Kapitel 2

Grundlagen der Thermodynamik

2.1 Makroskopische Systeme, makroskopische Messungen

- In der klassischen Mechanik wird der Zustand eines Systems durch die Angabe aller (generalisierten) Koordinaten und (konjugierten) Impulse beschrieben. In der Quantenmechanik entsprechend durch Angabe aller Quantenzahlen. Für makroskopische Systeme ist eine solche vollständige Beschreibung weder möglich noch sinnvoll.

- Makroskopische Systeme bestehen aus sehr vielen Teilchen. Trotzdem sind sie unglaublich einfach zu beschreiben.

- Eine einfache Beschreibung makroskopischer Systeme ist möglich, da makroskopische Messungen

  - auf atomarer Zeitskala sehr langsam ablaufen
  - ein auf atomarer Längenskala sehr grosses Volumen umfassen

  $\curvearrowright$ makroskopische Messungen implizieren zeitliche und räumliche Mittelung.
  $\curvearrowright$ Beobachtung führt zu drastischer Reduktion der Freiheitsgrade: nur solche Grössen sind makroskopisch messbar, die im wesentlichen zeit- und ortsunabhängig sind.

- Thermodynamik idealisiert: Beschreibung makroskopischer Systeme nur durch streng zeitunabhängige Grössen, d.h. Erhaltungsgrössen.

- **Erste Aufgabe der Thermodynamik** : Bestimmung der relevanten Variablen (Erhaltungsgrössen) für ein gegebenes System.
- Die *Randbedingungen* entscheiden darüber, welche Grössen konstant sind. Man unterscheidet
  - geschlossene Systeme: kein Teilchenaustausch mit der Umgebung
  - adiabatische Wände: kein Wärmeaustausch
  - abgeschlossene Systeme: weder Teilchen- noch Wärmeaustausch
  - offene Systeme: sowohl Teilchen- als auch Wärmeaustausch

2.2 Thermodynamisches Gleichgewicht

- Thermodynamik ist sehr allgemein anwendbar. Der Klarheit halber werden hier nur einfache Systeme betrachtet.
- Definition: *Einfache Systeme* sind makroskopisch homogen, isotrop und ungeladen; gross genug, dass Oberflächeneffekte vernachlässigt werden können; sind keinen elektrischen, magnetischen oder Gravitationsfeldern ausgesetzt.
- Makroskopische Systeme tendieren für lange Zeiten zu einem Zustand, der unabhängig von der Vorgeschichte ist. Diesen *Gleichgewichtszustand* möchte die Thermodynamik beschreiben.
- **1. Postulat: Gleichgewicht**:
  In einfachen Systemen existieren spezielle Zustände (genannt Gleichgewichtszustände), die makroskopisch vollständig durch die Angabe der inneren Energie U, Volumen V und Teilchenzahl N (bzw. Teilchenzahlen $N_1, N_2, \ldots$ bei mehreren Teilchensorten) bestimmt sind.
- Dieses 1. Postulat wird manchmal als 0. Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnet. Postuliert Existenz des Gleichgewichts und ermöglicht damit Definition der Temperatur (siehe später).
- Für kompliziertere Systeme muss die Liste der relevanten makroskopischen Parameter erweitert werden.
- Beachte den logischen Zirkel: ein System ist im Gleichgewicht, wenn es korrekt durch die Thermodynamik beschrieben wird!

2.3 1. Hauptsatz der Thermodynamik: Energieerhaltung und Wärme

- Die Energieerhaltung ist eines der fundamentalsten Prinzipien der Physik.
- Makroskopische Systeme sind aus vielen Teilchen aufgebaut, die Energieerhaltung unterliegen
  $\curvearrowright$ makroskopische Systeme haben (innere) Energie U, die dem Prinzip der Energieerhaltung genügt.
- **1. Hauptsatz**:
  Die innere Energie U eines makroskopischen Systems kann sich nur ändern, wenn dem System Energie zugeführt oder entzogen wird:

  $$\mathrm{d}U = \delta Q + \delta W$$

  wobei δW die am System verrichtete (infinitesimale) Arbeit bezeichnet, z.B. $\delta W = -p\mathrm{d}V$ für eine Volumenänderung $\mathrm{d}V$ bei konstantem Druck p. δQ bezeichnet die dem System zugeführte (infinitesimale) Wärme.
- Achtung: δQ und δW hängen vom speziellen Prozess ab (sind keine totalen Differentiale, daher "δ" statt "d"). $\mathrm{d}U$ ist dagegen unabhängig vom speziellen Prozess, U ist eine sogenannte *Zustandsgrösse*.
- Ein Prozess mit $\delta Q = 0$ heisst *adiabatisch*.
- Wie misst man Wärme? Betrachte einen Prozess 1 ohne Wärmeaustausch (adiabatische Wände) für die Änderung der inneren Energie gilt dann $\Delta U_1 = \Delta W_1$. Messen der geleisteten Arbeit ΔW_1 bereitet keine Schwierigkeit. Betrachte nun einen anderen Prozess 2, der zum selben Endzustand führt, diesmal mit Wärmeaustausch: $\Delta U_1 = \Delta U_2$, da unabhängig vom Prozess und daher $\Delta Q = \Delta U_1 - \Delta W_2$, mit ΔW_2 die im Prozess 2 geleistete Arbeit.

2.4 Die restlichen Postulate der Thermodynamik

- **Grundaufgabe der Thermodynamik** lautet:

Gegeben ist ein makroskopisches, abgeschlossenes System im Gleichgewicht. Welches neue Gleichgewicht stellt sich ein, wenn interne Beschränkungen entfernt werden?

Zum Beispiel in Abbildung 2.1: Welcher Endzustand stellt sich ein,

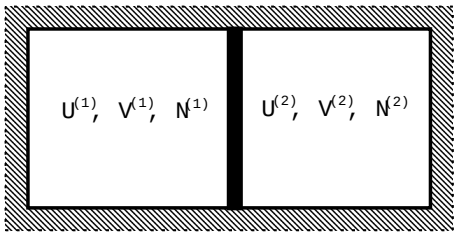

Abbildung 2.1: Beispiel eines abgeschlossenen, zusammengesetzten Systems.

wenn Wärmeaustausch oder Volumenaustausch oder Teilchenaustausch zwischen den beiden Systemen erlaubt wird?

- Diese Fragen lassen sich so nicht im Rahmen der klassischen Mechanik oder der Quantenmechanik beantworten. Unser Gefühl sagt uns aber, dass wir keine "verrückten" Endzustände erwarten sondern eher solche die Unterschiede ausgleichen. Dieses Gefühl wird präzisiert durch die Einführung einer Zustandsvariablen *Entropie*.

- **2. Postulat: Maximum Entropie**:
  Im Gleichgewicht (ohne Beschränkungen) nehmen die extensiven Grössen $U, V, N, \ldots$ diejenigen Werte an, die die *Entropie* $S = S(U, V, N, \ldots)$ über der Menge der beschränkten Gleichgewichte maximieren.

  $\curvearrowright$ Grundaufgabe der Thermodynamik ist gelöst, sobald die *Fundamentalrelation* $S = S(U, V, N, \ldots)$ bekannt ist. Die Fundamentalrelation enthält die *gesamte* thermodynamische Information über das System!

- **3. Postulat: Additivität**:
  Die Entropie S zusammengesetzter Systeme ist additiv über die Subsysteme $S^{(j)}$. Die Entropie ist stetig, differenzierbar und eine monoton wachsende Funktion von U

- Folgerungen:
  - $S = \sum_j S^{(j)}$ mit $S^{(j)} = S^{(j)}(U^{(j)}, V^{(j)}, N^{(j)}, \ldots)$

  - S ist eine homogene Funktion 1. Ordnung, d.h. $S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$ für beliebiges λ. Speziell $\lambda = 1/N$ liefert $S(U, V, N) = NS(U/N, V/N, 1)$
  - aus Monotonie folgt: $(\partial S/\partial U)_{V,N} > 0$
  - differenzierbar: $S = S(U, V, N) \rightarrow U = U(S, V, N)$

- **4. Postulat: Nullpunkt**:
  Im Zustand, in dem $(\partial U/\partial S)_{V,N} = 0$ gilt, verschwindet die Entropie.

- In der klassischen Mechanik wird der Zustand eines Systems vollständig durch einen Punkt im Phasenraum beschrieben, der durch die Koordinaten und Impulse aller Teilchen aufgespannt wird. In der Thermodynamik wird der (makroskopische) Zustand eines Systems durch einen Punkt im *thermodynamischen Konfigurationsraum* beschrieben, der durch die extensiven Parameter $U, V, N, \ldots$ aufgespannt wird.

- In der klassischen Mechanik ist der Gleichgewichtszustand durch das Minimum der Gesamtenergie bestimmt, wobei über die Werte der mechanischen Freiheitsgrade zu minimieren ist. Unter Berücksichtigung thermischer Effekte stellt sich ein anderer Zustand ein. In der Thermodynamik ist der Gleichgewichtszustand durch das Minimum der inneren Energie $U = U(S, V, N)$ bestimmt, wobei S der einzige zusätzliche, nicht-mechanische Freiheitsgrad ist.

2.5 Intensive Parameter, Temperatur, Zustandsgleichungen

- *Extensive Parameter* wie z.B. S, U, V, N sind proportional zur Systemgrösse, *intensive* Parameter sind davon unabhängig. Betrachte das Differential der Fundamentalrelation in Energiedarstellung $U = U(S, V, N)$,

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} \mathrm{d}N$$

- Definition:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T \quad : \text{Temperatur}$$

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = p \quad : \text{Druck}$$
$$\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = \mu \quad : \text{chemisches Potential}$$

T, p, μ sind intensive Parameter.

- Differential in häufig gebrauchter Schreibweise (sog. Gibbssche Fundamentalform)
$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N$$

- Falls kein Teilchenaustausch möglich ist gilt $\mathrm{d}N = 0$. Vgl. mit erstem Hauptsatz liefert $\delta Q = T\mathrm{d}S$. D.h. ein quasi-statischer Wärmefluss erhöht die Entropie des Systems.

- Da die intensiven Parameter T, p, μ durch partielle Ableitungen der Fundamentalrelation gewonnen werden, sind diese Grössen ebenfalls Funktionen von S, V, N. Als *Zustandsgleichungen* bezeichnet man $T = T(S, V, N)$, $p = p(S, V, N)$, $\mu = \mu(S, V, N)$.

- Die Kenntnis *aller* Zustandsgleichungen ist äquivalent zur Kenntnis der Fundamentalrelation.

- Da die Fundamentalrelation eine homogene Funktion 1. Ordnung ist, sind die Zustandsgleichungen homogene Funktionen 0. Ordnung, d.h. $T(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = T(S, V, N)$, also ist die Temperatur eines Teils des Systems gleich der Temperatur des Gesamtsystems (wie es sich für eine Temperatur gehört) und entsprechend für den Druck p und das chemische Potential μ.

- Die Monotonie der Entropie $(\partial S/\partial U)_{V,N} > 0$ stellt eine positive Temperatur $T \geq 0$ sicher. Das 4. Postulat besagt also, dass die Entropie am absoluten Nullpunkt der Temperatur verschwindet, $S \to 0$ für $T \to 0$. Dieses Postulat wird oft als 3. Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnet.

2.6 Alternative Formulierungen des 2. Hauptsatzes

- Alle Aussagen dieses Kapitels folgen aus dem 2. Postulat. Wegen der grossen Bedeutung des 2. Hauptsatzes werden hier einige Formulierungen zusammengetragen.

- Die Thermodynamik spielt eine besonders wichtige Rolle wenn es darum geht zu entscheiden, ob ein Prozess (eine Maschine) prinzipiell ablaufen (funktionieren) kann oder nicht. Erstens muss der Prozess die Gesetze der Mechanik einschliesslich der Energieerhaltung beachten (1. Hauptsatz). Zweitens muss er die Entropie maximal erhöhen (2. Hauptsatz).

- Aus dem 2. Postulat folgt unmittelbar, dass die Entropieänderung bei einem Übergang vom Zustand A nach B, $\Delta S = S_B - S_A \geq 0$ ist. Speziell für *reversible* Zustandsänderungen (d.h. quasi-statisch, unendlich langsam) gilt $\mathrm{d}S = \delta Q/T$. Falls der Prozess $A \to B$ spontan, irreversibel verläuft, muss ein hypothetischer, reversibler Ersatzprozess zwischen A und B konstruiert werden, um die Gleichungen der Thermodynamik anwenden zu können. Für die Entropieänderung gilt $\mathrm{d}S = \delta Q/T + \mathrm{d_i}S$, wobei $\mathrm{d_i}S$ die Entropieproduktion des spontanen Prozesses ist. Es gilt allgemein $\mathrm{d_i}S \geq 0$. Und daher

  $$\mathrm{d}S \geq \frac{\delta Q}{T}.$$

  Reversible und adiabatische Zustandsänderungen sind isentrop, d.h. $\mathrm{d}S = 0$.

- Die spontane Tendenz eines Systems das thermodynamische Gleichgwicht zu erreichen kann nicht umgekehrt werden, ohne gleichzeitig Arbeit in Wärme zu verwandeln.

- Die gesamte Entropieänderung eines Systems zusammen mit seiner Umgebung ist positiv. Die Entropieänderung ist Null für einen reversiblen Prozess.

- Historische Formulierung (R. Clausius):
  Es ist unmöglich, Wärme von einem kälteren zu einen wärmeren Reservoir zu bringen, ohne in der Umgebung irgendwelche Veränderungen zu hinterlassen.

- Historische Formulierung (W. Thomson = Lord Kelvin):
  Es ist unmöglich, eine periodisch arbeitende Maschine zu konstruieren, die weiter nichts bewirkt, als Arbeit zu leisten und ein Wärmereservior abzukühlen.

2.7 Gleichgewichtsbedinungen

- Betrachte ein System, das aus zwei Teilsystemen 1 und 2 besteht (Abb. 2.1). Laut dem 2. Postulat ist die Entropie additiv, $S = S^{(1)} + S^{(2)}$. Volumen und Teilchenzahl sind offensichtlich ebenfalls additiv (extensiv) $V = V^{(1)} + V^{(2)}$, $N = N^{(1)} + N^{(2)}$. Hatten oben behauptet, dass Energie ebenfalls extensiv ist, d.h. $U = U^{(1)} + U^{(2)}$. Beachte: diese Annahme vernachlässigt Oberflächeneffekte! Tatsächlich vernachlässigbar für makroskopische Systeme.

- **Gleichgewichtsbedingung**
  Laut 2. Postulat ist die Entropie im Gleichgewicht maximal. Betrachte infinitesimale Änderung um das Gleichgewicht

$$0 = \mathrm{d}S = \sum_{i=1}^{2} \left[\frac{1}{T^{(i)}} \mathrm{d}U^{(i)} - \frac{p^{(i)}}{T^{(i)}} \mathrm{d}V^{(i)} + \frac{\mu^{(i)}}{T^{(i)}} \mathrm{d}N^{(i)} \right]$$

  Da das Gesamtsystem abgeschlossen ist gilt $\sum_i \mathrm{d}U^{(i)} = 0$, $\sum_i \mathrm{d}V^{(i)} = 0$ und $\sum_i \mathrm{d}N^{(i)} = 0$. Einsetzen liefert

$$0 = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) \mathrm{d}U^{(1)} - \left(\frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}} \right) \mathrm{d}V^{(1)} + \left(\frac{\mu^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu^{(2)}}{T^{(2)}} \right) \mathrm{d}N^{(1)}$$

  Kann für beliebige (infinitesimale) Änderungen nur gelten, falls

$$T^{(1)} = T^{(2)}, \quad p^{(1)} = p^{(2)}, \quad \mu^{(1)} = \mu^{(2)}$$

  D.h. im Gleichgewicht haben zwei wechselwirkende Systeme dieselbe Temperatur, denselben Druck und dasselbe chemische Potential (allg: dieselben Werte der intensiven Parameter).

- Falls im Gleichgewicht mit adiabatischer Wand $T^{(1)} > T^{(2)}$ gilt, ist dieser Zustand kein Gleichgewicht mehr sobald die Wand entfernt wird. Das Erreichen eines neuen Gleichgewichts ist begleitet von einer Entropieerhöhung (2. Postulat) $\Delta S = \Delta S^{(1)} + \Delta S^{(2)} > 0$. Daraus folgt dass $\Delta U^{(1)} < 0$, d.h. die Wärme fliesst von wärmeren (1) zum kälteren (2) System.

- Die abstrakt definierte Grösse T stimmt daher mit der intuitiven Bedeutung der Temperatur überein.

- Verschiedene Einheiten der Temperatur sind möglich und gebräuchlich. Wegen des 4. Postulats stimmen sie alle bei $T = 0$ überein. Die *Kelvin*-Skala der Temperatur ordnet den Wert 273.16 dem Tripelpunkt von

Wasser zu. Die *Celsius* Skala, $T(^\circ C) = T(K) - 273.15$, ist *keine* thermodynamische Temperaturskala!

- Aus der Eigenschaft der Fundamentalgleichung eine homogene Funktion erster Ordnung zu sein , $U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N)$, folgt (durch ableiten nach λ und anschliessend $\lambda = 1$) die sog. *Euler-Gleichung*

$$U = TS - pV + \mu N$$

- Das Differential der Euler-Gleichung liefert zusammen mit dem 1. Hauptsatz die sog. *Gibbs-Duhem* Relation

$$0 = S\mathrm{d}T - V\mathrm{d}p + N\mathrm{d}\mu$$

2.8 Zusammenfassung der Prinzipien der Thermodynamik

- Für ein allgemeines System lautet die Fundamentalrelation

$$S = S(\mathbf{X})$$

wobei $\mathbf{X} = (X_0, X_1, \ldots, X_n)$ mit $X_0 = U$. Für ein einfaches System ist $n = 2$ und $X_1 = V$, $X_2 = N$. Für allgemeine Systeme ist die Liste entsprechend zu verlängern.

- **1. Postulat**:
  Es existieren spezielle Zustände (genannt Gleichgewichtszustände), die makroskopisch vollständig durch die Angabe weniger extensiver Parameter $\mathbf{X}$ bestimmt sind.

- **2. Postulat**:
  Es existiert eine Funktion $S = S(\mathbf{X})$ (genannt Entropie), mit der Eigenschaft, dass $\mathbf{X}$ im Gleichgewicht den Wert annimmt der S maximiert.

- **3. Postulat: Additivität**:
  Die Entropie S zusammengesetzter Systeme ist additiv über die Subsysteme. Die Entropie ist stetig, differenzierbar und eine monoton wachsende Funktion von U.

- **4. Postulat**:
  Die Entropie verschwindet im Zustand für den $T \equiv 1/(\partial S/\partial U)_{X_1,\ldots} = 0$ gilt.