

Beispiel für eine endliche Beobachtungsebene

die zum 2. Hauptsatz der Thermodynamik führt:

Statt alle $p_{uu'}$ (inklusive $u \neq u'$) zu beobachten reduzieren wir auf $p_{uu'} \delta_{uu'} = p_{uu}$, damit werden Quanta-
interferenzen zwischen Zuständen weggelassen

$$p_{uu'} \longrightarrow p_{uu}$$

Quantenwelt

klassisch Welt mit 2. HS

auf dieser Grundlage Beweis $\frac{dS}{dt} \geq 0$ für geschlossene

Systeme: $p_{uu} = p_u$

Boltzmann H -Feld „ H_B “ als Hilfsgröße

$$H_B = \sum_u p_u \ln p_u, \quad S = -k H_B$$

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

$$= \sum_{u, u'} \langle u | \underbrace{\rho(u')}_{=1} \langle u' | \ln \rho(u) \rangle \quad | \rho_{uu'} = \langle u | \rho(u') \rangle$$

$$= \sum_{u, u'} \rho_{uu'} \rho_{uu'} = \sum_{u, u'} \delta_{uu'} \rho_{uu}$$

$$= \sum_u \rho_{uu} \langle u | \ln \rho(u) \rangle, \quad \rho(u) = \rho_{uu}$$

$$= \sum_u \rho_{uu} \ln \rho_{uu}$$

$$\frac{d}{dt} H_B = \sum_u \left(\dot{\rho}_{uu} \ln \rho_{uu} + \rho_{uu} \frac{1}{\rho_{uu}} \dot{\rho}_{uu} \right)$$

$$= \sum_u \dot{\rho}_{uu} \ln \rho_{uu} + \underbrace{\sum_u \frac{d}{dt} \rho_{uu}}_{=0}$$

$$\frac{d}{dt} \sum_u \rho_{uu} = \frac{d}{dt} 1 = 0$$

$$\frac{d}{dt} H_B = \sum_u \dot{\rho}_{uu} \ln \rho_{uu}$$

für $\rho_{uu}(t)$ gilt ein Mastergleichung:

$$\dot{\rho}_{uu} = - \sum_m P_{u \rightarrow m} \rho_{uu} + \sum_m P_{u \leftarrow m} \rho_{mm}$$

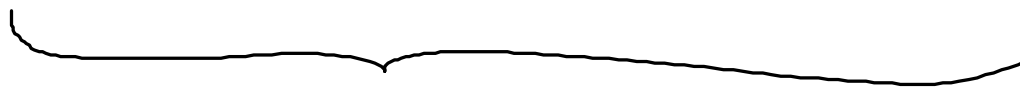
(Vorlesg. zur Mastergleichg.) $P_{u \rightarrow u} = P_{u \leftarrow u}, \equiv P_{uu}$
 zur Herleitung $\rho_{u \leftarrow u} \rightarrow \delta_{uu} \rho_u$

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

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

für die das
 Summations-
 indices
 $u \leftrightarrow m$

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



addiere die beiden letzten Zeilen

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



≥ 0

(Monotonie von $x, \ln x$)

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

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

Beispiel

Zweiwirensystem - Mastergleichg.

— (2)

— (1)

$$\dot{\rho}_1 = -\mathcal{P}\rho_1 + \mathcal{P}\rho_2$$

$$\mathcal{P}_{12} \equiv \mathcal{P}$$

$$\dot{\rho}_2 = -\mathcal{P}\rho_2 + \mathcal{P}\rho_1$$

$$\rho_1 + \rho_2 = 1$$

Lösung für Anfangsbeding. $\rho_1(t=0) = 0$, $\rho_2(t=0) = 1$

—●— (2)

$$\rho_1 = \rho_2 = \frac{1}{2}$$

→

— (1)

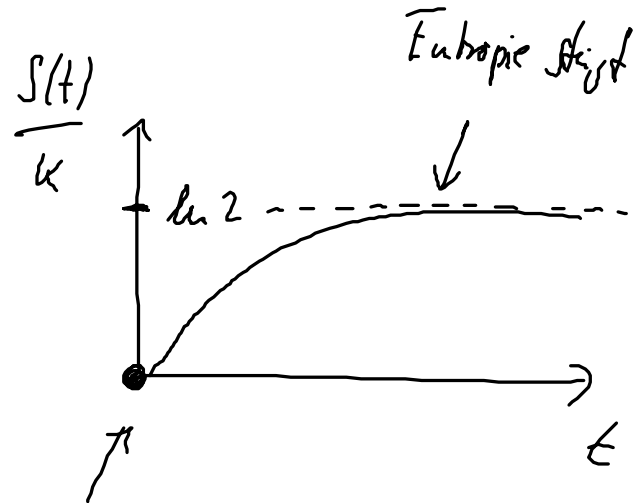
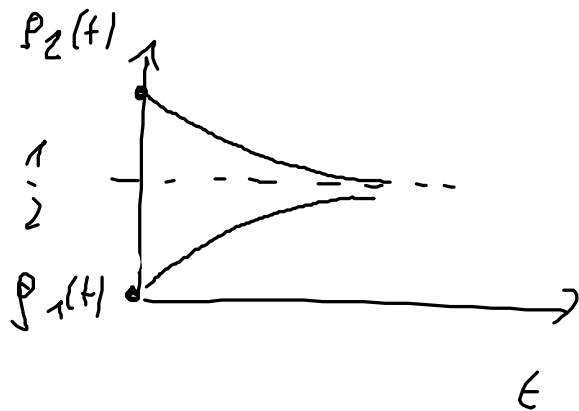
—●—

$$\rho_1 = \frac{1}{2} (1 - e^{-2\mathcal{P}t}) \rightarrow \frac{1}{2}$$

$$\rho_1 = \frac{1}{2} (1 + e^{-2\mathcal{P}t}) \rightarrow \frac{1}{2}$$

($t \rightarrow \infty$)

Zeigt den Übergang von Nichtgleichgewicht ins Gleichgewicht.



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

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

Wichtig: geschlossenes System (a) ✓

gilt: offenes System (b)

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

Beweis von (b):

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

↑
1. HS

↑
 $\rho \equiv R$
Gleichgewichtsoperator

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

um ρ $\notin Q$ sein $\Leftrightarrow \rho \notin A$, weil $H = H(h_\alpha)$ diese externen Felder enthält
(letzte VL)

brauche noch die flüssigkeitsgleichung:

kanonisch:

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

Observation im
kanonischen Ensemble
1. Hauptsatz oben:

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

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

Zusammenhang zwisch. Entropie änder. + übertragener Wärme

bei ein gleichgewichts vorgang. ($\rho \rightarrow \underline{R_k}$ kanonisch),

muß langsam geschehen, weil Mastergleichung näher ungen.

5.2.3. Dritter Hauptsatz: Entropie am Nullpunkt

Formulierung

Die Gleichgewichtsentropie geht am absoluten Nullpunkt ($T=0$) gegen Null.

Ableitung

$$p_u = \frac{1}{Z_k} e^{-\epsilon_u/kT} \quad \text{kanonische Verteilung.}$$

(gleichgewicht)

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

$$\{\epsilon_u\} \equiv \{\epsilon_u\} \quad \{u = 1, 2, \dots\}$$

$\epsilon_0 \quad \text{---} \quad (0)$

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

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

$$S = 0$$

$$T \rightarrow 0$$

~~TOR für Deutschland~~

Wie viele?

Kommentar: eins mehr als je zuvor!

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:

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

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

dh. fittsche glg. 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 Zustgl. kalorisch Zustandgl.

5.4. Grundlegend Prozesse und Beziehungen

a) verallgemeinerte Kräfte

chemisch / Ausdehnungsarbeit

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

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

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

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

in β interpretiert und

und λ_{α} für β setz und werden

$$M_\alpha : P \quad , \quad -\mu$$

$$h_\alpha : V \quad , \quad N$$

b) Prozessbeziehung nach:

festgelegte Bedingungen im Exp.:

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

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

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

c) spezifische Wärme:

$$\left(\text{in Statist. } c_v = \frac{\partial E}{\partial T} : \text{Konstant Volumen} \right)$$

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

die Wärme die man braucht um
Körper um ΔT zu erwärmen
 ΔT

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

Volumen

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

\uparrow
 2. NS f. off. System

$$\uparrow$$

$dN = 0,$
 Teilzahl konstant

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

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

$$N = \text{konstant}$$

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

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

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

1) man kann zunächst Prozesse mit $dV = 0$ ansehen

die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist

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

↑
konstantes V

2/ man kann auch $dp = 0$ annehmen

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

↑
konstante Druck

↑
Umgebungsdampf

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

→ um c_p zu bestimmen braucht man die thermisch und die kalorische Zustandsgleichung.

Bsp: ideales Gas:

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

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

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

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

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

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

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

beschreibt den Anteil der Wärme der in die Volumenarbeit geht

d) Zusammenhang zwischen kalorischer und thermischer Zustandsgleichung.

Behauptung: aus einer der beiden kann die zweite berechnet werden

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

$$E = E(T, V, N)$$

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

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

Vergleichen mit der vollständigen Differential für dS , $S = S(E, N, V)$
 $= S(E(T, V, N), N, V)$

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

Differentiale vergleichen

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

und ∂_V

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

und ∂_T diffie

und gleichsetzen

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

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

Differentialgleichung für E , wenn p bekannt oder
für p wenn E bekannt:

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

$$E \leftrightarrow p$$

e) Zusammenhang von c_p und c_v und weitere experimentelle Größen

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

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

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

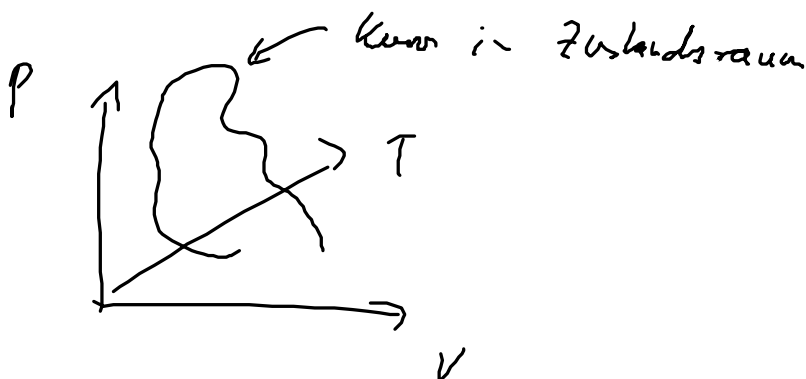
$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, N} \quad \text{Ausdehnungskoeffizient}$$

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

Damit wird die Exp.-Theorie Vgl. mögl.

f) Spezielle Prozesse

reversible Prozesse sind Abfolge v. Gleichgewichtszuständen



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

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

$dS = 0$ isentropisch

$c = \text{konst}$ polytrop

Polytrophengleichung:

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

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 ausgedr.

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

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{p, N} dV + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{V, N} dp \quad \text{aus } T = T(V, p, N) \\ \text{this side Zstgl.} \\ \text{gewonnen.}$$

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

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:

$$pV = NkT, \quad T = \frac{pV}{Nk} \quad \text{als Zstgl. :}$$

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

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

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

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

Das ist die Polytrope gl. der
ideal gas