

2. Thermodynamik

1 2.1 Grundbegriffe

2 2.2 Hauptsätze

3 2.3 Thermodynamische Potentiale

4 2.4 'response'-Funktionen

2.1 Grundbegriffe

- **System**: makroskopischer "Körper"
- **Umgebung**: "Rest" (des Universums), der für das System relevant ist
- **Gleichgewichtszustand** (\mathcal{X} , \mathcal{Y}): System wird sich selbst überlassen und es kommt zur Ruhe; läßt sich durch wenige **thermodynamische Variablen** beschreiben, die sich (fast) nicht ändern
- **thermodynamische Variable** (Parameter): "meßbare" makroskopische Größe (i.a. experimentell definiert) – Beispiele: P , V , T , H , M , ...
 - **additiv**: Variable Z , betrachte zwei Gleichgewichtszustände \mathcal{X} und \mathcal{Y}

$$Z(\mathcal{X} + \mathcal{Y}) = Z(\mathcal{X}) + Z(\mathcal{Y})$$

- **extensiv**: Variable proportional zur Teilchenzahl (Systemgröße)
Beispiele: V , S , M , ...
- **intensiv**: von Teilchenzahl (Systemgröße) unabhängig
Beispiele: P , T , ...

- Zustandsänderung (Prozeß)

System im Gleichgewicht \rightarrow äußerer Eingriff \rightarrow neuer Zustand
(nach einiger Zeit ist das System wieder im Gleichgewicht)

- quasi-statischer Prozeß: Prozeß verläuft so langsam, daß man in guter Näherung annehmen kann, daß sich das System während des gesamten Prozesses im Gleichgewicht befindet
- reversibler Prozeß: kann auch in der umgekehrten Richtung ablaufen; folgt auf einen reversiblen Prozeß der umgekehrte Prozeß, so dürfen in der Umgebung keine Änderungen zurückbleiben
- es gilt: ein reversibler Prozeß ist quasi-statisch, aber die Umkehrung gilt nicht!

- Arbeit

$$\delta W = -PdV$$

$$\delta W = -PdV + \mu dN + \tau dA + \mathbf{MH} + \dots$$

wobei μ das chemische Potential und τ die Oberflächenspannung sind

- Wärme

$$\delta Q = CdT$$

die Wärmekapazität C ist abhängig von der Art der Erwärmung, vom Prozeß, ...

2.2 Hauptsätze

(a) Nullter Hauptsatz

führt den Begriff der (**empirischen**) **Temperatur** (Θ) ein

- **qualitative Version**: ist das System 1 im thermischen Gleichgewicht mit dem System 2 und ist das System 2 im thermischen Gleichgewicht mit dem System 3, so ist das System 1 im thermischen Gleichgewicht mit dem System 3
- **quantitative Version**: es existiert eine Zustandsvariable Θ (**empirische Temperatur**), sodaß zwei Zustände \mathcal{X} und \mathcal{Y} genau dann miteinander im thermischen Gleichgewicht sind, wenn

$$\Theta(\mathcal{X}) = \Theta(\mathcal{Y})$$

- Θ ist nicht eindeutig bestimmt
- über das Gesetz von Boyle-Mariotte läßt sich eine **ideale Gastemperaturskala** (T_{id}) definieren

(b) Erster Hauptsatz

führt den Begriff der **inneren Energie** E ein

- erstmals formuliert von **Mayer (1842)**, bestätigt durch Messungen von **Joule (1843 - 1849)**
- E ist **additiv und extensiv**, besondere Form des Satzes der Erhaltung der Energie ("Arbeit und Wärme sind Energieformen")

$$dE = \underbrace{\delta W}_{\text{zugeführte Energie}} + \underbrace{\delta Q}_{\text{zugeführte Wärme}}$$

Bemerkungen:

- δW und δQ sind **keine totalen Differentiale**, d.h. es existiert kein W , sodaß

$$\delta W = \left(\frac{\partial W}{\partial P} \right) dP + \left(\frac{\partial W}{\partial V} \right) dV$$

daher ist $W = \int_C \delta W$ vom Weg (C) abhängig

- System ist **thermisch isoliert** von seiner Umgebung (es ist also kein Wärmeaustausch möglich, d.h. $\delta Q = 0$); die Zustandsänderungen, die am System gemacht werden können, heißen **adiabatisch**

- E ist durch einen adiabatischen Prozeß bestimmbar:
 - ★ sei \mathcal{X}_0 Anfangszustand und \mathcal{X} Endzustand
 - ★ dann ist $E(\mathcal{X}) - E(\mathcal{X}_0) = W_{\mathcal{X}_0 \rightarrow \mathcal{X}}$
- allgemein gilt:

$$\delta W = -PdV + \mu dN + \tau dA + \dots$$

- $\delta Q = C_X dT$ wobei X den Prozeß spezifiziert

(c) Zweiter Hauptsatz

führt den Begriff der **Entropie S** ein

- Grundlage: Erfahrung
- historische Entwicklung
 - **S. Carnot (1824)**: experimentelle Bestimmung des Wirkungsgrades von Wärmemaschinen
 - **R. Clausius (1850)**: Wärme kann nie von selbst von einem kälteren in ein wärmeres Reservoir übergehen
 - **W. Thomson (1851)**: es gibt keinen thermodynamischen Prozeß, dessen einziger Effekt darin besteht, Wärme aus einem Reservoir zu entnehmen und diese vollständig in Arbeit zu verwandeln (perpetuum mobile)
 - beide Aussagen sind äquivalent (**ohne Beweis**)
 - von **J.W. Gibbs 1876 - 1878** weiterentwickelt

- Formulierung

Gibt es einen Prozeß, der den Zustand \mathcal{X} in den Zustand \mathcal{Y} adiabatisch überführt (" \mathcal{Y} ist von \mathcal{X} adiabatisch erreichbar"); genau dann gibt es eine extensive, additive Zustandsfunktion $S = S(E, V)$, sodaß

$$S_{\mathcal{Y}} \geq S_{\mathcal{X}}$$

S heißt Entropie; S ist dabei bis auf einen konstanten, multiplikativen Faktor und eine additive Konstante eindeutig bestimmt (ohne Beweis) extensiv und additiv bedeuten dabei, daß

$$\begin{aligned} S(\lambda E, \lambda V) &= \lambda S(E, V) \\ S(E_1, V_1) + S(E_2, V_2) &= S(E_1 + E_2, V_1 + V_2) \end{aligned}$$

Bemerkungen

- ist der Prozeß von \mathcal{X} nach \mathcal{Y} reversibel, dann heißt \mathcal{X} adiabatisch erreichbar von \mathcal{Y} , daher: $S_{\mathcal{Y}} = S_{\mathcal{X}}$

- absolute Temperatur

wir betrachten ein isoliertes System mit Gesamtvolumen V , das durch einen fixierten Kolben in zwei Teilvolumina V_1 und V_2 aufgeteilt ist; für die entsprechenden Energien in den Teilvolumina, E_1 und E_2 , gilt $E = E_1 + E_2$, wobei E die Gesamtenergie ist

Frage: wie wird sich E auf E_1 und E_2 aufteilen?

betrachten Entropie des Gesamtsystems, S :

$$S = S_1(E_1, V_1) + S_2(E_2, V_2)$$

im Gleichgewicht wird die Entropie maximal bezüglich der Aufteilung der Energie, d.h.

$$\frac{\partial}{\partial E_1} [S_1(E_1, V_1) + S_2(E_2, V_2)] |_{E_1+E_2=E} = 0$$

also

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{V_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{V_2}$$

somit kann $\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V$ nach dem 0. Hauptsatz als **Temperaturskala** verwendet werden

das legt folgende **Definition** nahe:

$$\frac{1}{T} := \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{1}{T_{\text{abs}}}$$

ohne Beweis: Zusammenhang zwischen Θ , T_{id} und T_{abs} herleitbar

- **Grundgleichung der Thermodynamik**

wir betrachten ein thermisch isoliertes System, das sich im Gleichgewicht befindet; $S = S(E, V)$

- 2. Hauptsatz \Rightarrow kleine Änderungen des Kolbens um Gleichgewichtslage, daher ist in erster Näherung $S = \text{const.}$
- 1. Hauptsatz $\Rightarrow \Delta E = -P\Delta V$

daher

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -P$$

$$S = S(E, V) \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_E \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = -1$$

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

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E dV = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV$$

(d) Dritter Hauptsatz

- formuliert von W. Nernst (1906)
- im Grenzwert $T \rightarrow 0$ strebt $S(T)/N$ unabhängig von den anderen Zustandsvariablen (P, V, \dots) gegen eine Konstante; diese Konstante kann für alle Substanzen als **null** gewählt werden.

Konsequenzen werden später diskutiert

2.3 Thermodynamische Potentiale

Grundlegendes

- **thermodynamische Potentiale** beschreiben Zustand eines Systems, das durch seine **natürlichen Variablen** charakterisiert ist, **vollständig**
- thermodynamische Potentiale zu unterschiedlichen Sätzen von natürlichen Variablen sind durch **Legendre-Transformationen** verknüpft
- totale Differentiale der thermodynamischen Potentiale geben an, wie sich diese bei quasi-statischen Prozessen aufgrund infinitesimaler Änderungen der natürlichen Variablen ändern

Zustandsgleichungen

- thermische Zustandsgleichung $P = P(V, T)$; Beispiel: $P = \frac{Nk_B T}{V}$
- kalorische Zustandsgleichung $E = E(V, T)$; Beispiel: $E = \frac{3}{2} Nk_B T$

Ausgangspunkt: Grundgleichung der Thermodynamik

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

(a) Entropie S , innere Energie E (in der Literatur oft mit U bezeichnet)

$$\begin{aligned} dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV &\Rightarrow S = S(E, V) && \text{Entropie} \\ dE = TdS - PdV &\Rightarrow E = E(S, V) && \text{innere Energie} \end{aligned}$$

somit

○

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \quad P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$$

○ dE ist ein vollständiges Differential, daher folgt aus den Integrabilitätsbedingungen

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}$$

(b) Enthalpie H

$$dE = TdS \underbrace{-PdV}_{=-d(PV)+VdP}$$

$$d(E + PV) = dH = TdS + VdP \quad \Rightarrow \quad H = E + PV = H(S, P)$$

somit

○

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S$$

- dH ist ein vollständiges Differential, daher folgt aus den Integrabilitätsbedingungen

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right) = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)$$

(c) freie Energie F (auch Helmholtz freie Energie genannt; oft mit A bezeichnet)

$$dE = \underbrace{TdS}_{d(TS) - SdT} - PdV$$

$$d(E - TS) = dF = -PdV - SdT \quad \Rightarrow \quad F = E - TS = F(V, T)$$

somit

○

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

- dF ist ein vollständiges Differential, daher folgt aus den Integrabilitätsbedingungen

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)$$

(d) frei Enthalpie (Gibbs freie Energie) G

$$dH = \underbrace{TdS}_{d(TS) - SdT} + VdP$$

$$d(H - ST) = dG = -SdT + VdP \quad \Rightarrow \quad G = H - ST = G(T, P)$$

somit

○

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$$

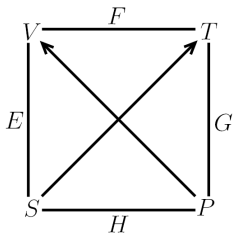
- dG ist ein vollständiges Differential, daher folgt aus den Integrabilitätsbedingungen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right) = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)$$

Übersicht

Potential	natürliche Variable	Grundgleichung
S	E, V	$dS = 1/TdE + P/TdV$
E	S, V	$dE = TdS - PdV$
$H = E + PV$	S, P	$dH = TdS + VdP$
$F = E - TS$	T, V	$dF = -SdT - PdV$
$G = H - TS$	T, P	$dG = -SdT + VdP$

Maxwell-Quadrat



zur Herleitung der ersten Ableitungen der Potentiale und der Integrabilitätsbedingungen (Maxwell-Beziehungen)

Bemerkungen

- Transformationen zwischen den thermodynamischen Potentialen sind **Legendre-Transformationen**
- Durchführbarkeit der Legendre-Transformationen erfordert gewisse Voraussetzungen an die thermodynamischen Potentiale als Funktionen ihrer natürlichen Variablen bezüglich konvexem oder konkavem Verhalten es gilt **ohne Beweis**:

○

$$F = F(T, V) \quad \begin{array}{l} \text{konkav in } T \\ \text{konvex in } V \end{array} \quad \begin{array}{l} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \leq 0 \\ \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T \geq 0 \end{array}$$

○

$$G = G(T, P) \quad \begin{array}{l} \text{konkav in } T \\ \text{konkav in } P \end{array} \quad \begin{array}{l} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P \leq 0 \\ \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T \leq 0 \end{array}$$

- $S = S(E, V)$ ist ein thermodynamisches Potential
 $S = S(T, V)$ ist **kein** thermodynamisches Potential, weil damit $E = E(T, V)$ und $P = P(V, T)$ nicht **eindeutig** festgelegt sind

- Verallgemeinerung der Grundgleichung

$$\begin{aligned}
 dE &= TdS - PdV + \mu dN + \tau dA + \dots \\
 &= TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i + \dots
 \end{aligned}$$

daher

$$\begin{aligned}
 E &= E(S, V, N, A, \dots) \\
 &= E(S, V, \{N_i\}, \dots)
 \end{aligned}$$

und analog für die anderen Potentiale

Maxwell-Relationen

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, V, A, \dots} = \mu \quad \left(\frac{\partial E}{\partial A} \right)_{S, V, N, \dots} = \tau \quad \left(\frac{\partial E}{\partial N_i} \right)_{S, V, \{N_j\}', \dots} = \mu_i$$

(e) Großes Potential J

$$dE = \underbrace{TdS}_{d(TS) - SdT} - PdV + \underbrace{\mu dN}_{d(\mu N) - Nd\mu}$$

$$d(E - TS - \mu N) = dJ = -SdT - PdV - Nd\mu$$

$$J = E - TS - \mu N = J(T, V, \mu)$$

somit

○

$$S = - \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V, \mu} \quad P = - \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T, \mu} \quad N = - \left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T, V}$$

- dJ ist vollständiges Differential, daher folgt (unter anderem) aus den Integrabilitätsbedingungen

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T} \right) = \left(\frac{\partial S}{\partial \mu} \right) \quad \left(\frac{\partial N}{\partial V} \right) = \left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)$$

Bemerkungen

- Euler-Gleichung

$E = E(S, V, N)$ ist extensiv in seinen Variablen, d.h. homogen vom Grad 1

$$E(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda^1 E(S, V, N)$$

dann gilt (nach Euler)

$$\begin{aligned} 1 \cdot E(S, V, N) &= \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N} S + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N} V + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V, S} N \\ &= TS - PV + \mu N \end{aligned}$$

somit

$$E = TS - PV + \mu N$$

$$H = TS + \mu N$$

$$F = -PV + \mu N$$

$$G = \mu N$$

$$J = -PV$$

- Frage:

läßt sich die V -Abhängigkeit von J durch eine geeignete Legendre-Transformation 'wegtransformieren', also $J(T, V, \mu) \Rightarrow K(T, P, \mu)$?

Ansatz

$$dJ = -SdT + \underbrace{-PdV}_{-d(PV)+VdP} - Nd\mu$$

somit

$$d(J + PV) = dK = -SdT + VdP - Nd\mu$$

daher

$$K = J + PV = 0$$

daraus folgt die **Gibbs-Duhem Beziehung**

$$dK = -SdT + VdP - Nd\mu = 0$$

2.4 'response'-Funktionen

'response'-Funktionen sind zweite Ableitungen der thermodynamischen Potentiale

(a) Wärmekapazität (C_X), spezifische Wärme (c_X)

$$dE = \delta W + \delta Q = -PdV + (\dots) + \delta Q$$

$$\delta Q = dE + PdV$$

mit

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial X} \right)_T dX + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_X dT$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial X} \right)_T dX + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_X dT$$

wobei $X = P, V, \dots$

wir betrachten nun Prozesse, sodaß $X = \text{const.}$, also $dX = 0$;
dann gilt

$$(\delta Q)_X = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_X + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_X \right] dT + \left[\dots \right] \underbrace{dX}_0 = C_X dT$$

C_X heißt **Wärmekapazität bei konstantem X**

- $X = V$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V > 0$$

- $X = P$

$$C_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} (E + PV) \right]_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P > 0$$

die jeweils **spezifische Wärme**, c_X , ist durch $c_X = C_X/N$ gegeben

(b) Kompressibilität κ_X

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T > 0$$

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right)_S$$

(c) isobarer Ausdehnungskoeffizient α_P

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right)$$

(d) isochorer Spannungskoeffizient β_V

$$\beta_V = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -\frac{1}{P} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \right)$$

es gelten (vgl. teilweise in den Tutorien)

○

$$C_P - C_V = TV \frac{\alpha_P^2}{\kappa_T} > 0$$

○

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}$$

○ und ähnliche Relationen