n_3^{(\alpha)}}{L_3} \right)^2 \right]$$

$$P = - \frac{\partial E}{\partial V} = - \frac{\partial L_1}{\partial V} \frac{\partial E}{\partial L_1} = \quad V = L_1 L_2 L_3$$

$$= - \frac{1}{L_2 L_3} \frac{1}{\Omega} \sum_{n \in I(E)} \frac{\partial E_n}{\partial L_1} = \frac{2E}{3V}$$

$$= - \frac{2}{L_1} \frac{1}{\Omega} \sum_{n \in I(E)} \frac{\hbar^2 \tilde{n}^2}{2m} \sum_{\alpha} \left(\frac{n_1^{(\alpha)}}{L_1} \right)^2$$
$$= \frac{1}{3} E$$

jede Raumrichtung gleichberechtigt
folgt aus FP: meisten Zust. entlang
d. 3N-dimens. Kugelschale $\Rightarrow$ gleich
viele Zust. in allen Richtungen $\left(\frac{n_1^{(\alpha)}}{L_1}, \frac{n_2^{(\alpha)}}{L_2}, \frac{n_3^{(\alpha)}}{L_3} \right)$

$$P = \frac{2E}{3V}$$

ideales Gas