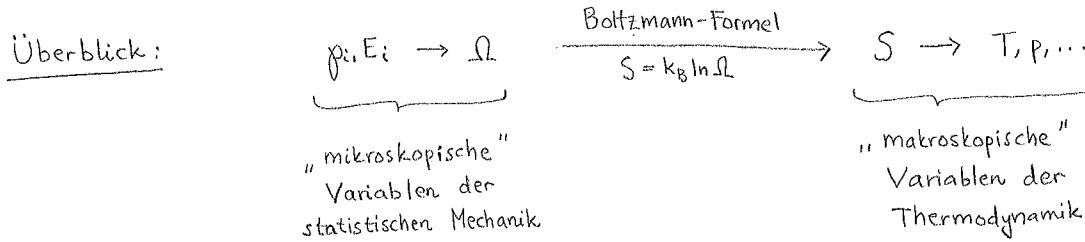


2.5 Übergang zur Thermodynamik [TF 13-14]



Zusammenfassung der statistischen Mechanik

- (i) Die Energien $E_i(V, N, \dots)$ und Entartungen der Zustände des Vielteilchensystems seien bekannt.
- (ii) Damit kann im Prinzip eine Zustandssumme gerechnet werden:

$$\Omega(E, V, N, \dots) = \text{Anzahl von Zuständen mit } E - \delta E < E_i \leq E$$

In der Praxis spielt δE keine Rolle, da Ω sehr schnell mit E wächst,

$$\Omega \propto E^c, \quad c \propto N, \quad N \sim 10^3, \dots, 10^{24}, \dots$$

- (iii) Für eine statistische Behandlung wird ein mikrokanonisches Ensemble angenommen, d.h.

$$p_i = \frac{1}{\Omega}, \quad E - \delta E < E_i \leq E$$

- (iv) Folglich können thermodynamische Größen hergeleitet werden:

$$S(E, V, N, \dots) = k_B \ln \Omega(E, V, N, \dots)$$

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V, N, \dots}, \quad \frac{P}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E, N, \dots}, \quad \frac{\mu}{T} = - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E, V, \dots}$$

Beispiel: einatomiges ideales Gas

Seite 8: $S(E, V, N) = k_B \left\{ -\ln(\frac{1}{2}\pi N) + N \ln\left(\frac{eV}{N}\right) + \frac{3N}{2} \ln\left(\frac{8mE}{3N\pi k^2}\right) \right\}$

$$* \frac{1}{T} = k_B \frac{3N}{2} \cdot \frac{1}{E} \Rightarrow E = 3N \frac{k_B T}{2}$$

"Aquipartition der Energie"

$$* \frac{P}{T} = k_B N \cdot \frac{1}{V} \Rightarrow PV = Nk_B T$$

"Zustandsgleichung"

$$* -\frac{\mu}{T} = k_B \left\{ -\frac{1}{N} + \ln\left(\frac{PV}{N}\right) - \frac{1}{2} + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{8mE}{3N\pi k^2}\right) - \frac{3}{2} \right\}$$

klein

Sieht kompliziert aus, aber (ohne die kleinen Terme)

$$E = TS - PV + \mu N !$$

Zusammenfassung der Thermodynamik

(i) Die Behandlung nimmt keinen Bezug auf p_i, E_i, Ω .

(ii) Als Ausgangspunkt dienen die als Hauptsätze bekannten „Axiome“ (d.h. werden nicht hergeleitet):

$$1. \quad dE = \delta Q + \delta W$$

$$2. \quad dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{quasistatisch})$$

$$\Delta S \geq 0 \quad (\text{allgemein})$$

$$3. \quad S \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

Dazu muss man auch δW mittels messbarer Größen spezifizieren, $\delta W = -pdV + \dots$

(iii) Temperatur wird als Messgröße eingeführt, nicht definiert (ebenso S, p, V, N, \dots).

(iv) Als solches ist das System noch nicht lösbar: es gibt mehr Variablen als Gleichungen. Um die Anzahl der Variablen zu reduzieren wird ein Zusammenhang zwischen den Variablen eingeführt, eine Zustandsgleichung. Dies soll empirisch bestimmt werden (nicht mikroskopisch hergeleitet). Welche Variablen mit einander in Verbindung gebracht werden, ist nicht eindeutig, z.B.

$$E = E(T, V, N) \quad \text{"kalorische Zustandsgleichung"}$$

$$p = p(T, V, N) \quad \text{"thermische Zustandsgleichung"}$$

(v) Als Zustandsvariablen können auch andere als T, V, N gewählt werden, wie S oder p . Man muss darauf achten, welche Variablen anhand der Bedingungen des Problems konstant / änderbar sind.

Ausblick:

Das Problem bei der reinen Thermodynamik ist, dass die Zustandsgleichung nicht bekannt ist.

Für ihre Bestimmung bei modernen Anwendungen kehren wir letztendlich zur statistischen Mechanik zurück (allerdings erst in der Vorlesung ST II).

Messung von makroskopischen Größen

Motivation:

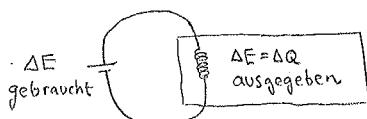
Wenn wir die Thermodynamik als alleinstehenden Formalismus benutzen wollen, und die dazu benötigte Zustandsgleichung empirisch gemessen werden sollte, müssen alle Größen messbar sein.

Energie:

- * Druck (d.h. $\frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}}$) und Volumen werden als Messgrößen vorausgesetzt (ebenso im Prinzip die Teilchenzahl).
- * Die Energie des Vakuums bzw. Nullpunktsenergie ist (ohne Bezug auf Schwerkraft) nicht messbar. Wir bezeichnen den Wert als E_0 , und beschränken uns auf die Messung von Energiedifferenzen (ΔE).
- * Sei das System vorerst isoliert. Dann ist ΔE durch die am System geleistete Arbeit gegeben:

$$\Delta E = \int dW .$$

Hier ist $dW = -pdV + \dots$ messbar.



- * Wenn das System nicht isoliert ist, sondern einen Heizkörper enthält, dann kann stattdessen dQ gemessen werden, z.B. durch den Energieverbrauch der Stromversorgung des Heizkörpers. Folglich ist wieder ΔE bekannt:

$$\Delta E = \int dQ .$$

- * Einheiten: $[E] = [W] = [Q] = J$

$$[P] = Pa = \frac{N}{m^2} = 10^{-5} \text{ bar}$$

$$Nm = kg \frac{m^2}{s^2} = J .$$

Entropie:

- * Weil dQ (vgl. oben) und die Temperatur (vgl. Seite 24) Messgrößen sind, kann durch quasistatische Änderungen auch

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$$

gemessen werden. Daraus kann (im Prinzip) sogar der absolute Wert S gelesen werden, weil der Nullpunktswert durch den 3. Hauptsatz feststeht, $S_0=0$.

Temperatur:

- * Wir nehmen an, dass ein Messgerät ("M") viel kleiner ist als das System ("S"). Dann gilt für die Wärmekapazitäten $C_M \ll C_S$.
- * Das Messgerät und das System werden in Kontakt gebracht, so dass ein Gleichgewicht erreicht wird. Wenn die ursprünglichen Temperaturen T_M und T_S waren, beträgt die Endtemperatur (vgl. Seite 19)

$$T = \frac{C_S T_S + C_M T_M}{C_S + C_M} \stackrel{C_M \ll C_S}{\approx} T_S .$$

Das heisst, das Messgerät hat in guter Näherung die ursprüngliche Temperatur des Systems.

- * Das Messgerät bestehe aus einer wohl verstandenen Substanz, z.B. aus einem idealen Gas. In diesem Fall bestimmt T eindeutig den Druck ($pV = Nk_B T$), welcher eine Messgrösse ist.
- * Um die Abhängigkeit von V und N zu eliminieren, und die Einheiten von T zu fixieren, wird vielmehr ein Verhältnis gemessen:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{T}{T_0} .$$

Hier wird $T_0 := 273.15 \text{ K}$ gewählt. Dieser Punkt entspricht dem „Tripelpunkt“ vom Wasser (vgl. unten). Das eigentliche Messgerät selbst enthält aber kein Wasser (eine komplizierte Substanz!) sondern ideales Gas.

Phasendiagramm vom Wasser (Skizze):

