

Wiederholung:

Energiesatz der Stat. Phys. (Gas, $N = \text{konst}$)

$$dE = T ds - p dV \quad (1)$$

⌈ Differenzial \equiv Ableitung "d":

$$f(\vec{x}_0 + \vec{a}) \stackrel{!}{=} f(\vec{x}_0) + df_{\vec{x}_0}(\vec{a}) + O(\vec{a})^2$$

↑
lineare Näherung von f in \vec{x}_0

→ • $dx_i(\vec{a}) = a_i$

• $df = \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n} dx_n \quad (2)$

Beispiel: Energie $E: \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$
(Funktion) $(S, V) \mapsto E(S, V)$

$$\begin{aligned} \rightarrow dE &\stackrel{(2)}{=} \underbrace{\frac{\partial E}{\partial S}}_V dS + \underbrace{\frac{\partial E}{\partial V}}_S dV \\ &\stackrel{(1)}{=} T dS - p dV \end{aligned}$$

d.h. $T \stackrel{!}{=} \frac{\partial E}{\partial S} \Big|_V, \quad p \stackrel{!}{=} - \frac{\partial E}{\partial V} \Big|_S$

(i) $-p dV = -\vec{F} dL = \delta A$: dem System
geleistete Arbeit

(ii) $T dS =: \delta Q$: dem System zugeführte
Wärme

1. Hauptsatz der Thermodynamik

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

verallgemeinerter Energiesatz:

n ext. Parameter d_1, \dots, d_n

(z.B. $d_1 = V$, $d_2 = B$, $d_3 = \mu$, ...)

$$\rightarrow dS = \frac{\partial S}{\partial E} dE + \frac{\partial S}{\partial d_1} dd_1 + \dots + \frac{\partial S}{\partial d_n} dd_n$$

$$= \frac{\partial S}{\partial E} dE + \sum_i \frac{\partial S}{\partial d_i} dd_i$$

$$= \frac{1}{T} dE - \frac{1}{T} \sum_i \left\langle \frac{\partial H}{\partial d_i} \right\rangle dd_i$$

$$\rightarrow dE = \underbrace{T dS}_{= \delta Q} + \underbrace{\sum_i \left\langle \frac{\partial H}{\partial d_i} \right\rangle dd_i}_{=: \delta A}$$

mit verallgemeinarter Arbeit

$$\delta A = \sum_{i=1}^n \left\langle \frac{\partial H}{\partial \sigma_i} \right\rangle$$

folgt wiederum 1. H.S.:

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

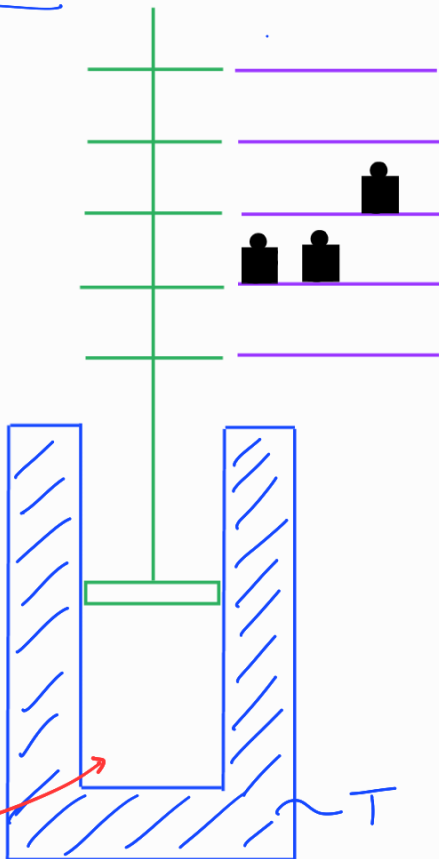
Nachtrag

Prozess quasistationär \Rightarrow Prozess reversibel

System jederzeit
unbzw. im Gleichgewicht

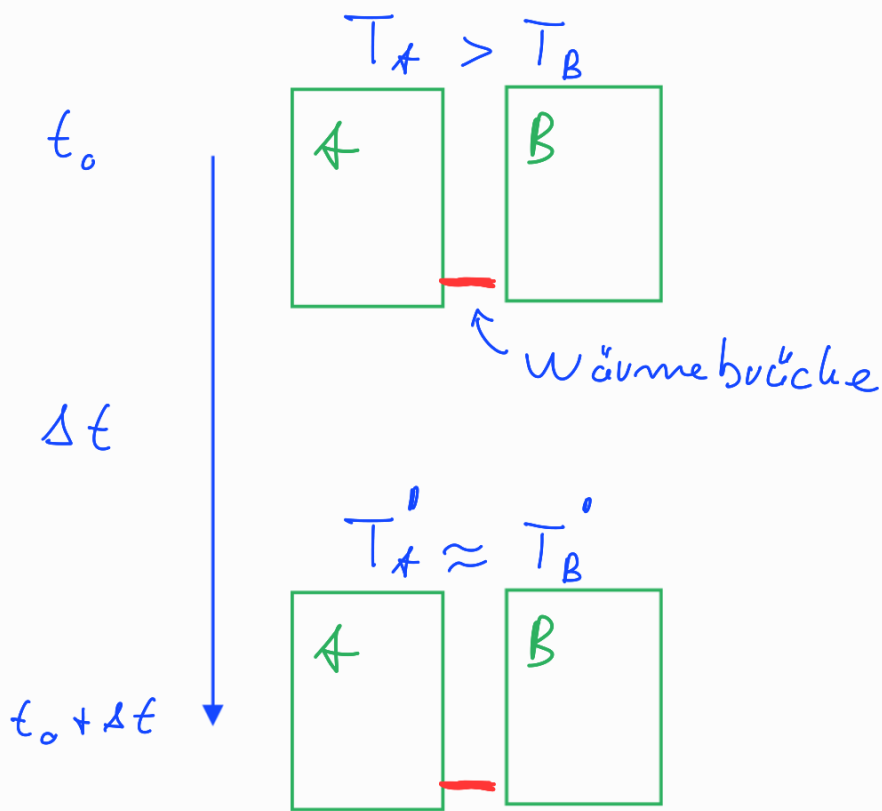
Beispiel: isotherme Kompression - Expansion

a)



quasistationär, reversibel!

b) Wärmeleitung:



nicht quasistationär (da AB bei $t = t_0$
nicht im Gleichgewicht)

nicht reversibel d.h. irreversibel

Warum

$$\delta A \neq \cancel{dA} \quad ?$$
$$\delta Q \neq \cancel{dQ} \quad ?$$

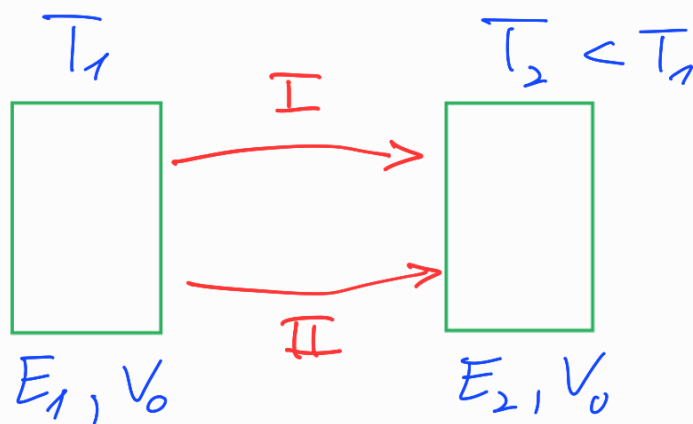
Arbeit und Wärme sind keine Zustands-
funktionen, d.h. einem f. d. Zustand

(= Gleichgewichtszustand) kann kein

"Arbeitsgehalt" $A(E_1, \dots)$ oder "Wärmegehalt"

$Q(E_1, \dots)$ eindeutig zugeordnet werden!

Beispiel: Abkühlung eines Gases:



Process I: isochore Abkühlung $\rightarrow \delta A = -p dV = 0$

$\rightarrow V = \text{konstant}$

$$A^I = 0 \quad \checkmark$$

Prozess II : a) adiabatische Expansion bis $T = T_2$
bei $V > V_0$

b) isotherme Kompression bei $T = T_2$
bis $V = V_0$

$$\bullet A_a^{\text{II}} < 0$$

$$\bullet A_b^{\text{II}} > 0$$

weil $T > T_2$ bei Prozess I

$$|A_a^{\text{II}}| > |A_b^{\text{II}}| \quad \checkmark$$

$$\rightarrow \underbrace{A_a^{\text{II}} + A_b^{\text{II}}}_{< 0} < 0 !$$

$$A^{\text{II}} < A^{\text{I}} = 0 !$$

$$\rightarrow \text{Energiesatz: } \underline{Q^{\text{I}}} + A^{\text{I}} = E_2 - E_1 = \underline{Q^{\text{II}}} + A^{\text{II}}$$

$$\rightarrow Q^{\text{I}} \neq Q^{\text{II}} !$$

stat. Physik: Wärme $\delta Q := T ds$
 $ds = \frac{\delta Q}{T}$

Thermodynamische Def. der Entropie

Die Entropie S ist eine Zustandsgröße
 (= Gleichgewichtsgröße) die sich bei einem
 quasistationären (reversiblen) Prozess gemäß

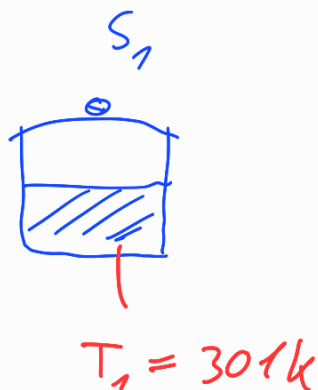
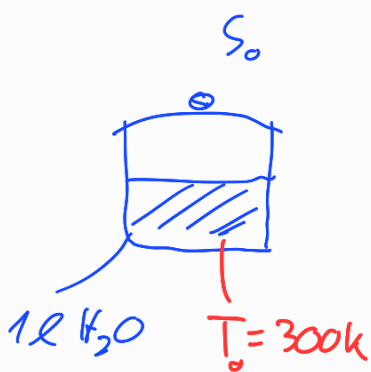
$$ds = \frac{\delta Q}{T}$$

ändert

(R. Clausius , 1865)

\uparrow
 S bis auf
 additive konst. Def.

Beispiel :



$$\Delta S = ?$$

$$\Delta Q = C \Delta T = 4200\text{J} = 4,2\text{kJ/K}$$

$$\rightarrow \Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{4200 \text{ J}}{300 \text{ K}} = 14 \text{ J/K}$$

Stat. Phys.: $S_0 = k \ln Z_0$ (300 K)

$S_1 = k \ln Z_1$ (301 K)

$$\hookrightarrow \Delta S = S_1 - S_0 = k \ln Z_1 / Z_0$$

$$\rightarrow Z_1 = Z_0 e^{\Delta S / k}$$

$$= Z_0 \exp\left(\frac{14 \text{ J/K}}{1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}}\right)$$

$$= Z_0 e^{(10^{24})}$$

10.....0

10^{23} Nuclei !!

Thermodynamische Prozesse: Beispiele

a) adiabatische Kompression eines Gases:

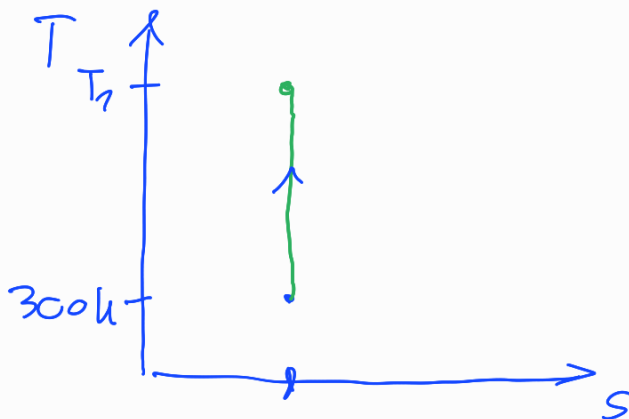


$$\begin{aligned}T_0 &= 300\text{K} \\V_0 &= 0.1\text{ l} \\P_0 &= 1\text{ bar}\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}P_1 &= 10\text{ bar} \\V_1 &= ? \\T_1 &= ?\end{aligned}$$

adiabatisch $\hat{=}$ $\delta Q = 0 \rightarrow ds = 0, S = \text{konst!}$



Zustandsgleichungen:

Näherung: Luft = ideales Gas! (?)

$$\left. \begin{array}{l} \bullet E = \frac{3}{2} N k T \\ \bullet p V = N k T \end{array} \right\} \leadsto E = \frac{3}{2} p V$$

$$\bullet S(E, V) = N k \ln(V E^{3/2}) + \tau$$

$$S(p, V) = N k \ln\left(\left(\frac{3}{2}\right)^{3/2} V^{5/2} p^{3/2}\right) + \tau$$

$$= N k \ln(V^{5/2} p^{3/2}) + \tilde{\tau}$$

da Prozess adiabatisch $S(p, V) = \text{konst}$

$$\rightarrow V^5 p^3 \text{ konstant!}$$

$$\rightarrow V_0^5 p_0^3 = V_1^5 p_1^3$$

$$\rightarrow V_1 = V_0 \cdot \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{3/5} = V_0 \left(\frac{1}{10}\right)^{3/5} = 0.0251$$

0.1 $\approx 0.251 \dots$

$$\hookrightarrow N k T_1 = p_1 V_1$$

$$N k T_0 = p_0 V_0$$

$$\hookrightarrow \frac{T_1}{T_0} = \frac{p_1 V_1}{p_0 V_0} = \frac{p_1}{p_0} \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{3/5} = \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{2/5}$$

$$\rightarrow T_1 = 300 \text{ K} \cdot \underbrace{\left(10\right)^{2/5}}_{2.51 \dots} = 750 \text{ K} \hat{=} 450 \text{ K}$$

Wärme Q ? Arbeit A ?

↳ adiabatischer Prozess $\rightarrow Q = 0$

$$\hookrightarrow dE = \cancel{\delta Q} + \delta A = \delta A$$

$$\rightarrow A = E_1 - E_0 = \frac{3}{2} (p_1 V_1 - p_0 V_0) > 0 \checkmark$$

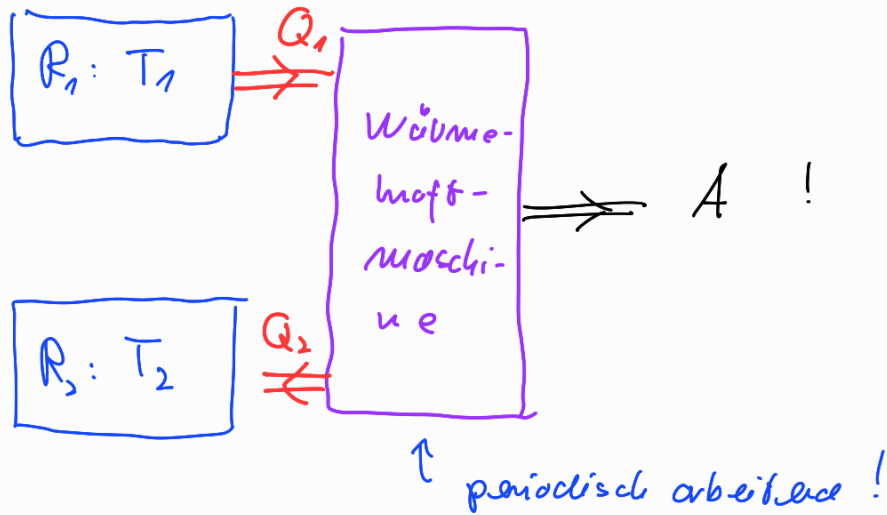
Carnot-Prozess

↳ N. L. S. Carnot (~ 1824)

Problem: Konstruktion einer maximal
effizienten Wärmekraftmaschine!

gegeben: zwei Wärmebäder der Temperaturen

$$T_1, T_2, \quad T_1 > T_2$$



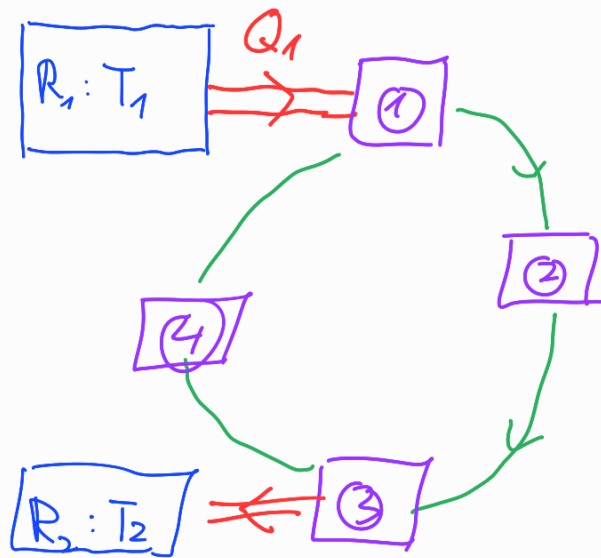
→ Wirkungsgrad

$$\eta := \frac{|A|}{|Q_1|}$$

Ziel: WKM mit maximalem η !

Carnots Lösung:





- 1) isotherme Expansion $T = T_1$
- 2) adiabatische $v \quad v$ bis $T = T_2$
- 3) isotherme Kompression $T = T_2$
- 4) adiabatische $v \quad v$ bis $T = T_1$

2

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_2} \quad !$$

↑
nächstes Wert.

