

KAPITEL I

Grundbegriffe der Thermodynamik

-
- I.1 Gegenstand der Thermodynamik 5
 - I.2 Thermodynamische Systeme 6
 - I.2.1 Definitionen 6
 - I.2.2 Zustand eines thermodynamischen Systems 7
 - I.2.3 Thermodynamisches Gleichgewicht 8
 - I.3 Wechselwirkung thermodynamischer Systeme 9
 - I.3.1 Definitionen, Notationen, Konvention 9
 - I.3.2 Thermische Wechselwirkungen; Nullter Hauptsatz, Temperatur 11
 - I.3.3 Mechanische Wechselwirkungen 12
 - I.3.4 Chemische Wechselwirkungen 14
 - I.3.5 Elektrische und magnetische Wechselwirkungen 15
-

In diesem Kapitel werden einige Grundbegriffe der (Gleichgewichts)Thermodynamik eingeführt, beginnend in Abschn. I.1 mit der Frage des Gegenstands der Thermodynamik und dem Unterschied zwischen dem klassischen Zugang — der in den ersten vier (oder fünf?) Kapiteln dieser Vorlesung behandelt wird — und dem statistischen Zugang, der den zweiten Teil der Vorlesung darstellt. Abschnitt I.2 befasst sich dann mit der Definition und der Charakterisierung von thermodynamischen Zuständen, und insbesondere mit Gleichgewichtszuständen. Schließlich werden in Abschn. I.3 die Wechselwirkungen zwischen einem thermodynamischen System und einem anderen physikalischen System untersucht. Insbesondere wird die in solchen Prozessen ausgetauschte Energie diskutiert.

Sei schon hier erwähnt, dass in diesem einleitenden Kapitel mehrmals Fachbegriffe vorkommen, die nicht sofort definiert werden. Dies wird aber in den nächsten Kapiteln stattfinden.

I.1 Gegenstand der Thermodynamik

Die Thermodynamik ist der Bereich der Physik, der sich allgemein mit dem Einfluss von Temperatur auf die Eigenschaften von physikalischen Systemen befasst. Sie setzt sich auch mit den Prozessen auseinander, bei denen Energie — insbesondere in Form von Wärme — ausgetauscht wird.

Man unterscheidet zwischen der *klassischen* oder *phänomenologischen Thermodynamik* und der *statistischen Thermodynamik*. In der ersteren, mit der wir uns in den ersten Kapiteln dieser Vorlesung beschäftigen werden, wird das System als „makroskopisch“ angesehen, indem die Details seiner (mikroskopischen) Struktur — wie, in einem klassischen Bild, die Positionen und Geschwindigkeiten seiner Bestandteile — ignoriert werden.

Die Bezeichnung „klassische Thermodynamik“ kann irreführend sein: hier steht nicht klassisch im Gegensatz zu relativistisch oder quantenmechanisch, sondern zu statistisch. Somit kann man ohne Widerspruch die klassische Thermodynamik eines relativistischen Quantensystems untersuchen.

Stattdessen geht man in der statistischen Thermodynamik von den relevanten mikroskopischen Freiheitsgraden aus, um das makroskopische Verhalten des Systems anhand statistischer Methoden herzuleiten.

Die phänomenologische Thermodynamik beruht auf nur ein paar grundlegenden Prinzipien, und ist in diesem Sinne sehr allgemein. Um Vorhersagen für bestimmte Stoffe machen zu können, müssen dann einige material-abhängige Eigenschaften (thermodynamische Koeffizienten, Zustandsgleichung...) präzisiert werden. Diese können aber nicht im Rahmen der klassischen Thermodynamik selber berechnet werden, sondern müssen aus anderswo — insbesondere aus empirischen Messungen, daher die Bezeichnung „phänomenologisch“ — gewonnen werden. Dagegen lassen sich diese makroskopischen Eigenschaften im Rahmen der statistischen Thermodynamik prinzipiell berechnen, wenn ein Modell für die mikroskopischen Freiheitsgrade und ihre Wechselwirkungen vorhanden ist.

1.2 Thermodynamische Systeme

1.2.1 Definitionen

Definition: Als *System* wird ein Teil des Universums bezeichnet, das — möglicherweise fiktiv — abgegrenzt ist vom Rest des Universums. Dieser Rest bildet dann die *Umgebung* des Systems, und wird als „außen“ betrachtet.

Unter *thermodynamischem System* versteht man dann ein System, das aus vielen Freiheitsgraden besteht, und dessen makroskopischen Eigenschaften von der Temperatur abhängen, wenn es im thermodynamischen Gleichgewicht (s. § I.2.3) ist.

Bemerkung: Selbstverständlich soll die Umgebung in der Praxis nur aus dem Teil des Universums bestehen, der mit dem System interagieren kann.

Je nach der Art der möglichen Wechselwirkungen zwischen dem System und seiner Umgebung definiert man:

- *Isolierte* (auch: *abgeschlossene*) *Systeme* tauschen weder Energie noch Materie mit ihrer Umgebung aus.
- Ein *geschlossenes System* kann Energie in Form von mechanischer Arbeit, Wärme oder elektromagnetischer Strahlung mit seiner Umgebung austauschen. Dagegen findet kein Austausch von Materie statt, und dementsprechend auch nicht der zugehörige Energieaustausch.
- Bei *offenen Systemen* können sowohl Energie als Materie die Grenzen des Systems passieren.

In diesen Definitionen bezeichnet „Materie“ alles, was Masse (im klassischen Sinne) hat. Somit bleibt in der nicht-relativistischen Thermodynamik die Masse von geschlossenen Systemen konstant. Hiernach wird anstatt von Materie oft von „Teilchen“ gesprochen, wobei der Begriff allgemein für Moleküle, Atome, Elementarteilchen, ... benutzt wird. Dann ist die Anzahl dieser Teilchen auch eine Erhaltungsgröße in geschlossenen Systemen.

Systeme, die elektrische Arbeit mit ihrer Umgebung austauschen können, werden manchmal als geschlossen betrachtet, obwohl ein Austausch von elektrischen Ladungsträgern stattfindet, so dass sie streng genommen offen sind.

Bei isolierten Systemen sind die Energie und die Teilchenzahl erhalten.

Bemerkung: Die elementaren Bausteine, die die relevanten Freiheitsgrade eines thermodynamischen Systems bilden, können auch „nicht-materieller Natur“ sein. Somit lässt sich die Thermodynamik von Photonen oder Phononen — die aus der Quantisierung des elektromagnetischen Feldes bzw. von den Schwingungsmoden eines Festkörpers resultieren — oder ähnlichen „elementaren Anregungen“ (eines quantisierten Feldes) untersuchen. In diesem Falle ist der Unterschied zwischen dem Austausch von Energie oder „Teilchen“ nicht klar definiert, so dass man (oft implizit) das System entweder als

isoliert oder offen modelliert, d.h. die Energie und die Teilchenzahl des Systems sind entweder beide konstant oder beide nicht erhalten.

I.2.2 Zustand eines thermodynamischen Systems

Um die Eigenschaften eines makroskopischen Systems zu charakterisieren, benutzt man Größen, die Aussagen über das System als ganzes erlauben, nicht über die unterliegenden mikroskopischen Freiheitsgrade. Solche (prinzipiell messbaren) physikalischen Größen werden *thermodynamische* (oder *makroskopische*) *Zustandsvariablen* oder *Zustandsgrößen*.

Beispiele solcher Zustandsgrößen sind allgemein die Temperatur T , die Teilchenzahl N (bzw. $\{N_a\}$, falls es mehrere Arten von „Teilchen“ gibt), die innere Energie U , die Entropie S , das chemische Potential μ (bzw. $\{\mu_a\}$ wenn es mehrere Teilchenarten gibt)... Bei Fluiden — Flüssigkeiten und Gasen — gibt es noch den Druck \mathcal{P} , das Volumen \mathcal{V} ... Bei deformierbaren Festkörpern wird die Deformation (relativ zu einem Referenzzustand) mithilfe eines Verzerrungstensors zweiter Stufe charakterisiert. Magnetische bzw. dielektrische Materialien werden noch durch die Magnetisierung \vec{M} bzw. die elektrische Polarisation \vec{P} und das äußere Magnetfeld (die magnetische Induktion) \vec{B} bzw. das äußere elektrische Feld \vec{E} berücksichtigt.

Ein makroskopischer Zustand, kurz *Makrozustand*, wird dann durch die Angabe eines Satzes von Werten für die (relevanten) Zustandsgrößen definiert.

Bemerkung: Man unterscheidet manchmal zwischen äußeren (Zustands)variablen — die dann oft als *Parameter* bezeichnet werden — und inneren Variablen. Dabei sind die äußeren Parameter solche, die dem System von außen vorgegeben sind (z.B. die Temperatur, wenn das System im thermischen Kontakt mit einem *Wärmebad* ist); die restlichen Zustandsgrößen sind dann die inneren Variablen. Offensichtlich hängt dieser Unterschied vom Problem unter Betrachtung ab.

Die Werte einiger Zustandsgrößen sind proportional zur Größe des Systems: Teilchenzahl und Volumen — N und \mathcal{V} sind eigentlich die natürlichen Maße für die Systemgröße —, sowie in manchen Fällen (s. aber die zweite Bemerkung unten) innere Energie, Magnetisierung (in einem homogenen Magnetfeld)... Solche Zustandsgrößen heißen *extensiv*.

Wiederum gibt es Zustandsgrößen, deren Wert nicht von der Materiemenge abhängt: Temperatur, Druck, äußeres Magnetfeld... Die werden *intensiv* genannt.

Bemerkungen:

* Neben den extensiven und intensiven Variablen gibt es auch Größen, die weder proportional noch unabhängig zur Systemgröße — bzw. zum Teilchenzahl N — sind. Beispielsweise wird der Wert der Oberfläche des Systems (oft) wie $N^{2/3}$ skalieren.

* Ob die innere Energie (und andere Zustandsgrößen) extensiv ist, hängt eigentlich von den unterliegenden Wechselwirkungen zwischen den mikroskopischen Freiheitsgraden ab. Bei *schwacher Kopplung* ist die Wechselwirkungsenergie zwischen „Teilchen“ vernachlässigbar klein gegenüber die restliche Energie (z.B. kinetische Energie). Dann wird die innere Energie U eine extensive Größe sein. Diese Annahme der schwachen Kopplung wird (oft stillschweigend) in dieser Vorlesung immer gemacht.

Die Annahme ist aber nicht immer gültig in realen Systemen. Insbesondere ist sie verletzt in einem System mit langreichweitigen und nicht abgeschirmten Wechselwirkungen, wie z.B. im Fall von astronomischen Körpern, die über Gravitationskräfte interagieren. In Systemen mit signifikanten Oberflächeneffekten — wie z.B. in der Physik von dünnen Filmen — wird die innere Energie auch nicht proportional zum Volumen sein.

Ein schwach gekoppeltes thermodynamisches System mit Volumen \mathcal{V} kann (zumindest gedanklich) in viel kleinere, identische (Teil)Systeme mit Volumina \mathcal{V}_i unterteilt werden, die sich noch als

thermodynamische System betrachten lassen. Das Gesamtsystem wird *homogen* genannt, wenn seine Eigenschaften „überall gleich“ sind: einerseits skalieren die extensiven Variablen X_i für die kleinen Systeme wie die Volumina, d.h. $X_i = (\mathcal{V}_i/\mathcal{V})X$ mit dem Wert X der Zustandsgröße im Gesamtsystem. Andererseits nehmen die intensiven Variablen in den kleinen Systemen die gleichen Werte an; z.B. haben alle Teilsysteme die gleiche Temperatur $T_i = T$ wie das große System. Sonst handelt es sich um ein *inhomogenes* System.

In einem inhomogenen thermodynamischen System können also die intensiven Zustandsvariablen ortsabhängig sein. Dementsprechend sollten sie durch Felder beschrieben werden, wie z.B. $T(\vec{r})$ — wobei man gerne die Ortsvariable \vec{r} als kontinuierlich betrachtet. Dann ist der thermodynamische Zustand des Systems durch die Angabe dieser Felder (und der lokalen Dichten der extensiven Variablen) charakterisiert.