

Thermodynamik und Statistik

Grobgliederung

- I. Thermodynamik
- II. Statistische Mechanik
- III. Quantenstatistik

Literatur

- Siehe Webseite
- Reineker P
Statistische Physik und Thermodynamik
- Fließbach T
Statistische Physik
- Schwabl F
Statistische Mechanik
- Nolting W
Grundkurs Theoretische Physik 6:
Statistische Physik

I Thermodynamik

1. Grundlagen und Postulate

1.1. Natur der Thermodynamik

- atomistische Prozesse
Quantenmechanik
 - viele Teilchen
Statistik
- ↙ ↘
- Makroskopische Konsequenzen
- Phänomenologische Aussagen, keine Einzelgesetze

1.2. Observablen der Thermodynamik

- Erhaltungsgrößen: innere Energie U , Gesamtimpuls, Schwerpunkt
- Mittelwerte mikroskopischer Größen: Volumen V , Druck P , Verzerrung hydrodynamische Geschwindigkeitsfelder,
- Verbleibender makroskopischer Einfluss von unsichtbaren, gemittelten mikroskopischen Koordinaten: Wärmeaustausch Q , Entropie S , Temperatur T .

1.3. Systeme und Parameter

a) Einfache Modellsysteme

- Nur mechanische und thermische Eigenschaften
- Homogen und isotrop, chemisch inert, keine Oberflächeneffekte

b) Erster Parametersatz

- Volumen V
- Molzahl $N_k = \text{Anzahl der Moleküle } k / N_A$
 $N_A = \text{Avogadrozahl / Loschmidtzahl} = 6,02214179 (30) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Molenbruch $x_k = N_k / \sum_{j=1}^r N_j$, $\sum_{k=1}^r x_k = 1$
- V, N_1, \dots, N_r : „Zustandsvariable“

1.4. Innere Energie

a) Energieformen

- Für makroskopische Systeme kann eine innere Energie U definiert werden. Sie ist eine extensive Variable und bleibt erhalten.
- Energieformen: mechanisch ($\frac{1}{2}mv^2 + mgh$), elektrisch (q_1q_2/r , $\frac{1}{2}E \cdot D$), relativistisch (mc^2),
 Neu: Wärmeaustausch Q (Rumford 1753-1814, Mayer 1814-1878)

b) Einfache Zustände

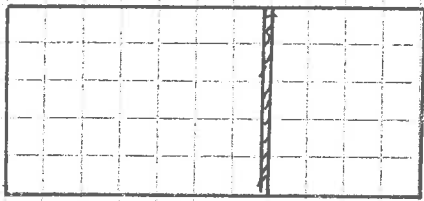
- Beobachtung: Isolierte Systeme bewegen sich hin zu einfachen Endzuständen („Attraktoren“)
 <Turbulenzen verschwinden, Konzentrationsgradienten gleichen sich durch Diffusion aus, innere Spannungen werden durch plastischen Fluß gelöst >
- Einfache „Gleichgewichtszustände“ erfordern eine minimale Anzahl von makroskopischen Variablen zu ihrer Beschreibung: nämlich U, V, N_1, \dots, N_r .

c) Bemerkungen

(4)

- Ein makroskopischer Zustand eines isolierten Systems entspricht vielen mikroskopischen Zuständen die mit den Zustandsgrößen (U, V, N_k) vereinbar sind. Während der Messung bewegt sich das System durch alle diese Zustände („Ergodizität“).

d) Wände



< Ermöglichen es, isolierte Systeme zu trennen. Ermöglichen es, extensive Größen unzuverteilen. Sind Grenzflächen zur Umgebung >

• Beobachtung: Es gibt Wände (Kolben) die

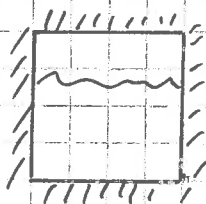
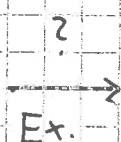
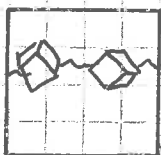
- mobil oder fest sind (V , Arbeit ΔW)
- halbdurchlässig oder undurchlässig (N_k)
- wärmeleitend oder isolierend (nichtmechanisches U)

< Es existieren thermisch isolierte Systeme >

e) Energiemessung

- Gegeben: Gleichgewichtszustände A und B eines einfachen Systems mit identischen Molzahlen: der Prozess $A \rightarrow B$ oder $B \rightarrow A$ kann durch rein mechanische Arbeit durchgeführt werden, dies erlaubt die Messung von $U(A) - U(B) := \Delta W(A \rightarrow B)$

A: Eis
+ Wasser



B: Wasser

<Voraussetzung: System ist isoliert> <fundamentale Asymmetrie> (5)

f) Wärme (Fluss)

- System sei nicht isoliert. Betrachte beliebigen Prozess $A \rightarrow B$ bei dem die mechanische Arbeit $\Delta W(A \rightarrow B)$ geleistet wird.

Definition

$$\begin{aligned}\Delta Q(A \rightarrow B) &= \text{Wärmefluss in das System} = \\ &= \{U(A) - U(B)\} - \Delta W(A \rightarrow B)\end{aligned}$$

- Beinhaltet den

Ersten thermodynamischen Hauptsatz

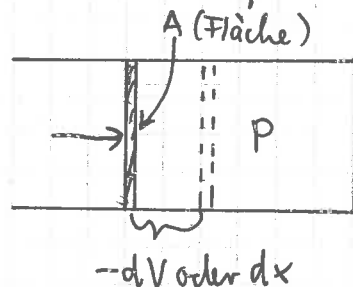
$$\Delta W + \Delta Q = \text{const} = U(A) - U(B)$$

W und Q sind keine Zustandsvariablen

g) Erster Hauptsatz für einfache Systeme

- $N_k = \text{const}$

$$dW = -P dV \text{ quasistatisch} \quad (1.1)$$



$$\begin{aligned}-dV &= A dx \\ -PdV &= \underbrace{PA}_{\text{Kraft}} dx = dW\end{aligned}$$

- Quasistatisch: so langsam, dass das System zu jedem Zeitpunkt im Gleichgewicht ist.

- d : "kleine Änderung", exaktes oder totales Differenzial
- dt : keine Änderung einer Zustandsfunktion, ein vollständiges Differenzial
- W : am System verrichtete oder zugeführte Arbeit
- Q : dem System zugeführte Wärme

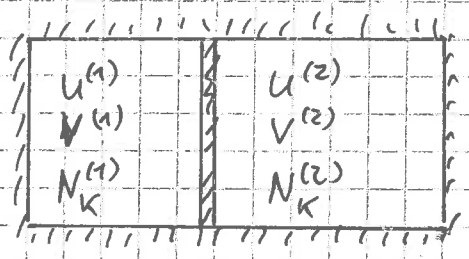
$$dQ = dU + PdV \quad (1.2)$$

/ 1

1.5 Entropiepostulat oder zweiter Hauptsatz

a) Das Grundproblem der Thermodynamik

• Gegeben: ein ^{ab}geschlossenes zusammengesetztes System, Teilsysteme im Gleichgewicht, getrennt durch eine Wand (fest-, -isolierend- undurchlässig)



Frage

Welcher Gleichgewichtszustand des Gesamtsystems beschrieben durch die Werte $U^{(1)}, V^{(1)}, N_K^{(1)}; U^{(2)}, V^{(2)}, N_K^{(2)}; U^{(3)} \dots$ stellt sich ein, wenn die inneren Zwangsbedingungen entfernt werden?

< Antwort erhält man mit Extremalprinzipien ähnlich dem Hamiltonschen Prinzip der Mechanik >

b) Entropie

S. 6

Postulat I: