

THEORETISCHE PHYSIK II

TEIL B: THERMODYNAMIK I

im Nebenfach Physik für D-Mathematik u. D-Informatik
– Sommersemester 2006 –

von Hans-Jürgen Wünsche

Institut für Physik der Humboldt-Universität zu Berlin, Newtonstr. 15, Tel: 2093 7649
email: ede@physik.hu-berlin.de

web address: <http://photonik.physik.hu-berlin.de/ede>

12. Juli 2006

Dieser Skript diene dazu, dass Studierende ihre Mitschriften überprüfen können, Lücken schliessen etc. Kein Ersatz für den Vorlesungsbesuch bzw. für Lehrbücher.

Gegenstand sind die Vorlesungen im 2. Teil des SS06 ab 14.6.06. Ich werde bis zur Semesterpause die phänomenologische Thermodynamik behandeln und einen Teil der statistischen Thermodynamik. Die Quantenstatistik wird im Teil Thermodynamik II nach der Quantentheorie im kommenden WS06/07 skizziert.

Ein Wort zur Literatur. Für die phänomenologische Thermodynamik kann ich den Klassiker Planck [1] empfehlen. Bei der Statistik will ich mich weitgehend am Kittel [2] orientieren, z.T. auch am Landau/Lifshitz [3]. Ausführlich und ergänzt mit Aufgaben ist alles (und noch viel mehr) auch in den bekannten Lehrbüchern von Nolting [4, 5] zu finden.

Literatur

- [1] Max Planck, "Vorlesungen über Thermodynamik", de Gruyter, Berlin
- [2] Charles Kittel und Herbert Krömer, Physik der Wärme", R. Oldenburg Verlag, München Wien, 1993.
- [3] L.D.Landau und E.M.Lifschitz, Lehrbuch der Theoretischen Physik, Bd.V: Statistische Physik, Akademie-Verlag, Berlin
- [4] W. Nolting: "Grundkurs Theoretische Physik 4: Spezielle Relativitätstheorie und Thermodynamik", Vieweg, Braunschweig 1997
- [5] W. Nolting: "Grundkurs Theoretische Physik 6: Statistische Physik", Vieweg, Braunschweig 1997

Inhaltsverzeichnis

I	Phänomenologische Thermodynamik	5
1	Einführung	5
2	Thermodynamische Zustände	6
2.1	Thermodynamisches Gleichgewicht	6
2.2	Zustandsvariablen – Zustandsgrößen	6
2.3	Temperatur – nullter Hauptsatz	6
2.4	Thermische Zustandsgleichung	8
3	Erster Hauptsatz: Wärme als Energieform	9
3.1	Innere Energie	9
3.2	Zustandsänderungen – Arbeit und Wärme	9
3.3	Alternative Formulierungen von HS1	11
3.4	Kalorische Zustandsgleichung	11
3.5	Anwendung auf wichtige Gleichgewichtsprozesse	12
3.5.1	Isotherme Zustandsänderung ($T = \text{const.}$)	12
3.5.2	Adiabatische Zustandsänderung	12
3.6	Wärmekapazitäten	13
3.7	Der Carnot'sche Kreisprozeß	14
4	Zweiter Hauptsatz: Richtung thermodynamischer Prozesse	16
4.1	Formulierung von Planck / Ostwald	16
4.2	Irreversibilität	16
4.3	Konsequenzen für den Wirkungsgrad	18
4.4	Thermodynamische Temperatur	19
5	Entropie als weitere Zustandsgröße	20
5.1	Entropie qualitativ	20
5.2	Entropie quantitativ	21
5.3	Entropie des idealen Gases	22
5.4	Prinzip der Vermehrung der Entropie	22
5.5	Fundamentalrelation der Thermodynamik	25

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	2
6 Thermodynamische Potentiale	26
6.1 Innere Energie $U(S, V, N)$	27
6.2 Freie Energie $F(T, V, N)$	27
6.3 Enthalpie $H(S, p, N)$	28
6.4 Freie Enthalpie $G(T, p, N)$	28
6.5 Extremaleigenschaften und Gleichgewichtsbedingungen	29
6.5.1 Abgeschlossenes System	29
6.5.2 Geschlossenes ¹ System im Wärmebad bei konstantem Volumen	30
6.5.3 geschlossenes System im Wärmebad bei konstantem Druck	30
7 Anwendungen	31
7.1 Phasengleichgewicht	31
7.2 Phasenregel von Gibbs	34
7.3 Joule-Thomson Effekt	36
7.4 Maxwell-Relationen	41
7.5 Gibbs-Helmholtz-Gleichung	42
8 Dritter Hauptsatz: Verhalten für $T \rightarrow 0$	42
8.1 Entropie	43
8.2 Eindeutigkeit der Lösung der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (7.1)	43
8.3 Unerreichbarkeit von $T = 0$	43
8.4 Ausdehnungskoeffizient α	44
8.5 Wärmekapazitäten	44

¹geschlossen = kein Teilchenaustausch mit der Umgebung.

Teil I

Phänomenologische Thermodynamik

1 Einführung

Sie kennen die Thermodynamik bereits aus der Experimentalphysik.

Ich kann ihre Grundzüge deshalb gedrängt darstellen.

Sie ist recht allgemeingültig und auf viele makroskopischen Systeme anwendbar.

Für die Darlegung ist aber ein konkretes Modell eines thermodynamischen Systems günstig.

Unser Modellsystem ist ein Gas.

N Gasmoleküle seien in einen Kasten eingesperrt.

Dessen Volumen V sei vermöge eines Kolbens einstellbar.

Dazu ist eine Kraft F nötig, der Kolben mit der Fläche A übt den Druck $p = F/A$ auf das Gas aus.

Das ganze befindet sich in Wärmekontakt mit einer Flüssigkeit der Temperatur T in einer riesigen Badewanne, dem Wärmebad.

Bei Bedarf möge der Wärmeaustausch auch unterbunden werden können.

Die Thermodynamik behandelt

- makroskopische Zustände des Systems (Gases)
- Änderung der Zustände durch thermodynamische Prozesse (z.B. Kompression, Wärmezufuhr)

Fundament der phänomenologischen Thermodynamik sind Erfahrungstatsachen, die als Hauptsätze formuliert werden:

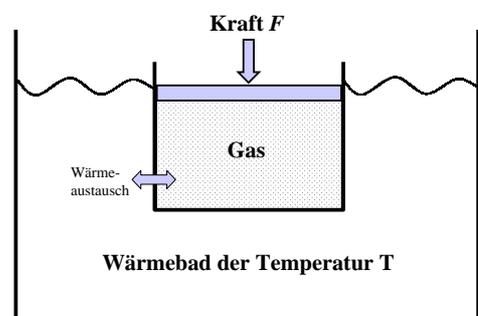
0. HS: warm-kalt \rightarrow Temperatur

1. HS: Wärme ist eine Energieform \rightarrow Erhaltungssatz

2. HS: Wärme fließt von selbst nur von warm nach kalt \rightarrow Entropie

3. HS: Universelles Verhalten bei $T \rightarrow 0$

Die statistische Thermodynamik liefert eine mikroskopische Begründung der Erfahrungswerte und Methoden zur Berechnung thermodynamischer Systeme.



2 Thermodynamische Zustände

2.1 Thermodynamisches Gleichgewicht

Erfahrung: Wenn die Umgebungseinflüsse (Kraft, Wärmebad) konstant sind, geht das Gas in einen unveränderlichen homogenen Zustand über, das thermodynamische Gleichgewicht.

Anmerkung: – das passiert nur makroskopisch
– mikroskopisch wimmeln die Gasteilchen heftig herum.

Nur Gleichgewichtszustände sind Gegenstand der klassischen Thermodynamik².

Sie werden auch als thermodynamische Zustände bezeichnet, oft nur kurz als Zustände.

Kann man sie genauer charakterisieren? ... Ja, durch

2.2 Zustandsvariablen – Zustandsgrößen

Zu jedem (Gleichgewichts-) Zustand des Gases gehören bestimmte Werte von N, V, p .

Zu gleichen Werten dieser Parameter gibt es keinen anderen Zustand.

Also: der Zustand des Gases wird durch die Variablen N, V, p eindeutig festgelegt.

Man nennt diese Variablen Zustandsvariablen des Gases.

Eine physikalische Größe X , die ausschliesslich vom Zustand des Systems abhängt, heißt Zustandsgröße.

Zustandsgrößen sind eindeutige Funktionen der Zustandsvariablen, $X = X(N, V, p)$.

Die Zustandsvariablen N, V, p sind natürlich selbst Zustandsgrößen.

Wir werden weitere kennenlernen: Temperatur, innere Energie, Entropie³.

2.3 Temperatur – nullter Hauptsatz

Im Unterschied zu N, V, p haben wir die Temperatur T noch nicht definiert – aber auch nicht benutzt.

Der Temperaturbegriff entsteht wie folgt aus der Erfahrung:

- Körper (Gase) können unterschiedlich warm sein.
- Bringt man verschieden warme Körper in Wärmekontakt⁴, so finden Ausgleichsprozesse statt, bis beide 'gleich warm' sind. Ergebnis ist ein Wärmegleichgewicht (die Zustandsvariablen N, V, p beider können dabei durchaus verschieden sein).

²Es gibt auch eine Thermodynamik des Nichtgleichgewichts, die behandle ich aber nicht.

³Es gibt auch physikalische Größen, die keine Zustandsgrößen sind. Zum Beispiel solche, welche Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen (Prozesse) charakterisieren. Man nennt sie Prozessgrößen, Beispiele sind die dabei geleistete mechanische Arbeit oder die dabei zugeführte Wärmemenge. Prozesse werden aber erst weiter hinten behandelt.

⁴z.B. 2 Gasbehälter in Berührung, ohne Änderung der Volumina und ohne Stoffaustausch

- Sind zwei Körper jeweils mit einem dritten im thermischen Gleichgewicht, so sind sie es auch untereinander.
- Gase dehnen sich bei Erwärmung aus (unter konstantem Druck).

Damit läßt sich prinzipiell für jedes Paar von Körpern messen, welcher wärmer ist: Man bringt eine definierte Gasmenge bei gegebenem Druck erst mit dem einen Körper ins thermische Gleichgewicht, dann mit dem anderen und mißt jeweils das Gasvolumen. Das größere Volumen zeigt den wärmeren Körper an, bei Gleichheit sind sie gleich warm.

'wärmer-kälter' ist also eine meßbare Ordnungsrelation in der Menge der thermodynamischen Systeme, die der Ordnungsrelation 'größer-kleiner' in der Menge der reellen Zahlen entspricht.

Man kann 'wärmer-kälter' also dadurch quantifizieren, daß man jedem Körper eine skalare Größe zuordnet, die monoton wächst, je wärmer der Körper wird. Das ist die Temperatur.

Diese abstrakte Möglichkeit nennt man manchmal

Nullter Hauptsatz: Für jedes thermodynamische System existiert eine Zustandsgröße T , die **Temperatur** genannt wird. Ihre Gleichheit ist notwendige Voraussetzung für das thermische Gleichgewicht zweier Systeme oder zweier Teile eines Systems. Sie ist eine skalare Größe.

Damit ist die Existenz der Temperatur postuliert, aber noch keine Temperaturskala festgelegt.

Dafür gibt es viele Möglichkeiten. Heute sind international noch die Celsius-, Fahrenheit- und Kelvinskala verbreitet.

Aufgabe zur ersten Übung:

Bereiten Sie einen Kurzvortrag über verschiedene Temperaturskalen vor.
(Wiederholung Experimentalphysik)

In der Physik arbeitet man mit der absoluten Temperatur, gemessen in Kelvin (K).

Wir definieren sie (vorläufig) über Druck, Volumen und Stoffmenge eines idealen Gases als

$$kT = \frac{pV}{N} \quad \left(k = 1.3805 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \text{ Boltzmann-Konstante} \right) \quad (2.1)$$

Das hat wenig Nährwert, wenn man nicht zugleich festlegt, was ein ideales Gas ist.

Wie der Name sagt, ist das eine Idealisierung des Verhaltens realer Gase⁵.

Grundlage ist der experimentelle Befund (Gesetz von Boyle-Mariotte), daß die Größe pV/N für verschiedene Gase im thermischen Gleichgewicht den gleichen Wert annimmt.

Das gilt natürlich nur angenähert. Und zwar umso besser, je kleiner die Dichte der Gase ist. Man kann sich das ideale Gas als den Grenzwert unendlicher Verdünnung vorstellen.

Wir werden seine Eigenschaften und den Temperaturbegriff weiter unten präzisieren, endgültig aber erst im Zusammenhang mit dem zweiten Hauptsatz.

⁵analog zur Punktmasse in der Mechanik oder der Punktladung in der Elektrodynamik

2.4 Thermische Zustandsgleichung

Der nullte Hauptsatz postuliert für jedes Gas die Existenz einer eindeutigen Funktion

$$T = T(N, V, p) \quad (2.2)$$

Man nennt sie thermische Zustandsgleichung.

Für ideale Gase ist das per Definitionem die Gleichung (2.1).

Im allgemeinen ist die konkrete Funktion $T(N, V, p)$ anders und von der Gasart abhängig.

Oft ist diese nicht einmal analytisch angebar.

Ein gutes Modell für viele reale Gase ist die thermische Zustandsgleichung eines

van der Waals – Gases :
$$kT = \left(p + a \frac{N^2}{V^2} \right) \left(\frac{V}{N} - b \right). \quad (2.3)$$

Hier sind a, b stoffabhängige Konstanten. Wir werden diese Gleichung später diskutieren und zur Beschreibung des Phasenüberganges gasförmig – flüssig benutzen.

3 Erster Hauptsatz: Wärme als Energieform

Der erste Hauptsatz (HS1) vereint mehrere Aussagen.

3.1 Innere Energie

HS1, Teil 1: Thermodynamische Systeme enthalten Energie und diese innere Energie U ist eine Zustandsgröße.

Bei unserem Modell also $U = U(N, V, p)$.

Der zweite Teil von HS1 bezieht sich auf Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen.

3.2 Zustandsänderungen – Arbeit und Wärme

Prinzipiell kann man ein thermodynamisches System von jedem Zustand in jeden anderen überführen.

Ein solcher Übergang heißt thermodynamischer Prozess.

Betrachten wir Prozesse $1 \rightarrow 2$ von einem Zustand 1 in einen Zustand 2.

Ohne Änderung der äußeren Bedingungen bleibt das System natürlich im Gleichgewicht 1.

Ein Prozess findet also nur statt, wenn die äußeren Bedingungen geändert werden.

Bei unserem Modellgas: Verschieben des Kolbens und / oder Ändern der Badtemperatur.

Das kann auf ganz unterschiedliche Weise geschehen. Langsam oder schnell. Erst Kolben verschieben, dann Badtemperatur ändern – oder umgekehrt.

Es gibt unendlich viele verschiedene Möglichkeiten, den Prozess $1 \rightarrow 2$ zu führen.

HS1, Teil 1 sagt: die zugeführte Energie ist unabhängig von der Prozessführung, $U_{1 \rightarrow 2} = U_2 - U_1$.

Hier bedeutet U_k die innere Energie im Zustand k .

Nehmen wir an, $U_2 > U_1$. Wo kommt die Energiezunahme her?

Nun, der Kolben leistet ja mechanische Arbeit (Kraft mal Weg).

Aber: ich kann die innere Energie des Gases auch erhöhen, indem ich die Temperatur bei festgehaltenem Kolben erhöhe. Dann wird keine mechanische Arbeit geleistet – der Wärmeaustausch muss ebenfalls mit einem entsprechenden Energieaustausch verbunden sein. Dies ist die Aussage von

HS1, Teil 2: Bei einem thermodynamischen Prozess von Zustand 1 nach Zustand 2 ändert sich die innere Energie durch die Arbeit $W_{1 \rightarrow 2}$ äußerer Kräfte und durch Wärmeaustausch mit der Umgebung. Die zugeführte Wärmemenge ist

$$\text{Es gilt} \quad Q_{1 \rightarrow 2} = U_2 - U_1 - W_{1 \rightarrow 2}. \quad (3.1)$$

Teil 2 enthält selbst wieder 2 Aussagen:

a) dass Wärmeaustausch qualitativ Energieaustausch ist und

b) definiert die ausgetauschte Wärmemenge quantitativ.

Arbeit und Wärmemenge sind beides Prozessgrößen. Ihre Werte hängen von der Prozessführung ab. Nur ihre Summe ist gemäß HS1 allein durch Anfangs- und Endzustand bestimmt.

Anmerkung zu infinitesimalen Zustandsänderungen:

Bei einer infinitesimalen Zustandsänderung ändern sich die Zustandsvariablen nur infinitesimal wenig.

Die Änderung der inneren Energie ist dann gleich dem vollständigen Differential

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_{V,N} dp + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{p,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{p,V} dN \quad (3.2)$$

der Zustandsfunktion $U(p, V, N)$. Ein Index an einem Differentialquotienten wie in $(\dots)_{p,V}$ zeigt hier und in der Thermodynamik üblicherweise immer an, welche Zustandsvariablen bei der Differentiation konstant gehalten werden⁶.

Arbeit und der Wärme als Prozeßgrößen können im allgemeinen nicht als vollständiges Differential einer Zustandsfunktion geschrieben werden. Um dies zu kennzeichnen, ist es in der Thermodynamik üblich, δW und δQ für infinitesimale Arbeits- und Wärmemengen zu schreiben⁷.

Die entsprechende differentielle Formulierung von (3.1) lautet

$$\delta Q = dU - \delta W. \quad (3.3)$$

⁶Mathematisch ist das partieller Differentiation im Falle mehrerer Variablen eigentlich nicht nötig. In der Thermodynamik wird aber eine Zustandsgröße als Funktion verschiedener Sätze von Zustandsvariablen immer mit dem gleichen Symbol bezeichnet, so daß man bei Ableitungen immer kennzeichnen muß, welcher Satz gerade die unabhängigen Variablen bildet.

⁷und nicht dW oder dQ

3.3 Alternative Formulierungen von HS1

Es ist hilfreich für das Verstehen des 1. Hauptsatzes, wenn man verschiedene zueinander äquivalente Formulierungen vergleicht.

Weil dies letztlich Wiederholung der Experimentalphysik ist, die ich in der Vorlesung kurz halten möchte, wollen wir das im Gespräch in der Übung erarbeiten.

Übungsaufgabe

Diskutieren Sie die Äquivalenz der obigen Formulierung des ersten Hauptsatzes mit folgenden:

Formulierung 2:

Bei einer infinitesimalen Zustandsänderung ist die Summe $\delta W + \delta Q$ aus am System geleisteter Arbeit und zugeführter Wärmemenge ein totales Differential.

Formulierung 3:

Bei einem beliebigen Kreisprozeß verschwindet die Summe aus der am System geleisteten Arbeit und der zugeführten Wärmemenge.

Formulierung 4:

Es gibt kein perpetuum mobile erster Art.

Ergänzen Sie bei Bedarf die kurzen Sätze und finden Sie evtl. eigene Formulierungen.

3.4 Kalorische Zustandsgleichung

Wie die innere Energie U als Funktion der Zustandsvariablen konkret aussieht, hängt natürlich vom System ab.

Über die entsprechende

$$\text{kalorische Zustandsgleichung} \quad U = U(p, V, N) \quad (3.4)$$

gehen also wie schon bei der thermischen Zustandsgleichung Stoffeigenschaften in die Thermodynamik ein.

Für ideale Gase gilt (Erfahrung f stark verdünnte Gase)

$$U = N \cdot u(T) = N \cdot f \cdot \frac{kT}{2} \quad (f = \text{Zahl d. Freiheitsgrade pro Gasteilchen}). \quad (3.5)$$

- unabhängig von der Dichte N/V
(Wechselwirkung der Teilchen vernachlässigbar, bei realen Gasen nur im Limit $N/V \rightarrow 0$)
- $kT/2$ ist hier die Energie pro Freiheitsgrad, das wird die Statistik begründen.
- einfache Atome haben $f = 3$, Hantel-Moleküle $f = 5$ usw.

3.5 Anwendung auf wichtige Gleichgewichtsprozesse

Gleichgewichts-Prozeß: Die Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht wird in jedem Zeitpunkt des Prozesses vernachlässigbar klein gehalten.

Das erfordert natürlich eine hinreichend langsame Prozeßführung.

Bei Gleichgewichtsprozessen sind die Zustandsvariablen in jedem Zeitpunkt definiert und gehen kontinuierlich von ihren Anfangs- zu ihren Endwerten über.

Die beim Komprimieren eines Gases durch Hereindrücken des Kolbens um die infinitesimale Strecke ds geleistete Arbeit wird dann:

$$\delta W = F \cdot ds = pA \cdot ds = p \cdot Ads = -p \cdot dV. \quad \text{Vorzeichen: } \delta W \text{ positiv bei Kompression } (dV < 0) \quad (3.6)$$

Wir betrachten nun 2 wichtige Zustandsänderungen beim idealen Gas.

3.5.1 Isotherme Zustandsänderung ($T = \text{const.}$)

Isothermengleichung idealer Gase: $pV = \text{const.}$ Erfordert guten Wärmeaustausch mit dem Bad und langsames Verschieben des Kolbens.

Behauptung: Arbeit und Wärmemenge bei isothermer Kompression id. Gases sind

$$W_{12} = -Q_{12} = NkT \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \quad (3.7)$$

Beweis:

Das ideale Gas werde vom Anfangs-Volumen V_1 auf ein Endvolumen V_2 gebracht.

Beim idealen Gas ist $U = U(T, N)$. $\Rightarrow dU = 0$ in diesem Prozeß.

Also $\delta Q = -\delta W = pdV$ — die zugeführte Arbeit wird gleich als Wärme ans Bad abgegeben.

Mit thermischer Zustandsgleichung: $p = NkT/V$

$$\Rightarrow \delta W = -pdV = NkTdV/V = -NkTd(\ln V).$$

Integration liefert die Behauptung.

3.5.2 Adiabatische Zustandsänderung

Adiabatische Zustandsänderung: kein Wärmeaustausch (isolierende Wände, $\delta Q = 0$).

Behauptung: $pV^\kappa = \text{const.}, \text{ wo } \kappa = 1 + 2/f$ (Adiabatengleichung) (3.8)

Beweis: Differentiell liefert der erste Hauptsatz zusammen mit (3.5) und (3.6):

$$\begin{aligned} \frac{f}{2} Nk dT &= -p dV & \Bigg| & \text{NR: } NkT = pV \Rightarrow Nk dT = d(pV) = p dV + V dp \\ \frac{f}{2} (p dV + V dp) &= -p dV & \Bigg| & \cdot \frac{2}{f} \\ \left(1 + \frac{2}{f}\right) p dV + V dp &= 0 & \Bigg| & : (pV) \\ \left(1 + \frac{2}{f}\right) d \ln V + d \ln p &= 0 \\ d \ln V^{(1+\frac{2}{f})} + d \ln p &= 0 \\ d \ln p V^{(1+\frac{2}{f})} &= 0 \quad \text{q.e.d.} \end{aligned}$$

Arbeit bei adiabatischer Kompression id. Gases: $W_{12} = U(2) - U(1) = \frac{f}{2} nk (T_2 - T_1)$. (3.9)

3.6 Wärmekapazitäten

Die Wärmekapazität $C = \delta Q/dT$ eines Stoffes gibt an, wieviel Wärmeenergie für eine bestimmte Erhöhung seiner Temperatur benötigt wird.

δQ ist prozeßabhängig $\Rightarrow C$ ist es auch!

Bei Gasen sind 2 Fällen besonders wichtig:

a) $C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V$ konstantes Volumen (3.10)

b) $C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p$ konstanter Druck. (3.11)

C_p ist i.allg. größer als C_V , weil sich das System bei Wärmezufuhr und konstantem Druck ausdehnt und dabei Arbeit leistet (die der T -Erhöhung 'verloren geht').

Beispiel: Berechne C_p und C_V für das ideale Gas.

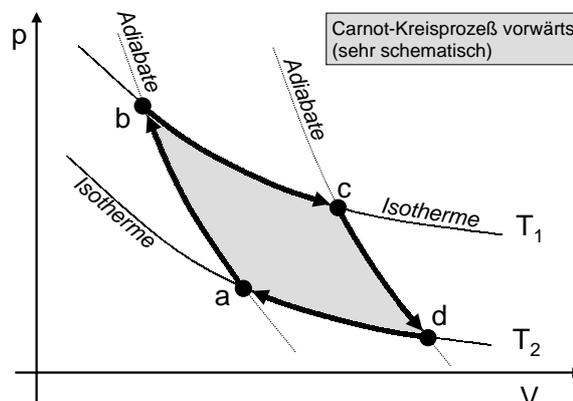
Lösung: Konkret beim idealen Gas:

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{dU - \delta W}{dT}\right)_V & \Bigg| & \delta W = -p dV = 0 \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V & \Bigg| & U = \frac{f}{2} NkT \\ &= \frac{f}{2} Nk \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_p &= \left(\frac{dU - \delta W}{dT}\right)_p & \Bigg| & \delta W = -p dV \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p & \Bigg| & V = NkT/p \\ &= \frac{f}{2} Nk + Nk = C_V + Nk. \end{aligned}$$

3.7 Der Carnot'sche Kreisprozeß

Vor dem zweiten Hauptsatz will ich noch den Carnot-Prozess einführen. Er wird für den Beweis verschiedener Schlußfolgerungen aus dem 2. Hauptsatz benutzt werden und führt auch zur endgültigen Definition der thermodynamischen Temperatur. Er spielt darüber hinaus in der Thermodynamik in verschiedener Hinsicht eine große Rolle, z.B. als ein einfaches Modell für Wärmekraftmaschinen und Wärmepumpen.



Der Carnot-Prozess ist ein reversibler Kreisprozess aus 2 Adiabaten und 2 Isothermen zwischen 2 Wärmebädern mit den Temperaturen $T_1 > T_2$ (s. Skizze). Arbeitsmedium ist ein ideales Gas. Die Stoffmenge N bleibt unverändert⁸. Der Carnotprozess kann "vorwärts" geführt werden ($a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow a$, wie in Skizze), oder auch "rückwärts" (Umlauf $a \rightarrow d \rightarrow c \rightarrow b \rightarrow a$, anders herum als in Skizze).

Carnot vorwärts: Wärmekraftmaschine

Da die Prozeßführung reversibel ist (Gleichgewichtsprozesse), ist die dem Gas pro Zyklus zugeführte Arbeit

$$W = - \oint p dV \quad (\text{Integration entlang der dicken Linien in Pfeilrichtung}) \quad (3.12)$$

Expansionsschritte tragen positiv zum Integral bei (negativ zu W), bei Kompression umgekehrt. Bei Carnot vorwärts findet Expansion bei höherem p statt als Kompression, also ist W negativ, *das System leistet Arbeit* (ihr Betrag ist gerade der Inhalt der grauen Fläche in der Skizze).

Carnot vorwärts ist ein Modell für eine Wärmekraftmaschine.

Wie kann man den

$$\underline{\text{Wirkungsgrad}} = \eta = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} = \frac{\text{geleistete Arbeit}}{\text{zugeführte Wärmemenge}} = \frac{|W|}{Q_{b \rightarrow c}}. \quad (3.13)$$

möglichst groß machen?

⁸so daß wir in diesem Abschnitt N als Variable der Einfachheit halber weglassen können.

Antwort für ideales Gas als Arbeitsmedium:

Behauptung: $\eta = \eta_C := 1 - \frac{T_2}{T_1}$ **Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses.** (3.14)

Beweis:

Mithilfe der Formeln aus den Abschnitten 3.5.1 und 3.5.2 ergibt sich folgende Bilanz:

i	Prozeßschritt	Zustandsbeziehung	W_i	Q_i
$a \rightarrow b$	adiabat. Komp. von T_2 auf T_1	$p_a V_a^\kappa = p_b V_b^\kappa$ (1)	$\frac{f}{2} Nk(T_1 - T_2)$	0
$b \rightarrow c$	isotherme Expansion bei T_1	$p_b V_b = p_c V_c$ (2)	$NkT_1 \ln\left(\frac{V_b}{V_c}\right)$	$-NkT_1 \ln\left(\frac{V_b}{V_c}\right)$
$c \rightarrow d$	adiabat. Exp. von T_1 auf T_2	$p_c V_c^\kappa = p_d V_d^\kappa$ (3)	$-\frac{f}{2} Nk(T_1 - T_2)$	0
$d \rightarrow a$	isotherme Kompression bei T_2	$p_d V_d = p_a V_a$ (4)	$NkT_2 \ln\left(\frac{V_d}{V_a}\right)$	$-NkT_2 \ln\left(\frac{V_d}{V_a}\right)$

Damit ergibt sich für den Wirkungsgrad zunächst

$$\eta = \frac{-\sum_i W_i}{Q_{b \rightarrow c}} = 1 + \frac{T_2 \ln\left(\frac{V_d}{V_a}\right)}{T_1 \ln\left(\frac{V_b}{V_c}\right)}.$$

Der Quotient der Logarithmen kann vermöge der Zustandsgleichungen eliminiert werden. Wir dividieren zuerst (1) durch (2) sowie (3) durch (4). Das gibt:

$$\frac{p_a V_a^\kappa}{p_c V_c} = V_b^{\kappa-1} \quad \text{und} \quad \frac{p_c V_c^\kappa}{p_a V_a} = V_d^{\kappa-1}.$$

Multiplikation beider Gleichungen ergibt dann $(V_a V_c)^{1-\kappa} = (V_d V_b)^{1-\kappa}$, mithin $V_a V_c = V_d V_b$ bzw. $V_c/V_b = V_d/V_a$. Die Logarithmen in Zähler und Nenner unterscheiden sich nur durch das Vorzeichen – ihr Quotient ist -1. Es bleibt (3.14). q.e.d.

Diskussion der Wirkungsgradformel:

T_2/T_1 muß also möglichst klein sein. Der Wunsch-Wirkungsgrad 1 läßt sich aber bei endlichen Temperaturen nicht erreichen.

Ob Kreisprozesse mit nichtidealen Gasen effektiver arbeiten können, wird der 2.HS beantworten.

Carnot rückwärts: Wärmepumpe

Betrieibt man den Carnot-Prozeß umgekehrt, so ändern Arbeit und Wärmemengen ihr Vorzeichen. Es wird Arbeit am System geleistet, dem kalten Wärmebad wird Wärme entzogen und dem warmen Wärmebad wird eine um die Arbeit vermehrte Wärmemenge zugeführt.

Dieser Prozeß "pumpt" also Wärme von kalt nach warm, allerdings mehr nach warm rein als aus kalt raus.

4 Zweiter Hauptsatz: Richtung thermodynamischer Prozesse

4.1 Formulierung von Planck / Ostwald

Es gibt wieder viele Formulierungen, wir starten mit original Planck ([1] §116) als Postulat:

Zweiter Hauptsatz:

Es ist unmöglich, eine periodisch funktionierende Maschine zu konstruieren, die weiter nichts bewirkt als Hebung einer Last und Abkühlung eines Wärmereservoirs.

- so eine Maschine würde den ersten Hauptsatz nicht verletzen, wenn die für die Hebung der Last erforderliche Arbeit gleich der dem Reservoir entzogenen Wärmemenge wäre. Sie wäre trotzdem fast so nützlich, wie ein perpetuum mobile. Fahrzeuge z.B. bräuchten keinen Treibstoff, sondern könnten die Antriebsarbeit aus der Abkühlung ihrer Umgebung gewinnen (die dann von der Sonne schon wieder aufgeheizt wird). Sie heißt deshalb perpetuum mobile zweiter Art, im folgenden immer mit pm2 abgekürzt.
- Wichtig sind die Worte "periodisch" und "weiter nichts als". Sie bedeuten die Unmöglichkeit, daß nach Abkühlung des Wärmebads und Heben des Gewichts sowohl die Maschine wieder im Ausgangszustand ist (periodisch arbeitend), als auch der Rest des Universums (weiter nichts als).
- Es wird also die Umwandlung von Wärme in Arbeit nicht total verboten, sondern ausgesagt, daß dafür stets noch etwas zusätzliches erforderlich ist.

4.2 Irreversibilität

Aus dem 2. Hauptsatz (obige Formulierung) folgt die Irreversibilität verschiedener thermodynamischer Prozesse.

Definition: Ein Prozeß ist *irreversibel*, wenn er auf keine einzige Weise vollständig rückgängig gemacht werden kann. Alle anderen Prozesse sind reversibel.

- vollständig rückgängig machen: das System und den ganzen Rest der Natur in den Zustand zurückbringen, den sie am Anfang des Prozesses besaßen.
- auf keine einzige Weise: der Prozeß ist reversibel wenn es nur einen einzigen Weg zur vollständigen Umkehrung gibt – und sei der noch so kompliziert.

Satz: Die Erzeugung von Wärme durch Reibung ist irreversibel.

Beweis: Reibung verwandelt Arbeit in Wärme. Reibt man z.B. zwei Körper aneinander, so leistet man dabei Arbeit, die den Körpern als Wärme zugeführt wird.

Annahme: Das sei reversibel.

Dann würde eine Vorrichtung existieren, die nichts bewirkt, als einem Körper Wärme zu entziehen und in Arbeit zu verwandeln. Damit könnte man den Carnot-Prozeß wie folgt zu einem pm2 aufpeppen: nach jedem Zyklus entzieht man mit dieser Vorrichtung dem Wärmebad 2 die Abwärme des Carnot und wandelt sie auch noch in Arbeit um. Damit wäre insgesamt pro Zyklus nur Arbeit geleistet und Wärmebad 1 abgekühlt. So ein pm2 verbietet der 2.HS aber, also ist die Annahme falsch, q.e.d.

Satz: Wärmeleitung ist ein irreversibler Prozess.

Beweis: Bei der Wärmeleitung nimmt ein kühlerer Körper Wärme von einem wärmeren auf.

Annahme: Das sei reversibel.

Dann würde eine Vorrichtung existieren, die nichts weiter bewirkt, als Wärme von einem kalten zu einem warmen Körper zu transportieren. Fein, damit könnte man die Abwärme des Carnot direkt von T_2 nach T_1 schaffen, so daß T_2 nach jedem Zyklus unverändert ist und schon hätte man wieder ein pm2. Darf nicht sein, also Annahme falsch, q.e.d.

Satz: Die Ausdehnung eines Gases ohne Arbeitsleistung und Wärmeaustausch ist irreversibel.

Beweis: Ein wärmeisolierter Gasbehälter sei in 2 Kammern unterteilt, von denen nur eine das Gas enthält und die zweite Vakuum. Dann werde die Zwischenwand herausgezogen oder durchlässig gemacht. Dabei dehnt sich das Gas aus. Wegen des Fehlens äußerer Kräfte wird keine Arbeit geleistet. Wärmeaustausch ist auch unterbunden. Die innere Energie bleibt dabei also konstant (1.HS).

Annahme: Dies sei reversibel.

Dann gäbe es eine Methode, ein Gas bei konstanter innerer Energie zu komprimieren, ohne Arbeit zu leisten oder Wärme auszutauschen. Fein, man könnte dann das so komprimierte Gas sich reversibel wieder entspannen lassen, wobei es Arbeit an einem Kolben verrichtet und sich natürlich abkühlt. Letzteres könnte man durch Wärmezufuhr aus einem Wärmebad rückgängig machen. Schon hätte man wieder ein pm2, denn das Gas ist wieder im Ausgangszustand, außerdem wurde nur Arbeit geleistet und einem Bad Wärme entzogen. Das ist laut 2. HS unmöglich, also die Annahme falsch. q.e.d.

Analog erlaubt der 2. HS für jeden thermodynamischen Prozeß eine Aussage darüber, ob er irreversibel ist.

4.3 Konsequenzen für den Wirkungsgrad

In diesem Abschnitt werden wir den 2. HS benutzen, um Aussagen über den Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen relativ zu dem des Carnot-Prozess zu gewinnen.

Gegeben sei eine Wärmekraftmaschine, die ähnlich wie der Carnot-Prozeß mit 2 Wärmebädern T_1 und T_2 arbeitet. Das Arbeitsmedium ist beliebig, auch kann die Prozeßführung irreversibel sein (wie in allen realen Maschinen), es soll aber der Energiegehalt des Mediums zyklisch immer die gleichen Werte durchlaufen. Die pro Zyklus dem Wärmebad T_1 entzogene Wärme sei $Q_1 > 0$, an das Wärmebad $T_2 < T_1$ werde die Wärme $-Q_2 > 0$ abgegeben. Gemäß 1. HS wird vom System dabei die Arbeit $-W = Q_1 + Q_2 > 0$ geleistet. Der Wirkungsgrad ist

$$\eta = \frac{-W}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (4.1)$$

Satz: Der Wirkungsgrad η ist kleiner oder gleich dem Wirkungsgrad η_C des Carnot-Prozesses:

$$\eta \leq \eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad \text{Gleichheit gdw. Prozeßführung reversibel.} \quad (4.2)$$

Beweis:

Wir ergänzen die Maschine nach jedem Zyklus durch einen rückwärtslaufenden Carnotprozeß zwischen den gleichen Bädern so, daß er dem Bad T_1 gerade wieder die Wärmemenge $Q_1 > 0$ zuführt, die es zuvor an die Maschine abgegeben hat, so daß es wieder im Anfangszustand ist.

Nun die Wärmebilanz für Wärmebad 2.

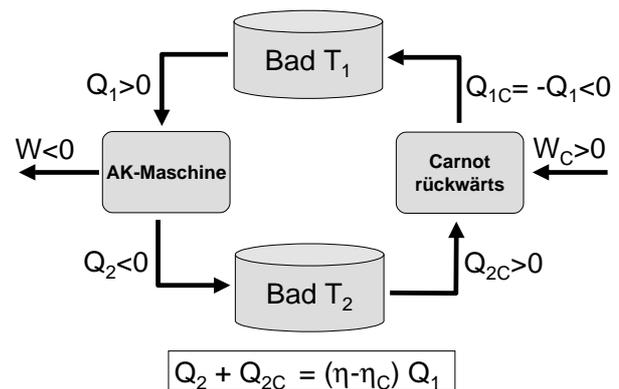
Laut allgemeiner Definition (4.1) des Wirkgrades gilt $Q_2 = Q_1(\eta - 1)$ (in jeder Richtung).

Netto gibt Wärmebad 2 also die Wärme $Q_2 + Q_2^C = Q_1(\eta - \eta_C)$ ab.

Für $\eta = \eta_C$ ist das null, der Maschinenzklus wurde vollständig rückgängig gemacht, war also reversibel.

Für $\eta > \eta_C$ ist dies positiv. Es wurde Wärmebad 2 also Wärme entzogen und in Arbeit umgewandelt, ohne weitere Änderungen. Das widerspricht dem 2. Hauptsatz, ist also unmöglich.

Für $\eta < \eta_C$ nun passierte netto nichts weiter, als daß Arbeit in Wärme umgewandelt wurde und diese Bad 2 zugeführt. Dies ist nicht verboten, aber irreversibel (s. letzten Abschnitt). q.e.d.



4.4 Thermodynamische Temperatur

Laut letztem Abschnitt gilt bei reversibler Prozeßführung $\eta = 1 - T_2/T_1$ unabhängig vom Arbeitsmedium.

Das ist Grundlage für die thermodynamische Temperaturskala.

Wasser am Tripelpunkt wird als Bezugswärmebad genommen und per Dekret auf exakt $T_{tr} = 273.16$ K gesetzt. Um die Temperatur T eines beliebigen anderen Wärmebades zu bestimmen, führe man einen entsprechenden reversiblen Kreisprozeß zwischen beiden Bädern durch, messe η und bestimme T aus der Formel für den Carnot-Wirkungsgrad.

5 Entropie als weitere Zustandsgröße

Temperatur und Entropie sind das fundamentale Begriffspaar der Thermodynamik. Die Temperatur als Alltagsbegriff bildet den Ausgangspunkt der Theorie und wird von dieser präzisiert. Die Entropie dagegen ist die Krönung. Diesen Begriff gibt es im Alltag nicht, er ist Ergebnis des konsequenten Zuendedenkens des zweiten Hauptsatzes.

Ich möchte dieses Zuendedenken relativ ausführlich zuerst qualitativ (ohne viel Mathe) und dann auch quantitativ vorführen.

5.1 Entropie qualitativ

Ich folge weitgehend der Argumentation von Altmeister Planck (“...” ist wörtlich zitiert nach [1]).

“Die Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik besteht darin, daß er ein notwendiges und hinreichendes Kriterium dafür liefert, ob ein bestimmter in der Natur stattfindender Prozeß reversibel oder irreversibel ist. Da nun die Entscheidung dieser Frage nur davon abhängt, ob der Prozeß sich auf irgend eine Weise vollständig rückgängig machen läßt oder nicht, so kommt es dabei lediglich auf die Beschaffenheit des Anfangszustandes und die des Endzustandes des Prozesses an, nicht aber auf seinen sonstigen Verlauf. Denn es handelt sich nur um die Frage, ob man, ausgehend vom Endzustand, auf irgend eine Weise den Anfangszustand, ohne anderweitig zurückbleibende Änderung, wieder erreichen kann oder nicht. Daher liefert der zweite Hauptsatz für jeden beliebigen in der Natur stattfindenden Prozeß eine Beziehung zwischen denjenigen Größen, welche sich auf den Anfangszustand beziehen, und denjenigen, welche sich auf den Endzustand beziehen. Bei irreversiblen Prozessen ist offenbar der Endzustand durch eine gewisse Eigenschaft vor dem Anfangszustand ausgezeichnet, während bei reversiblen Prozessen diese beiden Zustände in gewisser Hinsicht gleichwertig sind. Der Zweite Hauptsatz lehrt diese charakteristische Eigenschaft der beiden Zustände kennen, er lehrt also auch, falls zwei Zustände eines Körpersystems beliebig gegeben sind, von vornherein entscheiden, ob in der Natur ein Übergang vom ersten zum zweiten oder vom zweiten zum ersten Zustand möglich ist, ohne daß in anderen Körpern Änderungen zurückbleiben.” ...

“Was nun die mathematische Formulierung des zweiten Hauptsatzes betrifft, so kann die Auszeichnung des Endzustandes eines Prozesses vor dem Anfangszustand nur in einer Ungleichung bestehen, welche besagt, daß eine gewisse, von dem augenblicklichen Zustand des betreffenden Körpersystems abhängige Größe im Endzustand einen größeren⁹ Wert besitzt als im Anfangszustand. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik besagt also, daß in der Natur für jedes Körpersystem eine Größe existiert, welche die Eigenschaft besitzt, bei allen Veränderungen, die das System allein betreffen, entweder konstant zu bleiben (bei reversiblen Prozessen) oder an Wert zuzunehmen (bei irreversiblen Prozessen). Diese Größe heißt nach CLAUSIUS die ‘Entropie’ des Systems.” ...

Damit kann man den zweiten Hauptsatz auch formulieren als

2.HS = Prinzip der Vermehrung der Entropie:

“Jeder in der Natur stattfindende Prozeß verläuft in der Art, daß die Summe der Entropien sämtlicher an dem Prozeß irgendwie beteiligten Körper vergrößert^a wird”.

(5.1)

^agenauer: nicht kleiner

⁹oder kleineren, je nach der Definition des Vorzeichens jener Größe.

Roter Faden der letzten Vorlesung:

Zweiter Hauptsatz: (Postulat)

Es ist unmöglich, eine periodisch funktionierende Maschine zu konstruieren, die weiter nichts bewirkt als Hebung einer Last und Abkühlung eines Wärmereservoirs.

Die Umkehrung ist aber möglich, sogar alltäglich! \Rightarrow es gibt **Irreversibilität** (kurz **IR**):

Ein Prozeß ist *irreversibel*, wenn er auf keine einzige Weise vollständig rückgängig gemacht werden kann. Alle anderen Prozesse sind reversibel.

Beispiele: Erzeugung von Wärme durch Reibung, Wärmeleitung,

Ausdehnung eines Gases ohne Arbeitsleistung und Wärmeaustausch

Der Endzustand eines Prozesses enthält keine Information über die Prozessführung.

\Rightarrow **IR** ist eine Relation zwischen Anfangs- und Endzuständen aller beteiligten Körper.

Sind die Zustände A, B und B, C jeweils zueinander reversibel, dann auch A, C .

\Rightarrow es gibt eine Zustandsfunktion, die nur in zueinander reversiblen Zuständen gleich ist.

Diese heisst Entropie. Wir beweisen heute das Prinzip von der Vermehrung der Entropie:

“Jeder in der Natur stattfindende Prozeß verläuft so, daß die Summe der Entropien sämtlicher an dem Prozeß irgendwie beteiligten Körper nicht kleiner wird”.

5.2 Entropie quantitativ

Grundlage für die quantitative Fassung der Entropie ist der

Satz: Für jeden reversiblen Kreisprozeß gilt $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$. (5.2)

Beweis:

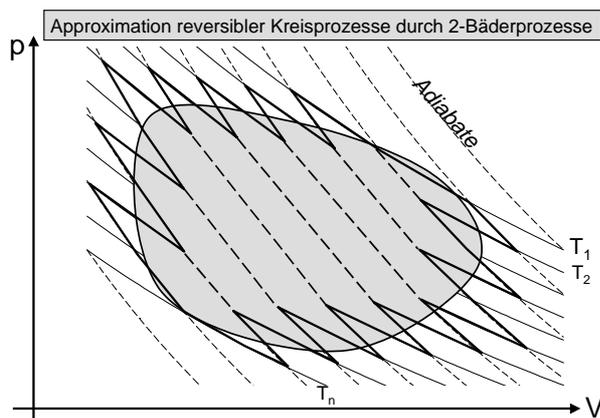
Zunächst für eine Arbeitskraftmaschine, die reversibel zwischen 2 Bädern T_1 und T_2 arbeitet.

Für diese haben wir schon bewiesen: $\eta - \eta_C = 0$.

Muß nur umformuliert werden.

Mit $\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$ und $\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ folgt daraus

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad \text{für jeden reversiblen 2-Bad-Prozeß.} \quad (5.3)$$



Nun beliebiger reversibler Kreisprozeß.

Zunächst stückweise Approximation durch Isothermen und Adiabaten (dicke Zackenlinie).

Bedeutet Überdeckung durch 2-Bad-Prozesse.

Für jeden gilt (5.3), für alle N also

$$\sum_{i=1, N} \frac{Q_i^{\text{oben}}}{T_i^{\text{oben}}} + \frac{Q_i^{\text{unten}}}{T_i^{\text{unten}}} = 0 \quad (5.4)$$

Im Limit $N \rightarrow \infty$ ergibt sich (5.2). q.e.d.

Konsequenz von (5.2):

$\delta Q_{rev}/T$ ist totales Differential einer Zustandsgröße, die wir mit S bezeichnen und Entropie nennen.

Für jedes thermodynamische System existiert eine Zustandsgröße, die Entropie S .
Ihr Wert in einem Zustand i ist

$$S(i) = S(0) + \int_0^i \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad \text{wobei} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{"0" beliebiger Referenzzustand} \\ \text{Integration über reversiblen Prozeß von 0 nach i,} \end{array} \right. \quad (5.5)$$

Offen ist noch, inwieweit diese Größe irreversible Prozesse charakterisiert.

Damit werde ich mich gleich befassen, zuvor

5.3 Entropie des idealen Gases

Behauptung: Für die Entropie eines idealen Gases gilt:

$$S(p, V) = S_0 + C_V \ln \frac{p}{p_0} + C_p \ln \frac{V}{V_0} \quad (5.6)$$

$$S(T, V) = S_0 + C_V \ln \frac{T}{T_0} + Nk \ln \frac{V}{V_0} \quad (5.7)$$

$$S(T, p) = S_0 + C_p \ln \frac{T}{T_0} + Nk \ln \frac{p_0}{p} \quad (5.8)$$

Beweis:

Wir arbeiten differentiell.

Ideales Gas: $pV = NkT$ (*) und $U = C_V T$ (**).

wird 06 in
der Übung
erarbeitet.

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \stackrel{HS1}{=} \frac{dU - \delta W_{rev}}{T} \stackrel{rev.}{=} \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV \stackrel{(**)\&(*)}{=} C_V \frac{dT}{T} + Nk \frac{dV}{V} = C_V d \ln(T) + Nk d \ln(V)$$

\Rightarrow (5.7). Die anderen beiden Gleichungen folgen nach Substitution mit (*) und $C_p = C_V + Nk$.

5.4 Prinzip der Vermehrung der Entropie

Nun zur Beziehung Entropie – irreversible Prozesse.

Nachzuweisen: (5.5) genügt dem bereits anfangs (5.1) bei Planck zitierten Prinzip

Jeder in der Natur stattfindende Prozeß verläuft in der Art, daß die Summe der Entropien sämtlicher an dem Prozeß irgendwie beteiligten Körper nicht kleiner wird.

Dies setzt voraus: jeder Körper hat zu Anfang und Ende des Prozesses eine Entropie¹⁰.

Nun der Beweis, zunächst für einfache Fälle, dann allgemein.

A) Nur ein Körper am Prozeß beteiligt (isolierter Körper)

¹⁰Das bedeutet, er ist entweder im inneren Gleichgewicht oder besteht aus makroskopischen Teilen, die jeweils im inneren Gleichgewicht sind und deren Einzelentropien sich zu der des Körpers aufsummieren.

a) *Expansion idealen Gases ohne Arbeit:* $(T, V) \rightarrow (T', V')$ mit $T' = T$ (Gay-Lussac)

Schon bewiesen wurde: dies ist irreversibel wegen 2.HS.

Aus (5.6) folgt: $S' - S = Nk \ln \frac{V'}{V}$. Das ist > 0 weil $V' > V$.

Bei diesem irreversiblen Prozess wächst unsere Entropie, wie von Planck verlangt.

b) *Beliebige Zustandsänderung beliebigen Körpers:*

Der Naturprozeß sei wieder $(T, V) \rightarrow (T', V')$,¹¹ wobei $S \rightarrow S'$.

Weil der Körper isoliert ist, dabei weder Arbeits- noch Wärmeaustausch mit Außenwelt.

Man kann den Naturprozeß immer auf reversibeln Wege rückgängig machen¹²:

Schritt 1: bringe Temperatur des Körpers adiabatisch wieder auf T , die Entropie bleibt dabei S' ,

Schritt 2: bringe Volumen isotherm wieder auf V

Damit auch Entropie wieder auf S , Wärmezufuhr dabei also $Q = T(S - S')$.

Damit ist der Körper wieder unverändert im Ausgangszustand.

Hat sich im Rest der Welt was geändert?

Ja, die Wärme $Q = T(S - S')$ wurde einem Bad entnommen und in Arbeit umgewandelt.

3 Fälle zu unterscheiden:

$S' > S$: Es ist $Q < 0$. Also wurde Arbeit in Wärme umgewandelt, sonst nichts.

Das geht, ist aber irreversibel.

Weil die Rückprozesse reversibel waren, muß also der Naturprozeß irreversibel gewesen sein.

$S' = S$: Es ist $Q = 0$. Das Bad wurde gar nicht gebraucht.

Körper und Rest der Natur sind im Ausgangszustand, der Naturprozeß war reversibel.

$S' < S$: Es ist $Q > 0$. Also wurde Wärme in Arbeit umgewandelt, sonst nichts.

Das verbietet der 2.HS, solche Naturprozesse sind also unmöglich.

Fazit: Planck's Aussage für einen isolierten Körper bewiesen.

B) N Körper beteiligt

Der Naturprozeß sei $(T_k, V_k) \rightarrow (T'_k, V'_k)$, $k = 1, 2, \dots, N$.

Dabei $S \rightarrow S'$, wobei $S = \sum_k S_k$.

Weil alle beteiligten Körper einbezogen, dabei weder Arbeits- noch Wärmeaustausch mit Außenwelt.

Man kann auch diesen Naturprozeß auf reversibeln Wege wie folgt rückgängig machen:

Schritt 1: bringe Temperatur des Körpers 1 adiabatisch auf die von Körper 2.

Entropien bleiben dabei unverändert.

Schritt 2: Kopple Körper 1 und 2 thermisch, isoliere sie aber thermisch vom Rest der Welt.

Verändere dieses 2-Körpersystem adiabatisch, bis Körper 1 wieder Entropie S_1 hat.

Wenn dabei die Temperaturen beider immer gleich bleiben, ist das reversibel.

Schritt 3: Isoliere nun Körper 1 und bringe ihn auf seine Ausgangstemperatur T_1 .

¹¹bei einem nicht gasförmigen Körper ist (T, V) evtl. durch weitere Zustandsvariable zu ergänzen.

¹²dabei kann das Medium natürlich nicht isoliert bleiben, da man seinen Zustand von außen verändern muss, wobei i.allg. Arbeit geleistet wird und Wärme ausgetauscht. Über diese muß man Buch führen. Wenn man den Naturprozeß rückgängig machen kann, ohne daß zum Schluß Wärme mit der Außenwelt ausgetauscht wurde, dann war er reversibel.

Damit sind die Folgen des Naturprozesses für Körper 1 rückgängig gemacht.

Dabei wurde Arbeit geleistet, aber keine Wärme mit der Außenwelt ausgetauscht, die Gesamtentropie also nicht geändert, sie ist immer noch S' .

Wiederhole diese Schritte mit Körper 2, wobei Körper 3 einbezogen werde.

Usw. analog mit den Körpern 3 bis $N - 1$.

Nun ist nur noch Körper N verändert.

Weil alle Rückprozesse bis hier reversibel waren und ohne Wärmeaustausch mit Außenwelt, ist die Gesamtentropie immer noch S' ,

die Entropie des Körpers N also $S_N + (S' - S)$.

Wir führen ihn nun zunächst adiabatisch auf seine Ausgangstemperatur T_N zurück, und dann isotherm unter thermischer Kopplung an ein externes Wärmebad T_N auf seine Anfangsentropie S_N .

Damit sind alle N Körper im Anfangszustand.

Was hat sich noch geändert?

Nur im letzten Schritt wurde die Wärmemenge $T_N(S - S')$ aus einem externen Bad zugeführt.

Damit haben wir wieder die Situation wie bei einem Körper allein:

$S' > S$: Es wurde Arbeit in Wärme umgewandelt, sonst nichts. Das geht, ist aber irreversibel.

Weil alle Rückprozesse reversibel waren, muß also der Naturprozeß irreversibel gewesen sein.

$S' = S$: Körper und Bad unverändert, also muß der Naturprozeß reversibel gewesen sein.

$S' < S$: Es wurde Wärme in Arbeit umgewandelt, sonst nichts.

Das verbietet der 2.HS, solche Naturprozesse also unmöglich.

Fazit:

Planck's Formulierung (5.1) des 2.HS ist für beliebig viele beteiligte Körper bewiesen. q.e.d.

5.5 Fundamentalrelation der Thermodynamik

Satz: Für Prozesse zwischen infinitesimal benachbarten Zuständen eines Körpers gilt

$$\boxed{dU - \delta W = \delta Q \leq T dS}, \quad \text{Fundamentalrelation der Thermodynamik.} \quad (5.9)$$

wenn die Prozessführung für alle anderen beteiligten Körper (die "Umwelt") reversibel ist.

Erläuterungen u. Ergänzungen:

- dS und dU : die infinitesimal kleine Entropie- und Energiedifferenzen zwischen den benachbarten Zuständen
- T die diesen Zuständen gemeinsame Temperatur¹³.
- Der Prozeß zwischen Nachbarzuständen kann aber über beliebig lange Umwege gehen, so daß δW und δQ nicht infinitesimal klein sein müssen.

Beweis:

Die Gleichung $dU - \delta W = \delta Q$ ist der erste Hauptsatz – bedingungslos gültig.

Für den Beweis der Ungleichung ergänzen wir den Prozess durch 2 reversible Schritte:

Schritt 1:

reversible isotherme Rückführung der Wärmemenge δQ an den Körper.

Schritt 2:

rückstandslose Rückführung aller Körper der Umwelt in den Ausgangszustand.

Das geht, weil für jene alle Prozesse reversibel waren.

Gesamtergebnis:

- nur die Entropie des Körpers hat sich geändert und zwar
- um dS beim eigentlichen Prozeß,
- um $-\delta Q/T$ beim reversiblen isothermen Rückführen der Wärme (Schritt 1),
- insgesamt also um $dS - \delta Q/T$.

Das darf nicht negativ sein, also folgt obige Behauptung. q.e.d.

Die soeben bewiesene Fundamentalrelation fasst die beiden Hauptsätze 1 und 2 zusammen und ist eine wichtige Grundlage für Anwendungen der Thermodynamik. Wir werden darauf verschiedentlich zurückkommen.

¹³Also nicht die während des Prozesses, der ja durch beliebige Nichtgleichgewichtsprozesse gehen kann, die gar keine Temperatur haben. Es gibt hier im allg. nur 2 Temperaturen: die im Anfangs- und die im Endzustand. Beide unterscheiden sich aber laut Voraussetzung nur infinitesimal. Die rechte Seite der Ungleichung ist mit der Anfangstemperatur TdS und wäre mit der Endtemperatur $(T + dT)dS$. Der Unterschied $dT dS$ ist zweiter Ordnung und damit vernachlässigbar.

6 Thermodynamische Potentiale

Sie kennen den Potentialbegriff aus

- Mechanik: $\vec{F} = -\nabla U$
- Edynamik: $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$; $\vec{E} = -\nabla\varphi - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$.

Gemeinsamkeit: – die physikalischen Größen sind Ableitungen der Potentiale
 – die Potentiale enthalten (fast) alle Information über das jeweilige System
 – es sind wenige Funktionen.

Analog in Thdyn:

Eine Zustandsfunktion heißt thermodynamisches Potential, wenn

- sie das Gleichgewichtsverhalten des Systems vollständig bestimmt und
- ihre Ableitungen direkt die abhängigen Zustandsvariablen liefern.

(6.1)

Definieren kann man viel, gibt es so was wirklich?

Und wie findet man eine solche Potentiale?

Die Antwort folgt aus der Grundrelation der Thermodynamik (5.9).

Die thermodynamischen Potentiale sollen das Gleichgewichtsverhalten bestimmen, also

Beschränkung auf Gleichgewichtsprozesse. Grundrelation dafür: $dU = TdS + \delta W$.

Betrachten wie bisher Körper (Gas) mit 3 unabhängigen Zustandsvariablen, z.B. p, V, N .¹⁴

Bisher haben wir für solche Körper nur die Volumenarbeit $-pdV$ betrachtet.

Dabei vorausgesetzt: die Teilchenzahl N bleibt beim Prozeß konstant.

Ab jetzt seien zusätzlich auch Gleichgewichtsprozesse zugelassen, bei denen sich N ändert.¹⁵

- Neu dabei:*
- das Hinzugügen von Teilchen macht i.allg. Arbeit,
 - diese ist proportional zur hinzugefügten Teilchenzahl dN ,
 - der Proportionalitätsfaktor sei μ ,¹⁶
 - Die Gesamtarbeit also $\delta W = -pdV + \mu dN$.

Die Grundrelation erhält damit die für die thermodynamischen Potential wichtige Form

$$dU = TdS - pdV + \mu dN. \quad (6.2)$$

¹⁴Die Verallgemeinerung auf beliebige Systeme ist nicht schwierig und kann z.B. im Nolting [4] nachgelesen werden. Weil dies aber die Schreiarbeit vergrößert und das Verständnis erschwert, verzichte ich hier auf die allgemeine Formulierung.

¹⁵Das ist z.B. der Fall, wenn unser Körper eine Flüssigkeit ist, von der ein Teil abdampft oder sich durch eine chemische Reaktion in einen anderen Stoff umwandelt.

6.1 Innere Energie $U(S, V, N)$

Annahme: U sei als Funktion von S, V, N bekannt. Dann

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,N} dN.$$

Vergleich mit (6.2) gibt

Index S,V im letzten Term!

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} \quad \text{und} \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} \quad \text{und} \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}. \quad (6.3)$$

Fazit: Die Zustandsfunktion $U(S, V, N)$ ist ein thermodynamisches Potential.

Anmerkungen:

- Insbesondere ist der Ausdruck für T die thermische Zustandsgleichung.
- Problem: S als unabhängige Zustandsvariable ist unhandlich.
- Die innere Energie als Funktion anderer Variablen ausdrückt, z.B. $U(T, V, N)$, ist aber kein thermodynamisches Potential mehr, weil ihre Ableitungen allein keine vollständige Berechnung aller anderen Zustandsgrößen gestatten, z.B. von p, S .
- Man nennt Zustandsvariablen, als Funktion derer eine Größe zum thermodynamischen Potential wird ihre *natürlichen Variablen*.

Die natürlichen Variablen der inneren Energie sind also S, V, N .

Gibt es auch ein thermodynamisches Potential mit den natürlichen Variablen T, V, N ?

Ja:

6.2 Freie Energie $F(T, V, N)$

Trick für die Ersetzung der natürlichen Variablen S durch T :

Subtrahiere $d(TS) = TdS + SdT$ auf beiden Seiten von (6.2). Das gibt

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN \quad \text{mit} \quad F = U - TS \quad (\text{Freie Energie}). \quad (6.4)$$

Das ist offensichtlich das vollständige Differential einer Zustandsfunktion mit den Variablen T, V, N und es gilt

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} \quad \text{und} \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \quad \text{und} \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}. \quad (6.5)$$

Also, F ist das thermodynamische Potential mit den natürlichen Variablen T, V, N .

6.3 Enthalpie $H(S, p, N)$

Analog wird V durch p ersetzt, wenn man $d(pV) = pdV + Vdp$ addiert. Dann wird

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN \quad \text{mit } H = U + pV \quad \text{(Enthalpie)} \quad (6.6)$$

offensichtlich das vollständige Differential einer Zustandsfunktion mit den Variablen S, p, N und

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p,N} \quad \text{und} \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S,N} \quad \text{und} \quad \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,p}. \quad (6.7)$$

H ist das thermodynamische Potential mit den natürlichen Variablen S, p, N .

6.4 Freie Enthalpie $G(T, p, N)$

Man kann auch beide Schritte gleichzeitig machen. Das liefert

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad \text{mit } G = U - TS + pV \quad \text{(freie Enthalpie)} \quad (6.8)$$

als vollständiges Differential der Zustandsfunktion $G(T, p, N)$ und es gilt

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N} \quad \text{und} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N} \quad \text{und} \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p}. \quad (6.9)$$

G ist das thermodynamische Potential mit den natürlichen Variablen T, p, N .

Es gibt noch mehr thermodynamische Potentiale, dies sind aber die für uns wichtigsten.

Als ich studierte, haben wir uns die Zusammenhänge mit folgendem magischen Quadrat gemerkt:

S	U	V
H		F
p	G	T

Gelesen als $SUV_{(\text{uff})}$ Hilft F ysikern p ei G uten T aten.

Unsere 4 Potentiale stehen hier jeweils in den Seitenmitten des Quadrats zwischen ihren natürlichen Variablen (außer N , das allen gemeinsam ist).

Alle 4 Potentiale sind extensive Größen.

G hat eine Besonderheit: es hängt nur von intensiven Größen (und N) ab.

Also muß $G(T, p, N)$ bei gegebenem T, p linear in N sein, wobei der Anstieg gemäß (6.9) gerade μ ist, also

$$G(T, p, N) = \mu(T, p)N \quad \text{Gibbs-Duham-Relation.} \quad (6.10)$$

- das chemische Potential μ ist also die freie Enthalpie pro Teilchen.
- es hängt nicht von der Teilchenzahl ab.

Weitere Beispiele will ich mir schenken, die sind ähnlich dröge, wenn man nicht ein konkretes Problem zu lösen hat, wo's dann plötzlich hilft.

Aber folgendes ist von prinzipieller Bedeutung.

6.5 Extremaleigenschaften und Gleichgewichtsbedingungen

6.5.1 Abgeschlossenes System

Wir betrachten ein komplexes thermodynamisches System, das von der Umwelt isoliert ist.

Dieses möge sich so in makroskopische Subsysteme $k = 1 \dots n$ aufteilen lassen, daß diese jeweils im inneren Gleichgewicht sind (aber nicht notwendig untereinander).

Jedes Teilsystem hat dann eine Entropie S_k .

Die Gesamtentropie $S = \sum_k S_k$ wächst und bleibt nur im Gleichgewicht konstant.

⇒ Bedingung für Gleichgewicht: S maximal,

Nebenbedingungen: $U, V = \text{const.}$ u. $\sum_k N_k = N = \text{const.}$

Notwendige Bedingung für Maximum:

$$0 = dS = \sum_k dS_k = \sum_k \left(\frac{1}{T_k} dU_k + \frac{p_k}{T_k} dV_k - \frac{\mu_k}{T_k} dN_k \right) \left| \begin{array}{l} dU = 0 \Rightarrow dU_1 = - \sum_{k=2,N} dU_k; \\ \text{für } dV \text{ u. } dN \text{ analog,} \end{array} \right.$$

$$= \sum_{k=2,N} \left(\left[\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_1} \right] dU_k + \left[\frac{p_k}{T_k} - \frac{p_1}{T_1} \right] dV_k - \left[\frac{\mu_k}{T_k} - \frac{\mu_1}{T_1} \right] dN_k \right).$$

Das muß null werden für beliebige dU_k, dV_k und dN_k ($k = 2 \dots N$).

Das geht nur, wenn die eckigen Klammern einzeln verschwinden,

also alle T_k und alle p_k und alle μ_k gleich sind.

Bei einem abgeschlossenen System müssen im thermodynamischen Gleichgewicht die Temperaturen, Drücke und chemischen Potentiale aller Teilsysteme gleich sein.

Nun spielt sich Physik selten in geschlossenen Systemen ab.

Ähnliche Aussagen gibt es aber auch für andere Konstellationen.

Betrachten wir einige.

6.5.2 Geschlossenes¹⁷ System im Wärmebad bei konstantem Volumen

Oft werden Experimente bei konstanter Temperatur durchgeführt.

Und zwar so, daß alle Teile des Systems die Badtemperatur T haben.

Dann müssen alle Prozesse der Fundamentalrelation (5.9) genügen.

Sei weiterhin $V = \text{const.}$ und $N = \text{const.}$, dann $\delta W = 0$, also $TdS \geq dU$.

Wegen $T = \text{const.}$ gilt $TdS = d(TS)$, mithin $d(U - TS) \leq 0$. Also

$$dF \leq 0 \quad \text{Bei thermodynamischen Prozessen im Wärmebad ohne Arbeits- und Teilchenaustausch mit der Umgebung sinkt die freie Energie } F = U - TS \text{ und erreicht im Gleichgewicht ein Minimum.} \quad (6.11)$$

Vorsicht: wenn man das Volumen konstant hält, kann der Druck riesig werden und die ganze Apparatur samt Experimentator in die Luft jagen.

Weniger gefährlich ist es, den Druck konstant zu halten (z.B. auf Luftdruck):

6.5.3 geschlossenes System im Wärmebad bei konstantem Druck

Jetzt ist $\delta W = -pdV$, weiterhin $T, p, N = \text{const.}$,

die Fundamentalrelation also $0 \geq dU - TdS + pdV = d(U - TS + pV) = dG$, mithin

$$dG \leq 0 \quad \text{Bei thermodynamischen Prozessen im Wärmebad unter konstantem Druck ohne Teilchenaustausch mit der Umgebung sinkt die freie Enthalpie } G = U - TS + pV \text{ und erreicht im Gleichgewicht ein Minimum.} \quad (6.12)$$

Das ist ein Leib- und Magensatz für Chemiker, die ihre Suppen oft bei gegebenen Drücken und Temperaturen brodeln lassen.

Ähnliche Extremalprinzipien sind leicht auch für andere Bedingungen bzw. Potentiale herleitbar. Wir werden dies jetzt auf konkrete Fälle anwenden.

¹⁷geschlossen = kein Teilchenaustausch mit der Umgebung.

7 Anwendungen

Wir werden jetzt die bisher ausgearbeiteten theoretischen Grundlagen auf spezielle Konfigurationen anwenden, die aber allgemeine Bedeutung haben.

Leider nur gescannte Kladda, weil mir fehlt Zeit, dies einzutippen.

7.1 Phasengleichgewicht

Stoffe treten oft in verschiedenen Aggregatzuständen auf.

z.B. flüssig, fest, gasförmig.

Man nennt das verschiedene Phasen eines Stoffes.

Verschiedene Phasen können gleichzeitig auftreten,
z.B. Eiswasser: fest u. flüssig sind hier im
therm. Gleichgewicht.

Bedingungen für Gleichgewicht?

Annahme: p, T vorgegeben u. konstant.

⇒ G muss minimal werden.

2 Phasen: $G = N_1 \mu_1(p, T) + N_2 \mu_2(p, T)$

Phasenumwandlung möglich, unter NB: $N_1 + N_2 = N = \text{const.}$

⇒ $G = N_1 (\mu_1 - \mu_2) + N \mu_2$

Fallunterscheidung f. Minimum:

I) $\mu_1 > \mu_2$: $G = \min$ für $N_1 = 0$
Phase 1 wandelt sich in Phase 2 um,
im GG. nur Phase 2

II) $\mu_1 = \mu_2$: $G = \min \forall N_1$ Phasengleichgewicht

III) $\mu_1 < \mu_2$: $G = \min$ f. $N_1 = N$
Phase 2 wandelt sich in Phase 1 um
im GG. nur Phase 1.

Koexistenzkurve

Die Bedingung für Phasengleichgewicht

$$f(p, T) := \mu_1(p, T) - \mu_2(p, T) = 0$$

definiert eine Kurve im p, T -Diagramm.

Differenziell:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_p dT = 0$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = - \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_T} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{allg. Diffgleichung} \\ \text{f. Gleichgewichtskurve} \\ p(T) \end{array} \right.$$

Das kann man konkretisieren:

$$\text{Beh: } \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_T = v_1 - v_2 \quad \text{wo: } v_i = \frac{V_i}{N_i} \\ \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_p = s_2 - s_1 \quad \text{wo: } s_i = \frac{S_i}{N_i} \end{array} \right.$$

$$\text{Bew: } s_i = - \left(\frac{\partial G_i}{\partial T}\right)_{p, N_i} = - N_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_p$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_p = - \frac{s_i}{N_i} = - s_i$$

$$\bullet v_i = + \left(\frac{\partial G_i}{\partial p}\right)_{T, N_i} = + N_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_T$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_T = + \frac{v_i}{N_i}$$

$$\text{also } \frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{\text{Entropieerwerb bei Umwandlung}}{\text{Volumenverlust " "}}$$

Beh: $s_2 - s_1 = \frac{q}{T}$ } Umwandlungswärme
pro Teilchen

Bew: Betrachten Gleichgewichtsprozess

$$(N_1, N_2) \rightarrow (N_1 - dN, N_2 + dN)$$

d.h. dN Teilchen von Phase 1 nach Phase 2.

Reversibel \Rightarrow

$$\delta Q = T ds = T d(N_1 s_1 + N_2 s_2) = T (s_2 - s_1) dN$$

$$\Rightarrow s_2 - s_1 = \frac{\delta Q / dN}{T} = \frac{q}{T} \quad \text{q.e.d.}$$

Damit endgültig

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)}}$$

Formel v. Clausius-Clapeyron

7.2 Phasenregel von Gibbs

Gegenstand:

- geschlossenes System (kein Teilchenaustausch m. Umgebung)
- R Komponenten (verschiedene Stoffe, nicht umwandelbar)
- es gibt n Phasen. [jede Phase enthält i. allg. Teilchen von jeder Komponente]

Behauptung:

Ein R -komponentiges geschlossenes System mit n Phasen im Gleichgewicht hat

$$f = R - n + 2$$

Freiheitsgrad.

Freiheitsgrad: Zahl unabhängiger ^{intensiver} Zustandsvariablen

Beispiele

- einkomponentiges Gas: $f = 1 - 1 + 2 = 2$: p, T
können unabhängig variiert werden
- Eiswasser: $f = 1 - 2 + 2 = 1$
man muss auf Konsistenzkurve sein.
- Tripelpunkt: $f = 1 - 3 + 2 = 0$ nur 1 Pkt.

Beweis Gibbs

7.2. (2)

- Welche Zustandsgrößen insgesamt?

$$P, T, \{N_{ij}\} \quad \left\{ \begin{array}{l} i: \text{Komponentennummer} \\ j: \text{Phasennummer} \end{array} \right.$$

2 + nk Stück

- davon extensiv: Gesamtzahl pro Phase: n Stück
- Gleichgewichtsbed: $\mu_{i1} = \mu_{i2} = \dots = \mu_{ik} : k \cdot (k-1) //$

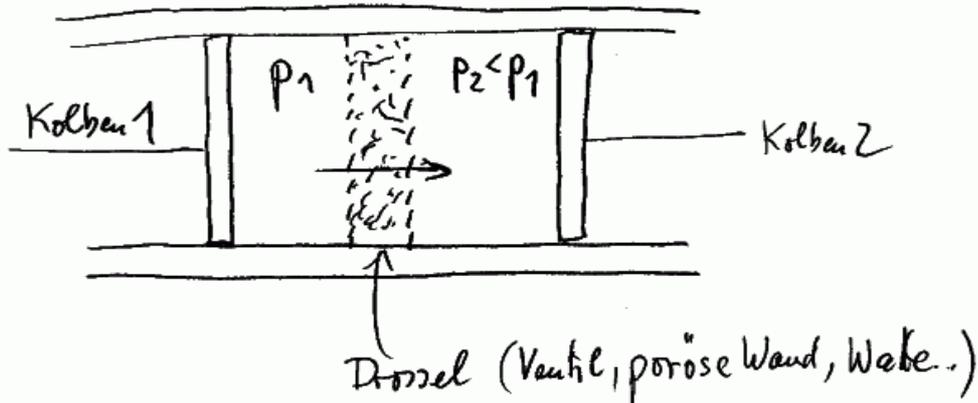
\Rightarrow frei wählbare intensive

$$f = 2 + nk - n - k(k-1) = 2 + k - k = 2 \text{ q.e.d.}$$

7.3 Joule-Thomson Effekt

7.3. Joule-Thomson-Effekt

Ein Gas wird durch ein Drosselventil gepresst:



Funktion d Drossel: keine neuenergetische Strömung

Messergebnis:

- Gastemperatur ändert sich von T_1 auf T_2 .
- Je nach Bedingungen u. Gasart gilt $T_2 \gtrless T_1$

Frage an Theorie: Wann Abkühlung, d.h. $T_2 < T_1$?

[Wichtig für Kühlaggregate u. Gasverflüssigung].

Antwort: Das Verhältnis von T- und p-Änderung beim JT-Versuch ist

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_{JT} = \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right]. \quad (7.3.1)$$

Beweis geht zum Schluss. Vorher Diskussion:

Wieso ist das eine Antwort?

Weil: man kann das ausrechnen, wenn man die thermische Zustandsgleichung kennt:
 $T = T(V, p)$.

z.B. ideales Gas:

$$NkT = pV \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{p}{Nk} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p^{-1}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{dT}{dp}\right)_{JT} = \frac{1}{c_p} \left[T \cdot \frac{Nk}{p} - V \right] = \frac{1}{c_p} [V - V] \equiv 0,$$

Beim idealen Gas bleibt T unverändert.

Modell f. reales Gas: Van-der-Waals-Gas

$$NkT = \left(p + a \frac{N^2}{V^2}\right)(V - Nb) \quad (7.3.2)$$

• a, b : Konstanten

[a -Term: zusätzlicher Druck durch WW der Gasteilchen bei kleinen Abständen.

b -Term: minimales Volumen, wenn Moleküle dicht gepackt.]

Berechnung des JT-Koeffizienten:

$$Nk \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \left(aN^2 \frac{\partial 1/V^2}{\partial V}\right)(V - Nb) + \left(p + a \frac{N^2}{V^2}\right)$$

$$= -aN^2 \frac{2}{V^3} (V - Nb) + p + a \frac{N^2}{V^2}$$

$$= p - a \frac{N^2}{V^2} + 2ab \frac{N^3}{V^3}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{dT}{dp}\right)_{JT}^{vdW} = \frac{1}{c_p} \left[\frac{NkT}{p - a \frac{N^2}{V^2} + 2ab \frac{N^3}{V^3}} - V \right] \quad (7.3.3)$$

Noch Fieulichs unberücksichtigt.

Was hilft, ist die 7.3 (3)
Inversionskurve = Kurve wo JT-Koeff. = 0.

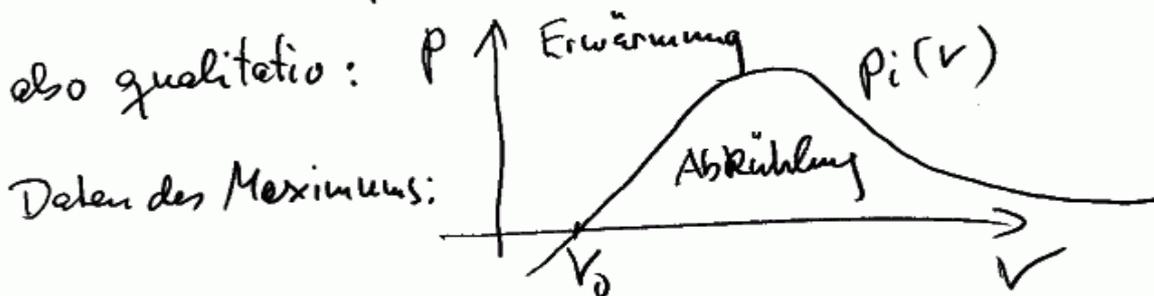
Also: Nullsetzen v_i [...], Hauptnenner,
 Zähler = 0 = $NkT - pV + a\frac{N^2}{V} - 2ab\frac{N^3}{V^2}$
 Einsetzen (7.3.2): $NkT = pV + a\frac{N^2}{V} - Nb p - ab\frac{N^3}{V^2}$

$$\Rightarrow 0 = 2a\frac{N^2}{V} - 3ab\frac{N^3}{V^2} - Nb p$$

$$\Rightarrow \boxed{p_{inv} = a\frac{N}{V} \cdot \left(\frac{2}{b} - 3\frac{N}{V}\right)} \quad (7.3.4) \quad \text{Inversionsdruck vdW}$$

Diskussion:

- Nullstelle bei $V = V_0 := \frac{3b}{2} N$
- negativ f. $V < V_0$
- $V \rightarrow \infty$: $p_{inv} \rightarrow \frac{2a}{b} \frac{N}{V} \rightarrow 0$.



$$p_{inv} = ax \left(\frac{2}{b} - 3x\right) \quad \text{wo } x = N/V$$

$$p'_{inv}(x) = a\left(\frac{2}{b} - 3x\right) - 3ax = a\left(\frac{2}{b} - 6x\right) = 0$$

$$\Rightarrow x_{max} = \frac{1}{3b}$$

$$\Rightarrow \boxed{V_{max} = 3bN, \quad p_i^{max} = \frac{a}{3b^2}} \quad (7.3.5)$$

Beweis von 7.3.1

Wir betrachten N Gasteilchen vor u. nach dem Durchgang:

vorher: T_1, p_1, V_1 u. inner E. U_1

nachher: T_2, p_2, V_2, U_2

Arbeit v. Kolben 1: $p_1 V_1$ (Vücht v. V_1 auf 0)

u u u 2: $-p_2 V_2$ (Vücht v. 0 auf V_2)

Gesamtarbeit $W = p_1 V_1 - p_2 V_2$

HS1: $U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$ ($\Delta Q = 0!$)

$$\Rightarrow U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1$$

d.h. - Enthalpie $H = U + pV$ bleibt konstant.

Also $0 = dH = T dS + V dp$.

Wir wollen dT durch dp ausdrücken, also müssen wir dS noch durch dT u. dp ausdrücken;

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

$$\rightarrow 0 = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V\right] dp$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \equiv \left(\frac{dT}{dp}\right)_{JT} = \frac{-T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - V}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}$$

$$= \frac{1}{C_p} \left[-T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - V \right]$$

Das ist (7.3.1), wenn gilt

$$\underline{\text{Hilfssatz:}} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

Beweis Hilfssatz

Das geht mit einem therm. Potential, das v. p, T abhängt, also der freien Enthalpie. Für diese (bei $dN=0$)

$$dG = -SdT + Vdp = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp.$$

Also

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial}{\partial p} G(T, p) = \frac{\partial}{\partial p} \frac{\partial}{\partial T} G(T, p) = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad \text{q.e.d.}$$

Damit ist (7.3.1) bewiesen.

Ab hier hitzefrei.

7.4 Maxwell-Relationen

Gerade haben wir aus $\partial_T \partial_p G(T,p) = \partial_p \partial_T G(T,p)$
hergeleitet $(\partial S / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p$.
Man nennt das eine Maxwell-Relation.

Es gibt zu jedem therm. Potential welche.
Noch einige Beispiele:

$$\underline{u(S, V, N)}: du = T ds - p dV + \mu dN$$

$$\left. \begin{array}{l} T = \partial_S u(S, V, N) \\ -p = \partial_V u(S, V, N) \\ \mu = \partial_N u(\dots) \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} \partial_V T(S, V, N) = -\partial_S p(S, V, N) \\ \partial_V \mu(S, V, N) = -\partial_N p(S, V, N) \\ \partial_N T(S, V, N) = \partial_S \mu(S, V, N) \end{array}$$

$$\underline{G(T, p, N)}: dG = -S dT + V dp + \mu dN$$

$$\left. \begin{array}{l} -S = \partial_T G(\dots) \\ V = \partial_p G(\dots) \\ \mu = \partial_N G(\dots) \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} -\partial_p S(\dots) = \partial_T V(\dots) \\ -\partial_N S(\dots) = \partial_T \mu(\dots) \\ \partial_N V(\dots) = \partial_p \mu(\dots) \end{array}$$

hier $(\dots) = (T, p, N)$.

usw. usw.

7.5 Gibbs-Helmholtz-Gleichung

Die freie Energie $F(T, V, N)$ spielt in der Chemie eine große Rolle.

Beh.: Ihre Abnahme $-\Delta F$ bei einer isothermen Reaktion ist die maximal mögliche Nutzarbeit.

Bew.: Grundrelation Thdyn $\Rightarrow -\Delta F = -\Delta U + T\Delta S \geq -\Delta U + \Delta Q = -\Delta W =$ Nutzarbeit.

Wie ΔF messen? Geht nur indirekt über calorische Messungen:

Man misst die "Wärmetönung" $\Delta Q = \Delta U$ der Reaktion bei $\Delta V = 0$

Das gibt letztlich die calorische Zustandsgleichung $U = U(T, V, N)$.

Die freie Energie folgt dann aus der

$$\boxed{T \frac{\partial F(T, V, N)}{\partial T} = F(T, V, N) - U(T, V, N)} \quad \text{Gibbs-Helmholtz-Gleichung} \quad (7.1)$$

Beweis der Gleichung: folgt unmittelbar aus $F = U - TS$ und $S = -(\partial F / \partial T)_{V, N}$.

Diskussion:

Das ist Differentialgleichung für $F(T)$ bei bekanntem $U(T)$ und gegebenen V, N .

Leider ist die Lösung nicht eindeutig:

mit $F(T)$ ist auch $\tilde{F}(T) = F(T) + aT$ mit $a = a(V, N)$ eine Lösung.

Beweis der Mehrdeutigkeit:

$$T \frac{\partial \tilde{F}}{\partial T} = T \frac{\partial F}{\partial T} + aT = F - U + aT = \tilde{F} - U \quad \text{q.e.d.}$$

Fazit:

F kann aus der kalorischen Zustandsgleichung nur bis auf einen in T linearen Term bestimmt werden.

Oder: die Ableitung von F nach der Temperatur ist unbestimmt.

Das ist zu erwarten:

denn diese Ableitung ist gerade die Entropie, die nur bis auf eine Konstante bestimmt ist.

Diese Unbestimmtheit wird erst durch den folgenden dritten Hauptsatz der Thermodynamik beseitigt.

8 Dritter Hauptsatz: Verhalten für $T \rightarrow 0$

Dieser Hauptsatz geht auf den Physikochemiker Walther Nernst (1864 – 1941) zurück. Er formulierte ihn erstmals 1905 in einer Vorlesung an der Berliner Universität. Nobelpreis 1920. Was für Professoren hatten wir doch damals! Die Studenten aber meckerten (laut Wiki):

Quälst du dich noch so sehr
beim Schein des Nernst-Lichts -
es hilft Dir nichts, mein Freund,
Du lernst nichts!

So viel zur Aussagekraft von Evaluierungen.

Rechts Ausschnitt aus einem Gemälde aus dem Jahre 1906.



8.1 Entropie

Postulat:

Beim Nullpunkt der absoluten Temperatur besitzt die Entropie eines jeden chemisch homogenen Körpers von endlicher Dichte den Wert Null. (8.1)

Das ist der 3. Hauptsatz in der Formulierung von Planck [1].

Im Rahmen der phänomenologischen Thermodynamik ist er ein Postulat.

Durch die Quantenstatistik (Wintersemester) wird er bewiesen.

Dieser Hauptsatz hat u.a. folgende wichtige Konsequenzen.

8.2 Eindeutigkeit der Lösung der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (7.1)

Sei $F(T)$ eine Lösung der Helmholtzgleichung (7.1) bei gegebenen V, N ,

sei ihre Ableitung bei $T = 0$ gleich der Konstanten $F' := \partial_T F(T)|_{T=0} \neq 0$.

Dann ist $\tilde{F}(T) = F(T) - F'T$ offensichtlich genau jene Lösung mit $S(0, V, N) = 0$.

Damit können die Chemiker die freien Energien eindeutig aus gemessenen Wärmetönungen bestimmen.

Das freut sie sehr.

8.3 Unerreichbarkeit von $T = 0$

Satz: Der absolute Nullpunkt der Temperatur ist unerreichbar. (8.2)

Beweis:

Wir nehmen an, $T = 0$ sei erreichbar.

Dann kann man u.a. einen Carnot-Prozess zwischen einem $T_1 > 0$ und $T_2 = 0$ führen.

Die Entropieänderungen der 4 Teilschritte sind:

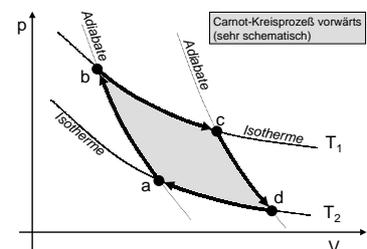
null auf beiden Adiabaten,

null auf der Isotherme $T_2 = 0$ wegen HS3 (Entropie bleibt 0),

aber $\frac{\delta Q}{T_1} > 0$ auf der Isothermen $T_1 > 0$,

insgesamt also > 0 , was bei rev. Kreisprozess nicht sein darf.

Die Annahme $T = 0$ sei erreichbar widerspricht also dem HS3.



8.4 Ausdehnungskoeffizient α

Definition:

$$\alpha := \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{heißt Ausdehnungskoeffizient eines Materials.} \quad (8.3)$$

Gibt die relative Volumenänderung mit der Temperatur bei konstantem Druck an.

Satz: $\lim_{T \rightarrow 0} \alpha = 0$ **Der Ausdehnungskoeffizient aller Materialien verschwindet für $T \rightarrow 0$.** (8.4)

Beweis:

Wir nutzen die bereits bewiesene Maxwellrelation $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \alpha = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \stackrel{\text{HS3}}{=} 0.$$

Die Null ergibt sich daraus, dass S für $T \rightarrow 0$ verschwindet, folglich auch nicht mehr von p abhängt – vorausgesetzt V bleibt endlich.

Beim idealen Gas ist das nicht so:

$$\alpha = V^{-1} \left(\frac{\partial(NkT/p)}{\partial T} \right)_p = Nk/pV = 1/T.$$

Das widerspricht HS3, dieses Modell ist für $T \rightarrow 0$ nicht gültig.

8.5 Wärmekapazitäten

Satz: **Die Wärmekapazitäten aller Substanzen verschwinden für $T \rightarrow 0$.** (8.5)

Beweis:

S ist eine Zustandsfunktion und es gilt generell $S(T + dT, p) - S(T, p) = C_p dT/T$. Damit

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T + dT, p) - S(T, p) \stackrel{\text{HS3}}{=} S(dT, p) = \left(\lim_{T \rightarrow 0} \frac{C_p}{T} \right) dT$$

Damit $S(dT, p)$ nicht divergiert, muss der Limes endlich bleiben, C_p also mindestens linear in T verschwinden. q.e.d.

Analog für C_V und andere Wärmekapazitäten.

Wieder erfüllt das ideale Gas mit $C_V = C_p - Nk = \frac{f}{2} Nk$ diese Bedingung nicht.