

5. Thermodynamik

Ziel: Beschreibung von Prozessen (Dynamik)

makroskopischer Systeme,

z.B. Druck: $p = p(t)$

im engen Sinn wird der Durchlauf
von Gleichgewichtszuständen gemeint.

im weiteren Sinn können auch

Nichtgleichgewichtszustände beschrieben werden

$\hat{=}$ irreversible oder Nichtgleichgewichtsthermodynamik

Sehr oft werden solche Prozesse über die Hauptsätze

der Thermodynamik beschrieben

(Aufgabe auf Formulierung: - offenes System o. geschlossen

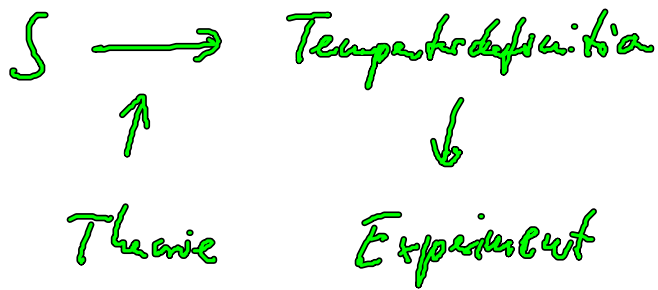
- Gleichgewichts- / Nichtgleichgewichtszustände)

Nullter Hauptsatz (Erkenntnis) $\rightarrow \exists T, \mu, p$ und sind

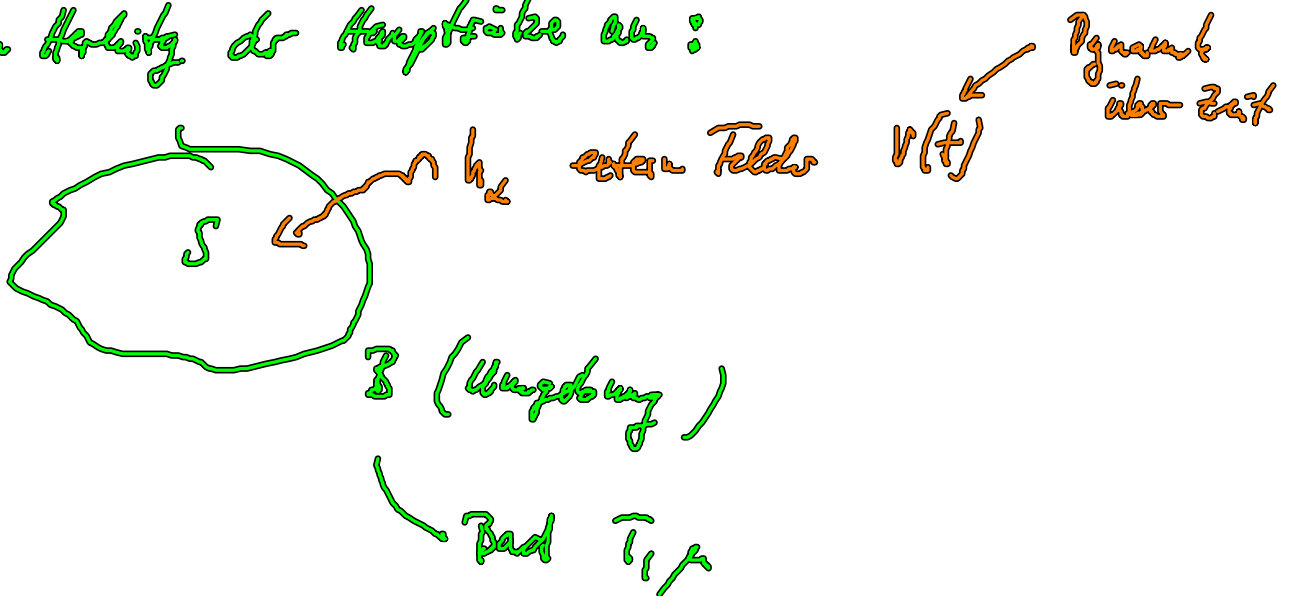
im Gleichgewicht über Potentiale (S) definiert

das gibt die Mgl. Messgröße zu definieren

(T, p) , schließt Lücke zwischen Experiment u. Theorie



weiter Herleitung der Hauptsätze aus:



5.1. Dynamische Prozesse und Klassifizierung

5.1.1. Zustandsvariablen / Prozessgrößen

Zustandsvariable sind Größe die ein makroskopische Zustand festlegen

Bsp: p, T, μ_0 / E, μ, N, V

können voneinander abhängig sein, es gibt ein minimal

könige Zahl um Zustand festzulegen

" — " intensive Zustandsgröße:
beim Halten eines Systems bleibt diese konstant

" - - - - " extensive Zustandsgröße:
beim Halten eines Systems werden diese halbiert

Prozessgrößen sind nicht zustandsabhängig

Sonde beschreibt den durchlaufenden dynamischen Prozess.

Bsp: Arbeit A / Wärme Q

5.1.2. Prozessklassifizierung

- im allgemeinen wird über $h_x(t)$ der Prozess gesteuert
und wenn beliebig kurze Zeite eine Rolle spielen in $h_x(t)$
dann um β das volle Programm gesteuert werden:

$$\text{Differentialgleichung } \dot{p}_{\text{aus}} = f(t)$$

schnell Quell

- Vereinfachung der Thermodynamik in eigenem Sinn:
nach der Präparation ein Gleichgewichtszustand ($\rho_{eq}(t)$)
gibt der System wieder ist festgewirkt über,
typische Zeit wird Relaxationszeit genannt τ_{relax}
- wenn $h_{\alpha}(t)$ sich langsam gegen τ_{relax} verändert und
 $h_{\alpha}(t)$ hat Zeitskala τ_{α} dann gilt $\tau_{relax} \ll \tau_{\alpha}$,
dann stellt sich immer „sofort“ wieder ein Gleichgewichtszustand
ein und es kommt zu einem Durchlauf von
Gleichgewichtszuständen („quasistatische Prozessführung“)

Theorie: wenn man im Gleichgewicht ist, so muß ein
Gleichgewichts-Statistisches Operator gelten:

kanonisch: $R_k = \frac{1}{Z_k} e^{-H(h_k(t))} \rho(t)$

Z_k \uparrow $\rho(t)$
hier ist ρ quant

\Rightarrow Zustandsgleich. d. flüchtigem gete, "zeitabhängig" unter

Typisch Relaxationszeit τ_{relax} hängt stark v. System ab:

Stöße zwisch. Moleküle / Elektronen: 10^{-12} s \approx 1 ps

5.2. Hauptsätze

5.2.1. Energiebegriff u. 1. Hauptsatz

Formulierung: Jeder thermodynamische besitzt ein extensives

Zustandsgröße, (innere) Energie genannt.

Bei ein Prozess kann E durch Wärme Q Arbeit geändert werden:

$$dE = \cancel{d}Q + \cancel{d}A$$

Wärme Arbeit-
zufuhr verrichtung.

Ableitung: Systemenergie: $H = H_S + H_B + H_{S-B}$

↙ Feld $h_d(t)$
↑ ↑ U_{WB}

$$\frac{d}{dt} H_S = \frac{i}{\hbar} [H, H_S] + \left(\frac{\partial H_S}{\partial t} \right)_{\text{ext}} \quad \begin{matrix} \text{Umgeb.} \\ \text{Umgeb. + System} \end{matrix} \quad \text{(Heisenberg-} \\ \text{bildg.)}$$

$\text{weil } [H_S, H_S] = [H_b, H_S] = 0$

$$\langle H_S \rangle = E$$

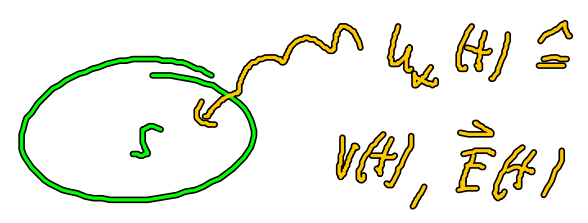
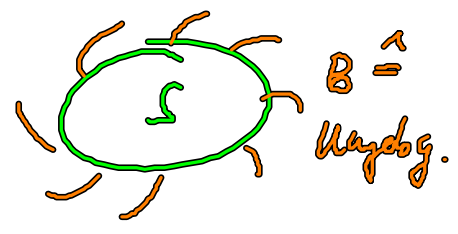
$$\frac{d}{dt} E = \frac{i}{\hbar} \langle [H_{sb}, H_S] \rangle + \left\langle \left(\frac{\partial H_S}{\partial t} \right)_{\text{ext}} \right\rangle \quad \text{Energiebilanz d. Systems}$$

Energieaustausch
mit Umgebung

bestimmt
 $h_w(t)$

« Wärmeübertrag »

« Arbeitsleistung »



formuliert, Integrieren über ein Zeitintervall $[\tau_0, \tau]$

des Prozesses:

$$\underbrace{E(t_1) - E(t_0)}_{\Delta E \text{ Energie änderg.}} = \underbrace{\int_{t_0}^{t_1} dt \langle \dot{Q}_s \rangle}_{\Delta Q \text{ Wärmeeiberg.}} + \underbrace{\int_{t_0}^{t_1} dt \langle \dot{A}_s \rangle}_{\Delta A \text{ Arbeitsverrichtg.}}$$

→ $\Delta E = \Delta Q + \Delta A$ sind endliche (kein differentielle) Ausdrücke

differentielle Formulierung ist lediglich formal Schreibweise:

kleine Differenz im Grenzübergang $\Delta \rightarrow d$

$$dE = \cancel{dQ} + \cancel{dA} \Rightarrow \underline{\underline{dX}}$$

↑ ist exaktes ↑ kann als vollständige Diff. nicht abgeleitet werden

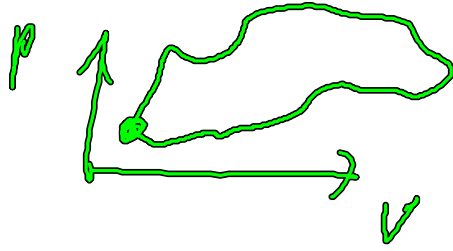
man kann f als ein Formelzeichen verwenden

(Pfaffsche Differentialform)

es gelten nicht die üblichen Regeln wie f. Differential

insbesondere: bei Kreisprozessen (gleich Anfang- und Endpunkt)

in Zustand τ (wenn) ist $\oint dE = 0$, i.e. $\oint dY \neq 0$.



$$e^{-pN} \sim V(t)$$

5.2.11. Arbeit

$$\Delta A = \int_{t_0}^{t_1} dt' \left\langle \left(\frac{\partial H_S}{\partial t} \right)_{t'} \right\rangle, \quad H_S = H_S(h_\alpha(t))$$

$$\left\langle \left(\frac{\partial H_S}{\partial t} \right)_{t'} \right\rangle = \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial H_S}{\partial h_{\alpha}} \right) \dot{h}_{\alpha}(t) = - \sum_{\alpha} M_{\alpha} \dot{h}_{\alpha}(t)$$

Werkze eingeführt verallgemeinerte Kraft $M_{\alpha} = - \left(\frac{\partial H_S}{\partial h_{\alpha}} \right)$

externes Feld h_{α}

verallgemeinerte Kraft M_{α}

Teilchenzahl $N(t)$

$$-\mu = - \left(\frac{\partial H_S}{\partial N} \right)$$

chemisch Arbeit

chemisch Potenzial =
entspricht Energie die man
benötigt um System 1
Teilchen zuzufügen ($\Delta N = 1$)

Volumen $V(t)$

$$p = - \left(\frac{\partial H_S}{\partial V} \right)$$

Druck =
Energieänderung pro Volumenänderung.
Komprimierung $\Delta V < 0 \rightarrow p \uparrow$

Volumenarbeit

elektrisch Feld $E(t)$

$$P = - \left\langle \frac{\partial H_S}{\partial E} \right\rangle$$

Polarisation ist Energieänderung
pro Teil der angelegten Felds

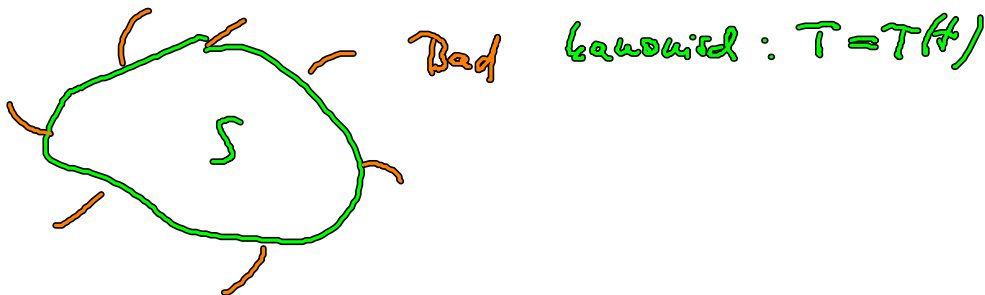
$$H_S = - \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Vektorprodukt}}}{P \cdot E}$$

dielektrisch Arbeit

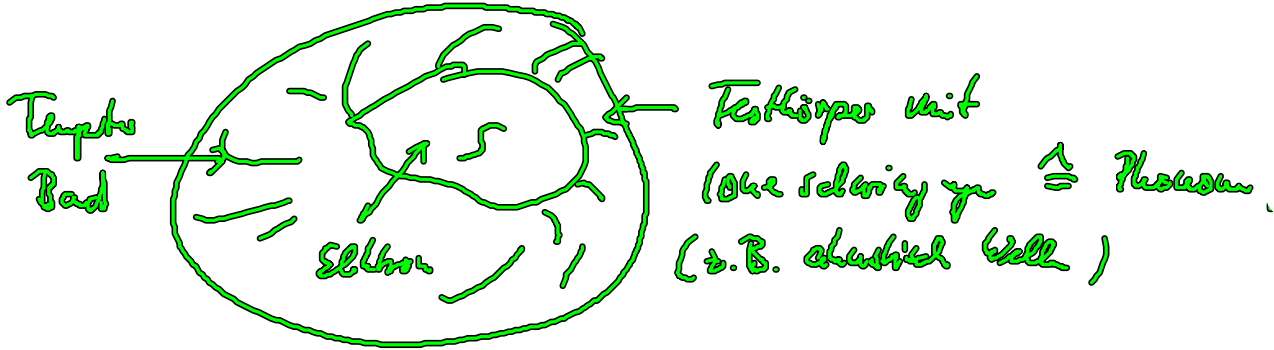
gute Bsp: Gravitationsfelder, magnetisch Felder ...

5.2.12. Wärme

$$\Delta Q = \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t_1} dt \langle [H_S, A_r] \rangle$$



Bsp f. H_{S-b} , Elektron-Phonon-Wechselwirkung



$$H_{S-B} = \sum_{\text{alle Prozesse}} \left[\begin{array}{c} \text{Photonemission} \\ \downarrow \\ n^B(T) \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Photonabsorption} \\ \uparrow \\ T = T(t) \end{array} \right]$$

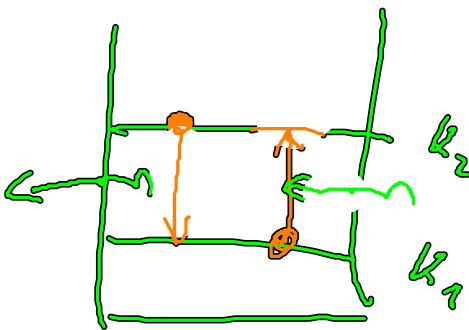
Photonen gehen zu und von

Bad verteilt ab H_{S-B} von T

$$\approx \sum_{\text{Modultypen}} \mathcal{D} (b^+ + b^-) a_{k_1}^+ a_{k_2}^-$$

gleich d. elektron. Zustände

Photonen



Elektronen -
wechsel

Photon absorbiert, ein Photon

5.2.2. Entropie und zweiter Hauptsatz

Formulierung: Jedes thermodynamische System besitzt eine extensive Zustandsgröße S, Entropie genannt.

a) Die Änderung der Entropie in einem geschlossenen System

(unvollständig) ist $\frac{dS}{dt} \geq 0$ (auch f. Nichtgleichgewicht)

b) Bei quasistatischer Prozessführung in offenen Systemen gilt:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (\text{auch im f. Gleichgewicht gültig})$$

Entropie definition:

$$S = y(\rho) = -k \sum p_i \ln p_i$$