

## 5. Thermodynamik

Ziel: Beschreibung von Prozessen (Dynamik)

makroskopischer Systeme,

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

im engen Sinn wird das Durchlaufen  
von Gleichgewichtszuständen gemeint.

im weiteren Sinn können auch

Nichtgleichgewichtszustände beschrieben werden

$\hat{=}$  irreversible oder Nichtgleichgewichtsthermodynamik

Selbst oft werden solche Prozesse über die Hauptsätze  
der Thermodynamik beschrieben

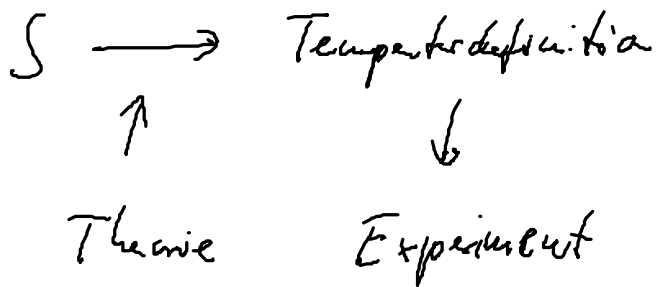
(aufpassen auf Formulierung: - offene Systeme o. geschlossen  
- Gleichgewichts- / Nichtgleichgewichtszustände)

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

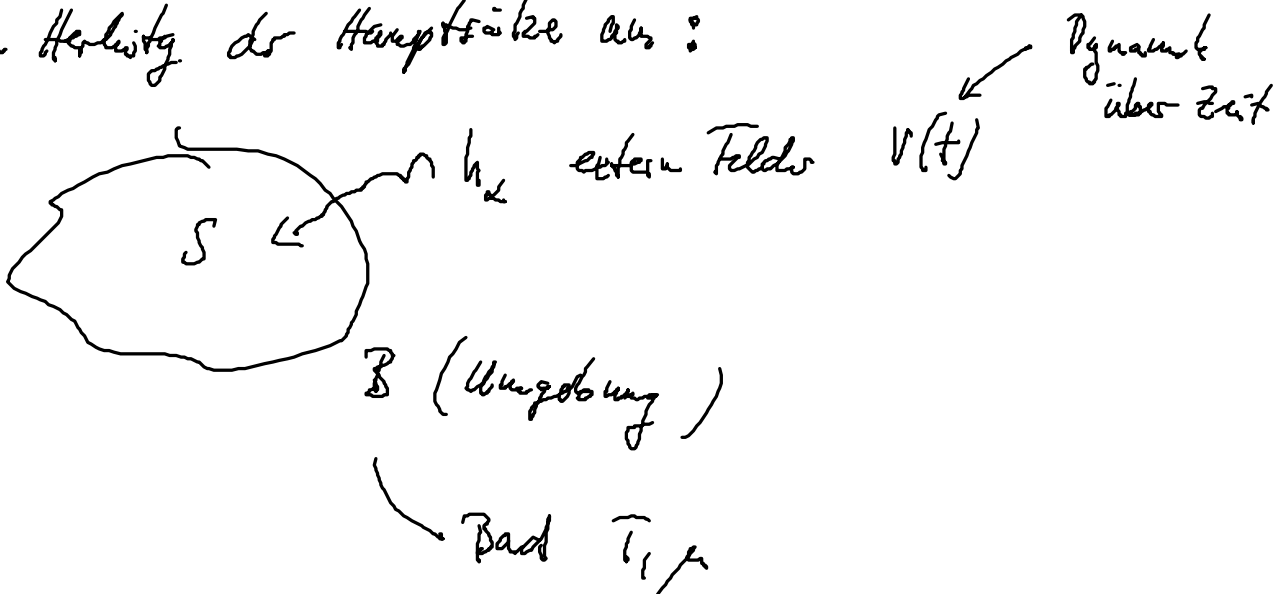
im Gleichgewicht über Potentiale ( $S$ ) definiert

das gibt die Mgl. Messgrößen zu definieren

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



Weitere Herleitung des Hauptsatzes aus:



## 5.1. Dynamische Prozesse und Klassifizierung

### 5.1.1. Zustandsvariablen / Prozessgrößen

Zustandsvariable sind Größe die ein makroskopische Zustand

festlegen Bsp:  $p, T, \mu_0$  //  $E, \mu, N, V$

können voneinander abhängig sein, es gibt ein minimal

könige Zahl um Zustand festzulegen

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

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

Prozessgrößen sind nicht zustandsabhängig

Sollen beschreiben den durchlaufenden dynamischen Prozess.

Bsp: Arbeit  $A$  / Wärme  $Q$

### 5.1.2. Prozessklassifizierung

- im allgemeinen wird über  $h_\alpha(t)$  der Prozess gesteuert  
und wenn beliebig kurze Zeiten eine Rolle spielen in  $h_\alpha(t)$   
dann um  $\beta$  das volle Programm gerechnet werden:

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

• Vereinfachung der Thermodynamik in eigenem Sinn:

nach der Präparation ein Mittelgliedgleichgewichtszustand ( $h_\alpha(t)$  kurzan)

geht der System wieder ins fließgleichgewicht über,

typische Zeite wird Relaxationszeit genannt  $\tau_{relax}$

- wenn  $h_\alpha(t)$  sich langsam gegen  $\tau_{relax}$  verändert und

$h_\alpha(t)$  hat Zeitskala  $\tau_\alpha$  dann gilt  $\tau_{relax} \ll \tau_\alpha$ ,

dann stellt sich immer "sofort" wieder ein fließgleichgewichtszustand ein und es kommt zu einem Durchlaufen von

fließgleichgewichtszuständen ("quasistatische Prozessführung")

Theorie: wenn man im Gleichgewicht ist, so muß ein

Gleichgewichts-Statistisches Operator gelten:

kanonisch: 
$$\rho_k = \frac{1}{Z_k} e^{-H(h_\alpha(t)) \beta(t)}$$

z.B.  $\uparrow$   $\nearrow$   
hier ist  $\beta$  Quant

$\Rightarrow$  Zustandsgleich. d. flüssigen mit gelte "zeitabhängig" weiter

Typisch Relaxationszeit  $\tau_{\text{relax}}$  hänge stark v. System ab:

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

## 5.2. Hauptsätze

### 5.2.1. Energiebegriff u. 1. Hauptsatz

Formulierung: Jeder thermodynamischen besitzt eine extensive

Zustandsgröße, (innere) Energie genannt.

Bei einem Prozess kann  $E$  durch Wärme  $Q$  oder Arbeit  $A$  geändert werden:

$$dE = \underset{\substack{\text{Wärme} \\ \text{zufuhr}}}{\cancel{dQ}} + \underset{\substack{\text{Arbeits-} \\ \text{leistung}}}{\cancel{dA}}$$

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

$\leftarrow$  Feld  $h_x(t)$

$\uparrow$   $\uparrow$   $\uparrow$   $UW$

Umgabg.

Umgabg. + System

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

$$\langle H_S \rangle = E$$

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

$$\frac{d}{dt} E = \frac{i}{\hbar} \underbrace{\langle [H_{sb}, H_S] \rangle}_{\text{Energie aus Tausch mit Umgebung}} + \underbrace{\left\langle \left( \frac{\partial H_S}{\partial t} \right)_{ext} \right\rangle}_{\text{bestimmt } h_{ext}(t)} \quad \text{Energiebilanz z. d. System}$$

Energie aus Tausch mit Umgebung

bestimmt

$h_{ext}(t)$

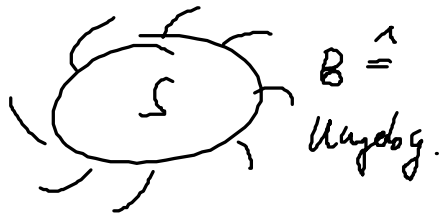
$\uparrow$

$\frac{\partial}{\partial t}$

$\Downarrow$

« Wärmeübertrag »

« Arbeitsleistung »



formulär, Integrieren über ein Zeitintervall  $[t_0, t]$

des Prozesses:

$$\underbrace{E(t_1) - E(t_0)}_{\Delta E \text{ Energie änderg.}} = \underbrace{\int_{t_0}^{t_1} dt \langle \dot{H}_{SB}, \dot{H}_S \rangle}_{\Delta Q \text{ Wärm übertr.}} + \underbrace{\int_{t_0}^{t_1} dt \langle \partial_t \dot{H}_S \rangle}_{\Delta A \text{ Arbeit verrichtg.}}$$

$\rightarrow \Delta E = \Delta Q + \Delta A$  sind endliche (kein differenziell) Ausdrücke

differenzielle Formulierung ist lediglich formal Schreibweise:

klein Differenz im Grenzübergang  $\Delta \rightarrow d$

$$\begin{array}{ccc}
 dE & = & dQ + dA \Rightarrow \underline{\underline{dX}} \\
 \uparrow & & \uparrow \quad \nearrow \\
 \text{ist okay} & & \text{kann als vollständige Diff. nicht abgeleitet werden}
 \end{array}$$

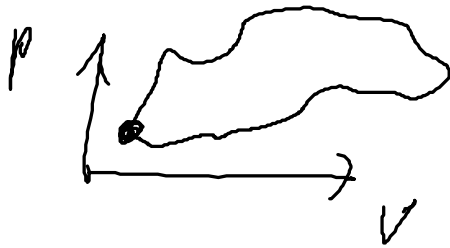
man kann  $f$   $d$  ein Formulierung verwenden

(Pfaffsche Differentialform)

es gelten nicht die üblichen Regeln wie f. Differentiale

insbesondere: bei Kreisprozessen (gleich Anfang- und Endpunkt)

in Zustand  $\tau$  (wenn) ist  $\oint d\vec{E} = 0$ , i.a.  $\oint d\vec{E} \neq 0$ .



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

### 5.2.11. Arbeit

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

$$\left\langle \left( \frac{\partial H_S}{\partial t} \right)_{\text{ext}} \right\rangle = \sum_{\alpha} \left( \frac{\partial H_S}{\partial h_{\alpha}} \right) \dot{h}_{\alpha}(t) = - \sum_{\alpha} M_{\alpha} \dot{h}_{\alpha}(t)$$

haben eingeleitet verallgemeinerte Kraft  $M_{\alpha} = - \left\langle \frac{\partial H_S}{\partial h_{\alpha}} \right\rangle$

externes Feld  $h_{\alpha}$

verallgemeinerte Kraft  $M_{\alpha}$

Teilchenzahl  $N(t)$

$$-\mu = - \left\langle \frac{\partial H_S}{\partial N} \right\rangle$$

chemische Arbeit

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

Volumen  $V(t)$

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

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 Energieüberg.  
pro Teil des angeregten Feldes

$$H_S = - P \cdot E$$

↑  
Dipoldichte

dielektrisch Arbeit

weitere Bsp: Gravitationsfelder, magnetisch Felder ...

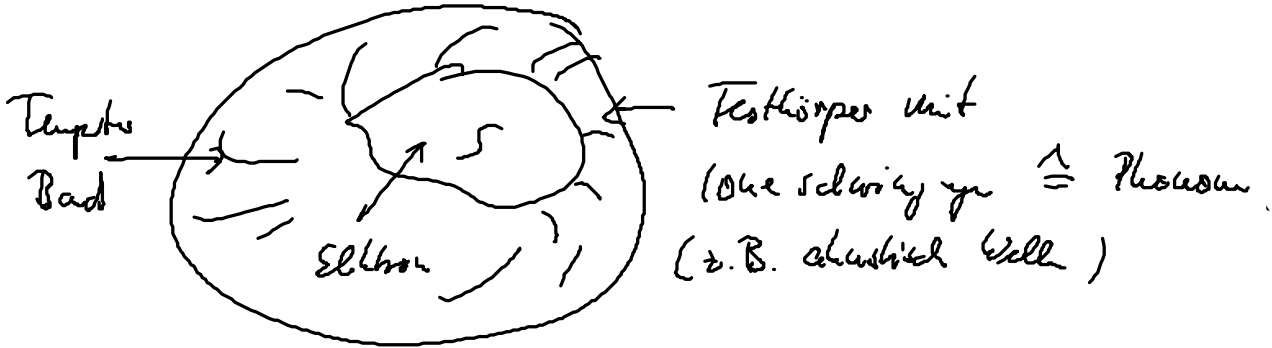
5.2.12. Wärme

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



Bad kanonisch:  $T = T(t)$

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



$$H_{S-b} = \sum_{\text{alle Prozesse}} \left[ \begin{array}{c} \text{---} \bullet \text{---} \rightarrow \\ \downarrow \text{wavy arrow} \\ \text{Photonemission} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{---} \bullet \text{---} \rightarrow \\ \uparrow \text{wavy arrow} \\ \text{Photonabsorption} \end{array} \right]$$

$n^B(T)$   
↖  $T = T(t)$

Phosonen beschreiben genau z.B. das  
Bose verteilung als Fkt. von T

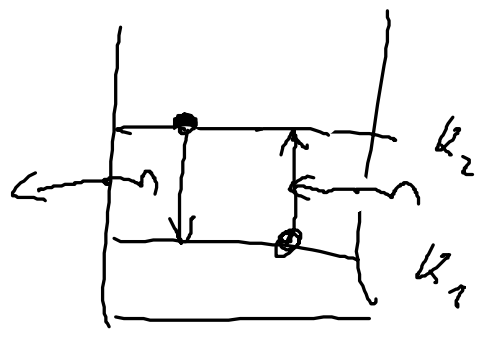
$$\approx \sum_{\mathbf{k}} D(\mathbf{k}) (b^{\dagger} + b) a_{\mathbf{k}_1}^{\dagger} a_{\mathbf{k}_2}$$

↖ Gleichheit d. Zustände

↖ Erhaltungssatz -  
↖ Mischung

↖ Photon erzeugt

↖ Vermittler



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

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

b) Bei quasistatischer Prozessführung in offenen Systemen gilt:

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

Entropie definition:

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