

Erster Hauptsatz der Thermodynamik

$$dE = \delta Q + \delta A \quad . \quad (1)$$

dE ist hierbei die Änderung der inneren Energie des Systems, δQ die zugeführte Wärme und δA die am System geleistete Arbeit.

Volumenarbeit

$$\delta A = -pdV \quad , \quad (2)$$

$$A = - \int_{V_{\text{Anfang}}}^{V_{\text{Ende}}} pdV \quad . \quad (3)$$

Entropie

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N) \quad , \quad (4)$$

wobei $\Omega(E, V, N)$ die Multiplizität des Mikrozustandes (Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten) bei gegebener Energie E , gegebenem Volumen V und gegebener Teilchenzahl N ist.

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad . \quad \text{Bei reversiblen Prozessen gilt } \delta Q = TdS. \quad (5)$$

Ideales Gas

Zustandsgleichungen:

$$pV = Nk_B T \quad \quad E = \frac{f}{2} Nk_B T \quad , \quad (6)$$

wobei f die Anzahl der quadratischen Freiheitsgrade ist. Für eine adiabatische Zustandsänderung gilt:

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad , \quad TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (7)$$

mit dem Adiabatenindex $\gamma = \frac{f+2}{f}$, wobei f die Anzahl der quadratischen Freiheitsgrade ist. Die Wärmekapazitäten bei konstantem Volumen und konstantem Druck sind gegeben durch

$$C_V = \frac{f}{2} Nk_B \quad , \quad C_p = \frac{f}{2} Nk_B + Nk_B \quad . \quad (8)$$

Weiterhin gilt $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$.

Die Entropie des ein-atomigen ideales Gases ist gegeben durch die Sackur-Tetrode-Gleichung:

$$S = k_B N \left(\ln \left(\frac{V}{N \lambda_{\text{th}}^3} \right) + \frac{5}{2} \right) \quad , \quad \lambda_{\text{th}} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad .$$

Van-der-Waals-Gas

Thermische Zustandsgleichung:

$$p = \frac{Nk_{\text{B}}T}{V - Nb} - a \left(\frac{N}{V} \right)^2 . \quad (9)$$

Innere Energie eines ein-atomigen Gases (kalorische Zustandsgleichung):

$$E = \frac{3}{2}Nk_{\text{B}}T - a \frac{N^2}{V} . \quad (10)$$

Thermodynamische Potenziale

Alle angegebenen Relationen gelten nur für eine einzige Teilchensorte und es wird dabei davon ausgegangen, dass es sich bei der Arbeit nur um Volumenarbeit handelt.

Helmholtz Freie Energie:

$$F = E - TS . \quad (11)$$

Enthalpie:

$$H = E + pV . \quad (12)$$

Gibbssche Freie Enthalpie:

$$G = E - TS + pV . \quad (13)$$

Differenziale der thermodynamischen Potenziale:

$$dE = TdS - pdV + \mu dN , \quad (14)$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN , \quad (15)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN , \quad (16)$$

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN . \quad (17)$$

Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{\text{abgegebene Arbeit}}{\text{zugeführte Wärmemenge}} = 1 - \frac{T_{\text{K}}}{T_{\text{H}}} .$$

Mathematische Formeln

Integrale:

$$\int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \qquad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi} \quad (18)$$

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \qquad \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad (19)$$

$$\int_0^{\infty} x^3 e^{-x^2} dx = \frac{1}{2} \qquad \int_0^{\infty} x^4 e^{-x^2} dx = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \quad (20)$$

$$\int_0^{\infty} \sqrt{x} e^{-x} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \qquad \int_0^{\infty} x^n e^{-x} dx = n! \quad (21)$$

Stirling-Formel:

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad (22)$$

Kanonisches Ensemble

Wahrscheinlichkeit, ein System im Zustand r zu finden:

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z} \quad ,$$

wobei E_r die Energie des Zustandes r , $\beta = 1/k_B T$ und Z die Zustandssumme

$$Z = \sum_{\text{alle Zustände } n} e^{-\beta E_n}$$

ist. Die Helmholtz Freie Energie ist gegeben durch:

$$F = -k_B T \ln Z \quad . \quad (23)$$

Die mittlere Energie $\langle E \rangle = \sum_i P_i E_i$ lässt sich damit etwa schreiben als

$$\langle E \rangle = \sum_i P_i E_i = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad . \quad (24)$$

Für ein System von N identischen, nicht wechselwirkenden Teilchen gilt im semi-klassischen Bereich für die N -Teilchen-Zustandssumme Z_N :

$$Z_N = \begin{cases} Z_1^N & \text{für unterscheidbare Teilchen.} \\ \frac{Z_1^N}{N!} & \text{für ununterscheidbare Teilchen.} \end{cases} \quad (25)$$

Dabei ist Z_1 die semi-klassische Ein-Teilchen-Zustandssumme:

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int d^3 \mathbf{p} \int d^3 \mathbf{q} e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})} \quad , \quad (26)$$

wobei $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ die Ein-Teilchen-Hamilton-Funktion ist.

Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung

$$w(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv \quad , \quad v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} \quad . \quad (27)$$

Mittlere Besetzungszahlen

$$N_i = \begin{cases} g_i e^{-\beta(E_i - \mu)} & \text{Maxwell - Boltzmann} \\ \frac{g_i}{e^{\beta(E_i - \mu)} + 1} & \text{Fermi - Dirac} \\ \frac{g_i}{e^{\beta(E_i - \mu)} - 1} & \text{Bose - Einstein} \end{cases} \quad (28)$$