

Beispiel für eine endliche Beobachtungsebene

die zum 2. Hauptsatz der Thermodynamik führt:

Statt alle p_{un} (inklusive $u+u'$) zu beobachten reduzieren wir auf $p_{un} \delta_{un} = p_n$, damit jede Quanteninterferenz zwischen Zuständen weggelesen

$p_{un} \longrightarrow p_n$
Quantenwelt klassisch Welt mit 2. HS

auf diese Grundlage Beweis $\frac{dS}{dt} \geq 0$ für geschlossenen

Systeme: $p_{un} = p_n$

Boltzmann H -Feld „ H_B “ als Hilfsgröße

$$H_B = \sum_n p_n(t) \ln p_n(t), \quad S = -k H_B$$

$$\text{(aus } S = -k \operatorname{sp}(\rho \ln \rho) = -k \sum_n \langle u | \rho \ln \rho | u \rangle$$

$$= \sum_{u, u'} \langle u | \rho | u' \rangle \underbrace{\langle u' | L_B | u \rangle}_{= 1}$$

$$\begin{aligned} | \rho_{uu'} &= \langle u | \rho | u' \rangle \\ &= \delta_{uu'} \rho_u \end{aligned}$$

$$= \sum_u \rho_u \langle u | L_B | u \rangle, \quad \rho | u \rangle = \rho_u | u \rangle$$

$$= \sum_u \rho_u L_B \rho_u$$

$$\frac{d}{dt} H_B = \sum_u \left(\dot{\rho}_u L_B \rho_u + \rho_u \frac{1}{\rho_u} \dot{\rho}_u \right)$$

$$= \sum_u \dot{\rho}_u L_B \rho_u + \underbrace{\sum_u \frac{d}{dt} \rho_u}_{= 0}$$

$$\frac{d}{dt} \sum_u \rho_u = \frac{d}{dt} 1 = 0$$

$$\frac{d}{dt} H_B = \sum_u \dot{\rho}_u L_B \rho_u$$

für $\rho_u(t)$ gilt die Mastergleichung:

$$\dot{\rho}_u = - \sum_{u'} P_{u \rightarrow u'} \rho_{u'} + \sum_{u'} P_{u' \rightarrow u} \rho_{u'}$$

(Vorlesg. zur Mastergleichg., $P_{u \rightarrow u} = P_{u \leftarrow u}, \equiv P_{uu}$
 zur Herleitung $\rho_{u'} \rightarrow \delta_{u'} \rho_u$)

$$\frac{d}{dt} H_B = \sum_u h_u \rho_u \left(- \sum_m P_{u \rightarrow m} \rho_m + \sum_m P_{m \leftarrow u} \rho_m \right)$$

$$= \sum_{m,n} h_u \rho_u P_{um} (\rho_m - \rho_u)$$

identisch $= \sum_{m,u} h_u \rho_m P_{um} (\rho_u - \rho_m)$

für die Summations-
 indizes
 $u \leftrightarrow m$

addiere die beiden letzten Zeilen

$$2 \frac{dH_B}{dt} = - \sum_{m,u} P_{um} (\rho_u - \rho_m) (h_u \rho_u - h_u \rho_m) \leq 0$$

≥ 0

(Korollarie von X, h_X)

$$\dot{S} = -k H_B$$

$$\Rightarrow \frac{dS}{dt} \geq 0 \quad \Rightarrow \quad 2. \text{ HS der Thermodynamik.}$$

Beispiel

Zwei-Körperausgleich - Mastergleichg.

— (2)

— (1)

$$\dot{p}_1 = -P p_1 + P p_2$$

$$P_2 = P$$

$$\dot{p}_2 = -P p_2 + P p_1$$

$$p_1 + p_2 = 1$$

Lösung für Anfangsbeding. $p_1(t=0) = 0$, $p_2(t=0) = 1$

— (2)

$$p_1 = p_2 = \frac{1}{2}$$

→

— (1)

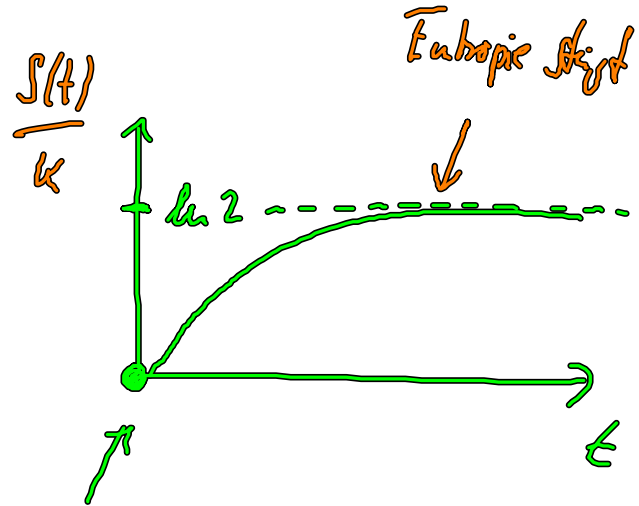
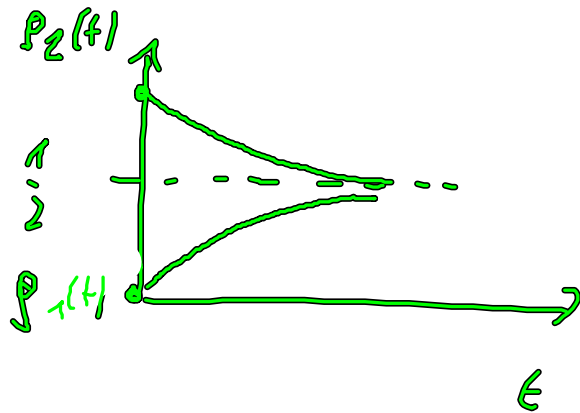
— (2)

$$p_1 = \frac{1}{2} (1 - e^{-2Pt}) \rightarrow \frac{1}{2}$$

$$p_1 = \frac{1}{2} (1 + e^{-2Pt}) \rightarrow \frac{1}{2}$$

($t \rightarrow \infty$)

Zeigt die Übergang von Nichtgleichgewicht ins
Gleichgewicht.



$$S = -k (0 \ln 0 + 1 \ln 1) = 0$$

$$S(t \rightarrow \infty) = -k \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \right) \\ = -k \ln \frac{1}{2} = \underline{\underline{k \ln 2}}$$

Wicht: geschlossenes System (a) ✓

gilt: offenes System (b)

aber reversible Prozessführung $dS = \frac{dQ}{T}$

Beweis von (b):

$$dE = dQ + dA, \text{ gilt auch: } dE = dS p A$$

↑
1. HS

↑
 $\rho \equiv R$
Feldwertoperator

$$dE = \underbrace{\text{sp}(dR H)} + \underbrace{\text{sp}(R dH)}$$

Wap dQ sein $\leftarrow dA$, und $H = H(h_\alpha)$ die
aktuelle Felder enthält
(siehe VL)

brauche noch die Flüßgleichung:

beweise:

$$dS = k_B \left(dE - \sum_{\alpha} \text{sp} \left(R \frac{\partial H}{\partial h_{\alpha}} d h_{\alpha} \right) \right)$$

Observation im
kanonischen Ensemble
1. Hauptsatz über:

$$= k_B \left(\text{sp}(dRH) + \cancel{\text{sp}(R dH)} - \cancel{\text{sp}(R dH)} \right)$$

$$\boxed{dS = \frac{1}{T} dQ}$$

Zusammenhang zwischen Entropie änder. + übertragener Wärme

bei ein gleichgewicht vorang. ($\rho \rightarrow \rho_k$ kanonisch),

muß Canyon gesucht, weil Hauptgleichung höher ang.

5.2.3. Dritter Hauptsatz: Entropie am Nullpunkt

Formulierung

Die Gleichgewichtsentropie geht an absolute Nullpunkt ($T=0$) gegen Null.

Ableitung

$$p_n = \frac{1}{Z_k} e^{-\epsilon_n/kT} \quad \text{kanonische Verteilung (gleichgewicht)}$$

$$\frac{p_0}{p_n} = \frac{e^{-\epsilon_0/kT}}{e^{-\epsilon_n/kT}} = e^{\underbrace{-(\epsilon_0 - \epsilon_n)/kT}_{>0}} \rightarrow \infty \quad \text{für } kT \rightarrow 0$$

$$\{\epsilon_n\} \equiv \{\epsilon_k\} \quad \{k=1,2,\dots\}$$

$\epsilon_0 \equiv (0)$

$\frac{p_0}{p_n} \rightarrow \infty \implies$ der tiefste Zustand wird mit Wahrscheinlichkeit 1 besetzt

$$\begin{aligned}
 S &= -k \sum_i p_i \ln p_i &= & -k p_0 \ln p_0 - k \sum_{i \neq 0} p_i \ln p_i \\
 & & T \rightarrow 0 & \\
 & & &= -k 1 \ln 1 - k \sum_{i \neq 0} 0 \ln 0 \\
 & & &= 0 + 0
 \end{aligned}$$

$$\boxed{
 \begin{aligned}
 S &= 0 \\
 T &\rightarrow 0
 \end{aligned}
 }$$

TOR für Deutschland!

Wie viele?

Kommentar: ein, zwei oder je nach!

I. 3. Vorgehen und Größen der Thermodynamik

es gibt 4 Hauptsätze, mit denen Prozess und Zustand beschrieben
für reversible Prozesse kann man 1. und 2. HS kombinieren:

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad dE = \delta Q + \delta A$$

$$\rightarrow dS = \frac{1}{T} dE - \frac{1}{T} \delta A \quad \left. \vphantom{dS} \right\} \text{fund. fl.}$$

dh. fund. fl. steht in 4 HS.

hebe die 4 HS hat man auch noch die

Zustandsgl. aus der statistische Physik zur Verfügung.

$$p = p(T, V, N), \quad E = E(T, N, V)$$

thermisch Zshg. kalorisch Zustandsgl.

5.4. Grundlegend Prozesse und Beziehungen

a) verallgemeinerte Kräfte

$$\delta A = - \sum_{\alpha} M_{\alpha} d\phi_{\alpha}$$

chemisch / Änderungspotential



$$= -p dV + \mu dN$$

$$\left\{ \frac{\partial H}{\partial \phi_{\alpha}} \right\}$$

kennt man an System
(V, elektr. Feld, ...)

im β interpretiert und

mit δp für δ verbunden werden

$$M_x : P, \quad \mu$$

$$h_x : V, \quad N$$

b) Prozessbeziehung nach:

festgelegt von Bedingungen in Exp.:

$$p = \text{konstant} \rightarrow dp = 0 \quad \text{isobar}$$

$$V = \text{konstant} \rightarrow dV = 0 \quad \text{isochor}$$

$$T = \text{konstant} \rightarrow dT = 0 \quad \text{isotherm}$$

c) spezifische Wärme:

$$\left(\text{in Statistik } c_v = \frac{\partial E}{\partial T} : \text{konstant Volumen} \right)$$

$$\underline{\text{Experiment}} : c = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

die Wärme die man braucht um
Körper um ΔT zu erwärmen

$$\underline{\text{Theorie}} : c = \frac{dQ}{dT}$$

Volumen ΔT

$$dQ = T dS \stackrel{\text{Euler}}{=} T \left(\frac{1}{T} dE + \frac{1}{T} p dV \right)$$

\uparrow
 2. NS f. off. System

\uparrow
 $dN = 0,$
 Teilzahl konstant

$$\rightarrow dQ = dE + p dV$$

$$c = \frac{dQ}{dT} = \frac{dE}{dT} + p \frac{dV}{dT}$$

$V = \text{konstant}$
 \downarrow

keine die Zustandsgleichg.: $E = E(T, V, N)$

$$c = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, N} + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T, N} \frac{dV}{dT} + p \frac{dV}{dT}$$

$$c = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, N} + \left(\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T, N} + p \right) \frac{dV}{dT}$$

1) man kann zunächst Prozess mit $dV = 0$ annehmen

die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (\text{isochor}), \quad \text{also Ableit. d. kalorisch Zustandsgl.}$$

↑
konstantes V

2/ man kann auch $dp = 0$ annehmen

$$C_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, N} + \left(\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T, N} + p \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

↑
konstant Druck

↑
Umgekehrtes Druck

$V = V(T, p)$ ist als kalorische Zustandsgl. zu lesen

→ um C_p zu bestimmen braucht man die kalorische Zustandsgl. und die kalorische Zustandsgl. ung.

Bsp: ideales Gas:

$$E = \frac{3}{2} NkT, \quad pV = NkT$$

$$C_V = \frac{3}{2} Nk$$

$$c_p = \frac{3}{2} Nk + (0 + p) \frac{Nk}{p} = \frac{5}{2} kN$$

$c_p > c_v$: für die Erwärmung um bestimmte Temperatur wird bei konstantem Druck mehr Wärme gebraucht als bei konstantem Volumen

(es muß bei offenem Behälter auch noch die Ausdehnungsarbeit vollbracht werden)

$$\rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial V} + p \right) \frac{\partial V}{\partial T}$$

$$\Delta Q \rightarrow \Delta U$$

bedeutet den Anteil der Wärme der in die Volumenarbeit geht

d) Zusammenhang zwischen kalorisch und thermisch Zustg.

Behauptg.: aus einer der beiden kann die zweite berechnet werden

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV \quad (\text{Gilber})$$

$$E = \bar{E}(T, V, N)$$

$$dE = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} dT + \frac{\partial \bar{E}}{\partial V} dV, \quad N = \text{konst.}$$

$$\rightarrow T dS = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} dT + \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} + p \right) dV$$

vergleiche mit der vollständigen Differential für dS , $S = S(E, N, V)$
 $= S(\bar{E}(T, V, N), N, V)$

$$T dS = T \frac{\partial S}{\partial T} dT + T \frac{\partial S}{\partial V} dV$$

Differentialvergleich

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$$

und ∂_V

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} + p \right)$$

und ∂_T diffie

und gleichsetzen

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

$$\cancel{\frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T}} = - \cancel{\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial E}{\partial V} + p \right)} + \cancel{\frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V}} + \frac{1}{T^2} \frac{\partial p}{\partial T}$$

Diff. teil gleich. für E , wenn p bekannt oder
für p wenn E bekannt:

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

$$E \leftrightarrow p$$

e) Zusammenhang von c_p und c_v und weitere experimentelle Größen

$$c_p - c_v = \underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial V} + p \right)_{T,N} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}}$$

Wenn die Zustandsgl. nicht bekannt sind,
so kann dieser Term durch Messgrößen
ausgedrückt werden

$$c_p - c_v = T V \alpha^2 \kappa^{-1}$$

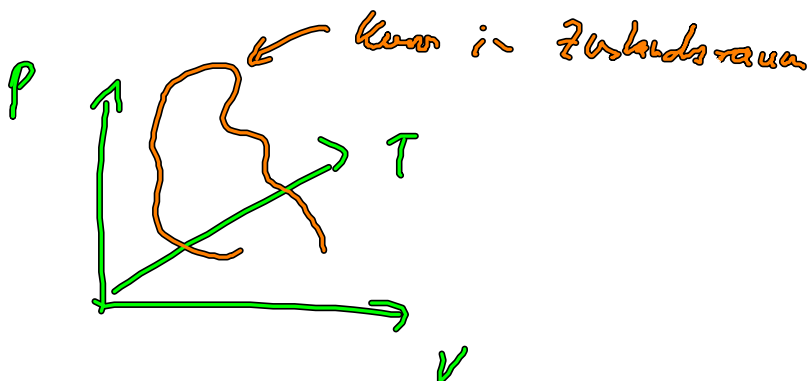
$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} \quad \text{Ausdehnungskoeffizient}$$

$$\kappa = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} \quad \text{Kompressibilität}$$

Dann wird die Exp.-Theorie Vgl. sagt.

f) Spezielle Prozesse

reversible Prozesse sind Abfolge v. Gleichgewichts Zuständen



Spezial: $d\bar{T}, dp, dV = 0$

$dQ = 0$ adiabatisch: isoliert v. Umgebung.

$dS = 0$ isentropisch

$c = \text{konst}$ polytrop

Polytropengleichung:

$$dQ = c dT = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_{v,N} dT + \left(\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial v} \right)_{T,N} + p \right) dV$$

Def. von c
abgeschriebe

$$c dT = c_v dT + (c_p - c_v) \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_{p,N} dV$$

Bezieh zw.

c_p und c_v nutzen

oben angedeutet

$$d\bar{T} + \frac{c_p - c_v}{c_v - c} \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_{p,N} dV = 0$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{p,N} dV + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{V,N} dp$$

aus $T = T(V, p, N)$
 dieses Zstgl.
 gewonnen.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{V,N} dp + \left[\left(1 + \frac{c_p - c_v}{c_v - c} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{p,N} \right] dV = 0$$

polytrope Zustandsgleich. in Differentialform

$$1 + \frac{c_p - c_v}{c_v - c} = \gamma \quad \text{"Polytrope Koeffizient"}$$

$$\frac{c_p - c}{c_v - c} = \gamma$$

Beispiel f. ideal Gas:

$$pV = nRT, \quad T = \frac{pV}{nR} \quad \text{als Zstgl. :}$$

$$Vdp + \gamma p dV = 0$$

$$-\gamma \frac{dV}{V} = \frac{dp}{p}$$

$$\rightarrow -\gamma \ln \frac{V}{V_0} = \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

$$\boxed{V P^\gamma = \text{konstant}}$$

Das ist die Polytrope gl. der
ideal gas