

Quasistatischer Prozess (reversibel):

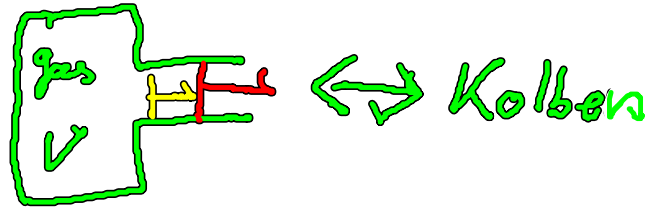
Folge von Gleichgewichtszuständen

Voraussetzung: Zeitskalen trennung zwischen Prozessgeschwindigkeit und Einstellung des Gleichgewichts.

Arbeitskoordinaten (äußere Parameter):

Extensive thermodynamische Variable, durch die ohne Änderung der materiellen Zusammensetzung von außen auf das System eingewirkt wird.

Beispiel: Volumen V



quasistatisch geleistete Arbeit am System:

$$\delta W = - \underset{\uparrow}{p} dV \quad (> 0 \text{ falls } dV < 0)$$

Kompression

P : Druck (instantan, räumlich homogener Wert, falls Gleichgewichtszustände durchlaufen werden: quasistatisch)

Druckensemble:

$$\text{tr}(\hat{\rho} \hat{H}) = U \quad , \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

$$\text{tr}(\hat{\rho} \hat{V}) = V \quad , \quad \lambda_2 = ?$$

$$\Rightarrow \rho = \exp(\psi - \beta H - \lambda_2 V)$$

$$dS = \underbrace{k\beta}_{1/T} dU + k\lambda_2 dV$$

Def. $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = k\lambda_2 =: \frac{P}{T}$

$$\lambda_2 = \frac{P}{kT}$$

dann gilt in Übereinstimmung mit der phänomenologischen Thermodynamik: $dS = \frac{dU}{T} + \frac{P dV}{T}$

$$dU = T dS - P dV$$

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (\text{Energieerhaltungssatz})$$

von System (reversibel) aufgenommene Wärmemenge \nearrow

an System quasistatisch geleistete Arbeit \nwarrow

\Rightarrow Energiezustandsfunktion eines einfachen thermischen Systems $U(S, V)$.

NB: Q und W sind keine Zustandsfunktionen, daher keine exakten Differenziale $\delta Q, \delta W$.

Zur Unterscheidung der Differenziale dU und $\delta Q, \delta W$:

dU ist totales (exaktes) Differenzial einer Zustandsfunktion $U(z^1, z^2, \dots)$

δQ ist Pfaffsche Differenzialform:

$$\delta Q = \sum_{\nu} g_{\nu}(z^1, z^2, \dots) dz^{\nu}$$

Exakte Differenziale sind spezielle Differenzialformen: $df = \sum_{\nu} g_{\nu} dz^{\nu}$ mit $g_{\nu} = \frac{\partial f}{\partial z^{\nu}}$

Es gilt:

$$(i) \quad df \text{ ist exakt} \Leftrightarrow \frac{\partial g_{\nu}}{\partial z^{\mu}} = \frac{\partial g_{\mu}}{\partial z^{\nu}}$$

Beweis: " \Rightarrow "
$$\frac{\partial^2 f}{\partial z^{\mu} \partial z^{\nu}} = \frac{\partial^2 f}{\partial z^{\nu} \partial z^{\mu}}$$

" \Leftarrow ": aus $\frac{\partial g_{\nu}}{\partial z^{\mu}} = \frac{\partial g_{\mu}}{\partial z^{\nu}}$ folgt für $\psi := \int dz^{\nu} g_{\nu}$:

$$\frac{\partial \psi}{\partial z^{\mu}} = \int dz^{\nu} \frac{\partial g_{\nu}}{\partial z^{\mu}} = \int dz^{\nu} \frac{\partial g_{\mu}}{\partial z^{\nu}}$$

$$\equiv \int dg_{\mu} \equiv g_{\mu}$$

also $\varphi = f$, $g_{\nu} = \frac{\partial f}{\partial z^{\nu}}$

(ii) df ist exakt $\Leftrightarrow \oint df = 0$

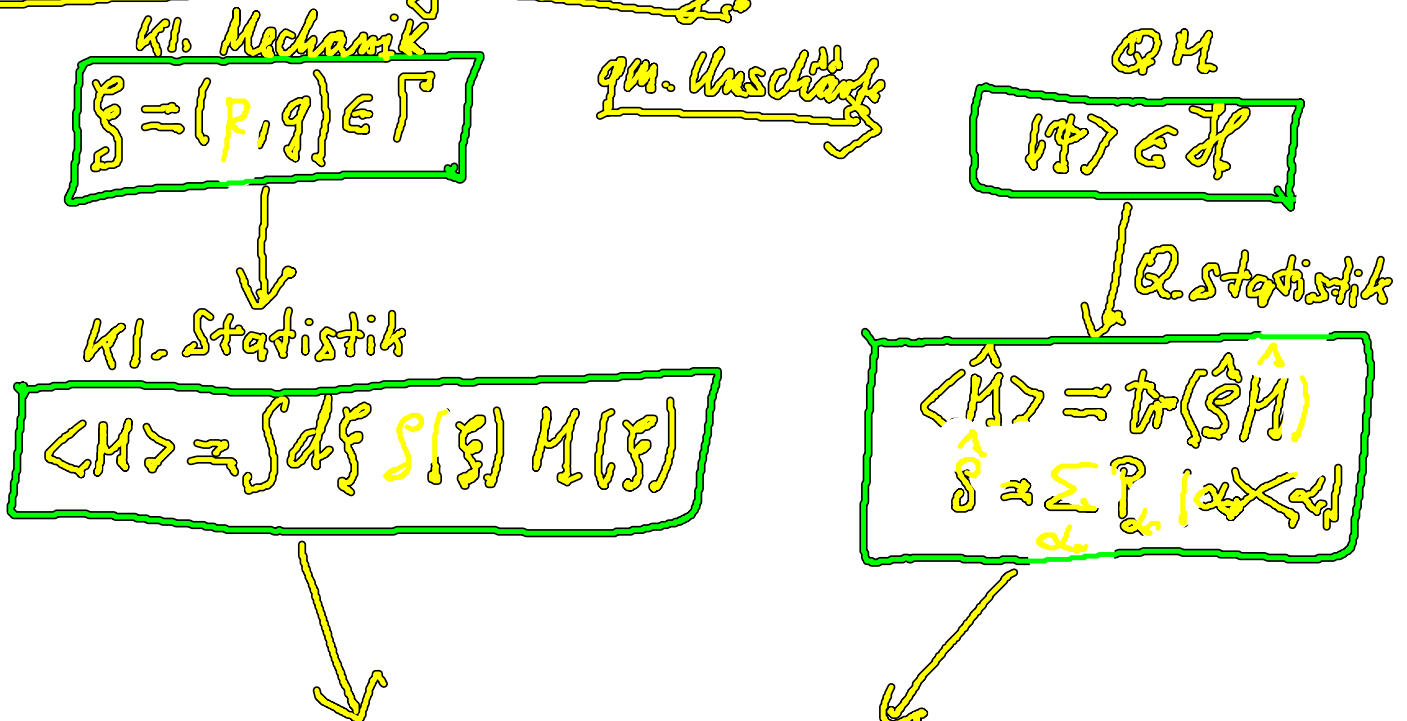
(iii) Integrierender Faktor:

Falls $\oint a$ kein exaktes Differenzial, aber $f(z)$ ex.,
 so dass $\oint a = df$ exaktes Differenzial, dann
 heißt $f(z)$ integrierender Faktor:

$$\oint g_{\nu} = \frac{\partial f}{\partial z^{\nu}}$$

NB: Vertiefungen/Details siehe Tutorien 6
 & Aufgabe 13

Zusammenfassung:



$$I(\rho) = -\text{tr}(\rho \ln \rho)$$

↓ $I(\rho)$ min

Zustandsumme

maximale
kanonische
Verteilung

$$\rho = \exp(\psi - \lambda_\nu M^\nu)$$

$$\begin{aligned} \psi &= -\ln Z(\{\lambda_\nu\}) \\ &= \ln \text{tr}(e^{-\lambda_\nu M^\nu}) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow I = \text{tr}[\rho(\psi - \lambda_\nu M^\nu)] = \psi - \lambda_\nu \langle M^\nu \rangle$$

↓

Ext. Variable M^ν , inter. Variable λ_ν

Zustandsfkt.: Entropie

$$S(\{\langle M^\nu \rangle\}) = -k I(\{\langle M^\nu \rangle\}) = -k \text{tr}[\rho \ln \rho]$$

$$\Rightarrow S(\{\langle M^\nu \rangle\}) = -k \text{tr}[\rho(\psi - \lambda_\nu M^\nu)] = k[\lambda_\nu \langle M^\nu \rangle - \psi(\{\lambda_\nu\})]$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial \lambda_\nu} = \langle M^\nu \rangle$$

Relation zwischen ext. Variablen,
konjugierten intensiven Parametern λ_ν

(Berechnung aller extensiven Variablen aus Z)

phänomen. Def. der intensiven Variablen

$$\frac{\partial S}{\partial \langle M^\nu \rangle} = k \lambda_\nu$$

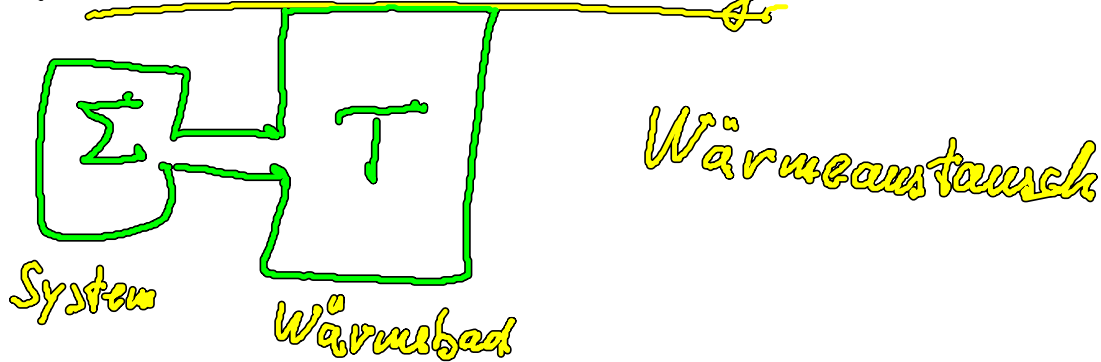
$$\Rightarrow dS = k \lambda_\nu d\langle M^\nu \rangle$$

Gibbsche Fundamentalgleichung

2.5 Spezielle Verteilungen

Durch Angabe des Satzes von $\langle M^u \rangle$ oder Satzes der intensiven Parameter λ , ist die Verteilung festgelegt, Letztere sind durch die Art des Kontaktes mit der Umgebung („großes“ Reservoir/Bad, dessen intensive Variablen sich nicht durch den Kontakt ändern) bestimmt:

(i) Kanonische Verteilung



$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H}$$

$$Z = \text{tr}(e^{-\beta H}) = e^{\Psi}, \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

$$\text{Entropie: } dS = \frac{1}{T} dU$$

(Legendre Transform von $U(S)$)

$$F(T) = U - TS$$

: (Helmholtzsch)
Freie Energie