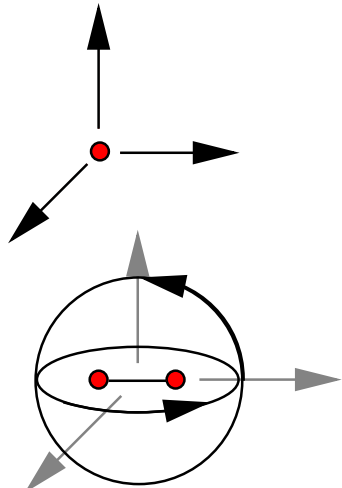


Innere Energie eines Gases



Die **innere Energie** U eines Gases im Volumen V setzt sich zusammen aus der gesamten Energie (Translationsenergie, Rotationsenergie und Schwingungsenergie) seiner N Moleküle. Der **Gleichverteilungssatz** der Thermodynamik sagt, dass sich diese Energie auf alle **Freiheitsgrade** der Bewegung (Translation, Rotation, Schwingung) gleichmäßig verteilt. Ein einatomiges "Molekül" hat nur 3 translatorische Freiheitsgrade, ein zweiatomiges Molekül hat 3 translatorische und, in der Regel, 2 rotatorische Frei-

heitsgrade. Je nach Temperatur können Freiheitsgrade der Schwingung dazukommen. Die innere Energie teilt sich also auf auf die gesamte Anzahl Freiheitsgrade f , $U = \frac{1}{2}fNkT$. Erwärmen wir ein Gas mit der Wärmemenge ΔQ , so erwärmt es sich um ΔT , denn $\Delta Q = \Delta U = \nu C_V \cdot \Delta T$. Wegen $\Delta U = (1/2)f\nu R\Delta T$ gilt $C_V = \frac{1}{2}f \cdot R$. C_V ist die spezifische Molwärme bei konstantem Volumen.

Repe: Zustandsgrößen und Zustandsgleichungen eines Gases

Im Gleichgewicht wird der Zustand eines Gases durch die drei Größen p , V und T vollständig bestimmt. Sie heißen deshalb **Zustandsgrößen** des Gases. Sie sind miteinander über die **Zustandsgleichung**

$$p \cdot V = \nu \cdot R \cdot T = N \cdot k \cdot T, \quad \text{für ein ideales Gas,}$$
$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = \nu \cdot R \cdot T = N \cdot k \cdot T, \quad \text{für ein reales Gas}$$

verbunden. Die **innere Energie** U des Gases ist gegeben durch

$$U = \frac{f}{2} \nu R T,$$

wo f die Anzahl Freiheitsgrade der einzelnen Moleküle ist.

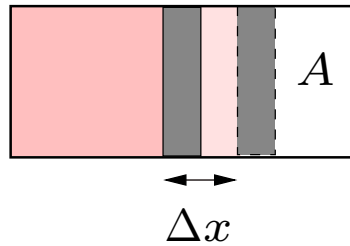
Komprimieren wir nun ein Gas mit Druck p und Volumen V um ein Volumen $dV < 0$ (das Volumen wird kleiner), so haben wir ihm die Energie

$$dW = -pdV$$

zugeführt. **Konvention: Zugeführte Energie zählt positiv.**

Ändert sich der Zustand eines Systems, so werden sich auch die verschiedenen Energieformen Wärmemenge ΔQ , innere Energie ΔU und Arbeit ΔW ändern. Wir werden im Folgenden deren Verknüpfungen während verschieden gearteten Zustandsänderungen untersuchen.

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik



Führen wir einem System eine Wärmemenge ΔQ zu, so kann diese dazu verwendet werden, die innere Energie ΔU zu erhöhen und damit die Temperatur T zu erhöhen, oder das Volumen expandieren und damit das System Arbeit ΔW verrichten zu lassen. Verrichtet das System Arbeit gegen eine äußere Kraft $F = p \cdot A$, welche durch einen Außendruck p auf die Stempelfläche A wirkt, so wird bei Bewegung des Stempels um Δx die Arbeit

$$\Delta W = F \cdot \Delta x = -p \cdot A \cdot \Delta x = -p\Delta V < 0 \quad \text{für} \quad \Delta V > 0$$

geleistet. Sie zählt also nach Konvention negativ. Die entsprechende Energieerhaltung heißt in der Wärmelehre **der erste Hauptsatz der Thermodynamik**.

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W.$$

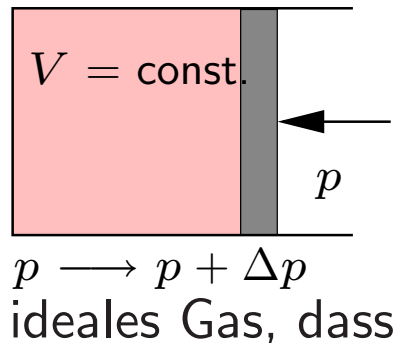
Dieser Erhaltungssatz bedeutet, dass die Summe der einem System zugeführten Wärme und Arbeit gerade gleich der Änderung der inneren Energie ist. Anders ausgedrückt bedeutet dies auch: **Es gibt kein perpetuum mobile erster Art.** Eine solche Maschine würde mehr Energie liefern, als man ihr zuführt. Einen Teil dieser Differenz könnte für den Betrieb der Maschine verwendet werden, womit sie ohne äußere Energiezufuhr bis in alle Ewigkeit laufen und Energie produzieren würde! Dies steht im Widerspruch zum ersten Hauptsatz, deshalb würde eine solche Maschine eben perpetuum mobile **erster** Art heißen, wenn es sie gäbe.

Für ein ideales Gas ist die verrichtete Arbeit $dW = -p \cdot dV$. Damit lautet der erste Hauptsatz für ein ideales Gas

$$dU = \Delta Q - p \cdot dV.$$

Im Folgenden betrachten wir Prozesse bei denen V , T , p oder Q konstant bleiben.

Isochore Prozesse, $V = \text{const.}$



Eine bestimmte Klasse von thermodynamischen Prozessen zeichnet sich dadurch aus, dass ihr Volumen konstant bleibt, also $dV = 0$. Wir führen einem Gas im festen Volumen V eine Wärmemenge ΔQ zu, die die Temperatur von T auf $T + \Delta T$ steigen lässt. Damit folgt aus dem ersten Hauptsatz für ein

$$\Delta Q = dU = mc_V \cdot dT, \implies U = m \int c_V dT = mc_V T + \text{const.}$$

Der letzte Schritt folgt aus der empirischen Erfahrung, dass c_V für Gase über weite Temperaturbereiche konstant ist. Die von außen zugeführte Wärmemenge ΔQ wird also vollständig in zusätzliche innere Energie dU des Gases verwandelt, die nur von der Temperatur abhängt¹. Bei einem isochoren Prozess wird keine

¹Dies gilt nur bei idealen Gasen!

Arbeit verrichtet. Umgekehrt können wir auch die spezifische Wärmekapazität c_V bei konstantem Volumen definieren:

$$c_V \doteq \frac{1}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V.$$

Oft wird statt der spezifischen Wärmekapazität c_V die spezifische Molwärme C_V verwendet:

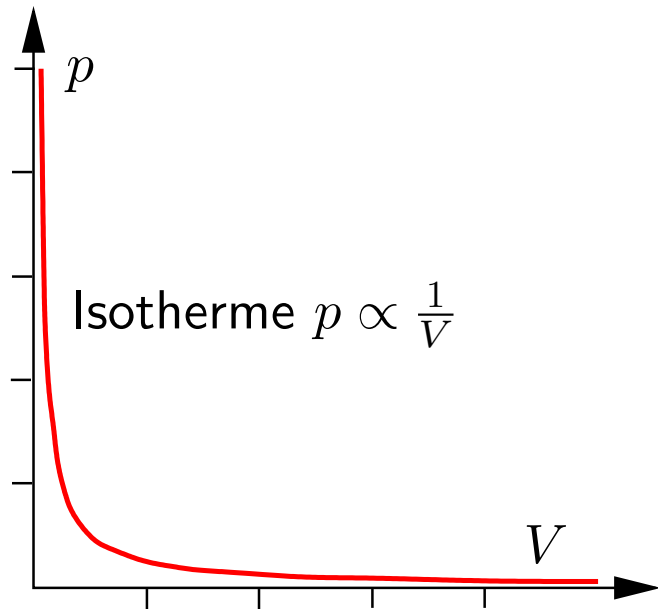
$$\nu_M C_V \Delta T = m_\nu c_V \Delta T,$$

also

$$C_V = \frac{m}{\nu} c_V = M c_V, \quad \text{wo } M \text{ die Molmasse ist, } [M] = \frac{\text{kg}}{\text{mol}}.$$

Beispiel: Beim Heizen einer Wohnung achten wir gewöhnlich darauf, nur die unsere zu heizen, das Volumen bleibt also konstant. Deshalb ist $dV = 0$ und es wird keine Arbeit geleistet. Das ist auch gut so, wir wollen schließlich die Wohnung heizen und nicht Energie in die Vergrößerung der Wohnung stecken.

Isotherme Prozesse, $T = \text{const.}$



Eine weitere Klasse von Prozessen zeichnet sich durch konstante Temperatur aus, $T = \text{const.}$ bzw. $dT = 0$. Weil die innere Energie eines idealen Gases nur von der Temperatur abhängt, gilt folglich auch $dU = 0$. Dann folgt aber aus dem ersten Hauptsatz

$$\Delta Q = pdV.$$

Die dem System zugeführte Wärme wird also vollständig in Arbeit umgesetzt, die das System auch nach außen abgibt. Die Zustandsgleichung $PV = \nu RT$ geht hier auch über in das Boyle-Mariottesche Gesetz, $pV = \text{const.}$ Die geleistete Arbeit bei isothermer Expansion von V_1 auf V_2

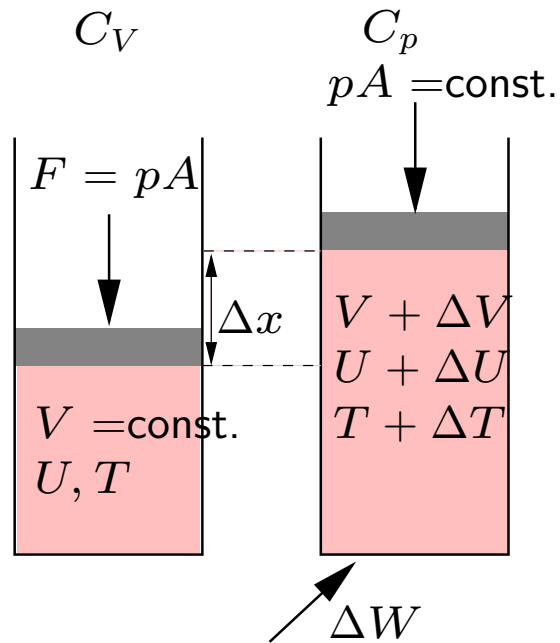
lässt sich einfach berechnen,

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = -\nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -\nu RT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = \nu RT \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right).$$

Beispiel: Jeder Prozess, der bei konstanter Temperatur stattfindet ist isotherm. Die Temperatur kann oft nur konstant gehalten werden, wenn der Prozess langsam abläuft. Viele biologische Prozesse sind isotherm, sie befinden sich in einem großen Wärmebad, dem Körper. Sie laufen so schnell ab, dass sich die entsprechenden Zellen im **thermodynamischen Gleichgewicht** mit ihren umgebenden Zellen befinden. Ein weiteres Beispiel ist ein kleiner Fisch im großen Meer.

Wir werden im Folgenden noch sehen, dass diese Beispiele nicht perfekt sind. Der noch zu besprechende zweite Hauptsatz der Thermodynamik besagt, dass es keine perfekt isotherme Maschine gibt!

Isobare Prozesse, $p = \text{const.}$



Ein andere Klasse von thermodynamischen Prozessen zeichnet sich dadurch aus, dass bei ihnen der Druck konstant bleibt, also $dp = 0$. Lassen wir das Volumen des Gases expandieren, so führt das Zuführen von Energie sowohl zu einer Expansion, wie auch zur Erhöhung der inneren Energie, also zur Erwärmung. Die Expansion um Δx erfordert die Arbeit $F \cdot \Delta x = pA\Delta x = p\Delta V$. Die zugeführte Wärmemenge verteilt sich also auf Erwärmung und Expansion

$$\Delta Q = \nu C_V \Delta T + p\Delta V,$$

wo C_V die spezifische Molwärme des Gases bei konstantem Volumen ist. Vor und

nach der Erwärmung und Expansion gilt

$$pV = \nu RT, \quad \text{bzw.} \quad p(V + \Delta V) = \nu R(T + \Delta T).$$

Subtraktion ergibt $p\Delta V = \nu R\Delta T$, was oben eingesetzt ergibt

$$\Delta Q = \nu (C_V + R) \Delta T \doteq \nu C_p \Delta T.$$

C_P ist die **spezifische Molwärme** oder **molare Wärmekapazität** für $dp = 0$,

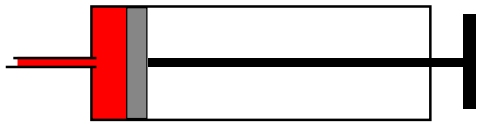
$$C_p = C_V + R, \quad \text{bzw.} \quad M(c_p - c_v) = R,$$

wo M die Molmasse ist. Das Verhältnis $\kappa \doteq C_p/C_V = \frac{f+2}{f}$ heißt **Adiabatindex**.

Beispiel: Ein horizontal liegendes Gasthermometer wird durch Berühren mit warmen Händen erwärmt. Das Gas dehnt sich aus. Auf den Zylinder wirkt aber

nach wie vor keine Kraft, es gibt dort keine Druckdifferenz. Das gilt in guter Näherung auch für ein vertikal stehendes Gasthermometer, aber nicht exakt. Wenn sich der Zylinder nach oben bewegt, lastet auf ihm ein um einen sehr kleinen Betrag verringerter Atmosphärendruck.

Isentrope (adiabatische) Prozesse, $Q = \text{const.}$



Nun wollen wir einen Prozess untersuchen, bei dem Wärme weder zu- noch abgeführt wird, $Q = \text{const.}$, bzw. $\Delta Q = 0$. Ein solcher Prozess heißt **adiabatisch** oder **isentrop**². Dies kann z.B. geschehen, wenn ein Prozess in einem begrenzten Volumen so schnell abläuft, dass der Wärmeaustausch mit der Umgebung vernachlässigbar klein ist oder das Volumen sehr gut isoliert ist. In diesem Fall sagt der erste Hauptsatz, dass

$$\Delta U = \Delta W \quad \text{bzw.} \quad dU = mc_V dT = -p \cdot dV \quad \text{für ein ideales Gas.}$$

Aus der Zustandsgleichung folgt aber auch, dass $p = \nu RT/V$, also

$$mc_V \frac{dT}{T} = -\nu R \frac{dV}{V}.$$

²Bei solchen Prozessen bleibt die noch einzuführende Entropie erhalten.

Wir integrieren die Gleichung und erhalten

$$m c_V \ln T = -\nu R \ln V + \text{const.} \implies \ln (T^{m \cdot c_V} \cdot V^{\nu \cdot R}) = \text{const.}$$

Dies kann mit den molaren Wärmern C_P und C_V und mit $R = C_P - C_V$ umgeschrieben werden

$$\ln (T^{C_V} \cdot V^R) = \text{const.} \implies T^{C_V} \cdot V^{C_P - C_V} = \text{const.}$$

Man kann auch die C_V -te Wurzel ziehen und erhält

$$T \cdot V^{\kappa - 1} = \text{const.} \text{ bzw. mit } T = \frac{pV}{\nu R} \text{ folgt } p \cdot V^{\kappa} = \text{const.}$$

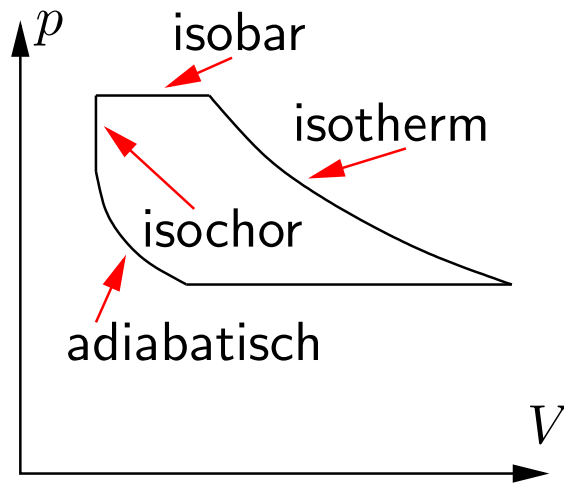
Die dadurch beschriebenen Adiabatenkurven verlaufen etwas steiler als die Isothermen.

Beispiel: Beim Pumpen eines Fahrradreifens wird die Pumpe sehr schnell bewegt. Dabei wird die Luft im Kolben adiabatisch erwärmt. Das führt zu einer Erwärmung der Pumpe, wie man sich leicht überzeugen kann. Das schnelle Pumpen erlaubt keinen effektiven Wärmeaustausch mit der Umgebung, also $\Delta Q = 0$.

Repetition Prozesse:

Zustandsgleichung idealer Gase:

$$pV = nRT = NkT$$



P-V-Diagramm mit den vier besprochenen Prozessen.

- isochor: konstantes Volumen $dW = pdV = 0$
- isotherm: konstante Temperatur $pV = nRT = \text{const.} \implies dU = C_V dT = 0$
- isobar: konstanter Druck $dW = pdV$, $dQ = C_p dT$
- isentrop oder adiabatisch: konstante Entropie $dQ = 0$, $dS = 0$, $dU = C_V dT$

Der zweite Hauptsatz

Wir haben den ersten Hauptsatz als Energieerhaltungssatz kennengelernt, der besagt, dass bei Umwandlungen von einer Energieform in die andere, die gesamte Energie erhalten bleibt. Der zweite Hauptsatz sagt nun darüber aus, wie effizient diese Umwandlungen sein können, insbesondere, wie effizient Wärmeenergie in mechanische Energie verwandelt werden kann. Wie der erste Hauptsatz, ist auch der zweite Hauptsatz ein reiner Erfahrungssatz, er ist nicht beweisbar.

Unsere Erfahrung sagt uns, dass Wärme von alleine nur von warm nach kalt fließt. Das ist der zweite Hauptsatz. Ähnlich können wir zwar mechanische Energie vollständig in Wärme verwandeln, nicht aber umgekehrt, d.h. die Richtung von Prozessen spielt eine Rolle. Dies ist ein völlig neues Phänomen, bisher waren alle Gesetze der Physik zeitumkehrbar, d.h. reversibel. Hier tritt zum ersten Mal ein Prozess auf, der nicht umkehrbar ist!

Der Carnotprozess

Wir sehen ab von Energieverlusten durch Reibung etc. Können wir eine Maschine konstruieren, die, bei Zimmertemperatur,

- arbeitet, ohne das Zimmer zu erwärmen,
- dem Zimmer Energie entzieht, um zu arbeiten, bei Zimmertemperatur bleibt und sich auch sonst nicht ändert?

Ersteres geht, wenn auch nur beliebig langsam. Ein Vorgang, der in vielen Amtsstuben erprobt und optimiert wird. . . Zweiteres geht wegen des zweiten Hauptsatzes nicht, der Hund liegt im Zusatz “und sich auch sonst nicht ändert” begraben.

Der Carnotprozess II

Die Maschine würde unweigerlich irgendwo wegen Reibungsverlusten warm werden, netto wäre ein Transport von kalt zu warm zu verzeichnen, ohne dass Arbeit in das System gesteckt worden sein soll.

Folglich muss eine ideale Wärmekraftmaschine reversibel sein. Wärme fließt “reibungsfrei” von warm nach kalt und umgekehrt, sofern der Temperaturunterschied infinitesimal klein ist. Dann braucht es auch nur eine infinitesimale Wärmezufuhr im kalten Reservoir, um den Wärmefluss umzukehren. Ein solcher Prozess heißt “reversibel”.

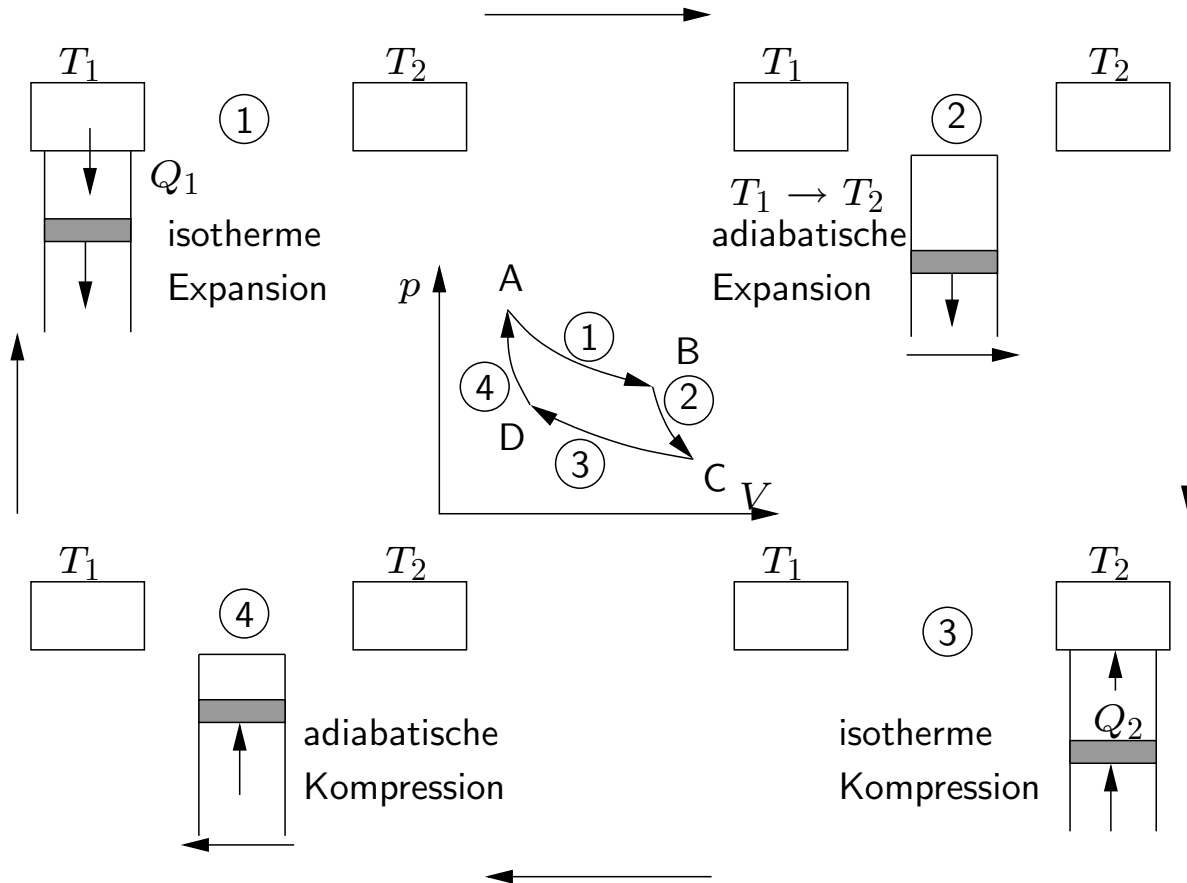
Damit gibt es also in einer reversiblen Maschine nirgendwo einen direkten Kontakt zwischen zwei verschiedenen Wärmereservoirs.

Der Carnotprozess III

Wir konstruieren jetzt eine ideale Maschine, welche ausschließlich aus reversiblen Prozessen zusammengesetzt wird. Sie wird leider ziemlich unpraktisch sein, sie muss nämlich sehr langsam laufen - aber sie zeigt, dass es im Prinzip möglich ist, eine solche Maschine zu konstruieren.

Sie besteht aus 4 Teilstücken, die alle reversibel ablaufen sollen, die Kombination endet wieder am Anfangsort in einem p - V Diagramm. Reversibel können nach unseren bisherigen Überlegungen nur die isothermen und adiabatischen Prozesse sein.

Der Carnotprozess IV



$$\textcircled{1} \quad Q_1 = \int_{V_A}^{V_B} dV p = \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} NkT_1$$

$$Q_1 = NkT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\textcircled{2} \quad T_1 V_B^{\kappa-1} = T_2 V_C^{\kappa-1}$$

$$\textcircled{3} \quad Q_2 = NkT_2 \ln \frac{V_D}{V_C}$$

$$\textcircled{4} \quad T_1 V_A^{\kappa-1} = T_2 V_D^{\kappa-1}$$

Teile Gleichung 2 und 4

$V_B/V_A = V_C/V_D$ folglich

$$\left| \frac{Q_1}{T_1} \right| = \left| \frac{Q_2}{T_2} \right| \longrightarrow Q_2 = \frac{T_2}{T_1} Q_1$$

Arbeit $W = Q_1 - Q_2$, Wirkungs-

$$\text{grad } \eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Wärmepumpen und Wärmekraftmaschinen

Die Reversibilität der Carnotmaschine erlaubt es natürlich auch, diese “rückwärts” laufen zu lassen. Sie kühlt dann das kühle Reservoir (bei T_2) ab und erwärmt das warme (bei T_1), alles bei einem Energieeinsatz $\Delta W = R(T_2 - T_1) \ln(V_1/V_2)$. Ihr Wirkungsgrad ist dann

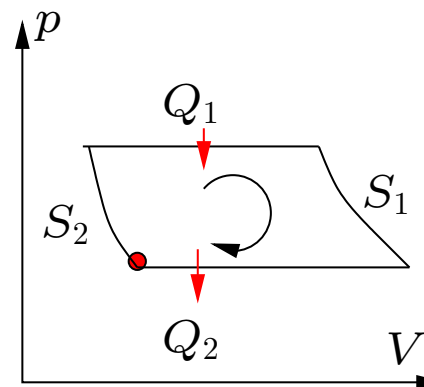
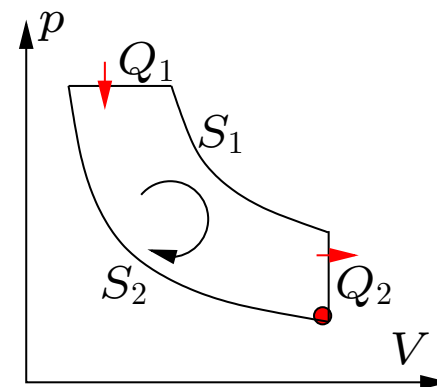
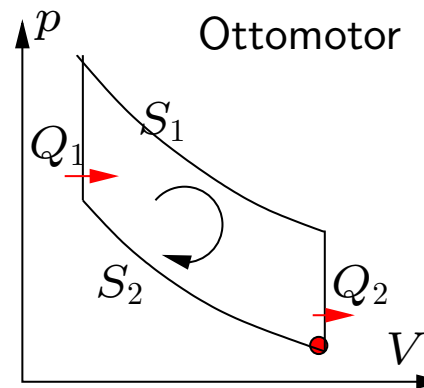
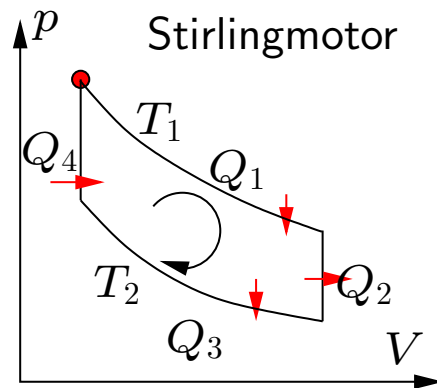
$$\epsilon_{\text{WP}} = \frac{\Delta Q}{\Delta W} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = \frac{1}{\eta},$$

was größer als Eins ist! Die Maschine läuft als Wärmepumpe oder Kältemaschine, die “zusätzliche” Energie kommt aus der Umgebung, unter Einsatz von ΔW wird dem Gesamtsystem Reservoir 1 plus Reservoir 2 die Energiemenge ΔQ von Reservoir 2 (kalt) zu Reservoir 1 (warm) verschoben. Dabei bleibt die Gesamtenergie des Systems erhalten. Der Wirkungsgrad ist umso besser, je kleiner die Temperaturdifferenz ist. Diese Eigenschaft beruht nicht auf der Reversibilität.

Die Carnotmaschine als bestmögliche Wärmekraftmaschine

Eine Carnotmaschine, also eine reversible Wärmekraftmaschine, ist die bestmögliche; keine andere weist einen besseren Wirkungsgrad auf. Dies lässt sich einfach verstehen: Nehmen wir an, es gebe eine Wundermaschine, welche besser sei. Wir lassen sie in Gegenrichtung zur Carnotmaschine laufen. Dabei sei sie gerade so dimensioniert, dass sie gerade die Leistung liefert, welche die Carnotmaschine zum Betrieb braucht. Diese werde als Wärmepumpe eingesetzt und transportiert die Wärmemenge ΔQ_C vom kalten in das warme Reservoir. Wegen ihres besseren Wirkungsgrades braucht die Wundermaschine aber nur eine kleinere Wärmemenge ΔQ_{WM} bei der höheren Temperatur T_1 zum Betrieb. Folglich transportiert das Gesamtsystem WM plus Carnotmaschine ohne Energiezufuhr von außen Energie vom kalten ins warme Reservoir, was dem zweiten Hauptsatz widerspricht. Folglich muss die Annahme falsch sein, und folglich spielt auch das Gas in der Maschine und die genaue Natur derselben keine Rolle.

Der Stirlingmotor und andere thermodynamischen Maschinen



Dieselmotor

Dampfmaschine

Allen Wärmekraftmaschinen (vier Beispiele nebenan) ist gemeinsam, dass die verrichtete Arbeit gerade der durch die Kreisprozesse eingeschlossenen Fläche entspricht. Der Stirlingmotor benutzt als Arbeitsmedium Luft (Heißluftmotor), in allen Schritten wird Wärme ausgetauscht. Alle anderen Motoren tauschen (im Idealfall) nur in zwei Schritten Wärme aus, zwei sind adiabatisch und mit S_1 und S_2 gekennzeichnet (Beim Stirlingmotor isotherm: T_1 und T_2). Der Beginn des Kreisprozesses ist mit einem roten Punkt gekennzeichnet.

Der dritte Hauptsatz oder das Nernst'sche Theorem

Die Entropie eines Systems $dS = dQ/T$ ändert sich unabhängig von der genauen Natur des reversiblen Prozesses ausschließlich als Funktion von Temperatur und Volumen. In einem Temperatur- Volumendiagramm spielt es keine Rolle, welchen Pfad der Prozess einschlägt. Solange der Prozess reversibel ist, gibt es einen anderen (reversiblen) Prozess, der vom End- zum Anfangsort zurückführt wie ein Carnotprozess, indem die totale Entropieänderung gleich Null wird. Deshalb kann die Entropie nur vom Anfang- und Endpunkt abhängig sein:

$$\Delta S = S(V_A, T_A) - S(V_E, T_E) = \int_A^E \frac{dQ}{T},$$

wodurch nur die Entropie*differenz* definiert ist. Das Nernst'sche Theorem besagt, dass $S(T = 0) = 0$.

Folgerungen aus dem Nernst'schen Theorem

Es ist nicht möglich, den absoluten Nullpunkt zu erreichen. Eine Annäherung müsste adiabatisch erfolgen, weil sonst ein kälteres Medium vorausgesetzt werden muss. Dann

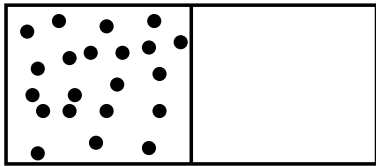
$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{mc_p dT}{T} = 0,$$

damit

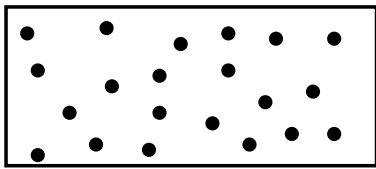
$$S(T) = m \int_0^T dT \frac{c_p}{T},$$

was nur einen Sinn machen kann, wenn das Integral an der unteren Grenze nicht unendlich wird, also c_p bei tiefen Temperaturen hinreichend schnell gegen Null geht.

Entropie II



Im Kasten links befinden sich 21 “Moleküle” in der linken Hälfte. Nun wird der Schieber geöffnet und die Moleküle verteilen sich im ganzen Kasten. Wie groß ist nun die Wahrscheinlichkeit, dass alle $n = 21$ Moleküle gleichzeitig wieder in der linken Hälfte sind? Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül i sich dort aufhält, ist $p_i = 1/2$. Die Wahrscheinlichkeit, dass neben Molekül i auch Molekül j gerade in der linken Hälfte ist, ist $p_{ij} = p_i p_j = (1/2)^2$. Die



Wahrscheinlichkeit, dass sich alle Teilchen in der linken Hälfte aufhalten, ist also $p = \prod_i^n p_i = (1/2)^n = (1/2)^{21} \approx 4.6 \cdot 10^{-7}$.

Befindet sich im Kasten ein Mol Gas, also $N \approx 6 \cdot 10^{23}$ Moleküle, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich alle N Moleküle in der linken Hälfte aufhalten $p_N = (1/2)^N \approx 2^{-6 \cdot 10^{23}}$, eine sehr, sehr, sehr, sehr kleine Zahl. . .

Entropie III: Repetition Carnot-Prozess

Die vier Phasen des Carnot Prozesses sind

- isotherme Expansion: $Q_1 = NkT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$
- adiabatische Expansion: $Q = 0$
- isotherme Kompression: $Q_2 = NkT_2 \ln \frac{V_C}{V_D}$
- adiabatische Kompression: $Q = 0$

Damit lautet die Summe der aufgenommenen und abgegebenen Wärme

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = Nk \ln \frac{V_B}{V_A} + Nk \ln \frac{V_D}{V_C} = 0$$

weil wir ja auch gesehen haben, dass $V_C/V_D = V_B/V_A$ und weil $Q = 0$ entlang den adiabatischen Ästen. Damit können wir für den gesamten Carnotzyklus schreiben

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} = 0,$$

bzw. als Integral

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

wo der Index rev andeuten soll, dass die Herleitung nur für reversible Prozesse durchgeführt worden ist.

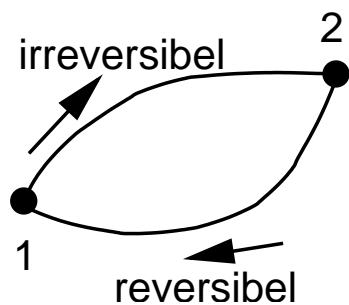
Thermodynamische Definition der Entropie

Alle Zustandsgrößen Z wie Druck, Temperatur, Stoffmenge, Energie etc. in einem reversiblen Prozess (z. B. ein Carnotprozess) sind am Ende des Prozesses wieder gleich, also kann geschrieben werden,

$$\oint dZ = 0.$$

Für alle anderen Größen wie Arbeit oder Wärmemenge gilt dies nicht, $\oint dW \neq 0$. Interessanterweise gilt für die Kombination $\frac{Q}{T}$ aber derselbe Sachverhalt wie für Zustandsgrößen, wir haben als eine neue Zustandsvariable gefunden, die **Entropie** S .

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \text{ oder auch } \delta Q = TdS$$



In Zyklus links, der aus einem ersten irreversiblen und einem folgenden reversiblen Prozess besteht, muss also gelten

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} < 0$$

denn ein irreversibler Prozess hat $\delta Q < 0^3$. Wir können nun die neue Zustandsgröße Entropie in den Zuständen 1 und 2, S_1 und S_2 , einsetzen

$$\int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T} + S_1 - S_2 < 0$$

$$\int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T} < S_2 - S_1 = \Delta S$$

³Reale, irreversible Prozesse geben über Reibung eine Wärmemenge $\delta Q < 0$ an die Umgebung ab.

Ferner nehmen wir an, dass der irreversible Prozess von 1 nach 2 thermisch isoliert stattfindet, also $\delta Q_{\text{irrev}} = 0$ gilt. Dann erhalten wir

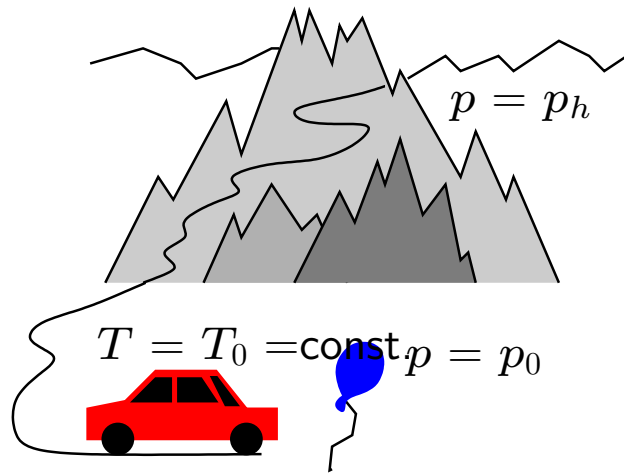
$$\Delta S = S_2 - S_1 > 0,$$

ein isoliertes System kann sich nur so entwickeln, dass $\Delta S > 0$. Kommt im Zyklus kein irreversibler Vorgang vor, so kann $\Delta S = 0$ sein. Zusammenfassend:

- irreversibler Prozess: $\Delta S > 0$
- reversibler Prozess: $\Delta S = 0$
- (unmöglicher Prozess: $\Delta S < 0$)

Dies ist nichts anderes als der Inhalt des zweiten thermodynamischen Hauptsatzes.

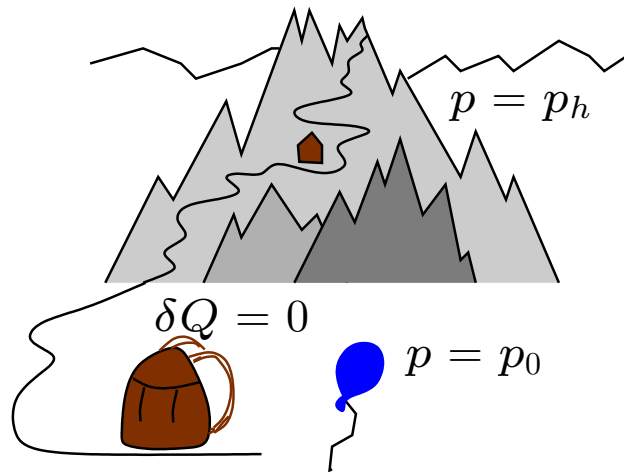
Beispiel I



Eine Familie macht mit ihren Kindern einen Ausflug in die Berge. Die Kinder haben alle einen Luftballon geschenkt bekommen, den sie mitnehmen. Die Fahrt mit dem klimatisierten Auto führt von 500 mü.M. auf einen Pass auf 2500 mü.M. Wegen Ferienbeginns und dazugehörigem Stau ist die Fahrt sehr langsam. Die Ballone haben also immer Zeit, sich sehr langsam dem abnehmenden Druck anzupassen, die Expansion geschieht wegen der Klimatisierung isotherm. Selbst

wenn das Auto kurz nach unten fährt. Weil über die Klimaanlage immer Energie zugeführt wird und die Reise sehr langsam verläuft, ist die Expansion des Ballons reversibel.

Beispiel II



Eine Familie macht mit ihren Kindern einen Ausflug in die Berge. Die Kinder haben alle einen Luftballon geschenkt bekommen, den sie mitnehmen. Die Wanderung führt von 500 mü.M. auf einen Berg auf 2500 mü.M. Die Ballone werden sicherheitshalber in einem gut isolierenden Schlafsack im Rucksack verstaut. Sie haben also genug Zeit sich sehr langsam dem abnehmenden Druck anzupassen, die Expansion geschieht wegen der Isolation adiabatisch. Weil die Wanderung

sehr langsam verläuft, ist die Expansion des Ballons reversibel, sie folgt einer Adiabaten. Dabei kühlt sich das Gas im Ballon ab.

Vergleich der Beispiele I und II

Auto: Auf dem Pass steigen die Kinder schnell aus dem Auto. Die Ballone kühlen rasch ab ($dT < 0$), dieser Prozess ist isobar. Dabei gibt das Füllgas eine bestimmte Wärmemenge

$$\delta Q_1 = dU - pdV = \frac{f}{2}NkdT - NkdT = \frac{f-2}{2}NkdT \quad \text{weil} \quad dV = \frac{Nk}{p}dT$$

an die Umgebung ab. Diese Wärmemenge wird der Umgebung zugeführt. Die Entropie des Ballons nimmt ab ($\delta Q/T_0 < 0$), die der Umgebung nimmt zu ($\delta Q/T_2 > 0$) und zwar um einen größeren Betrag, als sie beim Ballon abgenommen hat. Dieser Prozess ist also irreversibel.

Rucksack: Auf dem Berg wird der Ballon ausgepackt und kühlt sich weiter ab, nun aber isobar. Dabei gibt auch er Wärme an die kältere Umgebung ab und der Prozess ist irreversibel.

Nehmen wir an, die “Auto-Ballone” platzen bei diesem Versuch. Das Gas in ihnen expandiert nun adiabatisch (weil das Platzen sehr schnell passiert), also $\delta Q = 0$ und folglich $dS = 0$. Im Vergleich zum isothermen Aufstieg, der reversibel war, gilt also $\delta Q_{\text{rev}} > \delta Q_{\text{irrev}}$, der reversible Prozess war nur dank der Energiezufuhr der Klimaanlage möglich.

Beispiel III: Mischen von Gasen

In einem Wärmebad konstanter Temperatur befinde sich ein Behälter mit einer sehr dünnen Trennwand, welche zwei verschiedene Gase der Mengen n_1 und n_2 in den Volumina V_1 und V_2 bei identischem Druck trennt. Nun wird die Wand entfernt. Wie ändert sich die Entropie für $n_1 = n_2$ und $V_1 = V_2$?

Nach den vorherigen Überlegungen dehnt sich Gas 1 auf das gesamte Volumen aus, wie auch Gas 2, womit die Entropie für Gas 1 um $\Delta S_1 = n_1 R \ln\left(\frac{V_1+V_2}{V_1}\right)$ zunimmt, für Gas 2 gilt ähnlich $\Delta S_2 = n_2 R \ln\left(\frac{V_1+V_2}{V_2}\right)$ und somit

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 2 n R \ln 2$$

Beispiel IV: Schmelzen von Eis

Am Rande einer Skipiste schmilzt bei 0°C ein Kilogramm Eis. Wie groß ist die Entropieänderung?

Weil das Schmelzen bei 0°C geschieht, reicht eine infinitesimale Temperaturänderung, um das Eis zu schmelzen, oder eine infinitesimale Abkühlung um es zum Erstarren zu bringen. Der Prozess ist also reversibel. Damit

$$\Delta S = S_{\text{Wasser}} - S_{\text{Eis}} = \int_0^Q \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_0^Q \delta Q = \frac{Q}{T}$$

Dabei ist Q natürlich gerade die Schmelzwärme,

$$\frac{Q}{T} = \frac{m L_f}{T} = \frac{1 \cdot 3.338 \cdot 10^5 \text{ kg J}}{T \text{ K kg}} \text{ und damit } \Delta S = 1222 \text{ J/K}$$

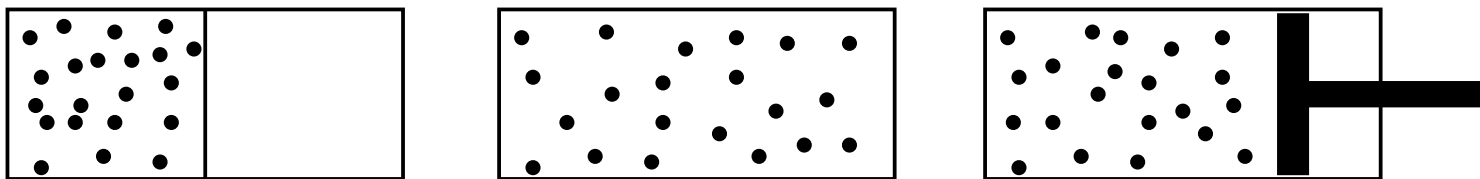
Statistische Definition der Entropie

Wir unterteilen ein makroskopisches System in viele kleine Untersysteme, welche alle groß genug sind, damit in ihnen eine Mittelbildung noch Sinn macht. Diese Unterteilung geschieht nicht im eigentlichen Raum, sondern in einem Zustandsraum, einem Raum aller möglichen Zustände. Ein Beispiel dafür ist der Phasenraum, der alle möglichen Kombinationen von (\vec{r}, \vec{v}) aufspannt. Er ist also im Allgemeinen sechs-dimensional! Diesen Phasenraum unterteilen wir in lauter kleine Unterräume $(\Delta\vec{x}, \Delta\vec{p})$.

Die Anzahl von verschiedenen Zuständen, die den makroskopischen Gesamtzustand ermöglichen, nennt man **statistisches Ensemble**. Für jedes Untersystem lässt sich eine Wahrscheinlichkeit angeben, dass es in einem gegebenen Zustand ist, z. B. eine mittlere Energie \bar{E} aufweist, bzw. eine Wahrscheinlichkeit angeben, dass es diese nicht aufweist. Damit lässt sich für jeden Zustand eine Wahrscheinlichkeit angeben, dass er in x Untersystemen auftritt (oder eben auch nicht).

Damit ist klar, dass ein makroskopischer Zustand desto wahrscheinlicher wird, je größer die Anzahl statistischer Ensembles wird. (Vgl. das einführende Beispiel mit Gas in den beiden Hälften eines Behälters.) Die Anzahl dieser statistischen Ensembles wird statistische Wahrscheinlichkeit Γ genannt.

Γ hat auch etwas mit Ordnung zu tun. Weil die perfekte Anordnung aller Moleküle in einem Gas nur auf eine Art geschehen kann, ist die Anzahl statistischer Ensembles, die dies ermöglichen, gleich eins, Γ ist also sehr klein verglichen mit einem Γ für einen "normalen", d. h. ungeordneten Zustand eines Gases, Γ erreicht in diesem Fall sogar sein Minimum.



Nun kann man zeigen, dass die Entropie eine Funktion der statistischen

Wahrscheinlichkeit ist, $S = f(\Gamma)$, wo wir f jetzt bestimmen wollen. Wir betrachten wieder unseren Behälter. $S_{\text{links}} = f(\Gamma_{\text{links}})$, $S_{\text{rechts}} = f(\Gamma_{\text{rechts}})$, und die Summe der Entropien muss die Entropie des gesamten Systems sein, $S = S_{\text{links}} + S_{\text{rechts}} = f(\Gamma)$. Wahrscheinlichkeiten sind aber multiplikativ, also muss auch gelten $\Gamma = \Gamma_{\text{links}} \cdot \Gamma_{\text{rechts}}$. Diese sog. Funktionalgleichung wird z. B. durch den Logarithmus erfüllt, also definiert man

$$S \doteq k \ln \Gamma,$$

wo k die Boltzmann-Konstante ist.

Zum Vergleich der thermodynamischen und der statistischen Definition überlegen wir uns nochmal, wie groß die Wahrscheinlichkeit und die statistische Wahrscheinlichkeit ist, dass sich ein Teilchen in einem bestimmten Untervolumen $V_1 = V_2/m$ befindet. Befindet sich genau ein Teilchen in V_2 , so ist die Wahrscheinlichkeit $1/m$. Befinden sich zwei Teilchen in V_2 , so $(1/m)^2$, allg. ist die Wahrscheinlichkeit

$p = (1/m)^N$, wo N die Anzahl Teilchen ist. Die statistische Wahrscheinlichkeit Γ ist gerade der Kehrwert dieses Ausdruckes, $\Gamma = m^N$ und gibt an, wieviel Mal wahrscheinlicher es ist, dass sich alle Teilchen in V_2 aufhalten (Wahrscheinlichkeit 1) als dass sie sich gerade alle in V_1 aufhalten. Wir können auch den natürlichen Logarithmus von Γ bestimmen,

$$\ln \Gamma = N \cdot \ln m = N \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = \frac{nR}{k} \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

von daher kommt auch die Definition der Entropie als

$$\Delta S = k \ln \Gamma = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Im thermodynamischen Bild hatten wir schon gelernt, dass in einem Prozess, in dem sich ein Gas von einem Volumen V_1 auf ein Volumen V_2 ausdehnt, sich die

Entropie wie folgt ändert.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU}{Z} + \int_1^2 \frac{pdV}{T}$$

Dabei ist aber $dU = C_v dT = 0$ weil der Prozess isotherm passiert, ferner ist $p = \frac{nRT}{V}$ und folglich

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{nRdV}{V} = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right),$$

was dasselbe Resultat liefert, wie im statistischen Fall.