Allgemeiner Formalismus der Thermodynamik

3.1 Zustandsgrössen [TF 15]

Zustandsvariablen: Zustandsgrössen sind die makroskopischen Grössen, die in einem thermodynamischen Zustand festliegen (E, V, N, T, S, p, μ).

Als Zustandsvariablen werden drei davon gewählt.
Die anderen Zustandsgrössen sind dann nicht mehr unabhängige Variablen, sondern Funktionen von den gewählten drei:

$$\text{Zustandsgrössen} = \underbrace{f}_{\text{„Zustandsgleichung"}}(\text{Zustandsvariablen}) \,.$$

Zustandsvariablen sind auch Zustandsgrössen (d.h. Untermenge davon).

Zustandsgrössen sind entweder „extensiv" oder „intensiv".
Das System bestehe aus zwei Teilsystemen, A und B.

$$f \text{ ist extensiv} \Leftrightarrow f = f_A + f_B \quad (E, V, N, S)\,,$$
$$f \text{ ist intensiv} \Leftrightarrow f = f_A = f_B \quad (T, p, \mu)\,.$$

In anderen Worten, extensive Variablen sind proportionell zu N, intensive Variablen skalieren nicht mit N.

Ob eine Grösse extensiv oder intensiv ist, sagt etwas über die mögliche Form der Zustandsgleichung:

$$f \text{ ist extensiv} \Rightarrow f(T,p,N) = N\tilde{f}(T,p)$$
$$f \text{ ist intensiv} \Rightarrow f(T,p,N) = \bar{f}(T,p)$$
$$\Rightarrow f(T,E,N) = \hat{f}\left(T, \frac{E}{N}\right)$$

Im Folgenden (bis Kapitel 3.6) wird N stets als konstant gehalten, so dass es nur zwei Variablen gibt, z.B. E, V oder T, p.

Zustandsänderungen: Uns interessiert vor allem wie Zustandsgrössen sich ändern, wenn die Zustandsvariablen variiert werden. Weil es mehrere Variablen gibt, führt dies uns zu Vektoranalysis.

Partielle Ableitungen: Um die Anzahl der Symbole möglichst klein zu halten (es werden trotzdem sehr viele sein!), wird eine „Physiknotation" benutzt, wobei die Argumente einer Funktion implizit zeigen, dass es um eine andere Funktion geht*:

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

unterschiedliche Funktionen, aber mit demselben Wert, wenn E,T korrekt miteinander in Verbindung gesetzt werden

* Vgl. auch: $f(k)$ bezeichnet häufig die Fourier-Transformierte von $f(x)$

Ein vollständiges Differenzial lautet (bei der zweiten Funktion)

$$dS = \underbrace{\frac{\partial S(E,V)}{\partial E}}_{=: \left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_V} dE + \underbrace{\frac{\partial S(E,V)}{\partial V}}_{=: \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_E} dV \, . \qquad (*)$$

Wir können dies mit dem 1. Hauptsatz vergleichen:

$$dE = đQ + đW \underset{\text{quasistatisch}}{=} TdS - pdV$$

$$\Leftrightarrow \quad dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV$$

So können die Ergebnisse der statistischen Mechanik aus Seiten 14,16 wiederherstellt werden:

$$\frac{1}{T} = \left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_V , \qquad \frac{p}{T} = \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_E \, .$$

—∘—

Was wenn S konstant ist, d.h. $dS = 0$? (Vgl. Seite 2)

Das vollständige Differenzial liefert eine interessante Aussage:

$$0 = \left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_V dE|_S + \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_E dV|_S$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\left.\frac{\partial E}{\partial V}\right|_S = - \frac{\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_E}{\left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_V}} \, .$$

Diese Identität gilt für eine beliebige Menge von drei Variablen.

—∘—

Was wenn V konstant ist, d.h. $dV = 0$?

Das vollständige Differenzial kann wieder benutzt werden:

$$dS|_V = \left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_V dE|_V$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\left.\frac{\partial E}{\partial S}\right|_V = \frac{1}{\left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_V}} \, .$$

Dies ist wieder eine allgemeine Identität (Ableitung der Umkehrfunktion).

Wärmekapazität: (vgl. Seite 18)

Eine besonders wichtige partielle Ableitung ist die Wärmekapazität. In diesem Fall wird T als eine von den Zustandsvariablen gewählt; die andere könnte z.B. p oder V sein. Es wird eine quasistatische Wärmezufuhr betrachtet, und wir definieren

$$C_Z := \left.\frac{dQ}{dT}\right|_Z \underset{\text{2. Hauptsatz}}{=} T \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_Z$$

Es geht um eine extensive Grösse; eine intensive Variable ist die spezifische Wärme,

$$c_Z := \frac{C_Z}{N} .$$

Für die Letzteren gilt dann

$$c_p(T,p) = \frac{T}{N} \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_p \quad [V \text{ darf sich ändern}] ,$$

$$c_V(T,\tfrac{V}{N}) = \frac{T}{N} \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V \quad [p \text{ darf sich ändern}] .$$

weil intensiv

Die zwei Grössen sind nicht gleich: falls das Volumen bei Wärmezufuhr wachsen darf, braucht die Temperatur nicht allzu viel anzusteigen, d.h. c_p sollte grösser als c_V sein.

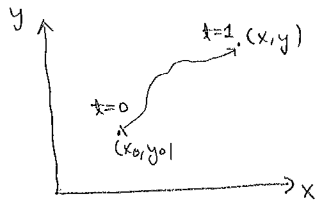
Um eine Beziehung zwischen c_p und c_V zu erhalten, können wir z.B. wie folgt differenzieren:

$$S = S(T,V) = S(T, V(T,p))$$

$$\Rightarrow \underbrace{\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_p}_{\frac{c_p}{T}} = \underbrace{\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V}_{\frac{c_V}{T}} + \underbrace{\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T \left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p}_{\text{Unterschied}} .$$

Der Unterschied wird genauer im Kapitel 3.4 untersucht.

Vollständiges Differenzial: Wir kehren noch zu partiellen Ableitungen wie auf Seite 26 zurück, und erinnern uns an ein Ergebnis aus Vektoranalysis.



Zur Erinnerung: falls df der Form $df = \frac{\partial f}{\partial x}\Big|_y dx + \frac{\partial f}{\partial y}\Big|_x dy$ ist, ist das Linienintegral $\int_{(x_0,y_0)}^{(x,y)} df$ in der (x,y)-Ebene unabhängig vom Integrationsweg. Denn: Sei $(x(t),y(t))$, $t \in (0,1)$, eine differenzierbare Kurve. Das Linienintegral ist dann

$$\int_{(x_0,y_0)}^{(x,y)} df = \int_0^1 \frac{df}{dt}\, dt = f(x(1),y(1)) - f(x(0),y(0)) .$$

Die Antwort hängt nur vom Endpunkt ab, nicht von der Art der Änderung; deshalb geht es um eine „Zustandsgrösse."

Mechanisches Analogon: sei eine Kraft konservativ, $\vec{F} = -\nabla V$
$\Rightarrow -\int d\vec{r}\cdot\vec{F} = V(\vec{r}) - V(\vec{r}_0)$ ist unabhängig vom Weg.

Die folgende Aussage kann gemacht werden:

$A(x,y)\,dx + B(x,y)\,dy$ ist vollständiges Differenzial $\Leftrightarrow$ $\frac{\partial A}{\partial y}\Big|_x = \frac{\partial B}{\partial x}\Big|_y$

(Im mechanischen Analogon lautet die rechte Seite $\nabla \times \vec{F} = \vec{0}$.)

Beweis: „$\Rightarrow$" $A = \frac{\partial f}{\partial x} \Rightarrow \frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y\,\partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x\,\partial y}$

$B = \frac{\partial f}{\partial y} \Rightarrow \frac{\partial B}{\partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x\,\partial y} \Rightarrow \square$.

„$\Leftarrow$" Betrachte zwei Kurven:

Die Differenz der Linienintegrale:

$$\int_{C_1} (A\,dx + B\,dy) - \int_{C_2} (A\,dx + B\,dy)$$

$$= \int_{C_1 \cup (-C_2)} (A\,dx + B\,dy)$$

$$= \oint (A\vec{e}_x + B\vec{e}_y)\cdot(dx\,\vec{e}_x + dy\,\vec{e}_y)$$

$$\overset{\text{Stokes}}{=} \int_{\varnothing} \underbrace{ds}_{\text{Flächenelement}} \left(\frac{\partial B}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial y}\right) = 0 .$$

D.h. das Linienintegral ist tatsächlich unabhängig vom Integrationsweg $\Rightarrow$ es handelt sich um ein vollständiges Differenzial.