

16. Prinzipien reversibler Thermodynamik

Ziel: mit Hilfe von 4 Hauptsätzen

- Def. Größen μ, p, T (0.)

- Hauptsatz (1.)

- Hauptsatz (2.)

- Nullpunktsatz (3.)

und die Zustandsgleichung (aus statistischer Physik)

flüssig: $p = p(T, V, N)$

kalorisch: $E = E(T, V, N)$

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

Einschränkung: betrachtet reversible Prozesse \equiv

Durchlauf von fließgewässern zurück zu allen Zeiten d. Prozesse
reversibel $\hat{=}$ umkehrbar:

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

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

ohne Änderung der Umgebung vorzunehmen

Beispiel: Temperatur d. Umgebung

$T_1 \rightarrow T_2 \rightarrow T_1$,
 wenn derselbe Weg im Zustandsraum
 durchlaufen wird.

- insbesondere gilt, daß man zu jedem Zeitpunkt die folgenreich-
 zustände gegeneinander anwenden kann.

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

ergibt die bekannte fiktive Tdentalrelation:

$$\parallel \quad dS = \frac{1}{T} dE - \frac{1}{T} \delta A$$

kann verglichen werden mit der noch allgemeiner gehaltenen fiktiven Relation

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

(siehe VL über fiktive Potentiale)

a) Zerlegung der Arbeit δA

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

„-----“ identisch

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

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

Siehe vor Woche: $\equiv -p$

$\equiv \mu$

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

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

mechanische
Arbeit

chemische
Arbeit

b) spezifische Wärmekapazität mit fester Teilchenzahl

geschlossener Behälter $dN = 0$

↳ chemische Arbeit = 0

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

↳ Wärmekapazität bezieht sich auf die erzielte Temperaturänderung

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

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

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

↑
fiktive

= 0 (Bedingung)

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

Zustandsgleichung nutzen:

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

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

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

impl. Prozesse:

exp. Randbedg.

(i) $dV = 0$ isochor Prozess, für Wände d. B. dichter

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

Spezifische Wärm bei konstantem Volumen

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

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

(ii) $dp = 0$ isobarer Prozess, beisp. Wände 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

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

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

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

Bsp idealer Gas

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

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

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

Benutzer:

$C_P > C_V$, dh. f. Energy ein Teilchen aufz
hört 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: $E = E(T, V, N)$

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

fibbs Relati. $dE = Tds - pdV$

in dE einsetzen (*)

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

mit der vollständigen Differential von Tds vergleichen

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

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

den Vergleich der Differentiale:

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

und ∂_V

und ∂_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 $P(\bar{T}, V, N)$ u. $E(\bar{T}, V, N)$.

d) Zusammenhang v. c_p und c_v und experimentelle Größen

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

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

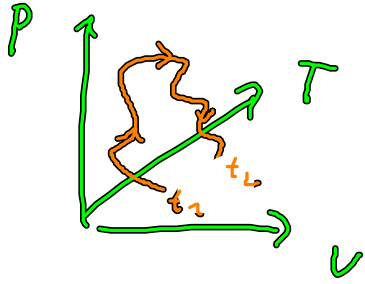
$$\kappa = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} \quad \text{Kompressibilität}$$

hierbei Dphi Exp. / Theorie 2 verbindet.

(UA)

e) Spezielle Prozesse

normale Prozesse als Abfolge v. Gleichgewichtszuständen
mit dem korrespondierenden / korrespondierenden Zustand gl. betrachtet



Prozessentwicklung im
Zustand des Systems
 $\hat{=}$ Zustand des Systems

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

Kann können durch Ableitung bedingte Eigenschaften ableiten

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

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

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

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

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

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

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

$$pV = \text{konst}$$

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

Polytropengesetz

$c =$ konst. d. Nebenbeding. d. Zustandsgleich.
kann mittels $c = \frac{dQ}{dT}$ also $dQ = 0$ realisiert werden

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

abschätzen der c -Defizits von oben \rightarrow

c_V $(c_p - c_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{P,N}$

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

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

man wechelt auf Kosten 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 hgl. f. $p = p(V)$ gesetzt

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

$\gamma =$ Polytropen Koeffizient

Diff'ialglg 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 Poinsot Zustandsgl. benutzbar

Beispiel ideal gas :

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

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

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

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

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

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

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

$$V_p^{\mathbb{R}} = \text{Kontt}$$

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

Polylogarithm. f. ideal für