Systeme

- Isoliertes System: kein Austausch von Energie oder Masse (mikrokanonisch)
- geschlossenes System: kein Masseaustausch, aber Energieaustausch (kanonisch)
- offenes System: Energie-, Masseaustausch (großkanonisch)

ZUSTANDSBEGRIFF

QM: • – Projektor für Wellenfkt. zur Energie E, $|\Psi\rangle\langle\Psi|$
– Projektoren für WF zu verschiedenen Energien
• mikroskop. durch WF für Systeme mit sehr vielen Freiheitsgraden
• makroskop. z.B. für nanomech. Resonator

Klassisch: • Verteilungsfkt. im Phasenraum, mikroskop. Beschreibung

• makroskopisch im Zustandsraum der Zustandsvariablen (Zustandsgrößen)
Beispiel: Druck p, Temperatur T eines Gases mit N Molekülen

Thermodynamik

Thermodynamische Zustandsgrößen

Def: Gleichgewichtszustände sind Zustände, die sich zeitlich nicht ändern.

1) Volumen V

- Fraktale
- ART

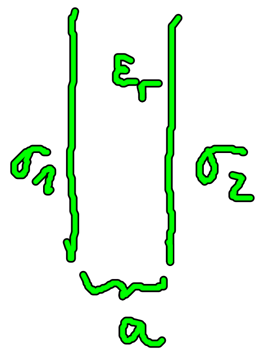
2) Teilchenzahl N

Def.: :=

3) Druck

$p = -\frac{\partial E}{\partial V}$, isolierte System

Aufgabe:



$W = F\, ds$

- extensive Zustandsgrößen: additive bei Zusammensetzung von Systemen
- intensive " : nicht additiv

4) Temperatur

a) Existenz der Temp. postulieren als „Nullter Hauptsatz"

b) über die Entropie S, $T = \frac{\partial E}{\partial S}\Big|_V$

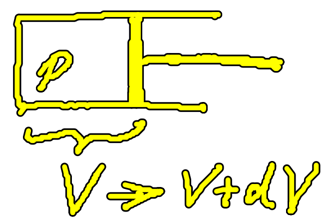
Gesamtenergie U, Arbeit und Wärme

Postulat: Für thermodynamische Systeme ist die Gesamtenergie U des Systems eine Zustandsgröße.

Änderungen der Gesamtenergie erfolgen durch

1) durch Verrichten von Arbeit δW, die sich durch wenige makroskopische Größen parametrisieren läßt, z.B. durch Volumenänderung $\to dV$

$$\delta W = -p\, dV$$



2) durch Austausch von Energie δQ, die sich nicht durch einfache makroskop., elektromechanische Größen parametrisieren läßt.

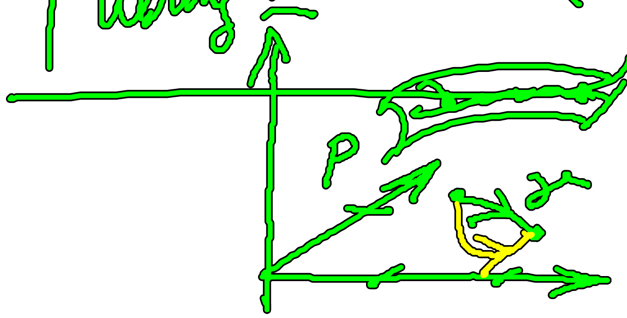
1. Hauptsatz: $$dU = \delta W + \delta Q$$

Energieerhaltung, auch für Nichtgleichgewichte.

Übung ≙ Tutorium

U als Zustandsgröße

Beispiel $U = U(p, V)$



Es gilt $U(p_2, V_2) - U(p_1, V_1) =$

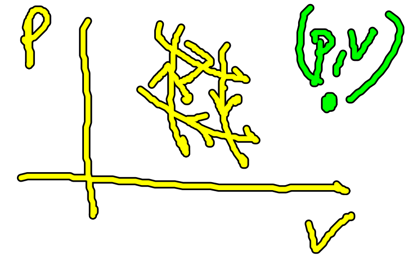
$$= \underbrace{\int \delta W}_{\gamma} + \underbrace{\int \delta Q}_{\gamma}$$

l.S.: hängt von Kurve γ nicht ab

Die verrichtete Arbeit hängt von γ ab

$$\Delta W = \Delta W[\gamma] = \int_\gamma \delta W$$
$$\Delta Q = \Delta Q[\gamma] = \int_\gamma \delta Q$$

Aufgabe: Berechne ΔW, ΔQ explizit für vollen Zyklus im Carnot-Prozeß



Mathematischer Einschub

Def: Eine Differentialform 1. Ordnung (Pfaffsche Form) ω hat die Form

$\omega(\underline{x}) = \omega_1(\underline{x})\, dx_1 + \dots + \omega_n(\underline{x})\, dx_n$
mit Funktionen $\omega_i(\underline{x})$

__Def:__ Eine Differentialform ω heißt exakt, wenn es eine Funktion f gibt mit

$$\omega = df = \frac{\partial}{\partial x_1} f(\underline{x})\, dx_1 + \dots + \frac{\partial}{\partial x_n} f(\underline{x})\, dx_n$$

Die Richtungsableitung von $f(\underline{x})$ in Richtung $d\underline{x} = \underline{h}$ ist

$$\omega(\underline{x})\,\underline{h} = df(\underline{x})\,\underline{h} = \vec{\nabla} f(\underline{x}) \cdot \underline{h}$$

$$= \frac{\partial}{\partial x_1} f(\underline{x}) \cdot h_1 + \dots + \frac{\partial}{\partial x_n} f(\underline{x})\, h_n$$

$$= (\partial_1 f, \dots, \partial_n f) \begin{pmatrix} h_1 \\ \vdots \\ h_n \end{pmatrix}, \quad |h| = \underline{1}$$

__Satz:__ Diff.form ω auf einer einfach zusammenhängenden Teilmenge des $\mathbb{R}^n$ ist exakt, falls

$$\frac{\partial \omega_i}{\partial x_j} = \frac{\partial \omega_j}{\partial x_i}, \quad i,j = 1 \dots n$$

__Beispiel__ 1) $\omega = \frac{-y\, dx}{x^2+y^2} + \frac{x\, dy}{x^2+y^2}$ nicht exakt

2) $\delta W = -p\, dV$ nicht exakt

3) $H = U + pV$ exakt

Enthalpie!

Beispiel: konservatives Kraftfeld $\vec{F}(\vec{x})$

Differential der Arbeit $\omega = \vec{F}\, d\vec{x}$

Kurvenintegral $\int_\gamma \vec{F}\, d\vec{x}$ wegunabhängig $\rightarrow$

$\Rightarrow$ existiert eine Funktion $-\phi(\vec{x})$

(– Potential)

$$\underbrace{\omega = \vec{F}}\, d\vec{x} = -d\phi(\vec{x}) = \underbrace{-\vec{\nabla}\phi}\, d\vec{x}$$

$$\Rightarrow \quad \vec{F} = -\vec{\nabla}\phi$$

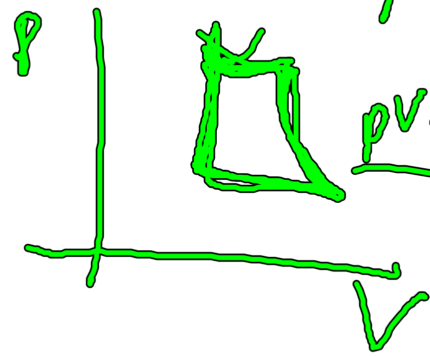
- Ist das Differential $\omega = df$ exakt, so sind Kurvenintegrale entlang einer Kurve $\gamma(t) \equiv \gamma_t$

$$\int_\gamma \omega \equiv \int_{t_0}^{t_f} \omega(\gamma_t)\,\dot{\gamma}_t\, dt = f(\gamma_{t_f}) - f(\gamma_{t_i})$$

Nur vom Anfangs- und Endpunkt abhängig

Hier in der TD Kurvenintegrale im Zustandsraum.

$p\,dV$



$pV^\gamma = \text{const}$