

Skript zur Vorlesung :

Kompakte Fortgeschrittene Theoretische Physik

Teil II: Thermodynamik

Vorlesung SS 22

Prof. Dr. Jens Timmer

21. Juli 2022

Ernst gemeint bis zum bitteren Ende

# Inhaltsverzeichnis

|          |                                                       |           |
|----------|-------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>                                     | <b>3</b>  |
| <b>2</b> | <b>Thermodynamische Systeme</b>                       | <b>5</b>  |
| <b>3</b> | <b>Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik</b>             | <b>6</b>  |
| 3.1      | Thermodynamische Zustandsgleichungen . . . . .        | 6         |
| 3.2      | Mathematisches Vorspiel . . . . .                     | 10        |
| 3.3      | Innere Energie und Temperatur, 0. Hauptsatz . . . . . | 12        |
| 3.4      | Arbeit . . . . .                                      | 13        |
| 3.5      | Wärme . . . . .                                       | 17        |
| 3.6      | Der 1. Hauptsatz . . . . .                            | 18        |
| <b>4</b> | <b>Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik</b>             | <b>23</b> |
| 4.1      | Reversible und irreversible Prozesse . . . . .        | 24        |
| 4.2      | Carnot'scher Kreisprozess . . . . .                   | 28        |
| 4.3      | Thermodynamische Definition der Entropie . . . . .    | 31        |
| 4.4      | Der 2. Hauptsatz . . . . .                            | 34        |
| 4.5      | Fundamentalrelationen . . . . .                       | 38        |
| <b>5</b> | <b>Der 3. Hauptsatz der Thermodynamik</b>             | <b>41</b> |
| <b>6</b> | <b>Zusammenfassung Thermodynamik</b>                  | <b>45</b> |

# 1 Einleitung

Was bisher geschah:

Klassische Mechanik, E-Dynamik, Quantenmechanik haben deterministische Bewegungsgleichungen. Machen die Physik quantitativ und prädiktiv.

And now for something completely different ...

- In der Statistischen Physik werden keine Bewegungsgleichungen, z.B. für die Wärme, abgeleitet
- Stattdessen: Verständnis des kollektiven Verhaltens vieler Teilchen

Beispiele:

- Neue Begriffe wie Temperatur & Druck
- Wirkungsgrad von Wärmemaschinen
- Eis, Wasser, Gas: Phasenübergänge
- Fermionische und bosonische Systeme
- ...

Statistische Physik besteht aus

- Thermodynamik, allerdings nicht sehr dynamisch
- Statistische Mechanik
- Nicht-Gleichgewichtssysteme
- Stochastische Prozesse

Thermodynamik und Statistische Mechanik

- Gleichgewichtszustände
- Anzahl Teilchen makroskopischer Systeme ist in der Größenordnung  $10^{23}$
- Orte und Impulse definieren Mikrozustand

- Mikroskopische Dynamik ist chaotisch, i.e. nicht periodisch.  
Frage: Chaos klar ?
- Detaillierte Lösung der Bewegungsgleichungen hoffungslos ...
- ... und auch sinnlos, Anspielung auf Human Brain Project
- Beobachtung: Makrozustand beschreibbar durch wenige Zustandsvariablen wie Volumen, Druck, Temperatur, Energie

Thermodynamik:

- Theorie von Makrosystemen
- Beschreibt Abhängigkeiten der Zustandsvariablen
- Beschreibt mögliche Zustandsänderungen
- Partiiell prädiktiv, partiell beschreibend

Statistische Mechanik:

- Stellt Zusammenhang zwischen Mikro- und Makrozuständen her
- Leitet makroskopische Eigenschaften aus mikroskopischen Eigenschaften/Wechselwirkungen ab, Anspielung auf emergentes Verhalten
- Prädiktiv, obwohl statistisch

Bonbon: Es kann keine konsistente konsequent klassische Statistische Mechanik nicht geben kann, essentiell quantenmechanisch

Stichworte

- Gibbs'sches Paradoxon
- Spezifische Wärme, speziell großer Moleküle
- Normierung der Zustandssumme
- Planck'sches Strahlungsgesetz

## 2 Thermodynamische Systeme

Thermodynamisches System:

Eine Menge von Materie - Gase, Fluide, Festkörper - deren physikalischen Eigenschaften eindeutig und vollständig durch Angabe bestimmter makroskopischer Variablen beschrieben werden kann.

Ein thermodynamisches System heißt

- abgeschlossen oder isoliert, wenn es nichts mit Umwelt austauscht.  
Gesamtenergie, Teilchenzahl und Volumen sind erhalten und damit zur Beschreibung des Systems geeignet.  
Beispiel: Perfekte Thermoskanne
- geschlossen, wenn es keine Materie mit Umwelt austauscht.  
Energieaustausch ist erlaubt. Temperatur wird wichtige Größe  
Beispiel: Milchtüte
- offen, sonst. Austausch von Energie und Teilchen erlaubt.  
Chemisches Potential wird wichtige Größe
- homogen, wenn es in allen Bereichen gleich ist
- inhomogen, wenn es verschiedene Phasen aufweist  
Beispiel: flüssige und gasförmige Phase
- Workhorse der Thermodynamik: Das ideale Gas

Zustandsgrößen sind makroskopische Variablen, die den Zustand des Systems charakterisieren.

Beispiele: Volumen, Energie, Entropie, Temperatur, Druck

- Sie sind wegunabhängig, hängen nicht davon ab, wie das System in seinen Zustand gekommen ist
- extensiv: proportional zur Systemgröße  
Beispiele: Volumen, Energie
- intensiv: unabhängig von Systemgröße  
Beispiele: Temperatur, Druck

### Thermodynamische Zustandsgleichungen

- stellen Beziehungen zwischen Zustandsgrößen dar
- werden in der Thermodynamik meist empirisch bestimmt
- haben eingeschränkten Gültigkeitsbereich
- Systematische Ableitung in der Statistischen Mechanik

### Thermodynamischer Limes:

$$N \rightarrow \infty, \quad V \rightarrow \infty, \quad \frac{N}{V} = \rho = \text{const.}$$

### Thermodynamisches Gleichgewicht:

- Die (makroskopischen) Zustandsgrößen ändern sich nicht.
- Die Mikrozustände natürlich dauernd.

## 3 Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

### 3.1 Thermodynamische Zustandsgleichungen

Thermische Zustandsgleichung setzt  $p$ ,  $V$ ,  $T$  und  $N$  in Beziehung

- Beispiel: Ideales Gas
  - Boyle (1664) und Mariotte (1676):  $pV = \text{const.}$  für  $T = \text{const.}$
  - Gay-Lussac: (1802):  $\frac{V}{T} = \text{const.}$  für  $p = \text{const.}$

Zusammen, siehe Übung:

$$\frac{pV}{T} = \text{const.} \propto N, \text{ da extensiv}$$

ergibt Gasgleichung:

$$pV = NkT \quad \text{oder} \quad p = \rho kT$$

mit Boltzmann-Konstante

$$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$$

Gilt für geringe Drücke, geringe Dichte, hohe Temperaturen und im thermodynamischen Limes

- Beispiel: Reales Gas

Ideales Gas vernachlässigt:

- Eigenvolumen  $b$  der Teilchen

$$V \rightarrow V - Nb$$

Kleiner Effekt

- Attraktive Wechselwirkung der Teilchen bewirkt Druckminderung  $p_{\text{innen}}$   
Proportional zur quadrierten Dichte :  $\left(\frac{N}{V}\right)^2$

$$p_{\text{ideal}} = p_{\text{real}} + p_{\text{innen}}, \quad p \rightarrow p + \left(\frac{N}{V}\right)^2 a$$

Relevanter Effekt

- Ergibt van der Waals Gleichung (1873), siehe Übung

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

Systematische Herleitung in Statistischer Mechanik

Kalorische Zustandsgleichung: Eine Energiegleichung

Betrachte Ideales Gas in abgeschlossenem System:

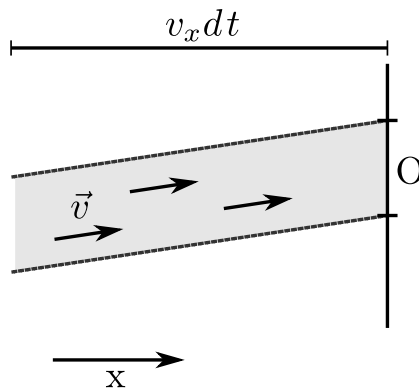
- Im thermischen Gleichgewicht ändern sich die Geschwindigkeiten der Teilchen ständig
- Aber im Mittel werden immer gleich viele Teilchen in einem Geschwindigkeitskubus  $d^3v$  vorliegen

- Geschwindigkeits-Verteilung  $f(\vec{v})$  ändert sich nicht

Es gilt  $\int_{-\infty}^{\infty} f(\vec{v}) d^3v = 1$  und Anzahl  $dN$  von Teilchen im Kubus  $d^3v$

$$dN = N f(\vec{v}) d^3v$$

- Druck entsteht durch Impulsübertrag bei Reflexion an Wänden  
Sei  $x$ -Achse senkrecht zu Wand-Flächenelement  $O$ , Impulsübertrag:  $2mv_x$
- Frage: Wieviele Teilchen mit Geschwindigkeit  $\vec{v}$  treffen in  $dt$  auf  $O$  ?



Anzahl der Teilchen in Parallelepipiped

$$dN = N \frac{dV}{V} f(\vec{v}) d^3v$$

mit  $dV/V$  Bruchteil des Volumens des Epipeds vom Gesamtvolumen mit  $dV = O v_x dt$

- Damit Kraftstoß  $dF_O$  auf Fläche  $O$

$$dF_O dt = 2mv_x dN = 2N m v_x^2 f(\vec{v}) d^3v \frac{O dt}{V}$$

”Kürze”  $dt$  und sammle alle Teilchen mit positiver Geschwindigkeit  $v_x$  auf:

$$p = \frac{1}{O} \int dF_0 = \frac{N}{V} \int_0^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z f(\vec{v}) 2m v_x^2$$



Beachte:  $f(\vec{v})$  kann nicht von Richtung von  $\vec{v}$  abhängen, nur von  $|\vec{v}|$   
 Folge:

$$\int_0^\infty dv_x \dots = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty dv_x \dots$$

- Damit

$$pV = mN \int_{-\infty}^\infty d^3v f(\vec{v}) v_x^2$$

Integral: Mittlere quadradratische Geschwindigkeit senkrecht zur Fläche

- Wegen Isotropie

$$\int_{-\infty}^\infty d^3v f(\vec{v}) v_x^2 = \langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$$

Wegen

$$\vec{v}^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

gilt

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle \vec{v}^2 \rangle$$

und

$$pV = mN \frac{1}{3} \langle \vec{v}^2 \rangle = \frac{2}{3} N \langle \epsilon_{kin} \rangle, \quad \langle \epsilon_{kin} \rangle : \text{ mittlere kinetische Energie eines Teilchens}$$

- Mit  $pV = NkT$  und  $E = N \langle \epsilon_{kin} \rangle$  erhalten wir

$$E = \frac{3}{2} NkT$$

- Beachte:  $f(\vec{v})$  muss nicht bekannt sein
- Temperatur erklärt sich aus kinetischer Energie

Termin14

## 3.2 Mathematisches Vorspiel

- Erinnere Taylorentwicklung

$$f(x) = f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) + \dots$$

oder infinitesimal:  $df(x) = f'(x)dx$

- Mehr-dimensionaler Fall

$$df(x, y) = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x dy$$

Beschreibt Tangentialebene

- Definition: Das totale (oder vollständige oder exakte) Differential einer differenzierbaren Funktion ist

$$df = \sum_{i=1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i = \vec{\nabla} f \cdot d\vec{x}$$

mit

$$\vec{F}(\vec{x}) = \vec{\nabla} f(\vec{x})$$

$f$  ist Stammfunktion von  $\vec{F}$

- Wegintegral über  $\vec{F}$  hängt nur von Anfangs- und Endpunkt ab, aber nicht vom Integrationsweg.
- Beispiel: Arbeit  $W$  an Teilchen entlang einer Kurve  $C$  von  $\vec{x}_1$  nach  $\vec{x}_2$  in konservativem Kraftfeld  $\vec{F}(\vec{x})$  mit Potential  $V(\vec{x})$

$$W = \int_C \vec{F}(\vec{x}) \cdot d\vec{x} = - \int_C \vec{\nabla} V(\vec{x}) \cdot d\vec{x} = -V(\vec{x}_2) + V(\vec{x}_1)$$

- Test auf Exaktheit:

Sei  $f(x, y)$  zweimal differenzierbare Funktion mit

$$df(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy = \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} dx \\ dy \end{pmatrix} = \vec{F} \cdot d\vec{x}$$

Es gilt der Satz von Schwarz

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

oder

$$\frac{\partial F_y}{\partial x} = \frac{\partial F_x}{\partial y}$$

Damit: Drehe es herum. Gehe von beliebigem Differential und damit  $\vec{F}(\vec{x})$  aus und teste, ob es exakt ist.

- Beispiele:

- In 1-D ist jedes Differential trivial exakt
- Betrachte

$$\vec{F} \cdot d\vec{x} = y dx + x dy$$

Dann gilt

$$\frac{\partial F_x}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial x} = 1 - 1 = 0$$

und das Differential ist exakt

- Betrachte

$$\vec{F} \cdot d\vec{x} = yx dx + x^2 dy$$

Es folgt

$$\frac{\partial F_x}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial x} = x - 2x = -x \neq 0$$

und das Differential ist nicht exakt.

- Nicht-exakte Differentiale:

- Wegintegral hängt vom Weg ab
- werden mit  $\underline{\delta}f$  bezeichnet

- In drei Dimensionen

$$df = \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} dx \\ dy \\ dz \end{pmatrix} = \vec{F} \cdot d\vec{x}$$

$$\text{rot} \vec{F} = 0 \implies df \text{ ist vollständiges Differential}$$

- Integrierender Faktor

- Trick, aus einem nicht-exakten Differential ein exaktes zu machen
- Betrachte zweites Beispiel und ergänze  $\frac{1}{x}$

$$\frac{1}{x} (yx \, dx + x^2 \, dy)$$

- Es folgt

$$\frac{\partial F_x}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial x} = 1 - 1 = 0$$

ein exaktes Differential.

- $\frac{1}{x}$  ist der integrierende Faktor für nicht exaktes Differential  $yx \, dx + x^2 \, dy$
- Siehe Übung

### 3.3 Innere Energie und Temperatur, 0. Hauptsatz

Ein isoliertes System erhält die Gesamtenergie.

Diese innere Energie  $U$  ist

- die Summe aller Energien
- eine Zustandsgröße
- extensiv
- im allgemeinen in Bezug auf ihre Änderung interessant

Beispiel: Ideales Gas

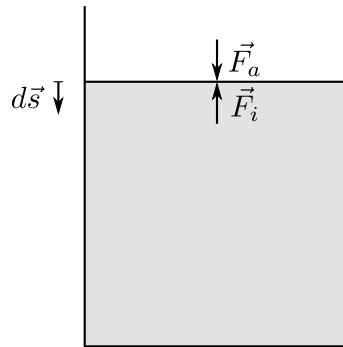
$$U = \frac{3}{2} N k T$$

- Der 0. Hauptsatz: Es gibt eine intensive Zustandsvariable Temperatur  $T$ , so dass sich Systeme genau dann miteinander im thermischen Gleichgewicht befinden, wenn sie den selben Wert von  $T$  aufweisen.
- Bei einem isolierten System ist die innere Energie identisch mit der aus Mechanik und Elektrodynamik bekannten Gesamtenergie.
- Für nicht-isolierte Systeme kommt noch Arbeit und/oder Wärmeaustausch hinzu.

### 3.4 Arbeit

- Die innere Energie  $U$  ist im isolierten System erhalten.
- $U$  ändert sich aber bei Interaktion mit Umgebung.

Betrachte Kolben, der mit Kraft  $\vec{F}_a$  auf System drückt



Im Gleichgewicht:  $\vec{F}_a = -\vec{F}_i$

Verschiebe Kolben um  $d\vec{s}$

$$\delta W = \vec{F}_a \cdot d\vec{s} = -\vec{F}_i \cdot d\vec{s}$$

Vorzeichenkonvention:

- System leistet Arbeit, Energie wird abgeführt:  $\delta W < 0$
- Am System wird Arbeit geleistet, Energie wird zugeführt:  $\delta W > 0$

Da  $\vec{F}_a \parallel d\vec{s}$  und  $dV = A ds$ , folgt

$$\vec{F}_i \cdot d\vec{s} = \frac{F_i}{A} A ds = p dV$$

und somit:

$$\delta W = -p dV, \quad \text{beachte: } dV < 0$$

Beachte: Die Arbeit ist keine Zustandsgröße

Beispiel: Kompression eines Gases

$$V_1 \rightarrow V_2, \quad V_2 < V_1$$
$$\Delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$$

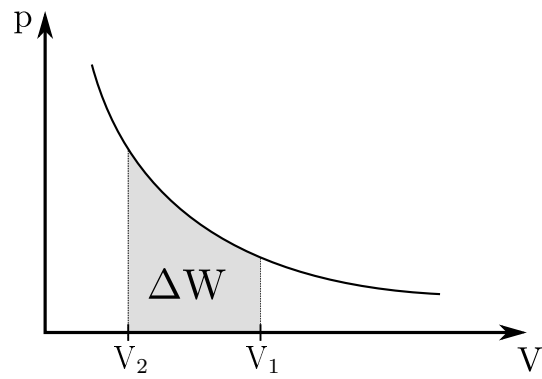
Proof by examples:

- Isotherme Kompression

$$N = \text{const.}, \quad T = \text{const.}$$

Mit

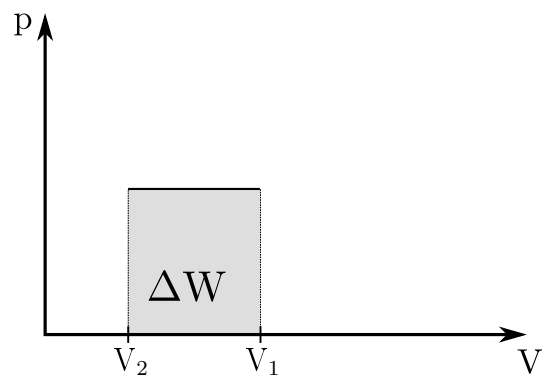
$$\begin{aligned} pV &= NkT \\ p(V) &= \frac{NkT}{V} \\ \Delta W &= - \int_{V_1}^{V_2} \frac{NkT}{V} dV \\ &= NkT \log \left( \frac{V_1}{V_2} \right) \end{aligned}$$



- Isobare Kompression

$$N = \text{const.}, \quad p = p_0 = \text{const.}$$

$$\Delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p_0 dV = -p_0(V_2 - V_1)$$



- Ergo:  $\Delta W$  hängt vom Vorgehen ab.

Es gilt:

- Die Größe  $X$  ist genau dann eine Zustandsgröße, wenn sie ein vollständiges Differential  $dX$  besitzt.

1. week

Weitere Beispiele für Arbeit

- Änderung der elektrischen Ladung  $q$  im elektrischen Potential  $\phi$

$$\delta W = \phi dq$$

Widerstand des Systems gegen Zuführung weiterer Ladung analog zu Druck als Widerstand gegen Kompression

- Änderung der Teilchenzahl  $N$ , mit chemischem Potential  $\mu$

$$\delta W = \mu dN$$

Widerstand gegen Zuführung von weiteren Teilchen

- $\delta W$  ist immer ein Produkt aus einer intensiven und einer extensiven Zustandsgröße, Energie-konjugierte Variablen
- Alle Arten von Arbeit können (im Prinzip) ineinander überführt werden

Integrierender Faktor revisited:

- $\delta W$  kein exaktes Differential

$$\delta W = -pdV$$

- $1/p$  ist integrierender Faktor

$$dV = -\frac{1}{p}\delta W$$



### 3.5 Wärme

Antoine Laurent de Lavoisier (1787) Kalorische Theorie: Wärme als Substanz

- Ein weiteres Element, nicht zu erzeugen, nicht zu vernichten
- Unsichtbar
- Gewichtlos
- Selbstabstoßend, darum gleichen sich Temperaturunterschiede aus
- Lockerung der Moleküle durch Ansammlung der kalorischen Substanz führt zum Schmelzen/Verdampfen
- Widerlegung der Theorie: Sir Benjamin Thompson, Graf Rumford (1789) Gegenbeispiel: Reibung (beim Bohren von Kanonen)

Mayer (1845):

Wärme ist eine Form der Energie(änderung), keine Zustandsgröße.

Definition:

$\delta Q$  ist die Wärmemenge, die eine Temperaturänderung einer Substanz von  $dT$  bewirkt

$$\delta Q = C(T) dT$$

mit  $C$ , der totalen Wärmekapazität der erwärmten Substanz

- $C$  ist extensive Größe, da  $\delta Q$  extensiv und  $dT$  intensiv
- Zur Charakterisierung einer Substanz besser intensive Größe:

$$c = \frac{C}{N} \quad \text{spezifische Wärme(kapazität)}$$

oder

$$c_M = \frac{N_A}{N} C \quad \text{molare spezifische Wärme(kapazität)}$$

mit Avogadro-Konstante  $N_A \approx 6 \cdot 10^{23}$  die Anzahl der Teilchen pro Mol (12 g C<sup>12</sup>)

$C_V$  und  $C_p$

- Wärmekapazität hängt von Prozessführung ab,  $p = \text{konstant}$  ( $C_p$ ) oder  $V = \text{konstant}$  ( $C_V$ )
- Allgemeinen gilt  $C_p > C_V$ , da bei  $p = \text{const.}$  auch Volumenausdehnungsarbeit geleistet werden muss
- Betrachte ideales Gas bei  $V = \text{const.}$  und Temperaturänderung  $dT$

$$dU = dQ = \delta Q = C_V dT$$

Dann gilt

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Ideales Gas:

$$\begin{aligned} U &= \frac{3}{2} NkT \\ C_V &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk \\ c_V &= \frac{C_V}{N} = \frac{3}{2} k \end{aligned}$$

Termin15

### 3.6 Der 1. Hauptsatz

Ein System, das mit Umgebung Arbeit  $\delta W$  und Wärme  $\delta Q$  austauscht, verändert seine innere Energie  $U$  nach

$$dU = \delta W + \delta Q$$

Vorzeichenkonvention:

- $\delta Q > 0$  : dem System zugeführte Wärme
- $\delta Q < 0$  : vom System abgegebene Wärme
- $\delta W > 0$  : dem System zugeführte Arbeit

- $\delta W < 0$  : vom System abgegebene Arbeit

Beachte:

- Energieerhaltung
- Innere Energie  $U$  ist eine Zustandsgröße
- $dU$  damit ein vollständiges Differential
- $\delta W$  und  $\delta Q$  im allgemeinen pfadabhängig, keine vollständigen Differentiale
- Interpretation: Es gibt kein Perpetuum mobile (sich ständig Bewegendes)  
1. Art, d.h. keine Maschine, die nichts anderes macht als Arbeit zu leisten
- Seit 1775: Französische Akademie der Wissenschaften nimmt keine Vorschläge mehr an

Anwendung:

Betrachte Zustandsgleichung des idealen Gases

$$pV = NkT$$

- Im folgenden  $N$  konstant.
- 3 Variablen:  $p$ ,  $V$  und  $T$   
Hält man jeweils eine konstant, ergeben sich drei mögliche Prozesse.
- 4. Prozess: Adiabatischer Prozess mit  $\delta Q=0$

Ausgangspunkt: 1. Hauptsatz mit  $U(V, T)$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

Betrachte ideales Gas

$$\begin{aligned} U &= \frac{3}{2}NkT \\ C_V &= \frac{3}{2}Nk \\ pV &= NkT \end{aligned}$$

- $V = V_0 = \text{konstant}$ . Isochore Zustandsänderung

Experiment: Erhitzen von Gas in geschlossenem Gefäß von  $T_1$  nach  $T_2$

$$(V_0, p_1, T_1) \xrightarrow{\Delta Q} (V_0, p_2, T_2)$$

In Abhängigkeit von Änderung von  $T$

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q - p \underbrace{dV}_{=0} = \delta Q = dQ = C_V dT \\ \Delta U &= U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_2 - T_1) = \Delta Q \end{aligned}$$

In Abhängigkeit von Änderung von  $p$

Mit  $T_i = \frac{p_i V_0}{Nk}$  folgt:

$$\Delta U = \frac{C_V V_0}{Nk} (p_2 - p_1)$$

Merke :

$$\Delta U = \Delta Q = C_V (T_2 - T_1) \quad (1)$$

- $p = p_0 = \text{konstant}$ . Isobare Zustandsänderung

$$(V_1, p_0, T_1) \xrightarrow{\Delta Q, \Delta W} (V_2, p_0, T_2)$$

Experiment: Gefäß mit flexibler masseloser Abdeckung unter Luftdruck

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$\Delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p_0 dV = -p_0 (V_2 - V_1)$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_2 - T_1) = \frac{C_V p_0}{Nk} (V_2 - V_1)$$

Damit Wärmeänderung:

$$\Delta Q = \Delta U - \Delta W = p_0 \left( \frac{C_V}{Nk} + 1 \right) (V_2 - V_1)$$

Mit

$$V_i = \frac{NkT_i}{p_0}$$

folgt

$$\Delta Q = (C_V + Nk)(T_2 - T_1)$$

Merke:

- $\Delta Q$  ist wegen Ausdehnungsarbeit im isobaren Fall größer als in isochoren, Gl. (1).
- Für ideales Gas gilt

$$C_p = C_V + Nk = \frac{5}{2}Nk$$

- $T = T_0 = \text{konstant}$ . Isotherme Zustandsänderung

$$(V_1, p_1, T_0) \xrightarrow{\Delta Q, \Delta W} (V_2, p_2, T_0)$$

Experiment: Expansion in Gefäß im Wärmebad

$$\begin{aligned} U &= \frac{3}{2}NkT_0 \rightarrow \Delta U = 0 \\ \Delta W &= - \int_{V_1}^{V_2} p(V)dV = -NkT_0 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -NkT_0 \log\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = NkT_0 \log\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \\ \Delta Q &= -\Delta W = NkT_0 \log\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \end{aligned}$$

- $\delta Q=0$ . Adiabatischer Prozess, kein Wärmeaustausch

Experiment: Isoliertes Gefäß

$$(V_1, p_1, T_1) \xrightarrow{\Delta W} (V_2, p_2, T_2)$$

Mit

$$\begin{aligned} dU &= \delta W + \underbrace{\delta Q}_{=0} = \delta W = dW \\ dU &= C_V dT \\ dW &= -pdV = -\frac{NkT}{V}dV \end{aligned}$$

folgt:

$$\begin{aligned}\frac{C_V}{T} dT &= -\frac{Nk}{V} dV \\ C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} &= -Nk \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ C_V \log\left(\frac{T_2}{T_1}\right) &= -Nk \log\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \\ \frac{T_2}{T_1} &= \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{-\frac{Nk}{C_V}} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{2/3}\end{aligned}$$

Entsprechend, mit Hilfe der Gasgleichung: Die Adiabaten-Gleichungen:

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{5/2} = \frac{p_2}{p_1}, \quad \frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{5/3}$$

$pV$ -Adiabaten (Isentropen) verlaufen mit  $pV^{5/3} = \text{const.}$  steiler als Isothermen mit  $pV = \text{const.}$

#### Lessons learned

- Für ideales Gas gilt:

$$pV = NkT, \quad U = \frac{3}{2}NkT, \quad C_V = \frac{3}{2}Nk$$

- Wärme ist kein Stoff
- Wärme und Arbeit sind keine exakten Differentiale
- Innere Energie ist exaktes Differential und damit erhalten
- Adiabaten verlaufen steiler als Isothermen

Die d-Zoologie<sup>1</sup>:  $\partial$ ,  $d$ ,  $\delta$ ,  $\Delta$

- $\partial$ : partielle Ableitung

$$\frac{d}{dx}f(y(x)) = \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial x}$$

- $d$ : exaktes Differential

$$df(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy$$

mit

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

- $\delta$ : nicht exaktes Differential

$$\delta f(x, y) = g(x, y)dx + h(x, y)dy$$

mit

$$\frac{\partial g}{\partial y} \neq \frac{\partial h}{\partial x}$$

- $\Delta$ : Endliche Änderung

$$\Delta W = \int_{V_1}^{V_2} dV \dots$$

## 4 Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

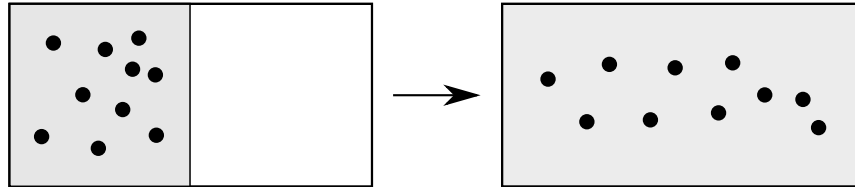
Extremalprinzipien in der Physik:

- Klassische Mechanik: Minimierung der Wirkung, Hamilton'sches Prinzip, Euler-Lagrange Gleichungen
- Optik: Fermat'sches Prinzip: Kürzeste optische Weglänge
- Dissipatives mechanisches System: Minimierung der Energie
- Globales "als ob" vs. lokales "what's next"

---

<sup>1</sup>Auch als Deologie bezeichnet

- Was ist Extremalprinzip für Ausdehnung eines Gases ?



Beachte: Für ideales Gas ändert sich hierbei die innere Energie nicht

- Allgemein: Gibt es ein Extremalprinzip, das für die Einstellung eines Gleichgewichtes "verantwortlich" ist ?

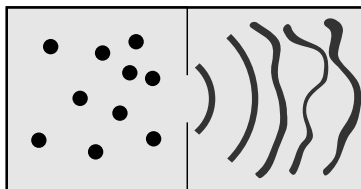
#### 4.1 Reversible und irreversible Prozesse

- Beobachtung: Im isoliertem System laufen Zustandsänderungen "von selbst" "spontan" ab, bis Gleichgewichtszustand erreicht ist. Diese Art von Änderungen sind irreversibel, d.h. kehren sich von selbst nicht um.

Beispiele:

– Aus der Thermodynamik:

- \* Ausdehnung eines Gases von kleinem in grosses Volumen





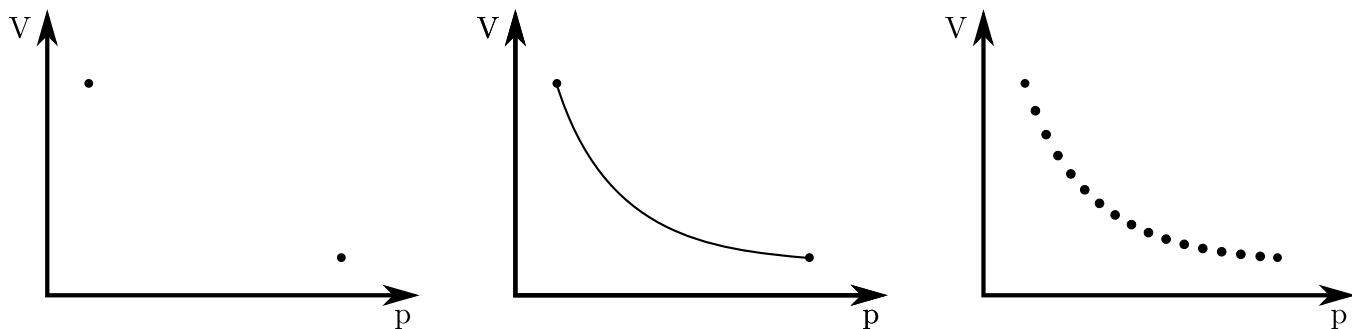
\* Temperatenausgleich

- Aus der Mechanik: Pendel mit Reibung

Spontane Umkehrung ist nie beobachtet worden. Ist aber energetisch (1. Hauptsatz) möglich

Aber beachte: Tropfen Wasser genau in Mitte eines Wasserglases, Spinecho

- Eigenschaften von irreversiblen thermodynamischen Prozessen:
  - Irreversible Prozesse laufen über Nichtgleichgewichtszustände ab
  - Zustandsgrößen, z.B.  $p$ , haben während des Prozesses keine global definierten Werte. Es gibt räumliche Inhomogenitäten
  - Klar machen an Ausdehnung von kleinem in grosses Volumen
- Reversible Prozesse laufen über Gleichgewichtszustände
  - Idealisierung: Ist System im Gleichgewicht, passiert nix
  - Zustandsgrößen haben zu jedem Zeitpunkt definierte Werte.
  - Totale Änderung der Zustandsgrößen kann über Integration bestimmt werden.
- Realistische Näherung: Quasi-reversible Prozesse
  - Infinitesimale, langsame quasi-statische Änderung der Zustandsgrößen
  - "Langsam": Änderung langsamer als Relaxationszeit des Systems



### Beispiel: Isotherme Expansion

Irreversible Prozessführung (Graphik ist suboptimal, bessere Graphik in Vorlesung)

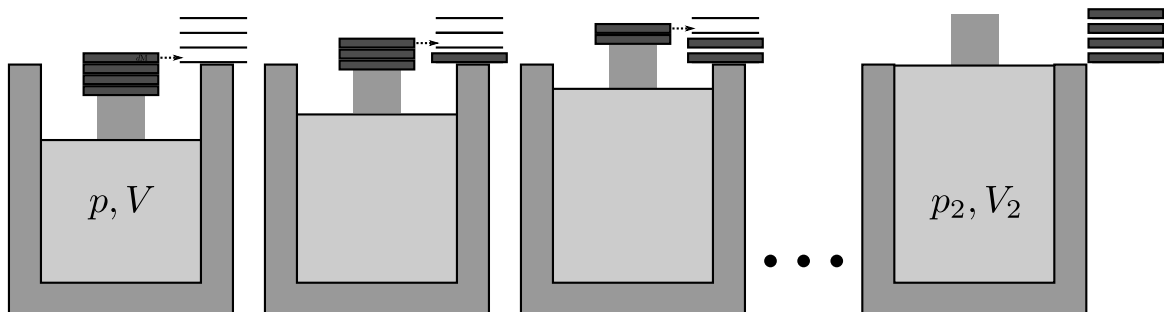
- Abrupte Wegnahme des Gewichtes, zur Seite stellen
- Gas dehnt sich (turbulend) auf Volumen  $V_2$  aus (minimalstes Restgewicht)



- Es wird keine Arbeit geleistet,  $\delta W = 0$ .
- Prozess irreversibel, da zur Seite gelegtes Gewicht nicht nach oben hüpfen kann

### Reversible Prozessführung

- Verkleinere Masse schrittweise um  $dM$  und hebe Massestücke an entsprechender Höhe auf
- Mache dies so langsam, dass System stets im (Quasi-)Gleichgewicht bleibt



- System leistet Arbeit

$$\Delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -NkT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -NkT \log \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

- Prozess reversibel, da man Massenstücke  $dM$  sukzessive wieder auflegen kann.

Der 1. Hauptsatz gilt unabhängig von Prozessführung

- Damit

$$dU = \delta W_{rev} + \delta Q_{rev} = \delta W_{irr} + \delta Q_{irr}$$

- Expansion

$$\begin{aligned} \delta W_{irr} &\geq \delta W_{rev} = -pdV \\ \delta Q_{irr} &\leq \delta Q_{rev} = \text{siehe Kap. 4.3} \end{aligned}$$

- Beachte:  $\delta W = pdV$  gilt nur bei reversibler Prozessführung
- Bei reversibler Prozessführung wird am meisten Arbeit verrichtet (Expansion), bzw. am wenigsten benötigt (Kompression)
- Bei irreversibler Prozessführung wird Teil der Arbeit in (Ab-)wärme verwandelt
- Wieder einmal:  
 $\delta W$  und  $\delta Q$  hängen von der Prozessführung ab.  
 Sie können daher keine Zustandsgrößen sein

Der 1. Hauptsatz reicht zur Beschreibung irreversibler Prozesse nicht aus, da er sie nicht verbietet:  
Es braucht weitere Zustandsgröße

Termin16

## 4.2 Carnot'scher Kreisprozess

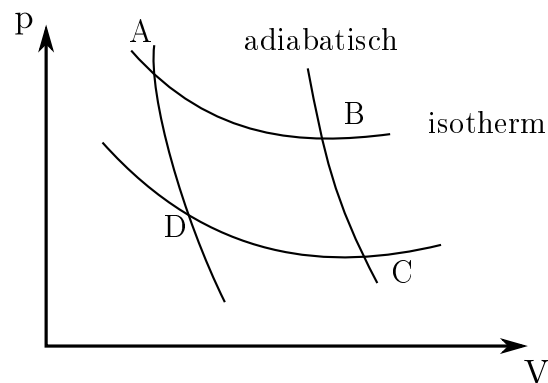
Betrachte Kreisprozess

- Arbeitsmedium wird nach Reihe von Zustandsänderungen wieder in Ausgangszustand gebracht
- Es gilt

$$\oint dU = 0$$

Carnot'scher Kreisprozess (1824)

- Beispiel für Wärmekraftmaschine
- Arbeitsmedium: Ideales Gas
- Besteht aus zwei isothermen und zwei adiabatichen Prozessen



Die vier Prozesse:

- $A \rightarrow B$ : Isotherme Expansion,  $T = T_h$

$$\begin{aligned}\Delta U_{AB} &= 0 \\ \Delta Q_{AB} &= -\Delta W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} p dV = NkT_h \log \left( \frac{V_B}{V_A} \right) > 0\end{aligned}$$

System verrichtet Arbeit,  $\Delta Q_{AB}$  wird aus dem Wärmebad aufgenommen.

- $B \rightarrow C$ : Adiabatische Expansion,  $\Delta Q_{BC} = 0$

$$\frac{T_l}{T_h} = \left( \frac{V_B}{V_C} \right)^{2/3}$$

System verrichtet Arbeit und kühlt ab. Geleistete Arbeit wird der inneren Energie entnommen

$$\Delta U_{BC} = \Delta W_{BC} = \int_{T_h}^{T_l} C_V dT = C_V(T_l - T_h) < 0$$

- $C \rightarrow D$ : Isotherme Kompression,  $T = T_l$ ,  $\Delta U_{CD} = 0$

$$\Delta Q_{CD} = -\Delta W_{CD} = NkT_l \log \left( \frac{V_D}{V_C} \right) < 0$$

Arbeit wird zugeführt, Wärme ans Wärmebad abgegeben

- $D \rightarrow A$ : Adiabatische Kompression,  $\Delta Q_{DA} = 0$

$$\frac{T_h}{T_l} = \left( \frac{V_D}{V_A} \right)^{2/3}$$

$$\Delta U_{DA} = \Delta W_{DA} = C_V(T_h - T_l) > 0$$

Dem System wird Arbeit zugeführt

Energiebilanz:

$$\Delta U_{total} = \sum_{i=1}^4 \Delta U_{i,i+1_{modulo 4}} = C_V(T_l - T_h) + C_V(T_h - T_l) = 0$$

Glück gehabt ! :-)

Wärme und Arbeit:

$$\Delta Q_{AB} = NkT_h \log \left( \frac{V_B}{V_A} \right) > 0 \quad (2)$$

$$\Delta Q_{CD} = NkT_l \log \left( \frac{V_D}{V_C} \right) < 0 \quad (3)$$

- Mit

$$\left(\frac{T_h}{T_l}\right)^{3/2} = \frac{V_B}{V_C} = \frac{V_A}{V_D}$$

folgt

$$\Delta Q_{total} = Nk \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right) (T_h - T_l) > 0 \quad (4)$$

- Wärme wird zugeführt
- Und damit wegen  $\Delta U = 0$

$$\Delta W_{total} = -\Delta Q_{total} < 0$$

Arbeit wird verrichtet.

- Eine Maschine, die Wärme in Arbeit umwandelt !

Aber wie gut ?

- Wirkungsgrad  $\eta$ : Der in Arbeit umgewandelte Teil der aufgenommenen Wärme

$$\eta = \frac{|\Delta W_{total}|}{\Delta Q_{AB}} = \frac{\Delta Q_{AB} + \Delta Q_{CD}}{\Delta Q_{AB}} = 1 + \frac{\Delta Q_{CD}}{\Delta Q_{AB}} = 1 - \frac{T_l}{T_h} < 1 \quad (5)$$

Wärme kann nie vollständig in Arbeit umgewandelt werden.

- Übung: Man kann zeigen: Im beliebigen Kreisprozess bildet Gl. (5) obere Schranke für  $\eta$
- Beispiel Wärmekraftwerk:  
 $T_h = 800K, T_l = 300K$

$$\begin{aligned} \eta_{ideal} &= 1 - \frac{300K}{800K} = \frac{5}{8} \approx 60\% \\ \eta_{real} &\approx 45\% \end{aligned}$$

2. week

### 4.3 Thermodynamische Definition der Entropie

- Gl. (4): Wie zu erwarten:  $Q$  im Carnot-Prozess keine Zustandsgröße
- Aus Gl. (2, 3) folgt aber

$$\frac{\Delta Q_{AB}}{T_h} + \frac{\Delta Q_{CD}}{T_l} = 0$$

- Zerlege den Prozess in infinitesimal kleine Teilstücke, so folgt:

$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$$

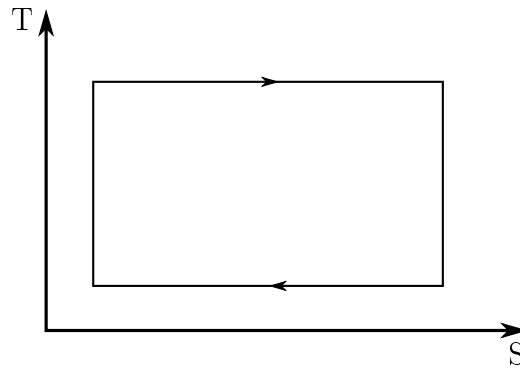
$\frac{1}{T}$  ist der integrierende Faktor, der aus dem nicht-exakten Differential  $\delta Q_{rev}$  ein exaktes und damit eine Zustandsgröße macht !

- Man kann zeigen:
  - $\frac{\delta Q}{T}$  ist für jeden reversiblen Kreisprozess ein exaktes Differential, Übung ?
  - Ebenso für jeden reversiblen thermodynamischen Prozess
- Ergo: Es muss eine Zustandsvariable geben, die durch

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}, \quad S_B - S_A = \int_{Zustand A}^{Zustand B} \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

definiert ist

- Die Größe  $S$  heißt Entropie, Clausius (1865)
  - Kunstwort aus  $\epsilon\nu =$  in und  $\tau\rho\sigma\pi\eta =$  Verwandlung: Entropie
  - "Da die Entropie ebenso wichtig ist, soll sie auch so ähnlich heissen wie die Energie"
  - "Wandlungspotential", misst "Energieentwertung"
  - Damit wird auch "Isentrope" bei adiabatischer Zustandsänderung klar
- Carnot-Maschine im S-T Diagramm



- Für reversible Prozesse gilt

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

- $S$  ist extensiv
- Bei irreversibler Prozessführung gilt

$$\delta Q_{irr} \leq \delta Q_{rev} = TdS$$

- Für mikroskopischen Zugang zur Entropie, der Vortrag am Do. 21.7

Entropie des idealen Gases in Abhängigkeit von  $T$  und  $V$

- Sei  $N = \text{const.}$
- 1. Hauptsatz

$$dU = TdS - pdV$$

mit Zustandsgleichungen

$$U = \frac{3}{2}NkT, \quad pV = NkT$$



- Damit 1. Hauptsatz aufgelöst nach  $dS$

$$dS = \frac{3}{2}Nk \frac{dT}{T} + Nk \frac{dV}{V}$$

Startend von Zustand  $(T_0, V_0)$  mit Entropie  $S_0$ , integriere auf

$$S(T, V) - S_0(T_0, V_0) = \frac{3}{2}Nk \log \frac{T}{T_0} + Nk \log \frac{V}{V_0} = Nk \log \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left( \frac{V}{V_0} \right) \right] \quad (6)$$

Ergebnis: Entropie nimmt mit  $T$  und  $V$  zu

- Betrachte (irreversible) freie Ausdehnung eines idealen Gases von kleinem in grosses Volumen in geschlossenem System
  - Thermisch isoliert:  $\Delta Q = 0$
  - Volumenerhöhung:  $\Delta V > 0$
  - Es wird keine Arbeit verrichtet:  $\Delta W = 0$
  - 1. Hauptsatz:  $\Delta U = 0$ . Ideales Gas:  $U = U(T)$ , damit  $\Delta T = 0$
  - Aber Entropieänderung

$$\Delta S = S(T, V_1, N) - S(T, V_0, N) = Nk \log \frac{V_1}{V_0} > 0$$

- Erster Hinweis: Entropie auch jenseits von  $\frac{\delta Q_{rev}}{T}$  wichtig
- In Abhängigkeit von  $(T, p)$

$$S(T, p) - S_0(T_0, p_0) = Nk \log \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left( \frac{p_0}{p} \right) \right]$$

- Da Entropie extensiv muss gelten

$$S(T, p) = Nk \left( s_0(T_0, p_0) + \log \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left( \frac{p_0}{p} \right) \right] \right) \quad (7)$$

Details in der Statistischen Physik

Termin17

## 4.4 Der 2. Hauptsatz

- Clausius (1850)
- Betrachte abgeschlossenes System, es gilt

$$\delta Q_{irr} \leq \delta Q_{rev} = T dS$$

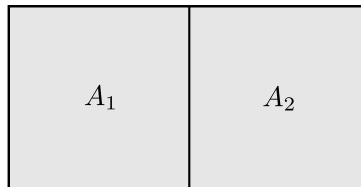
- Im Gleichgewicht:

$$\delta Q_{irr} = \delta Q_{rev} = 0 \implies dS = 0$$

Ergo: Die Entropie ist in einem abgeschlossenen System im Gleichgewicht extremal.

Minimum oder Maximum ?

- Betrachte ein zusammengesetztes, insgesamt isoliertes System



$$T_A \neq T_B$$

$t < 0$ : Subsysteme seien isoliert

$t \geq 0$ : Subsysteme gehen ins thermische Gleichgewicht

- Da

$$U_A + U_B = \text{const.} \implies dU_A = -dU_B$$

Mit

$$dU_A = \delta Q + \delta W = dQ = T_A dS_A$$

$$dU_B = T_B dS_B$$

- Entropie ist extensiv:

$$dS = dS_A + dS_B = \frac{dU_A}{T_A} + \frac{dU_B}{T_B}$$

$$dS = dU_B \left( \frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right)$$

Die Entropie ist nicht erhalten !

- Für  $T_B > T_A$ : Wärme fließt von  $B$  nach  $A \rightarrow dU_B < 0 \rightarrow dS > 0$
- Für  $T_B < T_A$ : Wärme fließt von  $A$  nach  $B \rightarrow dU_B > 0 \rightarrow dS > 0$
- Ist  $T_A \neq T_B$  läuft spontaner Prozess ab und es gilt  $dS > 0$
- Ist  $T_A = T_B$ : Thermisches Gleichgewicht und  $dS = 0$

2. Hauptsatz:

In einem abgeschlossenen System im thermischen Gleichgewicht gilt:

$$dS = 0, \quad S = \textit{maximal}$$

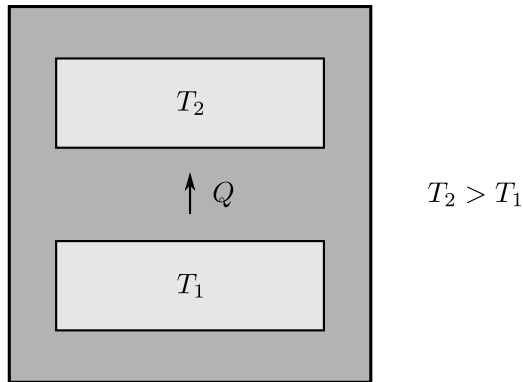
Für spontane Prozesse gilt:

$$dS > 0$$

Entropie definiert über ein Extremalprinzip den Gleichgewichtszustand.

Alternative Formulierungen

- Clausius: "Es gibt keinen thermodynamischen Prozess, der ausschließlich Wärme von einem kälterem in ein wärmeres Reservoir überführt. Es existiert keine ideale Kältemaschine"



Beweis:

- Da Gesamtsystem keine Arbeit leistet noch Wärme austauscht, kann es als abgeschlossen betrachtet werden.
- Sei  $T_1 < T_2$
- Dann:

$$dS_1 = -\frac{\delta Q}{T_1}, \quad dS_2 = \frac{\delta Q}{T_2}$$

Damit

$$dS = dS_1 + dS_2 = -\frac{\delta Q}{T_1} + \frac{\delta Q}{T_2} = \delta Q \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} < 0$$

Widerspruch

- Beachte: Wärme vom wärmeren zum kälteren Reservoir fließen lassen geht :-)
- Kelvin: "Es gibt keinen periodischen<sup>2</sup> thermodynamischen Prozess, der ausschließlich Wärme in Arbeit verwandelt. Es existiert keine ideale Wärmekraftmaschine"

oder

Planck: "Es gibt kein Perpetuum mobile 2. Art: Periodisch arbeitende Maschine, die Wärme zu 100 % in Arbeit umwandelt und speichert"

---

<sup>2</sup>periodisch ist wichtig, einzelne Prozesse können das. Erwinnere isotherme Expansion

Beweis:



- Nach einem Arbeitszyklus

$$\begin{aligned}\Delta U_M &= \underbrace{\Delta Q}_{>0} + \underbrace{\Delta W}_{<0} = 0 \\ \Delta U_{total} &= \Delta Q + \Delta W = 0\end{aligned}$$

1. Hauptsatz ist erfüllt

Betrachte 2. Hauptsatz

Nach einem Arbeitszyklus:

$$\begin{aligned}\Delta S_{total} &= \Delta S_B + \Delta S_M + \Delta S_S \geq 0 \\ \Delta S_B &= -\frac{\Delta Q}{T} < 0 \\ \Delta S_M &= 0 \\ \Delta S_S &= 0 \\ \Rightarrow \Delta S_{total} &< 0\end{aligned}$$

Widerspruch zum 2. Hauptsatz

- Mit Entropie lautet der 1. Hauptsatz für reversible Zustandsänderungen:

$$dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev} = TdS - pdV + \mu dN + \dots$$

Analogie:

Entropie für Austausch von Wärme entspricht Volumen bei Kompressionsarbeit gegen Druck

- "Wärmewertigkeit"

Für  $T_2 > T_1$  gilt

$$dS_1 = \frac{\delta Q}{T_1} > \frac{\delta Q}{T_2} = dS_2$$

Wärme bei höherer Temperatur ist "mehr wert" als bei niedriger.

An Beispiel Sonne => Erde => Weltraum klarmachen

3. Halb-  
woche

## 4.5 Fundamentalrelationen

- Betrachte Kombination von 1. Hauptsatz mit Entropie-Definition für reversible Prozesse

$$dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev} = TdS - pdV + \mu dN$$

Innere Energie  $U$  in Abhängigkeit der extensiven Zustandsgrößen  $S, V, N$ .

- $S, V, N$  werden als die natürlichen Variablen der inneren Energie bezeichnet
- Mit

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

ergeben sich die intensiven Zustandsgrößen

$$T(S, V, N) = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad p(S, V, N) = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N}, \quad \mu(S, V, N) = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{V,S} \quad (8)$$

- Die Kenntnis von  $U(S, V, N)$  bestimmt das thermodynamische System komplett

Daher wird

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (9)$$

auch als Fundamentalrelation oder Gibbs'sche Fundamentalform bezeichnet.

## Entropie-Darstellung

- Umstellen der Fundamentalrelation nach  $dS$  liefert Fundamentalrelation in der Entropie-Darstellung

$$dS(U, V, N) = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad (10)$$

$$dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}}_{1/T} dU + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N}}_{p/T} dV + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}}_{-\mu/T} dN$$

mit

$$T = T(U, V, N), \quad p = p(U, V, N), \quad \mu = \mu(U, V, N)$$

- $U, V, N$  sind die natürlichen Variablen der Entropie

## Zustandsgleichungen revisited

- Zustandsgleichungen: Relationen, die im Gleichgewicht zwischen den thermodynamischen Variablen eines Systems bestehen
- Bestimmungsgleichungen der intensiven Zustandsvariablen Gl. (8) liefern Zustandsgleichungen
- Beispiel: Ideales Gas
  - Rechnung analog zu Gl. (6, 7) liefert für Entropie in den natürlichen Variablen  $U, V, N$  :

$$S(U, V, N) = Nk \left( s_0(U_0, V_0, N_0) + \log \left[ \left( \frac{U}{U_0} \right)^{3/2} \left( \frac{V}{V_0} \right) \left( \frac{N_0}{N} \right)^{5/2} \right] \right)$$

- Damit

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} Nk \frac{1}{U} \quad \Longrightarrow \quad U = \frac{3}{2} NkT$$

$$\frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = \frac{Nk}{V} \quad \Longrightarrow \quad pV = NkT$$

## Variablentransformation

- Gleichungen (9) und (10) gehen direkt auseinander hervor
- Beachte:  $T$ ,  $p$ , und  $\mu$  hängen nicht von denselben Variablen ab
- Beispiel Temperatur

$$\begin{aligned} T(S, V, N) &=: f(S, V, N) && \text{Energie-Darstellung} \\ T(U, V, N) &=: g(U, V, N) && \text{Entropie-Darstellung} \end{aligned}$$

- Sei  $N = \text{const.}$
- Umrechnung  $T(S, V)$  in  $T(U, V)$  per Variablentransformation
- Start:  $T(S, V)$

$$dT(S, V) = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S dV$$

Für  $S \rightarrow U$ , betrachte  $S(U, V)$

$$dS(U, V) = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV$$

- Eingesetzt:

$$\begin{aligned} dT(U, V) &= \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV \right] + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S dV \\ &= \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left[ \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \right] dV \end{aligned}$$

- Ergo:  $f(S, V, N) \neq g(U, V, N)$



### Lessons learned

- Reversible und irreversible Prozesse
- Carnot'scher Kreisprozess funktioniert nur, weil Arbeit und Wärme keine exakten Differentiale sind
- Entropie als exaktes Differential und Zustandsgröße
- 2. Hauptsatz:  $dS \geq 0$ , im Gleichgewicht:  $S = \text{maximal}$
- Fundamentalrelationen
- Zustandsgleichungen folgen aus Bestimmungsgleichungen der intensiven Variablen

Termin18

## 5 Der 3. Hauptsatz der Thermodynamik

Auch als Nernst'sches Theorem (1918) bezeichnet.

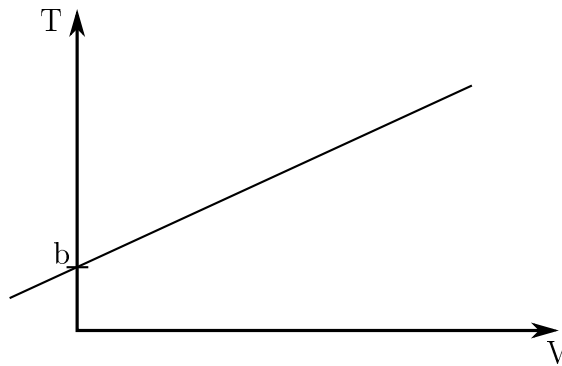
- Vor der Hand Existenz eines absoluten Nullpunktes der Temperatur nicht klar.
- Früher Verdacht: Erinnere Gay-Lussac: (1802)

$$\frac{V}{T} = \text{const. für } p = \text{const.}$$

Eingeschränkter Gültigkeitsbereich ?

- Ergibt affine Beziehung, Celsius, Fahrenheit, Kelvin

$$V = a(T - b)$$



- Er kann keine negativen Volumina geben:  $b = T_{min} = 0^\circ \text{ Kelvin}$

### 3. Hauptsatz

- Nernst: Für  $T \rightarrow 0$  gilt für isotherme Prozesse:

$$\Delta S \rightarrow 0$$

- Später von Planck verschärft:

$$T \rightarrow 0 \implies S \rightarrow 0$$

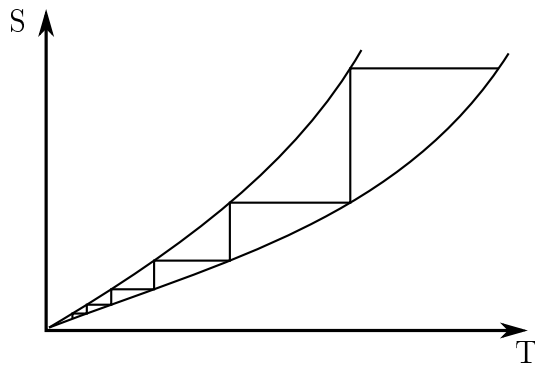
Impliziert Nernst'sche Formulierung

- Begründung und Ausnahmen in der Statistischen Mechanik

Drei Implikationen:

Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes

- Es ist unmöglich, den absoluten Nullpunkt der Temperatur in endlich vielen Schritten zu erreichen
- Beispiel: Abfolge von isothermer Kompression und adiabatischer Expansion zwischen zwei Volumina  $V_1$  und  $V_2$



- Allgemeinheit des Argumentes:

Egal was man macht, z.B. adiabatische Entmagnetisierung, alle Kurven gehen nach  $(S(T=0), T=0) = (0,0)$

Carnot Prozess mit  $T_l = 0$

- Erinnere:

Wirkungsgrad Carnot-Prozess:

$$\eta = 1 - \frac{T_l}{T_h}$$

Für  $T_l = 0 \implies \eta = 1$

- Entropie-Beiträge:

- isotherme Expansion bei  $T_h$ :  $\Delta S_{AB} = \frac{\Delta Q_{AB}}{T_h}$
- isotherme Kompression bei  $T_l$ :  $\Delta S_{CD} = \frac{\Delta Q_{CD}}{T_l}$
- Entropie in einem Zyklus:  $\Delta S_{total} = 0$

- Nun aber nach Nernst  $\Delta S_{CD} = 0$ , da  $T_l = 0$ , es knirscht im Gebälk

- Damit  $\Delta S_{AB} = 0$

- Maschine setzt keine Wärme um  $\implies \Delta W = \Delta Q = 0$

- Von Wirkungsgrad kann keine Rede sein
- Ergebnis gegen jede (klassische) Intuition
- Irgendwas stimmt da nicht !

Spezifische Wärme

- Erinnere

$$\delta Q = C_V dT, \quad dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad \text{ideales Gas: } C_V = \frac{3}{2}Nk = \text{const.}$$

- Damit

$$dS = C_V \frac{dT}{T}$$

und

$$S(T) = S(T=0) + \int_0^T dT' \frac{C_V}{T'}$$

3. Hauptsatz:  $S(T=0) = 0$

- Aber Integral

$$\int_0^T dT' \frac{C_V}{T'} = C_V \log \left( \frac{T}{0} \right)$$

divergiert !

$$S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^T dT' \frac{C_V}{T'} = S(T_0) + C_V \log \left( \frac{T}{T_0} \right)$$

sieht für  $T_0 \rightarrow 0$  auch nicht gut aus

- Einzige Chance für Konvergenz:  $C_V$  ist  $C_V(T)$  mit

$$C_V(T) \rightarrow 0 \quad \text{für } T \rightarrow 0$$

und zwar schneller als der Logarithmus für  $T \rightarrow 0$  divergiert, also mindestens linear

- Reminder: Das gilt nicht für das ideale Gas.

- Noch schlimmer: Gilt nicht für jedes klassische thermodynamische System
- $C_V(T) \rightarrow 0$  für  $T \rightarrow 0$  löst auch das Problem des Wirkungsgrades des Carnot-Prozesses für  $T = 0$ , da er unter der Annahme  $C_V = \text{const.}$  abgeleitet wurde.
- Visionäres Ergebnis vor Einführung der Quantenmechanik, die es erklärt

Lessons learned

- In der Regel:  $\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$
- Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes
- Wärmekapazität:  $\lim_{T \rightarrow 0} C(T) = 0$  in Widerspruch zu klassischer Physik

## 6 Zusammenfassung Thermodynamik

- Gleichgewichtszustände definiert über Zustandsgrößen
  - Diese sind exakte Differentiale
- Zustandsgleichungen, Beispiel ideales Gas:

$$\begin{array}{ll} \text{kalorisch :} & U = \frac{3}{2}NkT \\ \text{thermisch :} & pV = NkT \end{array}$$

- 1. Hauptsatz: Energieerhaltung
  - Wärme ist keine Substanz, sondern Form von Energie(austausch)
  - Arbeit und Wärme sind keine exakten Differentiale
- 2. Hauptsatz: Entropie kann in abgeschlossenem System nur erzeugt werden
  - Reversible und irreversible Prozesse
  - Carnot'scher Kreisprozess, Grenze der Umwandlung von Wärme in Arbeit
  - Geht über alle bisherige Physik hinaus.
  - Effekt kollektiven Verhaltens vieler Teilchen

- 3. Hauptsatz

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$$

- Unerreichbarkeit des absoluten Temperaturnullpunktes
- Wärmekapazität muss in Widerspruch zur klassischen Theorie temperaturabhängig sein.

- Thermodynamische Potentiale

- Sag mir Deine konstant gehaltenen Größen, und ich sage Dir Dein bequemstes thermodynamisches Potential
- Legendre-Transformation
- Erfüllen Extremaleigenschaften.