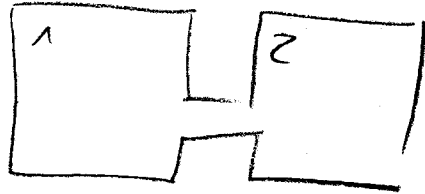


IV.2. Stabilität und Suszeptibilitäten

Betrachte wieder 2 Systeme im Kontakt. Das Gesamtsystem ist abgeschlossen.

Zwischenwand erlaubt Austausch von Wärme und Volumen



$$E = \text{const} \\ \text{mit } E \approx E_1 + E_2$$

$$V = V_1 + V_2 = \text{const}$$

$$N_1 = \text{const}, N_2 = \text{const}$$

Gesamtentropie

$$\rightarrow S \approx S_1 + S_2 \quad \text{mit} \quad S_1 = S_1(E_1, V_1) \\ S_2 = S_2(E_2, V_2)$$

Betrachte Änderungen von S bei kleinen Fluktuationen der Parameter: (beachte: z.B. $\frac{\partial S}{\partial E_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1}$ etc.)

$$\delta S = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \delta E_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \delta E_2 + \frac{\partial S_1}{\partial V_1} \delta V_1 + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \delta V_2$$

$$+ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} (\delta E_1)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} (\delta E_2)^2$$

$$+ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S_1}{\partial V_1^2} (\delta V_1)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S_2}{\partial V_2^2} (\delta V_2)^2$$

$$+ 2 \cdot \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1 \partial V_1} \delta E_1 \delta V_1 + 2 \cdot \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2 \partial V_2} \delta E_2 \delta V_2$$

+ Terme dritter Ordnung

Dabei haben wir benutzt, dass z.B. $\frac{\partial^2 S}{\partial E_1 \partial V_2} = 0$ da $S = S_1 + S_2$!

benutze jetzt (siehe auch Kapitel II.7.)

$$E = \text{const} \Rightarrow \delta E_1 = -\delta E_2$$

$$V = \text{const} \Rightarrow \delta V_1 = -\delta V_2$$

$$\text{und } T_1 = T_2 = T$$

$$p_1 = p_2 = p$$

im Gleichgewicht

} \Rightarrow Terme 1. Ordnung
verschwinden!

$$\begin{aligned} \Rightarrow \delta S &\approx \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} \right) (\delta E_1)^2 \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial V_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial V_2^2} \right) (\delta V_1)^2 \\ &+ \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1 \partial V_1} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2 \partial V_2} \right) \delta E_1 \delta V_1 \end{aligned}$$

Gleichgewicht: E_1 und V_1 stellen sich so ein,
daß S maximal!

\Rightarrow Jede Fluktuation muß zu einer Verringerung
von S führen

\Rightarrow es muß gelten: $\delta S < 0$!

Vereinfachung: 2 gleich große Subsysteme
(und gleichartige)

$$\rightarrow \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} = \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} \quad \text{etc.}$$

einsetzen

$$\Rightarrow \delta S \approx \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} (\delta E_1)^2 + \frac{\partial^2 S_1}{\partial V_1^2} (dV_1)^2$$

$$+ 2 \cdot \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1 \partial V_1} \leq 0 !$$

umschreiben

$$\delta S \approx (\delta E_1 \quad dV_1) \overbrace{\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} & \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1 \partial V_1} \\ \frac{\partial^2 S_1}{\partial V_1 \partial E_1} & \frac{\partial^2 S_1}{\partial V_1^2} \end{pmatrix}}^{\underline{C}} \begin{pmatrix} \delta E_1 \\ dV_1 \end{pmatrix}$$

quadratische Form!

$\Rightarrow \delta S \leq 0$ erfüllt falls \underline{C} ~~positiv~~ negativ definit!

i) $\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} < 0$

ii) $\det \underline{C} \geq 0$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} \frac{\partial^2 S_1}{\partial V_1^2} - \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1 \partial V_1} \right)^2 \geq 0$$

alternativ:
beide Eigenwerte
sind negativ

Zu i) lasse Index 1 weg

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T} \right) \Big|_V = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial E} \Big|_V = -\frac{1}{T^2} C_V^{-1}$$

Ableitung bei konstantem Volumen!

$$\text{mit } C_V = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V = T \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_V \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_V = \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_V$$

i) impliziert also, dass

$$C_V \geq 0 \quad | \quad \text{"Thermische Stabilitätsbedingung"}$$

Bedeutung:

Zufuhr von Energie führt zu einer Erhöhung der Temperatur $\left(\frac{\partial T}{\partial E} \Big|_V > 0 \right)$

Beachte auch:

Die Aussage $C_V \geq 0$ ist konsistent mit der statistisch-physikalischen Interpretation, nach der

$$C_V \sim \langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle$$

zu ii) $\det C \leq 0!$ - 117 -

benutze
 $\frac{\partial S}{\partial E}|_V = \frac{1}{T}$
 $\frac{\partial S}{\partial V}|_E = \frac{P}{T}$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} \right)^2$$

$$= \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T} \right) \Big|_V \cdot \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{P}{T} \right) \Big|_E - \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{P}{T} \right) \Big|_V \cdot \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \right) \Big|_E$$

Das ist eine Jacobi-Determinante!

$$\begin{aligned} \frac{\partial(f,g)}{\partial(u,v)} &\equiv \frac{\partial f / \partial g}{\partial u / \partial v} \Big|_u - \frac{\partial g / \partial f}{\partial u / \partial v} \Big|_u \\ &= \frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} \frac{\partial(x,y)}{\partial(u,v)} \end{aligned} \quad \text{Kettenregel}$$

hier:

$$\frac{\partial \left(\frac{1}{T}, \frac{P}{T} \right)}{\partial(E,V)} = \frac{\partial \left(\frac{1}{T}, \frac{P}{T} \right)}{\partial(T,V)} \frac{\partial(T,V)}{\partial(E,V)}$$

$$= \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \right) \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{P}{T} \right) - \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \right) \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T} \right) \right)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E} \Big|_V \frac{\partial V}{\partial V} \Big|_E - \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_E \frac{\partial V}{\partial E} \Big|_V \right)$$

$$= \left(-\frac{1}{T^2} \cdot \frac{1}{T} \frac{\partial P}{\partial V} \Big|_T \right) \left(\frac{\partial T}{\partial E} \Big|_V \right)$$

$$= -\frac{1}{T^3} \frac{\partial P}{\partial V} \Big|_T \frac{\partial T}{\partial E} \Big|_V \quad \rightarrow$$

benutze noch:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial E} \right|_V = C_V^{-1}$$

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T = -V \cdot \chi_T^{-1}$$

$$\left(\chi_T = -\frac{1}{T} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T \right)$$

\Rightarrow (i)

$$\boxed{\frac{1}{T^3 V \chi_T C_V} \geq 0} \quad !$$

\Rightarrow mit $C_V \geq 0$ auch

$$\boxed{\chi_T \geq 0}$$

also: Vergrößerung des Volumens führt zur Verkleinerung des Drucks!

beachte auch

$$\chi_T \sim \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle \quad \text{im großkanonischen Ensemble}$$

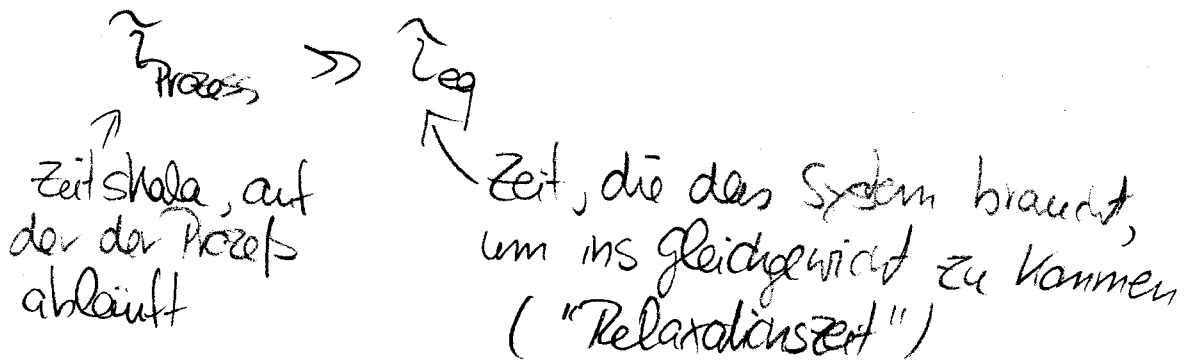
$$\chi_T \sim \langle (V - \langle V \rangle)^2 \rangle \quad \text{im Druckensemble}$$

IV.3. Thermodynamische Prozesse

Vorgänge, die während des gesamten Zeitverlaufs oder mindestens im Anfangs- und Endzustand durch Gleichgewichts-Thermodynamik beschrieben werden können.

Begriffe

quasistatisch: System ist in jeder Moment im Gleichgewicht



reversibel: umkehrbar

beachte: reversibel \Rightarrow quasi-statisch aber nicht umgekehrt!

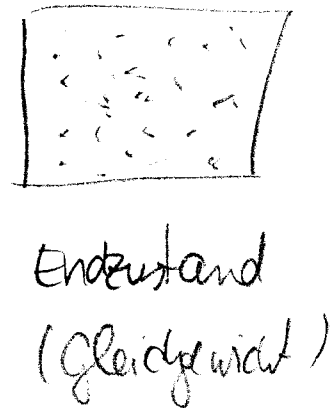
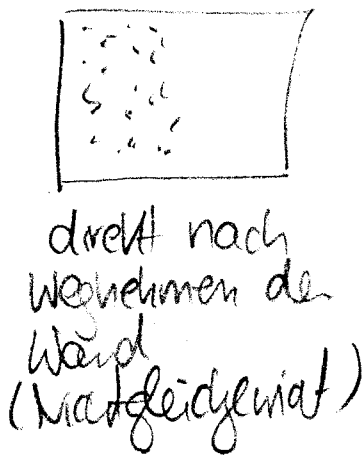
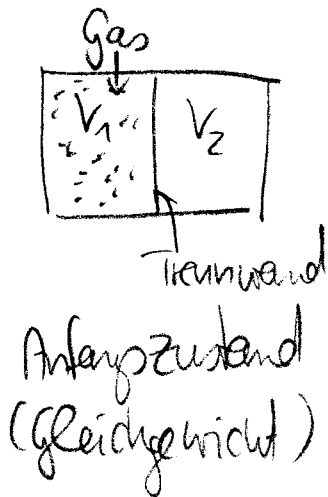
irreversibel: Beispiel: Übergang vom Nichtgleichgewicht ins Gleichgewicht

- isobar: Prozess mit $P = \text{const}$
- isotherm: $T = \text{const}$
- isentrop: $S = \text{const}$
- isochor: $V = \text{const}$
- adiabatisch: $\delta Q = 0$

Beispiele

a) Gay-Lussac - Versuch

adiabatische Expansion eines Gases (Gesamtsystem ist isoliert, d.h. $dQ=0$)



intuitiv erkennt man:
irreversible Prozess!

betrachte der Einfachheit halber zunächst ideales Gas

Anfangszustand

Entropie:

$$S^{(A)} = S^{ideal}(V_1, T) = Nk_B \left(\frac{5}{2} - \ln\left(\frac{N}{V_1} \lambda^3\right) \right)$$

$$\text{Druck: } P^{(A)} = P^{ideal}(V_1, T) = \frac{N}{V_1} k_B T$$

Endzustand

Volumen: jetzt $V = V_1 + V_2$

Temperatur: T , wie im Anfang!

beachte: Dies gilt speziell für ideales Gas!
allgemein ist T nicht konstant, denn

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_E = - \frac{\partial T}{\partial E} \bigg|_V \frac{\partial E}{\partial V} \bigg|_T$$

→
benutze Rechenregeln
für partielle Ableitungen

ungleich Null für reales
Gas! (während $\frac{\partial E}{\partial V} = 0$ für ideales
Gas, $E = \frac{3}{2} Nk_B T$)

$$\Rightarrow S^{(E)} = Nk_B \left(\frac{5}{2} - \ln\left(\frac{N}{V} \lambda^3\right) \right)$$

$$P^{(E)} = \frac{N}{V} k_B T$$

⇒ Entropieänderung:

$$\Delta S = S^{(E)} - S^{(A)}$$

$$= N k_B \ln \frac{V}{V_1} > 0 = T dQ, \text{ da Prozess adiabatisch}$$

d.h. $\Delta S \geq T dQ$, in Übereinstimmung mit dem 2. Hauptsatz

Das bis hierhin Gesagte gilt unabhängig von der Zeitskala der Expansion!

betrachte nun speziell quantenmechanischen Gay-Lussac-Versuch

⇒ in jedem Zeitschnitt gilt:

$$dE = T ds - P dV$$

$$= 0, \text{ da Gesamtsystem abgeduldet}$$

$$\Rightarrow T ds = P dV$$

$$\Leftrightarrow \frac{ds}{dV} \Big|_E = \frac{P}{T} > 0$$

(gilt auch für reale Gase!)

Entropieänderung
(positiv, wie durch den 2. HS vorhergesagt!)

Prozess ist jedoch immer noch irreversibel!

- 172a -

"Statistische Begründung" der Irreversibilität:

betrachte Volumenergrößerung $V \rightarrow V + dV$ (bei konstanter Energie E)

Wahrscheinlichkeit, die Teilchen nun in V vorzufinden

$$p(E, V) = \frac{\Omega(E, V)}{\Omega(E, V + dV)} \quad \text{benutze } S = k_B \ln \Omega$$

$$= e^{-k_B^{-1} (S(E, V + dV) - S(E, V))}$$

$$\text{sei } dV \text{ klein} \Rightarrow S(E, V + dV) - S(E, V) \approx \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_E dV = \frac{p}{T} dV$$

$$\Rightarrow p(E, V) = e^{-\frac{p}{T} dV}$$

z.B. für ideales Gas: $p = \frac{N}{V}$

$$\Rightarrow p^{(id)}(E, V) = e^{-N \frac{dV}{V}} \ll 1 \quad \text{für makroskopische Systeme!}$$

Wahrsch. versch. unendlich!

Beacht: Argument auch gültig für reale Gase, da ideale Beitrag immer da.



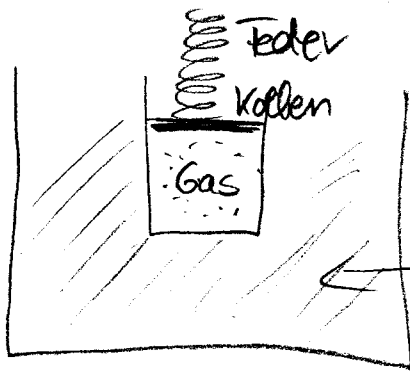
b) Reversible Expansion von Gasen

Unterschied zu vorher:

Die bei der Expansion $V_1 \rightarrow V$ geleistete Arbeit wird als potentielle Energie gespeichert

↳ kann danach wieder zur Kompression verwendet werden

⇒ Reversibler Prozess!



Speicherung potentielle Energie durch Feder

Wärmebad, gibt Temperatur vor

2 Arten:

i) isotherme Expansion (nicht unbedingt quasistatisch)

expandiert Gas von V_1 auf V : V positiv

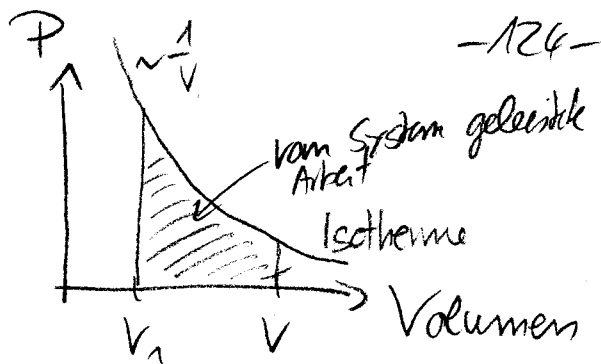
→ geleistete Arbeit vom System

$$W = \int_{V_1}^V P(\tilde{V}, T) d\tilde{V} > 0$$

da Volumenvergrößerung

z.B. ideales Gas mit $p = \frac{Nk_B T}{V}$

$$\Rightarrow W^{(id)} = Nk_B T \left[\ln \tilde{V} \right]_{V_1}^V = Nk_B T \ln \frac{V}{V_1} > 0$$



$$W = \int_{V_1}^V P d\tilde{V} \text{ entspricht Fläche unter der Kurve!}$$

Entropieänderung: (im idealen Gas)

$$\Delta S^{\text{ideal}} = S^{\text{ideal}}(N, V, T) - S^{\text{ideal}}(N, V_1, T)$$

$$= N k_B \ln \frac{V}{V_1}$$

$$= T^{-1} W$$

beachte auch: $\Delta S \neq 0$, da Prozess isotherm, aber nicht adiabatisch!

Das macht Sinn, denn:

ideales Gas $\Leftrightarrow \frac{dE}{dV} = 0$; Energie bleibt also konstant bei der Expansion!

1. HS

$$\Rightarrow dE = Q - W = 0 \Rightarrow Q = W$$

aufgenommene Wärme geleistete Arbeit

Damit auch: $T \Delta S^{\text{ideal}} = Q$, konsistent mit 2. HS

Umkehrung des Prozesses

↑ Wärme, die dem Reservoir entzogen wird

• Komprimiere isotherm $V \rightarrow V_1$

\Rightarrow Gas gibt Wärme Q an das Bad zurück

(i) Adiabatische Expansion (quasistatisch)

kein Wärmebad, Gasbehälter ist isoliert, d.h. $dQ=0$

$\Rightarrow T$ bleibt nicht konstant (auch nicht im idealen Gas!)

Berechnung der Arbeit W:

1. HS: $dE = dQ - PdV$
 $= -PdV$

benutze: $E^{(id)} = \frac{3}{2} N k_B T$, $P^{(id)} = \frac{N}{V} k_B T$

$\Rightarrow \frac{3}{2} N k_B dT = -N k_B T \frac{1}{V} dV$

$\Leftrightarrow \frac{dT}{T} = -\frac{2}{3} \frac{dV}{V}$

verbindet Temperatur- und Volumenänderungen bei adiabatischer Expansion

integrieren:

$\int_{T(V_1)}^{T(V)} \frac{dT}{T} = -\frac{2}{3} \int_{V_1}^V \frac{dV}{V} = -\frac{2}{3} [\ln V]_{V_1}^V = \frac{2}{3} \ln \frac{V_1}{V}$

$\frac{\ln T(V)}{\ln T(V_1)}$

$T = T_1 \left(\frac{V_1}{V} \right)^{\frac{2}{3}}$
(*) $\frac{V_1}{V} < 1$

Temperatur im Gas wird kleiner durch Expansion!

mit $T_1 = T(V_1)$

⇒ Druck im Endzustand

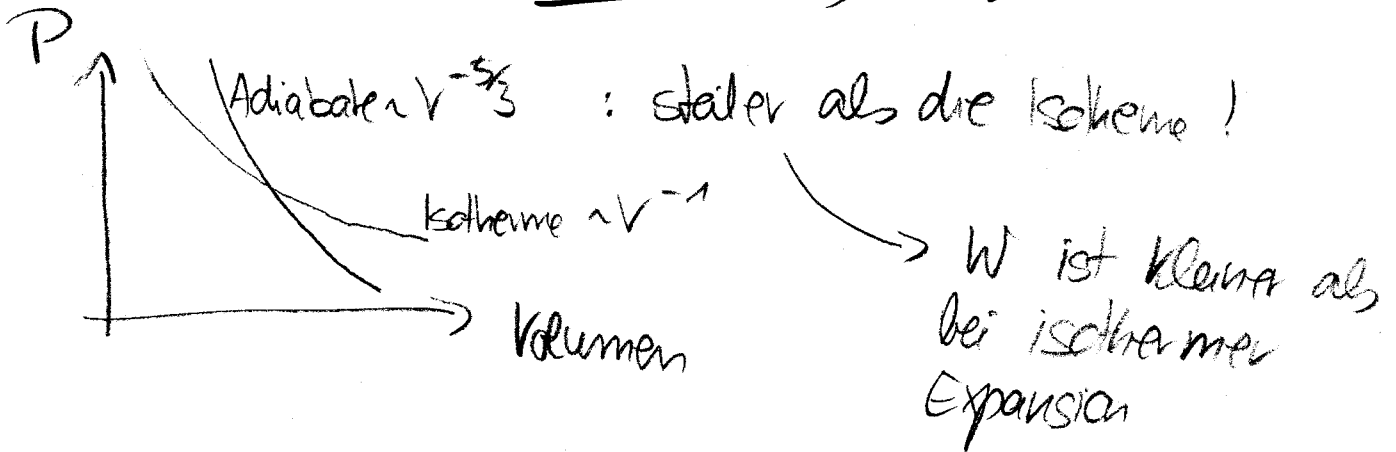
$$P = \frac{N}{V} k_B T \stackrel{(*)}{=} N k_B T_1 \left(\frac{V_1}{V} \right)^{2/3} V^{-5/3}$$

⇒ Arbeit

$$W = \int_{V_1}^V P(\tilde{V}) d\tilde{V} = N k_B T_1 V_1^{2/3} \int_{V_1}^V d\tilde{V} \tilde{V}^{-5/3}$$

$\left[\frac{3}{2} \tilde{V}^{-2/3} \right]_{V_1}^V$

$$= \frac{3}{2} N k_B T_1 \left(1 - \left(\frac{V}{V_1} \right)^{-2/3} \right)$$



Entropieänderung

$$\Delta S = N k_B \left(\frac{5}{2} - \ln \frac{N}{V} \lambda^3 \right) - N k_B \left(\frac{5}{2} - \ln \frac{N}{V_1} \lambda_1^3 \right)$$

$$= + N k_B \ln \left(\frac{V}{V_1} \frac{\lambda_1^3}{\lambda^3} \right)$$

$$= + N k_B \ln \left(\frac{V}{V_1} \frac{T_1^{3/2}}{T^{3/2}} \right)$$

beachte: $\lambda_1 = \lambda_1(T_1)$ | temperaturabhängig
 $\lambda = \lambda(T)$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \sim T^{-1/2}$$

$$\stackrel{(*)}{=} N k_B \ln \left(\frac{V}{V_1} \frac{V_1}{V} \right) = 0 !!$$

Konsistent mit dem 2. H'S, incl. der Tatsache, daß Prozeß reversibel!

IV. 4. Kreisprozesse

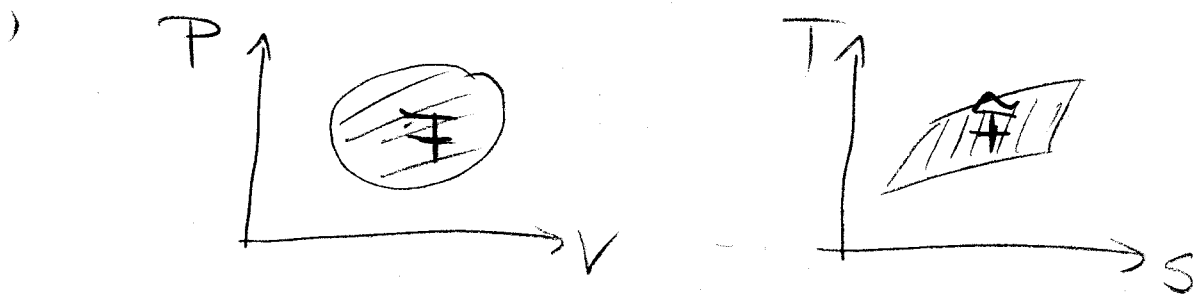
Kreisprozess : ^{typischerweise} Periodische Vorgang

→ System startet von einem Zustand A und kehrt wieder dahin zurück

alles verläuft quasistatisch (und reversibel)

) System ist die ganze Zeit durch (?) thermodynamische Variablen charakterisiert, z.B. P und V oder T und S

→ Kreisprozess entspricht geschlossener Kurve im P-V od. T-S Diagramm



geleistete Arbeit während eines Umlaufs

$$W = \oint P dV = \text{Fläche im P-V-Diagramm}$$

geschlossenes
Linienintegral

aufgenommene Wärme während des Umlaufs

$$Q = \oint T ds$$

$$= \tilde{T}$$

(wegen $dQ = T ds$ in jedem Zeitschnitt des quasistatischen, reversiblen Prozess)

↑ Fläche im T-S Diagramm

Beachte: Da das System wieder in den Ausgangszustand zurückkehrt, gilt insgesamt

$$\Delta E = Q - W = 0 \quad !$$

$$\Rightarrow \boxed{Q = W}$$

$$\Leftrightarrow \tilde{T} = T$$

man unterscheidet 2 Fälle.

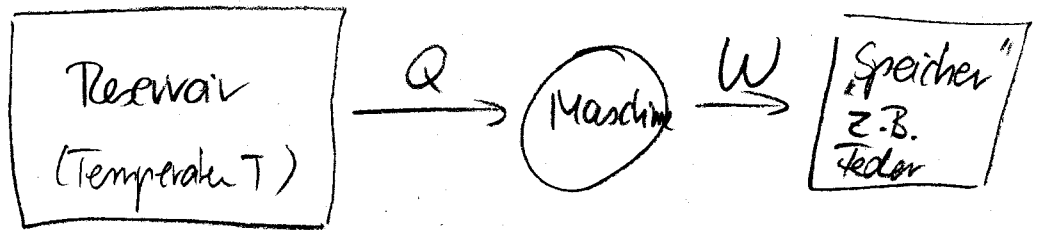
a) $Q = W > 0$ "Arbeitsmaschine" (oder auch "Wärmekraftmaschine")
 Es wird Wärme aufgenommen und Arbeit geleistet

b) $Q = W < 0$ "Kältemaschine":
 Es wird Wärme abgegeben und Arbeit am System verrichtet

Bemerkung (in einem Zyklus)
 eine ideale Wärmekraftmaschine würde einem
 Bad der Temperatur T die Wärme Q entnehmen
 und diese in Arbeit W umwandeln

schematisch:

Gesamtsystem
 ist wieder
 abgeschlossen



Das funktioniert nicht !!

Betrachte dazu die Entropieänderung des Gesamtsystems:

$$\Delta S = \Delta S^{\text{Reservoir}} + \Delta S^{\text{Maschine}} + \Delta S^{\text{Speicher}}$$

↓
 Null, da Maschine
 wieder in den
 Ausgangszustand
 zurückkehren soll

vernachlässigbar, da
 die Speicher typischer-
 weise nur wenig
 Freiheitsgrade ggü. der
 dem Reservoir hat

$$\Rightarrow \Delta S \approx \Delta S^{\text{Reservoir}} = -\frac{Q}{T} < 0 \quad !!$$

Entropieänderung
 im
 abgeschlossenen
 System

↑
 da das Reservoir
 in reversibler Form
 Wärme abgibt

Widerspruch
 zum
 2. Hauptsatz !

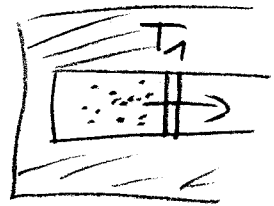
Ausweg: Maschine wird an 2 Wärmebädern gekoppelt

Beispiel Carnot-Prozess

Zyklus in vier (reversiblen) Schritten:

1) isotherme Expansion

d.h. System hat Kontakt mit Wärmebad der Temperatur T_1



Expansion d.h. $V_1 \rightarrow V_2 > V_1$

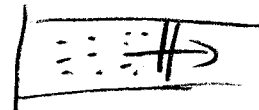
⇒ Arbeitsleistung

⇒ Aufnahme von Wärme aus dem Reservoir

isotherme Expansion $Q^{(IE)} = T_1 (\underbrace{S(V_2, T_1)}_{=: S_2} - \underbrace{S(V_1, T_1)}_{=: S_1}) > 0$

2) Adiabatische Expansion

• Weitere Arbeitsleistung durch Volumenvergrößerung $V_2 \rightarrow V_3$



• Temperatur sinkt ab auf $T_2 < T_1$

aber Entropie bleibt konstant auf S_2 , da System isoliert