

16. Prinzipien reversibler Thermodynamik

Ziel: mit Hilfe von 4 Hauptsätzen

- Def. Größen μ, p, T (0.)

- Ergiesatz (1.)

- Enthalpiesatz (2.)

- Nullpunktsatz (3.)

und die Zustandsgleichung (aus statistischer Physik)

flüssig: $p = p(T, V, N)$

kalorisch: $\bar{E} = \bar{E}(T, V, N)$

Soll Prozesse ($ZV(t_1) \rightarrow ZV(t_2)$) beschrieben werden

Einschränkung: betrachtet reversible Prozesse \equiv

Durchlauf von fließgewäss. Zustand zu all. Zeit d. Prozesse,
reversibel $\hat{=}$ umkehrbar:

man kann sowohl von $t_1 \rightarrow t_2$ gehen und

dann von $t_2 \rightarrow t_1$ zurückgehen $ZV(t_1) \leftrightarrow ZV(t_2)$

ohne Änderung der Umgebung vorzunehmen

Beispiel: Temperatur d. Umgebung

$$T_1 \rightarrow T_2 \rightarrow T_1,$$

wenn derselbe Weg im Zustandsraum
denklauf wird,

- insbesondere gilt, daß man zu jedem Zeitpunkt die Gleichgewichts-
zustandsgleichung anwenden kann.

- weiterhin $d\bar{E} = \delta Q + \delta A$ kombiniert mit $dS = \frac{\delta Q}{T}$

ergibt die bekannte Gibbsche Fundamentalrelation:

$$\| \quad dS = \frac{1}{T} d\bar{E} - \frac{1}{T} \delta A$$

kann verglichen werden mit der noch allgemeineren Gibbs-Fundamentalrelation

$$\| \quad dS = k \sum_{\nu} \lambda_{\nu} (d\langle f_{\nu} \rangle + \sum_{\alpha} M_{\alpha}^{\nu} dh_{\alpha}) , \quad M_{\alpha}^{\nu} = - \left\langle \frac{\partial f_{\nu}}{\partial h_{\alpha}} \right\rangle$$

(siehe VL über Gibbs-Relation)

a) Festlegung der Arbeit δA

Bsp. kanonische Ensemble $f = H$, $\lambda = \beta = \frac{1}{kT}$, $h_{\alpha} = V, \bar{N}, \dots$

" ---- " identisch

$$\Downarrow \delta A = - \sum_{\alpha=1}^2 M_{\alpha} dh_{\alpha} \quad \text{durch Vergleich der obigen Relationen:}$$

$$= + \underbrace{\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle}_{\equiv -p} dV + \underbrace{\left\langle \frac{\partial H}{\partial \bar{N}} \right\rangle}_{\equiv \mu} d\bar{N} \quad \bar{N} \equiv N$$

siehe vor 8 Wochen:

$$\equiv -p$$

$$\equiv \mu$$

} ist zu interpretieren
d. physikalische Funktion
u. Vergleich mit Exp

$$= -p dV + \mu dN + \dots$$

mechanische
Arbeit

chemische
Arbeit

b) spezifische Wärme mit festen Teilchenzahlen

geschlossener Behälter $dN = 0$

↳ chemische Arbeit = 0

- Experimentelle spezifische Wärme: $c = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$

„Wärme die umbewirkt bezogen auf die erzielte Temperaturänderung“

- Theorie: $c = \frac{dQ}{dT}$

dQ ist problematisch, aber reversibel: $dQ = T dS$

$$dQ = T dS = T \left(\frac{1}{T} dE + \frac{1}{T} p dV - \frac{\mu}{T} dN + \dots \right)$$

↑
fitzrelat

= 0 (Behälter)

$$2 \quad c = \frac{dQ}{dT} = \frac{dE}{dT} + p \frac{dV}{dT}$$

Zustandsgleichungen:

$$E = E(T, V, N), \quad p = p(T, V, N), \quad N = \text{konst}$$

$$c = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, N} + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T, N} \frac{dV}{dT} + p \frac{dV}{dT}$$

$$c = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, N} + \left(\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T, N} + p \right) \frac{dV}{dT}$$

mgf. Prozesse:

(i) $dV = 0$ isochor Prozess, exp. Randbedg.
 feste Wände d. Behälters

$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N, V}$$

Spezifische Wärm bei konstantem Volumen

Formel die z.B. f. Festkörper und $V = \text{konstant}$

Spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist durch die thermische Zustandsgleichung gegeben.

(ii) $dp = 0$ isobare Prozess, bewsp. Wind d. Behälter

$$c_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, N} + \left(\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T, N} + p \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, N}$$

Spezifische Wärme bei konstantem Druck

$$\frac{dV}{dT} \rightarrow \frac{\partial V}{\partial T} \quad \text{wenn thermische gl. umstellt } V = V(T, p, N)$$

bei $p, N = \text{konstant}$

Spezif. Wärme bei konstantem Druck ist durch die thermische und thermische Zustandsgl. bestimmt.

Bsp idealer Gas

$$\text{Zustandsgleichung} \quad E = \frac{3}{2} NkT, \quad pV = NkT \quad \text{bzw.} \quad V = \frac{NkT}{p}$$

$$C_V = \frac{3}{2} Nk$$

$$C_P = \frac{3}{2} Nk + (0 + P) \frac{Nk}{P} = \frac{3}{2} Nk + Nk = \frac{5}{2} Nk$$

Bem. 1:

$C_P > C_V$, dh. f. Energie zur Temp. diff. z.
wird bei $p = \text{konst}$ mehr Wärme benötigt als
bei $V = \text{konst}$, weil: Ausdehnungsarbeit bei
offen Gefäß stattfindet.

(Wasser kocht man an best mit Topfdeckel!)

c) Zusammenhang zwischen kalorischer u. thermischer Zustandsgl.

aus einer der beiden kann jeweils die andere berechnet werden,
hier für $N = \text{konstant}$, verwende:

- Gibbs Relation: $ds = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV \quad (dN=0)$
- kalorische Zustandsgl: $E = E(T, V, N)$

$$d\bar{E} = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} dT + \frac{\partial \bar{E}}{\partial V} dV \quad (*)$$

fibbs Relati. $d\bar{E} = T dS - p dV$

in $d\bar{E}$ einsetzen (*)

$$\rightarrow T dS = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} dT + \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} + p \right) dV$$

mit dem vollständigen Differential von $T dS$ vergleichen

$$S = S(E, N, V) = S(E(T, V, N), N, V)$$

$$T dS = T \frac{\partial S}{\partial T} dT + T \frac{\partial S}{\partial V} dV$$

den Vergleich der Differentiale:

$$dT \ni \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}; \quad dV \ni \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} + p \right)$$

nach ∂_V

nach ∂_T differenzieren

und gleich setzen

und gleich setzen

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} \right)_{T,N} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,N} + P \right) \right)_{V,N}$$

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} = - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial E}{\partial V} + P \right) + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} + \frac{1}{T} \frac{\partial P}{\partial T}$$

Differentialgleichung
für E , wenn
 P bekannt
und umgekehrt

$$: T^{-1} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,N} + P \right] = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N}$$

Dies erlaubt wiederherstellen von $P(T, V, N)$ u. $E(T, V, N)$.
siehe

d) Zusammenhang v. c_p und c_v und experimentelle Größen

$$c_p - c_v = TV \alpha^2 K^{-1}$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} \quad \text{Ausdehnungskoeffizient}$$

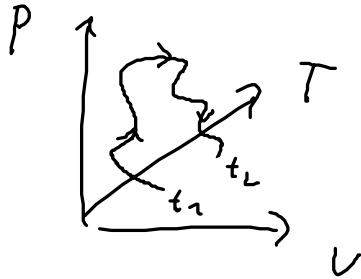
$$K = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} \quad \text{Kompressibilität}$$

hierbei Dphi Exp. / Theorie zu verbinden.

$\vec{u}A$

e) Spezielle Prozesse

reversible Prozesse als Abfolge v. Gleichgewichts Zuständen
mit dem kalorisch / thermisch Zustand gl. beschrieb



Prozessdenklauf im
Zustandsdiagramm
 $\hat{=}$ Gleichgewichtszustände

$$p = p(T, V, N)$$

Kenn können durch Nebenbeding. eingeschränkt werden

$$dT = 0, T = \text{konst (isotherm)}$$

$$dp = 0, p = \text{konst (isobar)}$$

$$dV = 0, V = \text{konst (isochor)}$$

$$dQ = 0, \text{Kein Wärmeaustausch mit Umgebung, isoliert Gefäß (adiabatisch)}$$

$$dS = 0, S = \text{konst (isentropisch)}$$

$$c = \text{konstant (polytropisch)}$$

Bsp. ideal gas $pV = NkT \quad T = \text{konst}$

$$pV = \text{konst}$$

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 = \text{konst}$$

Polytropengesetz

$c = \text{Konst}$ als Nebenbeding. d. Zustandsgl. b.
kann mittels $c = \frac{dQ}{dT}$ also $dQ = 0$ realisiert werden

$$dQ = c dT = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,V} + p \right] dV$$

abschreiben der
 c -Definition
von oben

$$\begin{array}{ccc} \xrightarrow{\quad} & \underbrace{\hspace{10em}} & \underbrace{\hspace{10em}} \\ & c_V & (c_p - c_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{P,N} \end{array}$$

$$c dT = c_V dT + (c_p - c_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{P,N} dV$$

$$2 \quad dT + \left(\frac{c_p - c_V}{c_V - c} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{P,N} dV = 0$$

man wendet auf Koth von $p(V,T,N) \rightarrow T(P,V,N)$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{P,N} dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{V,N} dP$$

weil Dgl. für
 $p = p(V)$ gesucht

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{V,N} dP + \left[\left(1 + \frac{c_p - c_V}{c_V - c} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{P,N} \right] dV = 0$$

$\gamma = \text{Polytrope Koeffizient}$

Diff. dgl. f. $p(V)$:

$$\underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{V,N}} dp + \gamma \underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{p,N}} dV = 0 \quad \left(\gamma = \frac{c_p - c}{c_v - c}\right)$$

an thermisch Zustandsgl. benutzbar

Beispiel ideal gas :

$$pV = NkT, \text{ um } \frac{\partial T}{\partial p}, \frac{\partial T}{\partial V} \text{ zu berechnen:}$$

$$T = T(N, pV), \text{ da } T = \frac{pV}{Nk}$$

$$\rightarrow V dp + \gamma p dV = 0$$

$$\gamma = \text{konst. (polytrop)}$$

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V} \quad \left| \int_1^2 \right.$$

$$\left(\ln \frac{p_2}{p_1}\right) = \left(\ln \frac{V_2}{V_1}\right) \cdot (-\gamma)$$

$$\ln \left[\frac{p_2}{p_1}\right] = \ln \left[\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{-\gamma}\right]$$

$$\boxed{V_p^{\mathbb{Z}} = \text{Kontt}}$$

$\mu \text{ i.g. } \neq 1$

Polynomring \mathbb{Z} -ideal \mathfrak{a}