

## IV. 3. Thermodynamische Prozesse

Vorgänge, die entweder während des gesamten Zeitverlaufs, mindestens aber Anfangs- und Endzustand durch Gleichgewichts-Thermodynamik beschrieben werden können.

### Begriffe:

- quasistatisch: System ist in jedem Moment im Gleichgewicht

$\hat{\tau}_{\text{Prozess}}$   
Zeitskala, auf der der Prozess abläuft

$\gg \hat{\tau}_{\text{eq}}$  Relaxationszeit  
Zeit, die das System braucht, um ins Gleichgewicht zu kommen

- reversibel: umkehrbar

beacht:

Jeder reversible Prozesse ist quasistatisch, aber nicht umgekehrt!

- irreversibel: nicht umkehrbar

Beispiel: Übergang vom Nichtgleichgewicht ins Gleichgewicht

- isobar: Prozess bei  $P = \text{const}$
- isotherm: " "  $T = \text{const}$
- isentrop: " "  $S = \text{const}$
- isochor: " "  $V = \text{const}$

• adiabatische  
 $\delta Q = 0$

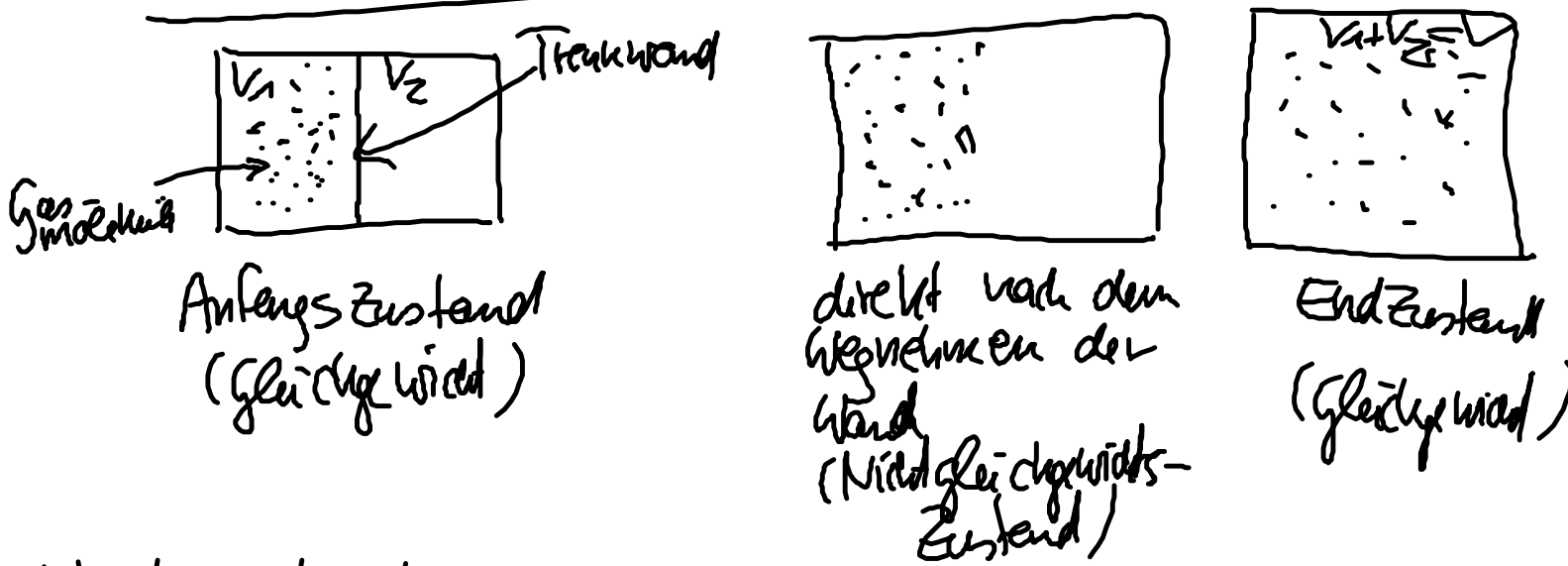
Beispiele

a) Gay-Lussac-Versuch

adiabatische Expansion eines Gases

$\delta Q = 0$

Zeit



Intuitiv erkennt man: irreversibler Prozess!

Betrachte Entropieänderung

Der Einfachheit halber betrachte wir ideales Gas

## Anfangszustand

$$S^{(A)} = S^{\text{ideal}}(V_1, T) \\ = N k_B \left( \frac{5}{2} - \ln \left( \frac{N}{V_1} \lambda^3 \right) \right)$$

## Endzustand

Volumen:  $V = V_1 + V_2$

Temperatur:  $T$ , also wie im Anfangszustand!

Beacht.

Dies gilt speziell für das ideale Gas! Allgemein ist  $T$  nicht konstant, denn

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_E = - \left. \frac{\partial T}{\partial E} \right|_V \underbrace{\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T}$$

Rechenregel für partielle Ableitung

Null im idealen Gas, da  $E = \frac{3}{2} N k_B T$

$$S^{(E)} = N k_B \left( \frac{5}{2} - \ln \left( \frac{N}{V} \lambda^3 \right) \right)$$

Entropie im Endzustand

Entropieänderung

$$\Delta S = S^{(E)} - S^{(A)}$$

$$= N k_B \left( \frac{5}{2} - \ln \left( \frac{N}{V_1} \lambda^3 \right) \right)$$

$$- N k_B \left( \frac{5}{2} - \ln \left( \frac{N}{V} \lambda^3 \right) \right) = N k_B \ln \frac{V}{V_1}$$

$> 1$

$$\Rightarrow \Delta S > 0 = T dQ \quad \text{Konsistent mit dem 2. Hauptsatz!}$$

Das bis hierhin Gesagte gilt unabhängig von der Zeit-Skala ~~des~~ der Expansion

Betrachte nun speziell quasistatische  
Gay-Lussac-Versuch

Es gilt dann in jedem Zeitschnitt

$$\text{1.HS} \quad \underbrace{dE}_0 = Tds - PdV$$

$$\Rightarrow Tds = PdV$$

$$\Rightarrow \frac{ds}{dV} / E = \frac{P}{T} > 0$$

Entropieänderung  
(positiv, wie durch den  
2. Hauptsatz vorgegeben!)

Prozess ist aber immer noch  
irreversibel ( $\Delta S > 0$  !)

Einsteins: Statistische Begründung der  
Irreversibilität

betrachte System, in dem das Volumen vergrößert wird  
 $V \rightarrow V + dV$  (bei konstanter Energie  $E$ )

Wahrscheinlichkeit, die Teilchen nach der Volumenver-  
größerung nun in  $V$  vorzufinden?

$$p(E, V) = \frac{\Omega(E, V)}{\Omega(E, V + dV)}$$

$$= e^{-\frac{1}{k_B} (S(E, V + dV) - S(E, V))}$$

heute  $S = k_B \ln \Omega$

sei  $dV$  klein:

$$S(E, V + dV) - S(E, V) \approx \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_E dV$$

Wahrsch  
 $\Rightarrow p(E, V) = e^{-\beta P dV} = e^{-\frac{P}{T} dV}$

z.B. ideales Gas

$$\beta P = \beta = \frac{N}{V}$$

Zustands-  
gleichung des  
idealen Gas

$$\Rightarrow p(\bar{E}, N) = e^{-\beta \bar{E}} = e^{-N \frac{\bar{E}}{N}}$$

$\ll 1$

Wahrscheinlichkeit verschwindet

für makroskop. System.

Wann, aber endlich

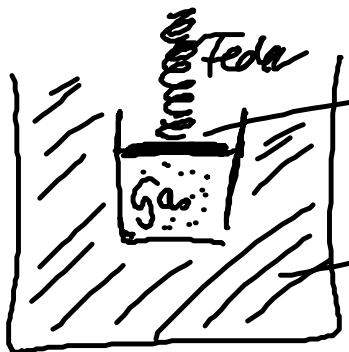
Ende E11 Skus!

## b) Reversible Expansion

Unterschied zu vorher:

Die bei der Expansion geleistete Arbeit wird als potentielle Energie gespeichert und kann danach wieder zur Kompression verwendet werden!

→ Reversibler Prozess!



Kolben

Die Feder kann potentielle Energie speichern.

Wärmebad, gibt eine Temperatur vor

Wir betrachte 2 Arten des Prozesses

i) isotherme Expansion

(nicht zwingend quasistatisch)

expandiere das Gas von  $V_1$  auf  $V$

Vom System geleistete Arbeit

$$W = \int_{V_1}^V d\tilde{V} P(\tilde{V}, T) > 0$$

da Volumenzunahme

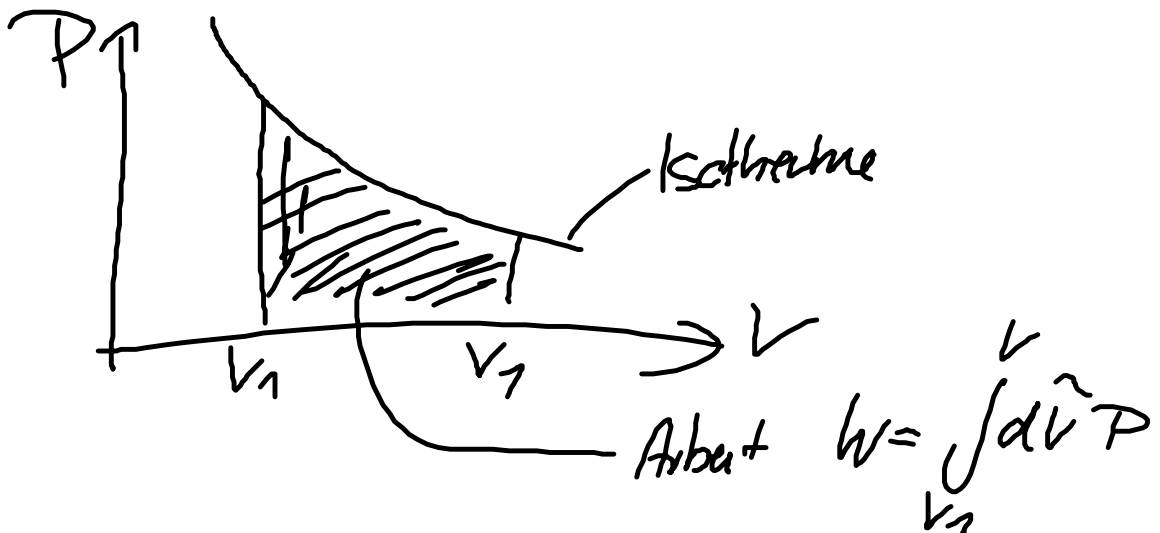
z.B. ideales Gas  
Durch  $p = \frac{N}{V} k_B T$

Einsetzen und integrieren

$$\begin{aligned} \Rightarrow W^{\text{ideal}} &= N k_B T \left[ \ln \tilde{V} \right]_{V_1}^V \\ &= N k_B T \ln \frac{V}{V_1} > 0 \end{aligned}$$



# Graphische Illustration der Arbeit



## Entropie in dem

$$\Delta S^{\text{ideal}} = S^{\text{ideal}}(N, V, T) - S^{\text{ideal}}(N, V_1, T)$$

$$= N k_B \ln \frac{V}{V_1}$$

$$= \frac{1}{T} W^{\text{ideal}}$$

Man sieht:

$$\Delta S \neq 0$$

aber: Das heißt nicht, dass Prozess reversibel, denn  $\int Q$  ist hier auch umgekehrt null!

umschreiben

$$\frac{T \Delta S^{\text{ideal}}}{Q} = W$$

Man sieht also:

• Die geleistete Arbeit entspricht hier der Wärme, ~~die~~ die dem System entzogen wird

• Konsistenz mit dem 1. Hauptsatz:

$$\Delta E = Q - W = 0$$

aufgenommen Wärme      geleistete Arbeit

Umkehrung des Prozesses:

Komprimierung isotherm  $V \rightarrow V_1 < V$

Dabei gibt das Gas Wärme an das Bad zurück!

(c) Adiabatische Expansion (quasistatisch)

Kein Wärmebad, Gasbehälter ist isoliert ( $dQ = 0$ )

$\Rightarrow T$  bleibt nicht konstant, auch nicht im idealen Gas!

Berechnung der Arbeit ( $W$ )

1. HS  $dE = dQ - PdL$   
 $= -PdL$

benutze  $E^{\text{ideal}} = \frac{3}{2} N k_B T$ ,  $P^{\text{ideal}} = \frac{N}{V} k_B T$

$$\Rightarrow \frac{3}{2} N k_B dT = - N k_B T \frac{1}{V} dV$$

$$\Leftrightarrow \frac{dT}{T} = -\frac{2}{3} \frac{dV}{V}$$

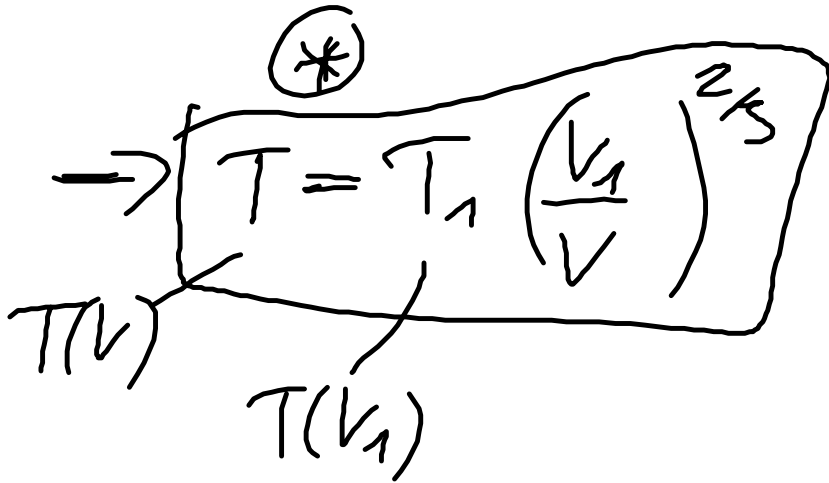
verbindet Temperatur - und Volumenänderung  
 bei adiabatischer Expansion

Integriere:

$$\int_{T(V_1)}^{T(V)} \frac{dT}{T} = -\frac{2}{3} \int_{V_1}^V \frac{dV}{V}$$

$$\ln\left(\frac{T(V)}{T(V_1)}\right) = -\frac{2}{3} \left[\ln V\right]_{V_1}^V$$

$$= \frac{2}{3} \ln \frac{V_1}{V}$$



Temperatur wird im Gas kleiner durch die Expansion!

Druck: (nach der Expansion)

$$p = \frac{N}{V} k_B T = N k_B T_1 \left(\frac{V_1}{V}\right)^{2/3} V^{-5/3}$$

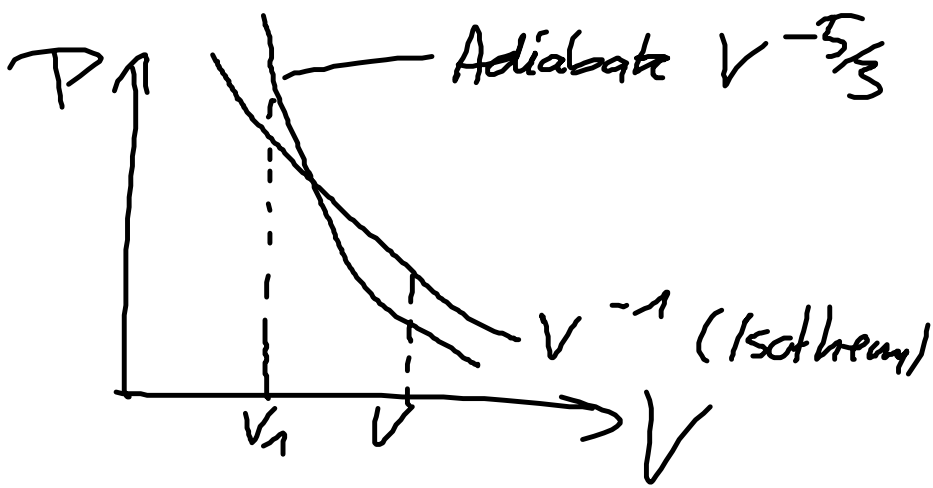
Arbeit :  $V_1$

$$W = \int_{V_1}^V P(\tilde{V}) d\tilde{V}$$

$$= N k_B T_1 V_1^{2/3} \int_{V_1}^V d\tilde{V} \tilde{V}^{-5/3}$$

$$= \left[ \frac{3}{2} \tilde{V}^{-2/3} \right]_{V_1}^V$$

$$= \frac{3}{2} N k_B T_1 \left( 1 - \left(\frac{V}{V_1}\right)^{-2/3} \right)$$



bei der adiabatischen Expansion ist

W kleiner als bei der isothermen  
Expansion

Fläche  
unter der  
Integral

~~Antwort~~

Entropieänderung

$$\Delta S = Nk_B \left( \frac{5}{2} - \ln \frac{N}{V} \right) \Big|_1^3 \quad \text{End- Zustand}$$

$$- Nk_B \left( \frac{5}{2} - \ln \frac{N}{V_1} \right) \Big|_1^3 \quad \text{Anfangszustand}$$

$$\Delta S = N k_B \ln \left( \frac{V}{V_1} \frac{\lambda_1^3}{\lambda_2^3} \right)$$

$$= N k_B \ln \left( \frac{V}{V_1} \frac{T_1^{3/2}}{T_2^{3/2}} \right)$$

Beachte

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \sim T^{-1/2}$$

Benutze  $\textcircled{1} \Rightarrow \Delta S = N k_B \ln \left( \frac{V}{V_1} \frac{V_1}{V} \right) = 0$

Dieses Ergebnis ist konsistent mit dem 2. HS, incl. der Tatsache, dass Prozess hier adiabatisch Prozess reversibel ist!

## IV.4. Kreisprozesse

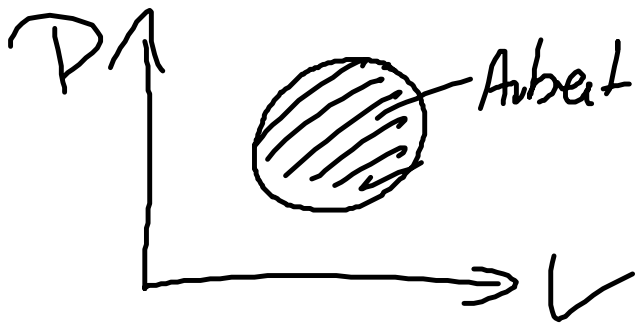
typischerweise periodischer Vorgang

System startet von einem (Anfangs-) Zustand A und kehrt auch wieder auf den zurück

alles verläuft quasiatisch (und reversibel)

=> über die ganze Prozesszeit ist es möglich,  $P, V, T, S$  etc. anzugeben!

=> Kreisprozess entspricht einer geschlossenen Kurve im  $P-V$  Diagramm oder  $T-S$  Diagramm



$$W = \oint P dV$$

geschlossenes  
Linienintegral



Fläche entspricht der aufgenommenen Wärme

$$Q = \oint T dS$$

(wegen  $\delta Q = TdS$  in jedem  
Zeitschritt des quasistatischen,  
reversiblen Prozesses)