

Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Hintergrund: isolierte, sich selbst überlassene makroskopische Systeme nähern sich mit der Zeit immer mehr dem Gleichgewichtszustand an; - und niemals umgekehrt!

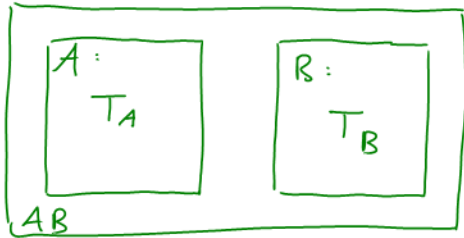
→ makroskopische Dynamik ist gerichtet: von gleichgewichts-fernen Zuständen zu gleichgewichtsnäheren Zuständen
 $\hat{=}$ "thermodynamischer Zeitpfeil" der makr. Dynamik

┌ beachte: mikroskopische Dynamik (klassische Mechanik, ED, QU)
zeichnet keine Zeitrichtung aus! ┘

präzise Formulierung dieses allgemeinen Phänomens schwierig!

→ spezifiziere Systeme, Zustände, Prozesse → 2. Hauptsatz

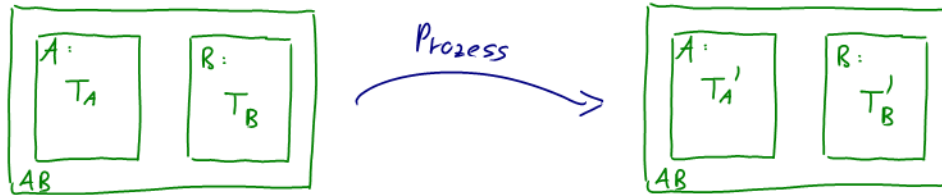
→ betrachte System im gehemmten Gleichgewichtszuständen:



Teilsysteme A und B seien jeweils für sich im Gleichgewicht, das Gesamtsystem AB aber nicht!

A bzw. B im Gleichgewicht → Temperaturen T_A , T_B !

- betrachte Prozesse, deren Anfangs- und Endzustände jeweils gehemmte Gleichgewichtszustände des Systems AB sind:



Welche dieser Prozesse sind möglich ?

→ Zweiter Hauptsatz der Th.-Dm. nach Clausius:

Es gibt keinen Prozess, dessen einziger Effekt die Wärmeübertragung vom kälteren auf das wärmere System ist.

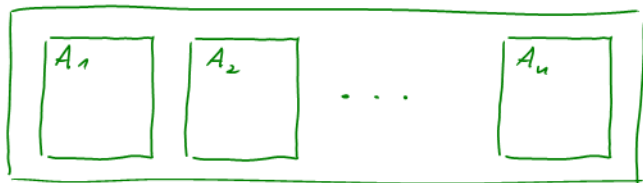
Bemerkungen: 1) hier sind insbesondere auch nicht quasistationäre Prozesse gemeint

2) Das System AB kann während des Prozess' beliebigen externen Manipulationen ausgesetzt sein, solange Anfangs- und Endzustand des beteiligten externen Systems übereinstimmen ("...", dessen einziger Effekt ...")

→ 2. HS sagt auch etwas über nicht abgeschlossene Systeme aus!

zwecks alternativer (und etwas allgemeinerer) Fassung des
2. HS betrachten wir

Gesamtentropie eines System im gehemmten Gleichgewicht:



Teilsysteme $A_1, A_2, \dots, A_n$ seien jeweils im Gleichgewicht (aber
nicht notwendigerweise untereinander!)

→ Entropien $S_1, S_2, \dots, S_n$ der Teilsysteme !

Def.: Gesamtentropie $S := S_1 + S_2 + \dots + S_n = \sum_{i=1}^n S_i$

(beachte: $S \neq$ Gleichgewichtsentropie des Gesamtsystems !)

→ Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik (mittels Gesamtentropie)

Bei jedem Prozess, bei dem Anfangs- und Endzustand der Umgebung übereinstimmen, vergrößert sich die Gesamtentropie des Systems oder bleibt gleich:

$$\Delta S \geq 0 . \quad (E)$$

Äquivalenz zur Clausiusschen Fassung im Falle zweier Teilsysteme A und B ?

sei $T_A < T_B$ und Q sei die bei einem Prozess von B auf A übertragene Wärme (d.h. $Q_A = +Q$, $Q_B = -Q$);

zu zeigen:

$$Q \geq 0 \quad \stackrel{!}{\Longleftrightarrow} \quad \Delta S \geq 0$$

erlaubt nach Clausius

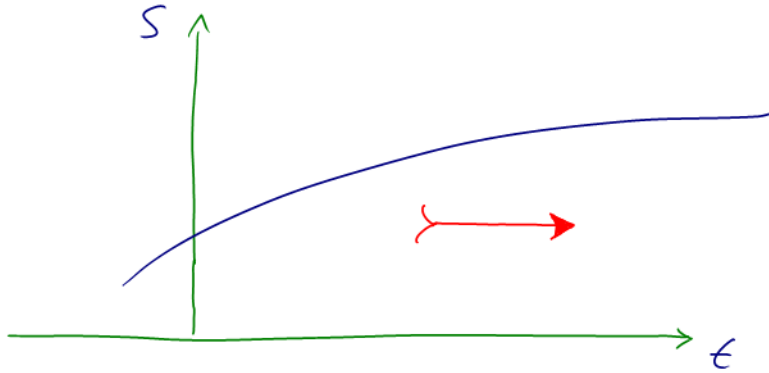
erlaubt nach alt. Fassung (E)

wegen $T_A < T_B$ ist $\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} > 0$ und somit

$$Q \geq 0 \quad \Leftrightarrow \quad 0 \leq Q \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) = \frac{Q}{T_A} - \frac{Q}{T_B} = \underbrace{\frac{Q_A}{T_A}}_{\Delta S_A} + \underbrace{\frac{Q_B}{T_B}}_{\Delta S_B} = \Delta S,$$

d.h. $Q \geq 0 \quad \Leftrightarrow \quad \Delta S \geq 0$. ✓

2. HS zeichnet offenbar Zeitrichtung zunehmender Entropie aus $\rightarrow$ thermodynamischer Zeitpfeil



Weshalb ist Zeitumkehrsymmetrie der mikroskopischen Dynamik makroskopisch verletzt?

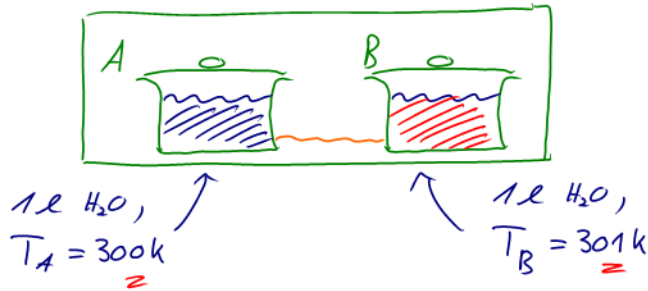
Statistische Physik (Boltzmann, Maxwell...) :

alles nur eine Sache von Wahrscheinlichkeiten ...



Statistische Begründung des zweiten Hauptsatzes

konkret:



bei $t=0$ werden Töpfe durch einen Kupferdraht thermisch gekoppelt:

Warum erwärmt sich Topf A und Topf B wird kühlen?

Thermodynamik: 2. HS !

Statistische Physik: (?) $\longrightarrow$

gehemtes Gleichgewicht beschrieben durch Energien E_A und E_B der Töpfe:

$$g = (E_A, E_B)$$

makroskop. Zustandsentwicklung (thermodynamisch):

$$t=0: \quad g = (E_A^0, E_B^0) \quad \xrightarrow{\Delta t} \quad t > 0: \quad g' = (E_A^0 + Q, E_B^0 - Q)$$

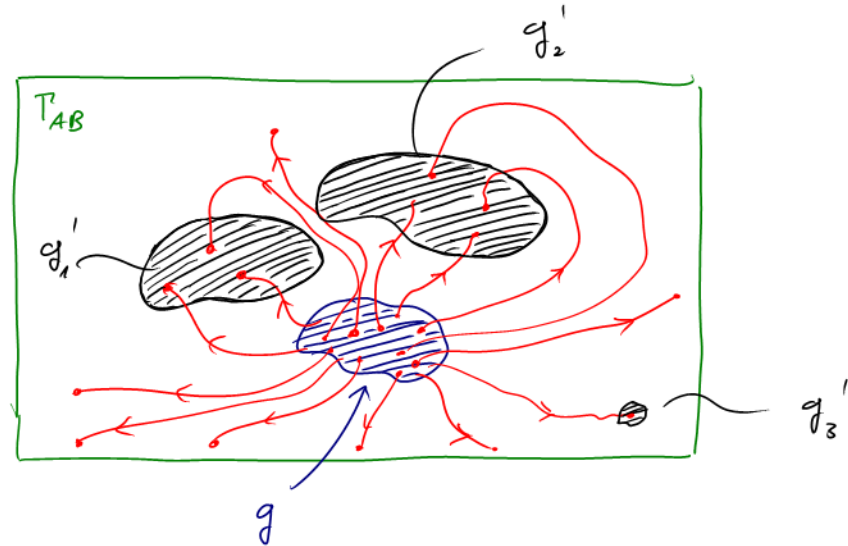
wobei $Q > 0$ (2. HS !)

Statistische Physik: Zustandsentwicklung ist Zufallsprozess,
da Mikrozustand x_0 bei $t=0$ unbekannt!

$$g = (E_A^0, E_B^0) \begin{array}{l} \xrightarrow{n_1} g'_1 = (E_A^0 + Q_1, E_B^0 - Q_1) \\ \xrightarrow{n_2} g'_2 = (E_A^0 + Q_2, E_B^0 - Q_2) \\ \vdots \\ \xrightarrow{n_i} g'_i = (E_A^0 + Q_i, E_B^0 - Q_i) \\ \vdots \end{array}$$

Annahme: Wkt $p_i \equiv p(g_i')$, daß nach Zeit Δt Zustand g_i' vorliegt, ist proportional zur Anzahl der Mikrozustände des Zustands g_i'

Schematisch:



$$n_1 \approx n_2 \gg n_3$$

wichtig: Annahme nicht im Widerspruch zur Zeitumkehrsymmetrie der Mikrodynamik!

$W(g)$: Anzahl der Mikrozustände im gegebenen Gleichgewichtszustand $g = (E_A, E_B)$

$$\rightarrow W(g) \stackrel{!}{=} Z_A(E_A) \cdot Z_B(E_B) = e^{(S_A(E_A) + S_B(E_B)) \frac{1}{k}} \quad (1)$$

$\nearrow$ mikrokanonische Zustandssummen!
 $\uparrow$ $S \stackrel{!}{=} k \ln Z$

für

$$g_+ = (E_A^\circ + Q, E_B^\circ - Q) \quad (Q > 0)$$

$$g_- = (E_A^\circ - Q, E_B^\circ + Q)$$

dennnach

$$\frac{p(g_+)}{p(g_-)} \stackrel{!}{=} \frac{W(g_+)}{W(g_-)} \stackrel{(1)}{=} \exp\left(\frac{2Q}{k} \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right)\right) !$$

$$\underline{S(E+Q)} = S(E) + \frac{\partial S}{\partial E} \cdot Q = S(E) + \frac{Q}{T} !$$

Erwärmung / Abkühlung von Topf A um $\Delta T \rightarrow Q = G \cdot \Delta T$
(+) (-)

$$\hookrightarrow \boxed{\frac{n_+}{n_-} = \exp\left(\frac{2G}{k} \cdot \frac{T_B - T_A}{T_B} \cdot \frac{\Delta T}{T_A}\right)}$$

mit $G = 4,2 \text{ kJ/K}$ ($\hat{=} 1 \text{ l H}_2\text{O}$)

$$T_B - T_A = 1 \text{ K}$$

$$T_A = 300 \text{ K}$$

$$k = 1,4 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$\text{und z.B. } \frac{\Delta T}{T} = \underline{\underline{10^{-6}}} : \quad \frac{n_+}{n_-} = e^{2,0 \cdot 10^{24} \cdot \frac{\Delta T}{T}} > \underline{\underline{10^{(10^{17})}}} \gg 1 !$$

$\rightarrow$ Abkühlung des kälteren Topf um z.B. $\Delta T = 10^{-6} T_A = 30 \text{ mK}$ prinzipiell möglich, aber mit Wkt $n_- = 10^{-10^{17}} n_+$ äußerst unwahrscheinlich!

d.h. Verletzung des 2. HS extrem unwahrscheinlich!

mit abnehmen der Größe der Systeme verringern sich
Wärmekapazitäten $\rightarrow$ Verletzungen des 2. HS werden
Wahrscheinlicher!

im obigen Beispiel:

• statt 1l H_2O nur $1\mu m^3$: $C = (10^{-5})^3 4,2 \text{ kJ/K}$

$$\rightarrow \frac{n_+}{n_-} = e^{2,0 \cdot 10^9 \frac{\Delta T}{T}} \geq 10^{100} \gg 1 \quad (\Delta T/T = 10^{-6})$$

• statt 1l H_2O nur $(10 \text{ nm})^3$: $C = (10^{-7})^3 4,2 \text{ kJ/K}$

$\rightarrow$ z.B. Brownsche
Bewegung

$$\rightarrow \frac{n_+}{n_-} = e^{2,0 \cdot 10^3 \frac{\Delta T}{T}} \rightarrow \text{Fluktuationen der System-energien } \Delta E/E \sim 10^{-3}!$$

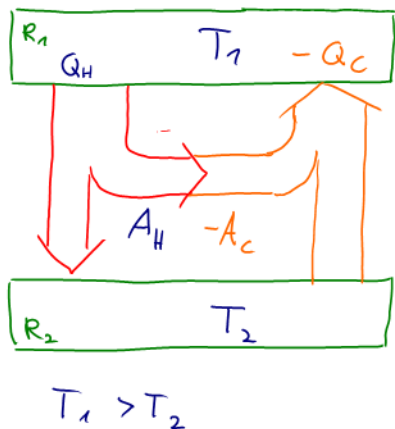
Folge des 2. HS:

Carnot-Prozess ist maximal effizient!

hypothetischer Kreisprozess H sei effizienter als Carnot-Prozess,

$$\eta_H > \eta_C !$$

- Kopple H mit inversen Carnot-Prozess (reversibel!) so,



dass $A_H = -A_C$

→ Nettoarbeit: $A_{\text{ges}} = A_H - |A_C| = 0$

Netto wärmeübertrag von R_1 auf R_2 :

$$\underline{Q_{\text{ges}}} = |Q_H| - |Q_C| = \frac{1}{\eta_H} |A_H| - \frac{1}{\eta_C} |A_C|$$

$\uparrow$
 $\eta = \frac{|A|}{|Q|}$

$$= \frac{\eta_C - \eta_H}{\eta_H \eta_C} |A_H| < 0 ! \quad \text{im Widerspruch zum 2. HS.}$$