

Wärme und Entropie, 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Stat. Physik: Was ist Wärme ?

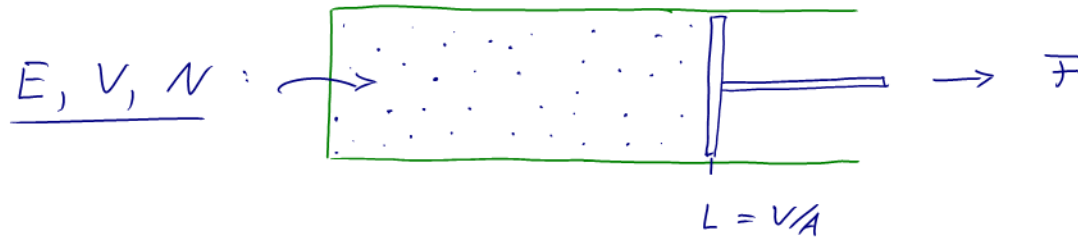
Thermodynamik: Was ist Entropie ?

→ betrachte "quasistationäre" Änderungen des Gleichgewichtszustandes eines Systems infolge Veränderungen makroskopischer Parameter!

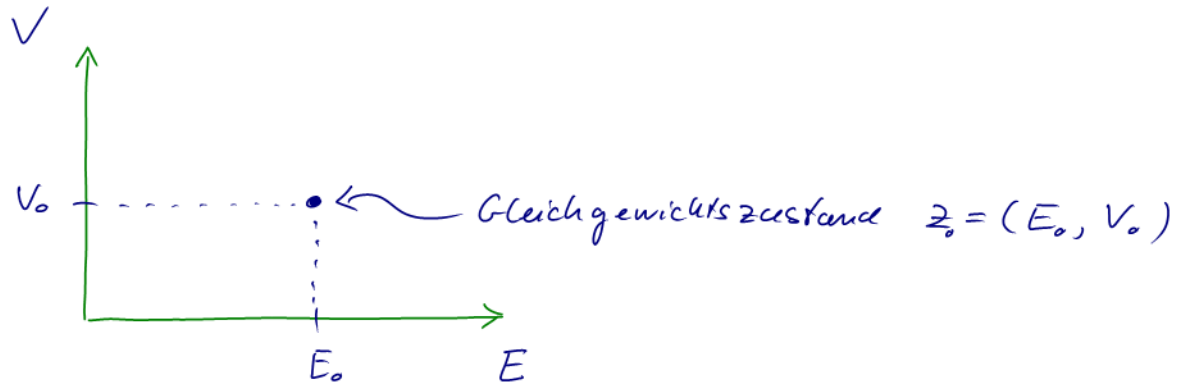
"quasistationär" : Änderungen so langsam, dass System zu allen Zeiten (beliebig genau) im Gleichgewicht

┌ Thermodynamik: Gleichgewichtszustand $\equiv$ Zustand
quasistationäre Zustandsänderungen $\equiv$ thermo.-dyn. Prozess └

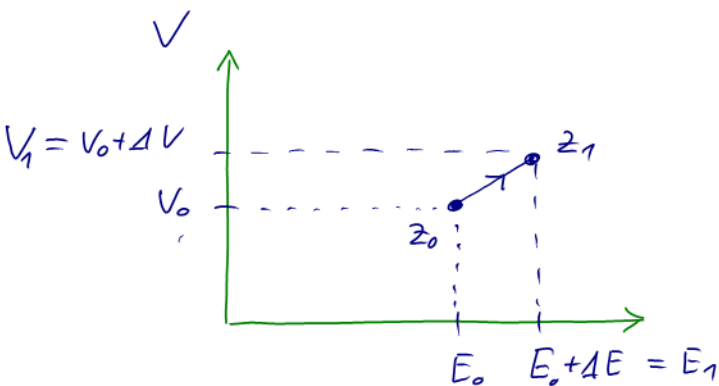
Beispiel: quasistationäre Änderungen von Energie E und Volumen V eines Mediums ($\equiv$ Gas/Flüssigkeit/Festkörper)



Gleichgewichtszustand vollständig beschrieben durch Energie E , Volumen V und Teilchenzahl N (N im folgenden konstant):



betrachte geringfügige Zustandsänderung $z_0 = (E_0, V_0) \rightarrow z_1 = (E_0 + \Delta E, V_0 + \Delta V)$



Entropieänderung

$$S(E_0, V_0) \rightarrow S(E_1, V_1)$$

gemäß:

$$S(E_1, V_1) = S(E_0, V_0) + \underbrace{\frac{\partial S(E_0, V_0)}{\partial E} \Delta E}_{= \frac{1}{T} !} + \underbrace{\frac{\partial S(E_0, V_0)}{\partial V} \Delta V}_{= \frac{P}{T} !} + \cancel{\frac{\partial^2 S}{\partial^2 \dots}}$$

$$\text{d.h. } \boxed{\Delta S = S(E_1, V_1) - S(E_0, V_0) = \frac{1}{T} \Delta E + \frac{P}{T} \Delta V}$$



Multiplikation mit T , umformen nach ΔE und Übergang zu infinitesimalen Änderungen dE , dS , dV führt auf
Energiesatz (der Stat. Physik):

$$dE = T dS - p dV$$

physikalische Bedeutung der Terme $T dS$ und $-p dV$:

$$1) \quad -p dV = -\frac{\bar{F}}{A} dV = -\frac{\bar{F}}{A} A dL = -\bar{F} dL \equiv + \delta A \quad \begin{matrix} \uparrow \\ \text{Mechanik!} \end{matrix}$$

wobei δA die am System geleistete infinitesimale Arbeit

$$2) \quad T dS \stackrel{\substack{\uparrow \\ \text{Definition}}}{=} \delta Q : \text{dem System zugeführte } \overset{\text{infinitesimale}}{\text{Wärmeenergie}} \\ \text{(kurz: } \underline{\text{Wärme}} \text{): verändert System-} \\ \text{energie } E \text{ ohne Arbeit zu leisten!}$$

formuliert mit Größen δA und δQ wird obiger Energiesatz zum

1. Hauptsatz der Thermodynamik

Bei einer quasistationären Zustandsänderung ist die Änderung der Systemenergie = zugeführte Wärme + am System geleistete Arbeit:

$$dE = \delta Q + \delta A$$

verallgemeinerter Energiesatz: n externe Parameter $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$
(z.B. $\alpha_1 = \text{Volumen } V$, $\alpha_2 = \text{Teilchenzahl } N$, $\alpha_3 = \text{Magnetisierung}$)

$$\rightarrow dS = \underbrace{\frac{\partial S}{\partial E}}_{\frac{1}{T}} dE + \sum_{i=1}^n \underbrace{\frac{\partial S}{\partial \alpha_i}}_{-\frac{1}{T} \langle \frac{\partial H}{\partial \alpha_i} \rangle} d\alpha_i = \frac{1}{T} dE - \frac{1}{T} \sum_i \langle \frac{\partial H}{\partial \alpha_i} \rangle d\alpha_i$$

$$\rightarrow dE = T dS + \sum_i \langle \frac{\partial H}{\partial \alpha_i} \rangle d\alpha_i, \quad \text{mit } \delta Q = T dS \text{ und verallg. Arbeit}$$

$\delta A = \sum_i \langle \frac{\partial H}{\partial \alpha_i} \rangle d\alpha_i$ gilt wiederum 1. HS

die Definition der Wärme in der Stat. Physik ist zugleich Def. der

Entropie in der Thermodynamik

Die Entropie S ist eine Zustandsgröße ($\equiv$ Gleichgewichtsgröße!) die sich per def. in quasistationären Prozessen gemäß

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

verändert. Hierbei ist δQ die dem System zugeführte infinit. Wärme.

→ S nur bis auf eine additive Konstante definiert!

Beispiel:



300K → 301K

$\Delta S = ?$

1l Wasser werde von 300K auf 301K erwärmt,
um wie viel erhöht sich die Entropie des Wassers?

Erwärmung benötigt Wärmezufuhr von

$$\Delta Q = C \cdot \Delta T = 4,2 \text{ kJ} ,$$

" $4,2 \text{ kJ/K}$

→ Entropieerhöhung von $\underline{\underline{\Delta S \approx \frac{\Delta Q}{T} = \frac{4,2 \text{ kJ}}{300\text{K}} = 14 \text{ J/K}}}$.

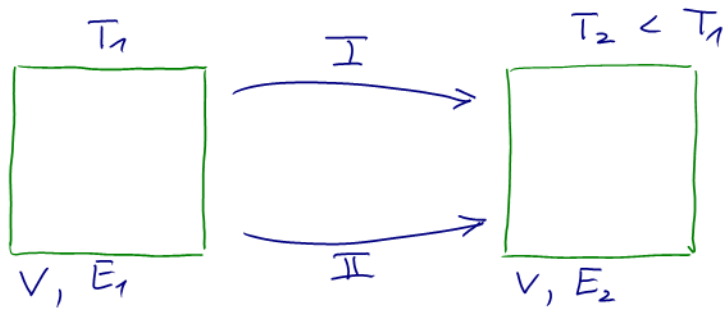
Warum werden infinitesimale Arbeit und Wärme mit δA und δQ bezeichnet, und nicht mit dA und dQ ?

Arbeit und Wärme sind keine Zustandsgrößen eines thermodynamischen Systems; d.h. dem Gleichgewichtszustand eines Systems kann man nicht eindeutig einen "Arbeitgehalt" $A(E, d_1, \dots, d_n)$ oder "Wärmehalt" $Q(E, d_1, \dots, d_n)$ zuordnen. (Wohl aber z.B. Entropie $S(E, d_1, \dots, d_n)$, Temperatur $T(E, d_1, \dots, d_n)$...)

→ ohne Funktionen $A(E, d_1, \dots, d_n)$, $Q(E, d_1, \dots, d_n)$ auch keine Differenziale $dA(E, \dots)$, $dQ(E, \dots)$!

Instruktives Beispiel: Abkühlung eines Gases auf zwei unterschiedliche Weisen





i.d. R

$$\Delta A^I \neq \Delta A^{II}$$

$$\Delta Q^I \neq \Delta Q^{II}$$

!

Prozess I : Abkühlung bei konstantem Volumen $V \rightarrow dV=0$

$$\rightarrow \delta A = -p dV = 0 \quad \rightarrow \underline{\underline{\Delta A^I = 0}}$$

Prozess II : (a) Expansion unter Vermeidung von Wärmeaustausch bis $T=T_2$

$$\rightarrow \Delta A_a^{II} \leq 0$$

(b) Kompression bei konstanter Temperatur T_2 bis Anfangsvolumen V erreicht $\rightarrow$

$\rightarrow \Delta A_e^{\text{II}} > 0$, aber, wegen $T_2 < T$,

$$\Delta A_e^{\text{II}} \neq |\Delta A_a^{\text{I}}|$$

$$\rightarrow \underline{\underline{\Delta A^{\text{II}}}} = \Delta A_a^{\text{II}} + \Delta A_e^{\text{II}} \neq 0$$

$\rightarrow$ also $\Delta A^{\text{I}} \neq \Delta A^{\text{II}}$

Wegen „ E_2^{II} “ = E_2 = „ E_2^{I} “ (E Zustandsgröße!)

ist nach 1. HS $\Delta Q^{\text{I}} + \Delta A^{\text{I}} \stackrel{!}{=} \Delta Q^{\text{II}} + \Delta A^{\text{II}}$;

mit $\Delta A^{\text{I}} \neq \Delta A^{\text{II}}$ also auch $\Delta Q^{\text{I}} \neq \Delta Q^{\text{II}}$