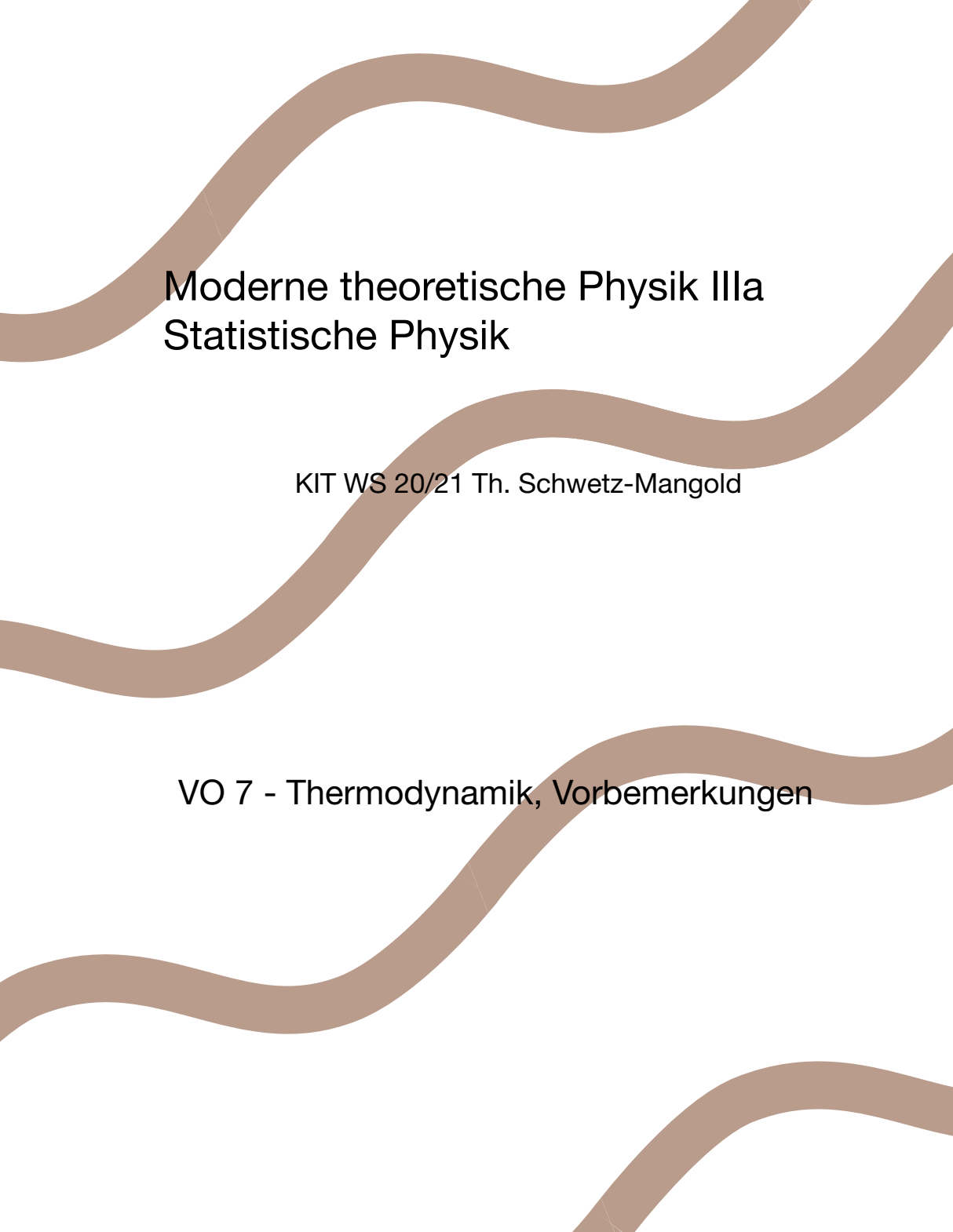




Moderne theoretische Physik IIIa Statistische Physik

KIT WS 20/21 Th. Schwetz-Mangold

VO 7 - Thermodynamik, Vorbemerkungen

Thermodynamik

phänomenologische Theorie für makroskop.
Größen, unabh. von mikroskop. Interpret.

Hauptsätze

1. HS $dE = dQ + dW$

2. HSA $\Delta S \geq 0$ (abgeschlossenes Syst.)

2. HSB $dS = \frac{dQ_{qs}}{T}$ (quasistat. Prozess)

3. HS $S \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$

wir haben HS hergeleitet, aus mikroskop.:

FP + abgeschl. Syst. strebt ins Gleichgew.

in Thermodyn.: HS sind Postulate

HS: nur makroskop. Größen

→ Messgrößen

-) dE, dW, dQ : Formen von Arbeit
 mechan. Arbeit, elektr. Arbeit + 1. HS
 $\Rightarrow [E] = [Q] = [W] = J$

-) verallg. Kräfte: $dW_{qs} = -X_i dY_i$
 Y_i ... äußere Param.: messbar
 $\Rightarrow$ zugehörige Kraft ebenfalls messbar

-) bsp.: $Y = V \Rightarrow X = \text{Druck}$

$$[P] = \frac{\text{Arbeit}}{\text{Volumen}} = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}}$$

-) bsp.: $Y = N$: Teilchenzahl $X = -\mu$

$$N = \frac{M}{m} \quad \begin{array}{l} M \dots \text{Masse des Syst. (messbar)} \\ m \dots \text{Masse der Teilchen} \\ \text{(bekannt angenommen)} \end{array}$$

oft $N \rightarrow \nu$... Stoffmenge: $[\nu] = \text{mol}$

$$\nu \equiv \frac{N}{N_A} = \frac{M}{N_A m}$$

N_A ... Avogadro-Konst. (Loschmidt'sche Zahl)

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

↪ exakt festgel., Definition für mol

•) Temperatur als Messgröße:

oft "nullter HS": es existiert eine Messgröße " T ", sodass für 2 Syst. A, B im therm. Gleichgew. gilt $T_A = T_B$

ideales Gas: $PV = NkT$

betrachte Gas bei festem V, N :

Druck messbar $\Rightarrow T \propto P \Rightarrow$

"Thermometer" M

-) bringe M in therm. Kontakt mit A: P_A

-) — " — B: P_B

$$\Rightarrow \frac{T_A}{T_B} = \frac{P_A}{P_B}$$

Temperatur-Einheit

$$kT = \frac{PV}{N}, \quad \left[\frac{PV}{N} \right] = \frac{[PV]}{N} = \text{Energie}$$

Messgrößen

$$\Rightarrow [kT] = \text{Energie}$$

seit 2019: $k = 1,380\,649 \times 10^{-23} \text{ J/K}$
exakte Def.

$\Rightarrow$ definiert die Einheit Kelvin K

Wert von k wurde so gewählt, dass der Tripelpunkt v. Wasser (fest, flüssig, gasf. in Gleichgew.)

bei $\approx 273,16 \text{ K}$ liegt

$$\text{oft } k = 8,62 \dots \times 10^{-5} \text{ eV/K}$$

$$\text{manchmal } k = 1 \Rightarrow [T] = \text{Energie}$$

•) Entropie : 2. H.S.b.: $dS = \frac{dQ_{\text{es}}}{T}$

$$\Rightarrow \Delta S = S_b - S_a = \int_a^b \frac{dQ_{\text{es}}}{T} \dots \text{Messgröße}$$

$$[S] = \frac{J}{K},$$

absolute Skala bzw. Entropie-Nullpunkt

durch 3. H.S. festgelegt: $S \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$

in Thermodyn.: Gleichgewichtszust. von homogenen Syst., bzw. quasistat. Pr.

Zustandsvariable: makroskop. Größe, die Gleichgewichtszust. festlegen

Bsp.: homog. Syst. mit Volumen V und

Teilchenzahl N als äußere Param.

verschiedene mögliche Zustandsvar. y :

$$y = (E, V, N), (T, V, N), (T, P, N), (S, V, N), \dots$$

Zustandsgröße: makroskop. Größen, die im Gleichgewichtszust. eindeutig festgelegt sind $\rightarrow$ also sind das Funktionen der Zustandsvariablen:

$$f = f(y) \quad \text{z.B.: } f(E, V, N)$$

Def.: extensiv und intensiv

betrachte homogenes Syst. im Gleichgew.,
teile das Syst. in 2 Teile



Zustandsgröße f

f ist extensiv, wenn $f = f_A + f_B \propto N$

f ist intensiv, wenn $f = f_A = f_B$

unabh. von N

Bsp. extensiv: $E, N, S, V, \text{Masse},$
Wärmekapazität, ...

intensiv: $T, P, \text{Dichten } \frac{E}{V}, \frac{N}{V},$
spezifische Wärme, ...

Bsp. Syst. mit Zustandsvariablen T, P, N :

$$\Rightarrow f = \begin{cases} N g(T, P) & \dots \text{extensiv} \\ g(T, P) & \dots \text{intensiv} \end{cases}$$

Partielle Ableitungen/vollst. Differential

Notation: $S = S(T, V) = S(E, V)$

$\uparrow$

Wechsel d. Zust.-Var.

gleicher Buchstabe, unterschiedliche
funktionale Form, aber für gegebenen
Zust. gleiche numerische Wert

Notation $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V \equiv \frac{\partial S(E, V)}{\partial E}$

vollständiges Differential

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E dV \end{aligned}$$

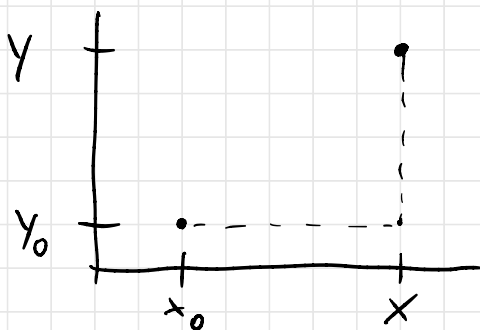
allg.: sei f eine Zustandsgröße, abh.
von 2 Zustandsvariablen x, y ,
sei $f(x, y)$ zweimal stetig differenzierbar

$$\begin{aligned} \Rightarrow df &= \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy = (*) \\ &= A(x, y) dx + B(x, y) dy \end{aligned}$$

-) für gegebene $A(x,y)$ und $B(x,y)$ kann man $f(x,y)$ bis auf eine Konstante rekonstruieren, z.B.:

$$f(x,y) = \int_{x_0}^x dx' A(x', y_0) + \int_{y_0}^y dy' B(x, y') + f(x_0, y_0)$$

↑
muss unabh.
v. gewähltem
Weg sein



-) aus 2x Differenzierbarkeit:

$$\frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial x \partial y} \Rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x} \right)_y$$

→ Maxwell =
relationen
(später)

es gilt:

$A(x,y)dx + B(x,y)dy$ ist vollst. Diff.

$$\begin{array}{c} \updownarrow \\ \left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y \end{array}$$

es folgt aus (*):

$$\rightarrow df=0 \Rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f = - \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y}$$

$$\rightarrow dy=0 \Rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial f}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y}$$

Thermodynamik:

$\rightarrow$ geeignete Wahl v. Zustandsgrößen als Fkt. v. Zust.-Var. $\rightarrow$ mathematische Eigenschaften von vollst. Diff. und partiellen Ableitungen (Mathematik)

-) HS (allg. physikal. Prinzipien)

-) Zustandsgleichung(en) oder
„thermodynamische Potentiale“ als
Funktion der natürlichen Variablen
→ spezifischen Eigenschaften d. Systems

Zustandsgleichung: Bsp. Syst. m. $N = \text{const}$

$P = P(T, V)$... thermische Zustandsgl.

$E = E(T, V)$... kalorische Zustandsgl.

Bsp.: $S(E, V)$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV$$

1. HS: $dE = \delta Q_{qs} + \delta W_{qs}$, $\delta W_{qs} = -P dV$

2. HSB: $\delta Q_{qs} = T dS$

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{V} dV \quad (**)$$

Koeffizientenvergleich d. Differentiale dE, dV :

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V, \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E$$

$\Rightarrow$ erhalte $T(E, V)$ und $P(E, V)$

nach E auflösen: $E(T, V)$ kalor. Zust. gl.

$\Rightarrow P(T, V) = P(E(T, V), V)$ therm. Zust. gl.

Wärmekapazität

wähle T als Zustandsvariable +
zusätzliche Zust.-Var. y , betrachte
Prozess mit $y = \text{const}$ und quasistat.
Wärmezufuhr $\Delta Q_{qs} \rightarrow$ Zust. ändert
sich $\Rightarrow T$ muss sich ändern

Def. Wärmekapazität:

$$C_Y \equiv \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left. \frac{\Delta Q_{qs}}{\Delta T} \right|_{Y=\text{const}} = \left. \frac{dQ_{qs}}{dT} \right|_{Y=\text{const}}$$

kann nicht als part. Ableitung geschrieben werden, es existiert keine Funktion $Q(T, Y)$

Q ist keine Zustandsgröße

aber: 2. HSB: $dQ_{qs} = T dS$

und $S(T, Y)$ ist Zustandsgröße:

$$C_Y = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_Y$$

... extensiv
(S extensiv)

spezifische Wärme: c_Y

$$c_Y \dots \frac{C_Y}{N}, \frac{C_Y}{M}, \frac{C_Y}{V} \dots \text{intensiv}$$

Bsp. Zust.-Var. T, P, N

N ... fest, spezif. Wärme / Teilchen

$$c_p = c_p(T, P) = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P, N}$$

oder T, V, N

$$c_v = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N}$$

mit (**) gilt für $dV=0$: $dS = \frac{dE}{T}$

$$\uparrow$$
$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV$$

$$\Rightarrow c_v = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, N}$$