

Kapitel 1

1. Die **Mechanik** untersucht u.a. die Bewegungen von Körpern im Raum.
2. Die **Thermodynamik** und die **statistische Mechanik** untersuchen die Erscheinungen, die durch die Bewegung einer großen Anzahl von Molekülen (Atomen) erzeugt werden.

Die Bewegung vieler Moleküle erzeugt etwas Neues: die **thermische Bewegung**.

Das Ziel der Thermodynamik und der Statistik ist das Studium der thermischen Bewegung. Unter dem Gesichtspunkt der thermischen Bewegung erforschen wir ebenfalls elektrische, magnetische u.a. Prozesse, also nicht nur thermische.

Die Thermodynamik und die Statistik haben das gleiche Ziel (= thermische Bewegung von Gleichgewichtssystemen), aber ihre Methoden sind völlig verschieden.

a) Die **Thermodynamik** reduziert sich auf drei Hauptsätze und eine Anzahl experimenteller Ergebnisse.

b) Die **Statistik** stützt sich auf gewisse Ideen über die mikroskopische Struktur der Materie.

Die Thermodynamik ist eine phänomenologische Theorie, die sich nicht auf Kenntnisse über die Struktur der Materie stützt -und hat daher ihre Grenzen.

Wenn die Thermodynamik auch nur eine begrenzte Anwendung besitzt (sie muss von der Statistik vervollständigt werden), so sind ihre Methoden in vielen Fällen viel praktischer und einfacher als die der Statistik.

Aufgrund der inhärenten Schwierigkeiten der Statistik gibt es viele Fälle, in denen nur die Thermodynamik es uns erlaubt, mit den drei Hauptsätzen neue Phänomene zu "erklären" (und andere vorherzusagen, zum Beispiel: Nernst-Theorem, Gasentartung bei tiefen Temperaturen, Phasenänderungstheorie des zweiten Typs usw.)

Ausgehend von den drei Hauptsätzen untersucht die Thermodynamik die Eigenschaften realer Systeme, die aus vielen Partikeln bestehen. Sie kann nur auf Systeme angewendet werden, die keine mikroskopischen Abmessungen haben.

Die Thermodynamik ist aber auch nicht auf Systeme mit unbegrenzten Dimensionen wie das Universum anwendbar. Die Postulate der Thermodynamik beziehen sich auf endliche Systeme aus vielen Partikeln und auf endliche Zeitintervalle.

Leider ist der mathematische Inhalt der Thermodynamik für viele sehr begrenzt. Zwar gipfelt die Thermodynamik in einem typisch mathematischen Postulat, nämlich dem Vorhandensein einer bestimmten Funktion der Zustandsparameter, der Entropie, aber der mathematische Inhalt hat noch keinen Grad mit wahrer Grazie erreicht.

Eine Ausnahme bildet die Formulierung nach **C. Caratheodory** (Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik. Mathe Ann. 61, 355 (1909)) Er verwendet die sogenannten Pfaff-Formen, die nichts anderes als Differentialformen ersten Grades sind:

$$\omega = \sum_{i=1}^n a_i(\vec{x}) dx_i \quad ; \text{ die } a_i(\vec{x}) = a_i(x_1 \dots x_n)$$

ω ist in diesem Fall ein totales Differential.

Vgl. eine ausführliche Darstellung in Basarow, Thermodynamik, S. 55 und folgende.

Unsere Darstellung der Thermodynamik wird *deduktiv* sein – im Gegensatz zum traditionellen Stil, der fast immer *induktiv* ist.

Terminologie

Wir haben schon gesagt, dass nur *makroskopische Systeme*, die aus vielen Teilchen bestehen, Inhalt der Thermodynamik sein können. Um das System selbst und seine Beziehungen mit der Außenwelt zu spezifizieren, benötigen wir gewisse *makroskopische Parameter*, z.B. Dichte, Volumen, Elastizität, Polarisierung, elektromagnetische Felder usw.

Aber diese Parameter sind nicht alle vom selben Typ. Einige charakterisieren das System selbst, andere sein Umfeld. Wir teilen die makroskopischen Parameter ein in

interne Parameter b_j ($j = 1, 2, 3 \dots$) und externe Parameter a_i ($i = 1, 2, 3 \dots$)

Beispiele für *externe* Parameter a_i sind elektromagnetische Felder, in denen sich das System befindet. Auch das Volumen des Systems ist ein externer Parameter, denn das Volumen wird bestimmt durch die Konfiguration externer Körper (z.B. die Wände eines Gasbehälters)

Die externen Parameter a_i sind Funktionen der Koordinaten der äußeren Körper.

Beispiele für *interne* Parameter b_i sind Dichte, Druck, Energie, Polarisierung, Magnetisierung; denn von ihnen hängt die Bewegung und Konfiguration der Teilchen ab, die unser System aufbauen (Atome und Moleküle).

Aber: Da die Konfiguration und Verteilung der Atome und Moleküle, die das System bilden, von der Konfiguration (oder Verteilung) der externen Körper abhängt, sind auch die internen Parameter Funktionen der externen Parameter.

Die Gesamtheit der makroskopischen Parameter, die nicht voneinander abhängen, definiert den *Zustand* des Systems. Diese Zustandsparameter können dazu dienen, einen Hyperraum zu definieren, der *Zustandsraum* genannt wird.

Größen, die nicht von der Geschichte des Systems abhängen, und die im Augenblick eindeutig bestimmt sind von der Gesamtheit der Zustandsparameter, nennt man *Zustandsfunktionen*. Ein Zustand ist *stationär*, wenn die Systemparameter sich im Ablauf der Zeit nicht ändern.

Ein stationäres System befindet sich in thermodynamischem Gleichgewicht, wenn es keine stationären Ströme gibt, die von externen Quellen gespeist werden. Parameter, die ein System im thermodynamischen Gleichgewicht definieren, nennen wir thermodynamische Parameter.

Diese thermodynamischen Parameter sind nicht nur vom Typ „extern“ oder „intern“. Für das Gleichgewicht benötigen wir einige Parameter, die nur Sinn haben für Systeme in thermodynamischem Gleichgewicht, wie z.B. *Temperatur* und *Entropie*.

Die Parameter, die nicht von der Anzahl der Partikeln oder der Masse abhängen, heißen *intensive* Parameter (Druck, Temperatur, Dichte). Wenn man einen extensiven Parameter (massenabhängig) durch die Masse des Systems teilt, ergibt sich eine intensive oder *spezifische Variable* (meist in Minuskeln geschrieben).

Die Postulate der Thermodynamik.

Ein System, das keine Energie mit seinem Umfeld austauscht, heißt isoliert oder abgeschlossen. (Die *Energie* werden wir später definieren.)

1. Postulat

Ein isoliertes System tendiert immer zu seinem thermodynamischen Gleichgewichtszustand und kann den Gleichgewichtszustand niemals spontan verlassen.

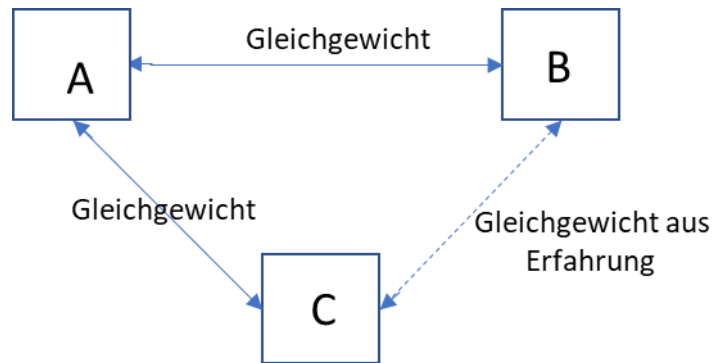
Bemerkungen:

- a. Grundsätzlich hätten wir die Möglichkeit, dieses Postulat einen "Hauptsatz der Thermodynamik" zu bezeichnen, da dieses Postulat wie der erste und zweite Hauptsatz zur Folge hat, jedem System im Gleichgewicht eine bestimmte Anzahl von *Zustandsfunktionen* zuzuweisen.
- b. Wir wollen das 1. Postulat nicht rechtfertigen, indem wir unser Wissen über die mikroskopische Natur der Materie verwenden.
Aber es ist dennoch interessant, hinzuzufügen, was die statistische Mechanik in Bezug auf das 1. Postulat zu sagen hat.
Vom Standpunkt der Statistik aus, die die Bewegungen der Moleküle berücksichtigt, besagt das Postulat, dass ein isoliertes makroskopisches System, einen eindeutig definierten Zustand besitzt, in dem wir die Teilchen am häufigsten antreffen (es ist der wahrscheinlichste Zustand). Unser Postulat sagt etwas aus über das wahrscheinlichste Verhalten aus, d.h. es ist kein striktes klassisches Gesetz. Wegen der unaufhörlichen Bewegung der Moleküle, gibt es spontane Abweichungen vom Gleichgewichtszustand, die sogenannten „Fluktuationen“.
Wenn die Zahl der Teilchen unendlich ist (z.B. das Universum) sagt uns die Statistik, dass kein Zustand der wahrscheinlichste ist, dass alle Zustände die gleiche Wahrscheinlichkeit besitzen. So erklärt uns die Statistik, warum das erste Postulat nicht auf das Universum angewendet werden kann.

Wir müssen jetzt den Begriff „thermischer Kontakt“ definieren. Wir werden sagen, dass zwei Körper sich in thermischem Kontakt befinden, wenn sie -ohne sich zu vermischen- Energie miteinander austauschen können (z.B. durch Wärmeleitung oder Strahlung).

Wir werden jetzt die Eigenschaft der Transitivität des thermodynamischen Gleichgewichts betrachten.

A, B und C seien drei Systeme in thermodynamischem Gleichgewicht. Wir wollen annehmen, dass sich das System A im Gleichgewicht mit B befindet. (Siehe Abbildung!) Wenn A auch mit C im Gleichgewicht ist, zeigt die Erfahrung, dass auch B mit C im Gleichgewicht ist. Es handelt sich um die transitive Eigenschaft des thermodynamischen Gleichgewichts.



Wir werden anschließend diese Eigenschaft benutzen, um die Temperatur eines Körpers zu bestimmen.

Zunächst nehmen wir zwei Gleichgewichtssysteme (D und E), die sich zunächst nicht in gegenseitigem Gleichgewicht befinden. Nachdem wir zwischen ihnen einen thermischen Kontakt hergestellt haben, beobachten wir, dass beide Systeme gegen ein gemeinsames thermisches Gleichgewicht streben.

Damit dieser Prozess stattfinden konnte, war es nicht nötig, dass die Werte der externen Parameter in beiden Systemen gleich waren oder nicht. Das heißt, es muss einen anderen Parameter geben, der sich in beiden Systemen durch thermischen Kontakt ausgleicht.

(Ein thermodynamisches Gleichgewicht, das durch thermische Kontakte zustande kam, ist ein Spezialfall eines thermodynamischen Gleichgewichts und wird gelegentlich *thermisches Gleichgewicht* genannt.)

Die Erfahrung führt uns dazu, für ein System in thermodynamischem Gleichgewicht die Existenz eines Parameters θ (Theta) zu postulieren, der den inneren Zustand des Systems bestimmt und der sich ausgleicht, wenn zwei oder mehr Systeme -jedes in thermodynamischem Gleichgewicht- Energie austauschen mittels thermischen Kontaktes.

Alle internen Parameter b_j eines Systems in thermodynamischem Gleichgewicht sind Funktionen der externen Parameter und des Parameters θ , der **Temperatur** genannt wird. D.h.: die b_j sind nicht voneinander unabhängig -und bestimmen deshalb nicht den Zustand eines Systems in thermodynamischem Gleichgewicht (auch das könnten wir als zweites Postulat benutzen).

Mit diesen Erfahrungen können wir das zweite Postulat folgendermaßen formulieren:

2. Postulat

Der Zustand eines Systems in thermodynamischem Gleichgewicht ist definiert durch die Gesamtheit der externen Parameter und die Temperatur.

(Manchmal nennt man dieses Postulat das nullte Gesetz der Thermodynamik.)

Die Temperatur ist also ein Parameter des thermodynamischen Gleichgewichts und hat für Systeme, die sich nicht in diesem Gleichgewicht befinden, keinen Sinn.

Die **Energie** eines Systems ist ein interner Parameter. Sie ist daher im thermodynamischem Gleichgewicht eine Funktion der a_i und der Temperatur. Wenn man die Temperatur in Funktion der Energie und der a_i ausdrückt, kann man das 2. Postulat folgendermaßen ausdrücken: Im thermodynamischen Gleichgewicht sind alle internen Parameter Funktionen der externen Parameter und der Energie.

Um zwischen *höheren* und *tieferen* Temperaturen unterscheiden zu können, müssen wir zusätzlich annehmen, dass die Temperatur eines Systems zunimmt, wenn wir ihm *Energie* zufügen und *alle äußeren* Parameter *fest* halten. (Auch eine gegenteilige Annahme wäre möglich.)

Die transitive Eigenschaft der Gleichgewichtszustände erlaubt uns, die *Temperatur* zweier verschiedener Systeme, A und B, mithilfe eines dritten Systems, C, zu messen, ohne dass es nötig wäre, einen thermischen Kontakt zwischen A und B herzustellen.

Die Temperaturskala, die wir benutzen werden, ist die, die sich auf ein Edelgas-Thermometer stützt (Kelvin). Wenn α der thermische Ausdehnungskoeffizient ist, haben wir

$$T = \frac{1}{\alpha} + \theta; \text{ mit } \theta = \text{Celsius} - \text{Temperatur}$$

Das zweite Gesetz wird uns erlauben, eine *absolute* Skala einzuführen, die sich nicht auf verschiedene Materialien stützt, um eine so fundamentale Größe zu messen, wie es die Temperatur ist.

Prozesse

Bis jetzt haben wir nur Systeme betrachtet, die sich in thermodynamischem Gleichgewicht befinden, in dem alle Parameter im Laufe der Zeit konstant bleiben.

Wenn einige Parameter sich mit der Zeit ändern, sagen wir, dass im System ein **Prozess** stattfindet. (Wenn sich, z.B., der externe Parameter $V = \text{Volumen}$ ändert, haben wir einen Dilatations-Prozess.)

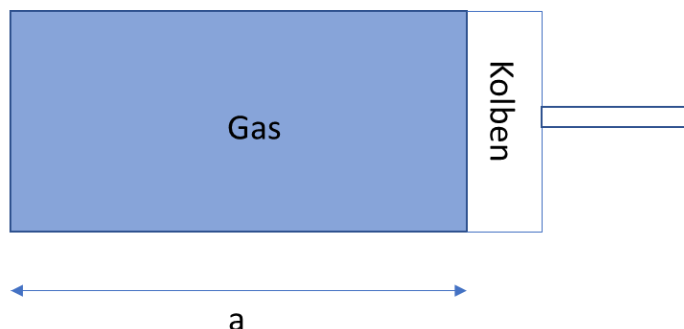
Die Zeit, die nötig ist, bis sich das ursprüngliche Gleichgewicht wieder herstellt, heißt Relaxationszeit τ (Tau). (Genauer: τ ist die Zeit, die notwendig ist, damit die Störung auf den e -ten Teil ihres Anfangswertes zurückgeht.)

τ ist von der Größenordnung 10^{-6} s, um in einem Gas wieder Druckgleichgewicht herzustellen.

Aber τ kann in der Größenordnung von Jahrhunderten liegen. Z.B. beim Ausgleich der Konzentrationsunterschiede in festen Legierungen.

Sei Δa die Veränderung des Parameters a während der Entspannung. Man nennt die zeitliche Änderung des Parameters a unendlich langsam oder quasistatisch, wenn $\frac{da}{dt}$ der

folgenden Relation genügt: $\left| \frac{da}{dt} \right| \ll \frac{|\Delta a|}{\tau}$. Der entsprechende Prozess wird Gleichgewichts- oder quasistatischer Prozess genannt.

Beispiel

Wir haben ein System, das aus einem mit Gas gefüllten Zylinder besteht und einem beweglichen Kolben. Der einzige externe Parameter ist die Entfernung a zwischen Kolben und Zylinderboden.

Wir erzeugen eine Störung, indem wir den Kolben geschwind nach links bis $a/2$ bewegen.

Es gilt: $\frac{a}{2} = \Delta a$

Wir wollen annehmen, dass das Gas nach $\tau = 10^{-3} \text{ s}$ wieder seinen Gleichgewichtszustand eingenommen hat.

Dann wird jeder Prozess, der darin besteht, die Entfernung a zu ändern, quasistatisch sein, wenn die Geschwindigkeit $\frac{da}{dt}$ viel kleiner ist als $\frac{\Delta a}{\tau} = \frac{a \cdot 10^3}{2}$.

Sei $a = 20 \text{ cm}$, dann ergibt sich $\frac{da}{dt} \ll 10^4 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$.

Ein Prozess mit $\frac{da}{dt} \leq 10^2 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ kann mit guter Näherung als quasistatisch angesehen werden.

Beachte: Unsere Definition setzt voraus, dass der ursprüngliche Zustand ein Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts war.

Ein quasistatischer Prozess ist (a) unendlich langsam und (b) beginnt immer in einem Gleichgewichtszustand.

Daher sind nicht alle Prozesse, die unendlich langsam „ablaufen“, quasistatisch.

Wenn z.B. ein System aus zwei Körpern mit verschiedenen Temperaturen besteht die getrennt sind von einer Wand, die nicht vollständig isoliert.

Der Wärmeausgleich wird eine unendlich langsamere Prozess sein -*aber nicht quasistatisch*, denn der Ausgangszustand war kein Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts.

Wir können einen quasistatischen Prozess auch definieren als eine Folge von Gleichgewichtszuständen oder von Zuständen, die unendlich wenig vom Gleichgewicht abweichen.

Später sprechen wir von *reversiblen* und *irreversiblen* Zuständen. Der quasistatische Prozess ist nur ein Spezialfall der reversiblen Prozesse, d.h. *alle quasistatische Prozesse sind reversibel*. Aber das Gegenteil ist nicht wahr, d.h., *es gibt reversible Prozesse, die nicht quasistatisch sind*. Aber diese Prozesse sind nicht sehr häufig.

(Zum Beispiel der Prozess „adiabatic fast passage“ Schumacher, *Magnetic Resonance* 104-108, Benjamin 1970, ist ein reversibler Prozess, aber nicht quasistatisch.

In diesem Prozess werden zeitabhängige Magnetfelder angewandt, die den Zustand gewisser magnetischer Substanzen reversibel ändern. Die anfänglichen und die finalen Zustände sind Zustände des thermodynamischen Gleichgewichts mit gleichen Entropiewerten, *aber* die Zwischenzustände sind keine Abfolge von Gleichgewichtszuständen, was einen quasistatischen Prozess charakterisiert.

Natürlich sind alle *realen* Prozesse nicht-statisch, denn immer werden während der Prozesse Abweichungen vom Gleichgewicht auftreten.

Ein **Beispiel**: Betrachten wir das Gas in unserem Zylinder (S.6). Wenn man den Kolben sehr schnell nach links schiebt, werden Druck, Temperatur und Dichte in Punkten, die dicht vor dem Kolben liegen, höher sein als in anderen Punkten im Innern des Zylinders. P , T und ρ (Rho) sind keine thermodynamischen Parameter, weil ihre Werte an verschiedenen Punkten des Zylinders verschieden sind; daher ist der Prozess keine Folge von Gleichgewichtszuständen, d.h. *der Prozess ist nichtstatisch*.

Um den Prozess quasistatisch zu führen, muss der Kolben sehr langsam eingeschoben werden, um akustische Wellen, Turbulenzen oder andere makroskopische Bewegungen im Gas zu verhindern. Der Prozess muss so langsam ablaufen, dass Druck und Temperatur in allen Punkten gleich sind.

Uns fehlt noch eine Definition der *reversiblen* und *irreversiblen* Prozesse.

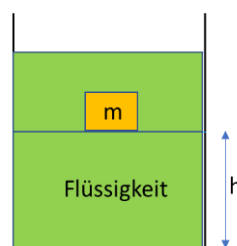
Alle Prozesse in der Natur können wir auf folgende Art klassifizieren.

- Es gibt Prozesse, die wir auf keine Art rückgängig machen können, d.h. das System in seinen Anfangszustand zurückbringen (was immer die Mechanismen seien), ohne, dass eine Änderung in der Natur aufträte. Diese Prozesse heißen *irreversibel*.
- Es gibt Grenzfälle unter den Prozessen, es gibt solche, die man ausführen kann, ohne dass eine Änderung in der Natur auftritt. Diese idealen Prozesse nennt man *irreversibel*.

Das zweite Prinzip (2.Hauptsatz) der Thermodynamik, das wir später einführen werden, sagt uns, wann ein Prozess reversibel ist oder nicht. Dieses Prinzip -in der Formulierung von Max Planck- können wir folgendermaßen aussprechen:

Es ist unmöglich, eine zyklisch arbeitende Maschine zu konstruieren, die keine andere Wirkung hat als einem „Wärmebehälter“ Wärme zu entziehen und ein Gewicht zu heben (= Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art).

Dieses Prinzip ist ganz auf der Erfahrung aufgebaut. Wir benutzen es jetzt, um die



Irreversibilität des folgenden Prozesses zu beweisen: Eine Masse m fällt in einer Flüssigkeit und verwandelt seine mechanische Energie mgh in **Wärme**.

Dieser Prozess ist **irreversibel**, weil wir eine Maschine brauchten, deren einziges Ergebnis wäre die Entnahme der produzierten Wärme und das Anheben der Masse m auf ihre ursprüngliche Höhe. Nach dem zweiten Prinzip (2.Hauptsatz) gibt es keine derartige Maschine.

Nun, wir wissen, dass es in Wirklichkeit keine quasistatischen Prozesse gibt. Warum studieren wir sie denn?

Ein fundamentaler Grund ist die Tatsache, dass einige für die Technik wichtige Größen (wie Arbeit, Effektivität einer nichtzyklischen Maschine usw.) maximale Bedeutung für quasistatische Prozesse annehmen. Das Studium derartiger Prozesse sagt uns, was wir höchstens erwarten können.

Energie, Arbeit und Wärme

Vgl.: <http://at-web.physik.uni-wuppertal.de/~kampert/BI/kap35/Kap35.pdf>

Enthalpie <https://www.thoughtco.com/definition-of-enthalpy-605091>

Jedes thermodynamische System besteht aus einer großen Anzahl von Teilchen, zufälligen Bewegungen (= thermische Bewegung). Die Energie dieser Teilchen, die sich unaufhörlich bewegen und miteinander in Wechselwirkung stehen, ist die Energie des Systems.

Das System als Ganzes hat kinetische Energie infolge seiner globalen Bewegung und besitzt auch potentielle Energie, weil es sich in einem äußeren Kraftfeld befindet (z.B. Gravitation und Elektromagnetismus). Diese beiden Energiearten bilden die externe Energie des Systems. In der Thermodynamik sind wir nicht an der externen Energie interessiert, weil diese keinen Einfluss hat auf den thermodynamischen Zustand des Systems.

Wenn wir in der Thermodynamik von der Energie des Systems sprechen, beziehen wir uns immer auf die *innere Energie* des Systems. Die innere Energie umfasst alle Energieformen der System-Teilchen, ihre Bewegungsenergie und die ihrer Wechselwirkungen. D.h.: Die innere Energie besteht aus den Energien der Translation, Rotation und Oszillation der Moleküle. Außerdem besteht sie aus der Anregungsenergie der atomaren Energieniveaus...sie enthält die Energie der Kerne usw.

Für uns ist es leicht, die Bedeutung des Begriffs „innere Energie“ zu erklären, denn wir kennen die atomare und molekulare Struktur der thermodynamischen Systeme. Aber das ist nicht immer so gewesen, denn die Thermodynamik begann sich viel früher zu entwickeln als die moderne Atom- und Kernphysik.

Forscher wie Rumford (1798), Davy, Carnot, Robert Mayer, James Joule usw. kämpften während vieler Jahre, um die Bedeutung von Begriffen wie *Wärme, Arbeit, innere Energie* usw. aufzudecken.

Vgl.: D. Roller, *The Early Development of the Concepts of Temperature and Heat*. Harvard Univ. Press 1950

S.C. Brown, *The Caloric Theory of Heat*. Am.J.Physics 18,319 (1950)

Die innere Energie U eines Systems ist ein *extensiver* Parameter, d.h.: U ist proportional

zur Masse des Systems. Da U außerdem ein innerer Parameter ist, so ist es im Fall des thermodynamischen Gleichgewichts ein Funktion der externen Parameter a_i und der Temperatur.

$$U = U(a_1, a_2, \dots, a_n; T) := U(\alpha; T)$$

$$\alpha := (a_1, a_2, \dots, a_n)$$

Im Allgemeinen strebt U gegen Unendlich ($U \rightarrow \infty$), wenn auch $T \rightarrow \infty$.

Aber, heute kennen wir Systeme (z.B.: Systeme aus einer Menge magnetischer Kernmomente, d.h. Kernspins), für die diese Regel nicht zutrifft, d.h.

wenn $T \rightarrow \infty \Rightarrow U \rightarrow U_{\max}$.

Das bedeutet, wenn T ohne Grenze wächst, nähert sich U asymptotisch einem Maximalwert U_{\max} .

Wenn ein thermodynamisches System mit seiner Umwelt in Wechselwirkung tritt, stellt sich ein Energieaustausch ein (so können wir eine Wechselwirkung (WW) definieren). Dieser Energieaustausch findet mit oder ohne Änderung der externen Parameter statt. Wenn die a_i sich nicht ändern, liegt Wärmeaustausch vor. Ändern sich die a_i , liegt eine mechanische WW vor. So sind Wärme Q und Arbeit W Formen des Energieaustauschs. Wir haben schon erwähnt, dass ein System *geschlossen* oder *isoliert* ist, wenn kein Energieaustausch mit der Umgebung stattfindet.

Die Arbeit kann mechanisch, elektrisch, magnetisch oder von einem anderen Typ sein. Alle Arten sind mit einer Änderung entsprechender äußerer Parameter verbunden.

In der Praxis kann man Abschirmungen durch Glasfaser oder andere Materialien weitgehend als wärmeundurchlässig ansehen (man kann sie *adiabatische* Wände nennen).

Man hat zu beachten, dass W und Q die Dimension einer Energie haben, aber sie sind an sich keine Energieformen. Da sie verschiedene Formen des Energie-Austauschs sind, haben sie nur Sinn, wenn eine Änderung des Systemzustands eintritt. W und Q können nur dann von Null verschieden sein, wenn ein *Prozess* vorliegt. Wir können keinem *Zustand* einen bestimmten Wert von W oder Q zuschreiben, d.h. W oder Q sind keine *Zustandsparameter*.

Zusätzliche Erklärungen

1. Die Arbeit W ist positiv (Definition), wenn das System Arbeit für die Umwelt leistet.
2. Die Wärme Q ist positiv, wenn sie die innere Energie des Systems erhöht.
3. Für eine infinitesimale Änderung da_i des Parameters a_i leistet das System im Falle eines thermischen Gleichgewichts die Arbeit

$$\delta W = A \cdot da_i$$

A = verallgemeinerte Kraft, die zum externen Parameter a_i gehört.

Im Falle eines thermodynamischen Gleichgewichts ist A allein eine Funktion der äußeren Parameter a_i und der Temperatur T : $A=A(\alpha; T)$

4. Wenn man den Parameter a nichtstatisch ändert, gilt:

$$\delta W_{nst} = A_{nst} \cdot da_{nst}$$

Aber: Die generalisierte Kraft A_{nst} ist nach den Postulaten der Thermodynamik keine Funktion der a_i und T , sondern ist Funktion der externen Parameter a_i , der internen Parameter b_j und eventuell der Ableitungen $\frac{da_i}{dt}$ und $\frac{db_j}{dt}$.

5. Wenn wir eine quasistatische Änderung von n externen Parametern haben ergibt sich als Arbeit des Systems

$$\delta W = \sum_{i=1}^n A_i da_i \quad \text{„Aida“}$$

6. Nach unserer Definition von *Arbeit* erscheinen in δW nur Differentiale von äußeren Parametern. Daher kann „Aida“ kein exaktes Differential sein. Aus diesem Grund schreiben wir δW statt dW . (D.h.: der Koeffizient $\frac{\delta A_i}{\delta T}$ von dT ist Null. Aber das bedeutet, dass die A_i nicht von der Temperatur abhängen, was unserer Voraussetzung widerspricht.) δW bedeutet lediglich *einen kleinen Arbeitsaufwand*, aber ist nicht das Differential einer Funktion W des Systemzustandes.
7. Das zweite Postulat (S.4) sagt, dass die inneren Parameter b_j im thermodynamischen Gleichgewicht Funktionen der externen Parameter a_i und der Temperatur T sind. Aus diesem Postulat können wir die Existenz der sogenannten *Zustandsgleichungen* herleiten. Von diesen kennen wir zwei Sorten: die thermischen und die kalorischen. Diese Zustandsgleichungen stellen eine Beziehung her zwischen der Temperatur T , den externen Parametern a_i und irgendeinem internen Parameter b_k .

$$b_k = f(a; T)$$

Wenn b_j die innere Energie U ist, folgt: $U = U(a; T)$, die man *Energiegleichung* oder *kalorische Zustandsgleichung* nennt.

(Später werden wir sehen, dass wir mit dieser Gleichung die „spezifische Wärme“ und andere Größen, die man in Kalorien misst, berechnen können. Inzwischen wird statt Kalorie (cal) die internationale Einheit **Joule** (J) benutzt.

Wenn b_k gleich ist der verallgemeinerten Kraft A_k -verbunden mit dem externen Parameter a_i – erhalten wir Beziehungen der Form

$$A_i = A_i(a; T)$$

die man *thermische Zustandsgleichungen* nennt, weil man mit ihr die Temperatur berechnen kann. (Die verallgemeinerten Kräfte sind also innere Parameter, z.B. $A_i = \text{Druck}$.)

8. Die Gesamtzahl der Zustandsgleichungen (die thermischen und die kalorischen) eines Systems hängt von der Zahl seiner Freiheitsgrade ab. D.h. von der Anzahl seiner unabhängigen Parameter, die den Zustand des Systems festlegen.

Aus dem „zweiten Hauptsatz“ folgt, wie wir später erfahren werden, dass die kalorische Zustandsgleichung und eine der thermischen immer durch eine partielle Differentialgleichung miteinander verbunden sind.

Wenn wir alle Zustandsgleichungen kennen, die kalorischen und die thermischen, dann werden die beiden „Hauptsätze“ alle thermodynamischen Eigenschaften des Systems

festlegen. Aber es ist nicht möglich, die Zustandsgleichungen aus den Hauptsätzen der Thermodynamik abzuleiten. (Man unterscheidet den 0., 1., 2. und 3. Hauptsatz)

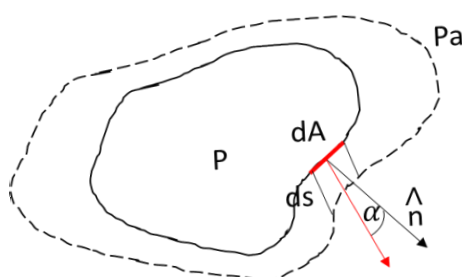
Die **Zustandsgleichungen** bestimmen wir empirisch oder mit Hilfe statistischer Untersuchungen. Wir sehen hier wieder einmal, dass die Statistik die Thermodynamik vervollständigt. Heutzutage sind wir nicht imstande, beide Theorien voneinander zu trennen.

Beispiele zum Thema „quasistatische Arbeit“.

1 Betrachten wir zuerst den Fall, in dem das Volumen der externe Parameter ist. Die entsprechende verallgemeinerte Kraft ist der Druck des Systems (= interner Parameter)

$$\delta W = p dV \text{ hat die Einheit Joule (oder Nm)}$$

δW ist die Arbeit, die das System bei einer quasistatischen Veränderung des Volumens leistet.



Das System hat zu Beginn etwa die Form, die der ausgezogenen Linie entspricht. Diese Linie verschiebt sich nach außen (gestrichelt) gegen den Außendruck P_a . Damit der Prozeß quasistatisch abläuft muß $P \approx P_a$ sein (oder, um die Rechnung zu vereinfachen, $P_a = P_o$). Die Kraft auf ein Flächenelement $d\vec{A} = dA \cdot \hat{n}$ ist $p dA \hat{n}$.

Wenn die Verschiebung dieses Flächenelements ds ist und in eine Richtung zielt, die den Winkel α mit der Normalen \hat{n} bildet, so ist die Arbeit, die der Druck an diesem Flächenelement verrichtet, gleich $p dA ds \cos \alpha = p dv$, mit $dv = dA ds \cos \alpha$; dv ist das Volumen des Parallelepipedons, das von der Fläche dA bei der Verschiebung um ds überstrichen wird.

Addiert man über alle Oberflächenelemente, erhält man für die gesamte Arbeit

$$\delta W = \sum p dv = p \sum dv = p dV$$

worin $dV = \sum dv$ die Summe aller kleinen überstrichenen Volumenelemente ist, d.h. der Zuwachs des Gesamtvolumens des Systems.

Wenn das System Arbeit an das externe Medium abgibt, d.h. wenn $dV > 0$, dann ist auch $\delta W > 0$ (in Übereinstimmung mit unserer obigen Definition).

Wenn man Arbeit an das System abführt, nimmt das Volumen ab und V sowie δW sind negativ. (H.B. Callen, Thermodynamics, Wiley, benutzt eine andere Definition. Für ihn ist $\delta W > 0$, wenn man Arbeit an das System übergibt.

Entsprechend schreibt er $\delta W = - \sum p dv$.)

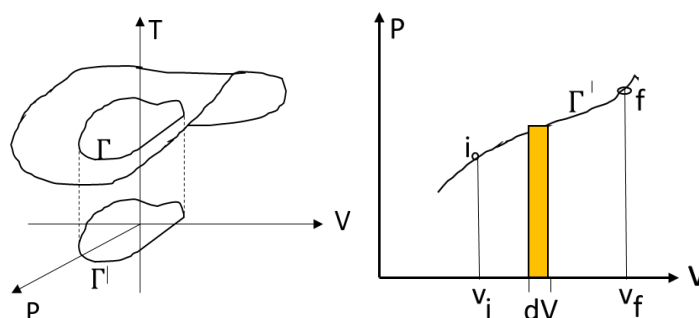
Ich möchte nochmals auf die Bedeutung von δW hinweisen: δW ist eine kleine Menge an Arbeit; es handelt sich nicht um eine kleine Änderung des W -Wertes, denn es ist unmöglich, W einen eindeutigen Wert zuzuordnen.

Beachte auch: Die Änderung dV des Volumens, ist immer verknüpft mit einer Änderung gewisser realer Wände. Wenn wir eine Ausdehnung ins Vakuum haben, gibt es keine derartigen Wände und wir haben dann $\delta W = 0$.

Um diese Diskussion etwas zu vertiefen, betrachten wir ein einfaches System. Es handelt sich um ein System im thermodynamischen Gleichgewicht, das mit seiner Umgebung in WW steht durch einen einzigen externen Parameter a und auf das nur eine verallgemeinerte Kraft A einwirkt. Die thermische Zustandsgleichung lautet für ein einfaches System $A = A(a;T)$. Die kalorische Zustandsgleichung lautet $U = U(a;T)$.

Wenn $A = P$ und $a = V$, ergibt sich $P = P(V_1T)$, oder $f(P_1V_1T) = 0$ und $U = U(V_1T)$ oder $F(U_1V_1T) = 0$. Einfache Systeme sind Systeme mit zwei Freiheitsgraden: a und T .

Einen **quasistatischen Prozess** können wir durch eine Kurve Γ auf der Oberfläche $f(P_1V_0T) = 0$ darstellen. Γ^l ist die Projektion von Γ auf die P - V -Ebene.

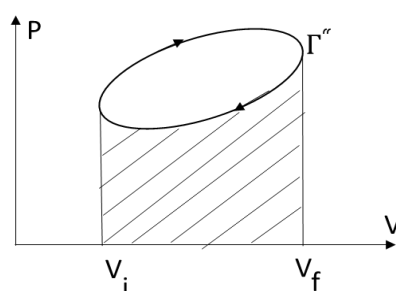


Im rechten Bild sind die initialen und finalen Zustände (i und f) auf der Kurve Γ^l dargestellt. Die Arbeit δW , die das System bei einer kleinen Volumenänderung dV verrichtet, ist durch die gelbe Fläche der Breite dV dargestellt.

Die Gesamtarbeit, die das System während der quasistatischen Expansion von V_i bis

$$V_f \text{ verrichtet, ist gegeben durch } W_{if} = \int_{V_i}^{V_f} \delta W = \int_{V_i}^{V_f} P dV .$$

Dieses Integral stellt geometrisch die Fläche unter der Γ^l -Kurve mit den Grenzen V_i und V_f dar. Das System überträgt Arbeit an seine Umgebung, falls der Prozess so abläuft, wie er dargestellt wurde. **Zyklische Prozesse** sind in der Thermodynamik von großer Bedeutung.



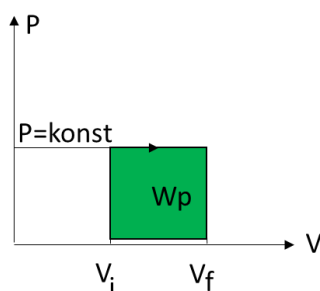
Ein System führt einen Zyklus aus, wenn es nach einer Serie von quasistatischen Transformationen wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurückkehrt.

Entlang der Kurve empfängt das System Arbeit aus der Umwelt. Diese Arbeit sei $W'' = \int_{\Gamma''} P dV$. Die vom System verrichtete Nettoarbeit beträgt

$$W = W' - |W''| = \int_{\Gamma'} P dV - \left| \int_{\Gamma''} P dV \right| = \int_C P dV$$

Im 2. Integral ist $dV < 0$. Die Differenz stellt geometrisch die Fläche zwischen der geschlossenen Kurve $C = \Gamma' \cup \Gamma''$ dar.

Isobare Prozesse sind bedeutsam und leicht zu berechnen, da $P = \text{konst.}$ ist.



Die quasistatische Arbeit eines isobaren Prozesses ist $W_p = P \int_{V_i}^{V_f} dV = P(V_f - V_i)$

Ein einfaches klassisches System ist das **ideale Gas**. Die thermische Zustandsgleichung lautet (S.21): $P = \nu \frac{RT}{V}$; $\nu = \text{Anzahl der Mole}$; $R = 8.314472 \cdot 10^3 \frac{J}{kg \cdot mol \cdot K}$

Einige **Definitionen** und **Beispiele**:

Die *atomare Masseneinheit*, früher mit Atomgewicht bezeichnet, ist ein Zwölftel der Masse eines Atoms des Kohlenstoff-Isotops ^{12}C . Entsprechend für die Molekülmasse.

Atomare Masseneinheit (A) = (Masse m eines Atoms) / (1/12 der Masse des Isotops ^{12}C)

Molekulare Masseneinheit (M) = (Masse eines Moleküls) / (1/12 der Masse des Isotops ^{12}C)

Als *atomare Masseneinheit* gilt auch $1u = 1,660277 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$.

Z.B.: 1 kg-mol (kmol) = (M) kg ; 1 mol = (M) Gramm

O_2 hat $M = 32$; 1kg-mol $\text{O}_2 = 32 \text{ kg}$ (genauer 2 mal 15,9994 kg)

Jeder Körper oder jede Menge mit der Masse 1kg-mol enthält $6,02 \cdot 10^{26}$ Moleküle, egal welches die chemische Struktur ist.

$$\text{Also: } \nu = \frac{m}{(M)} = \frac{\text{Gesamtmasse}}{\text{molekulare Masseneinheit}}$$

Somit stellen 64 kg O_2 $\nu = 2 \text{ Mole}$ dar.

Seit dem 20. Mai 2019 lautet die Definition: *Ein Mol eines Stoffes enthält genau $6.022\,140\,76 \cdot 10^{23}$ Teilchen*^[1] ([Avogadro-Konstante](#)), also gut 602 [Trilliarden](#) Teilchen. Wikipedia

Merke auch:

1 mol = Stoffmenge eines Elements oder einer Verbindung, die aus ebensoviel Teilchen besteht, wie Atome in 12g ^{12}C enthalten sind.

(- Der Begriff **Teilchenmenge** ist eher unüblich. In der Regel benutzt man den Begriff **Stoffmenge**. Diese wird in beiden Fällen in mol angegeben ... Google)

Für Physiker ist eine Formulierung angenehmer, die mit der Zahl N der Moleküle in V arbeitet als mit der Anzahl ν der Mole.

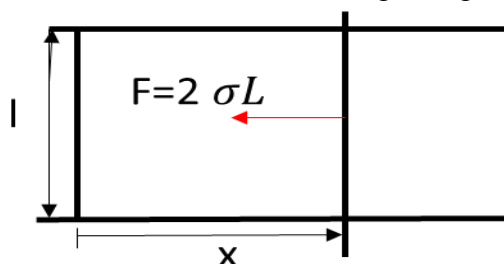
Wir erhalten dann $PV = NkT$ mit $N = \text{Zahl der Moleküle in } V$; $k = \text{Boltzmann-Konstante} = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J/K (Joule/Kelvin)}$. Vgl. S.21

Für ein Mol eines idealen Gases wollen wir einen **isothermen** Prozess ($T = \text{konst.}$) quasistatisch durchführen. Welche Arbeit leistet das System?

Das System leistet die Arbeit $W_T = \int_{V_i}^{V_f} P dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{V_f}{V_i}$

Als weiteres **Beispiel** quasistatischer Arbeit betrachten wir die *mechanische Arbeit einer Seifenhaut*

Als externen Parameter haben wir die Oberfläche A , die zugehörige (konjugierte) Kraft ist die



Oberflächenspannung ($-\sigma$).

Die von dem Film realisierte Arbeit bei der Veränderung der Oberfläche um dA beträgt

$$\delta W = -\sigma dA$$

Um zu zeigen, dass ($-\sigma$) der zu A gehörende innere Parameter ist, betrachten wir einen Seifenfilm, der von einem Drahtrahmen gehalten wird. Wenn sich x um dx ändert, ist die Änderung $dA = 2Ldx$. σ ist folgendermaßen definiert

$$\sigma = \frac{\text{Arbeit zur Veränderung der Oberfläche um } dA}{|dA|}$$

$$\Rightarrow |\delta W| = |\sigma dA| = 2L\sigma dx$$

Die Kraft $F = 2L\sigma$ der Oberflächenspannung wirkt einer Vergrößerung der Oberfläche entgegen. Die Arbeit des Systems ist demnach:

$$\delta W = (-F)dx = -2L\sigma dx = -\sigma dA$$

D.h. Eine Oberflächenvergrößerung ist immer verbunden mit einer negativen Arbeit des Systems, d.h. man kann die Oberfläche nur dann vergrößern, wenn die Umwelt dem System Arbeit zuführt.

