

- Praktisch alle erreichbaren Zustände mit Spinüberschuss $n_1, n-n_1$ liegen im Intervall

$$\left[\frac{\hat{n}_1}{N} - \frac{1}{\sqrt{2N}}, \frac{\hat{n}_1}{N} + \frac{1}{\sqrt{2N}} \right] \quad >$$

3.4. Thermisches Gleichgewicht und Entropie

14.6.
16.6.2015

- Nehme zwei Systeme im thermischen Kontakt, $i=1,2$.
- Anzahl der Zustände mit Energie U_i : $g_i(U_i, N_i)$
- Entartung des Gesamtsystems:

$$g(U, N) = \sum_{U_1+U_2=U} g_1(U_1, N) g_2(U_2, N_2) \quad (3.28)$$

- Summand am Maximum:

$$dg = \left(\frac{\partial g_1}{\partial U_1} \right) g_2 dU_1 + \left(\frac{\partial g_2}{\partial U_2} \right) g_1 dU_2 = 0 \quad (3.29)$$

$$dU_1 + dU_2 = 0$$

- „Thermisches Gleichgewicht“ ist für $U_1, U_2 = U - U_1$ gegeben durch

$$\frac{1}{g_1} \left(\frac{\partial g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \frac{1}{g_2} \left(\frac{\partial g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} \quad (3.30)$$

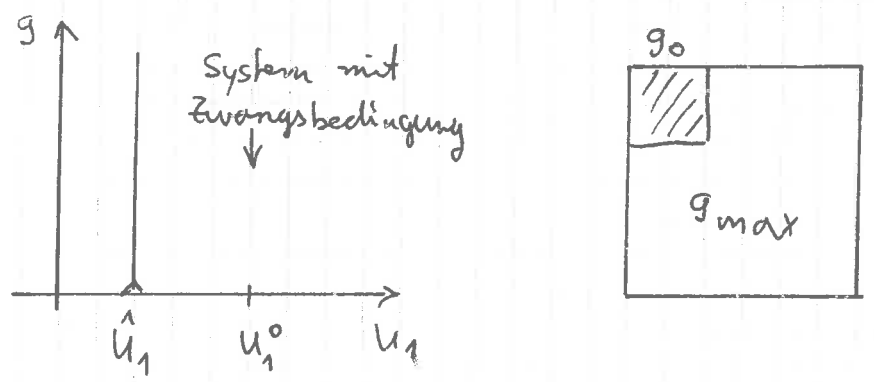
$$\Leftrightarrow \left(\frac{\partial \ln g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \ln g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} \quad (3.31)$$

- Daher: definiere die Entropie mikroskopisch

$$S(U, N) = k_B \ln g(U, N) \quad (3.32)$$

• Entropie = $k_B \langle \text{definiert Temperaturskala} \rangle$

* Zahl der erreichbaren Zustände



• Dies erklärt das Gesetz der steigenden Entropie

4. Das ideale Gas und thermodynamische Maschinen

4.1 Zustandsgleichung für ein ideales Gas

a) Ursprüngliche Form

$$PV = NRT \quad (\text{Boyle - Mariotte, Gay-Lussac}) \quad (4.1)$$

$$U = \frac{3}{2} NRT \quad (\text{Gleichverteilungssatz}) \quad (4.2)$$

b) Energiedarstellung

$$T = T(U, V, N) = \frac{2}{3} \frac{U}{NR} = \frac{\partial U}{\partial S} \quad (4.3)$$

$$P = P(U, V, N) = \frac{2}{3} \frac{U}{V} = \frac{\partial U}{\partial V} \quad (4.4)$$

c) Entropiedarstellung

$$\frac{1}{T} = \frac{3}{2} \frac{NR}{U} = \frac{\partial S}{\partial U} \quad (4.5)$$

$$\frac{P}{T} = \frac{NR}{V} = \frac{\partial S}{\partial V} \quad (4.6)$$

d) Entropie eines Mols

- Integration von (4.5) und (4.6)

$$S = S_0 + \frac{3}{2} R \ln \frac{U}{U_0} + R \ln \frac{V}{V_0} \quad (4.7)$$

S_0, U_0, V_0 : Integrationskonstanten

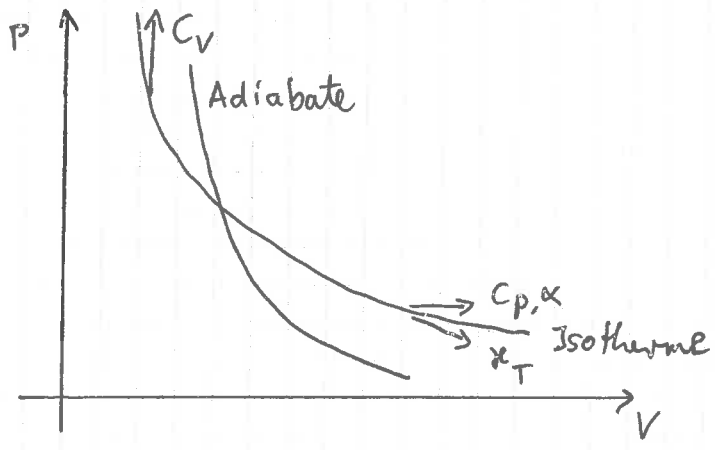
- Verallgemeinerung: mittlerer Term entweder

$$\frac{f}{2} R \ln \frac{U}{U_0} \quad (f: \text{Zahl der Freiheitsgrade})$$

oder $f(U)$ (nur U -Abhängigkeit)

4.2. Grafische Darstellung der Zustandsgleichung

• Druck - Volumen



- Isochoeren, Isobaren
- Isothermen $dT=0, T=const, P \propto \frac{1}{V}$ wegen (4.2) auch Linien konstanter Energie
- Adiabaten $\delta Q=0, \Rightarrow dS=0$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right) dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) dV \quad (4.5)$$

$$= \frac{3}{2} \frac{NR}{U} dU + \frac{NR}{V} dV = NR \left(\frac{3}{2} d \ln U + d \ln V \right) =$$

$$\stackrel{(4.4)}{=} NR \left(\frac{3}{2} d \ln \frac{3}{2} PV + d \ln V \right) =$$

$$= NR \left(\frac{3}{2} d \ln P + \frac{5}{2} d \ln V \right) = 0$$

$$\Leftrightarrow \boxed{P \cdot V^\gamma = const \quad \gamma = \frac{5}{3} = \frac{f+2}{f}} \quad (4.8)$$

γ : Adiabatenkoeffizient

5

4.3. Materialkonstanten

• Setze $N=const$

- Erste Ableitungen von U

$$T = T(S, V) \quad (2.9)$$

$$P = P(S, V) \quad (2.10)$$

a) Expansionskoeffizient

- Invertiere (2.9) und (2.10) zu

$$S = S(T, P) \quad (4.9)$$

$$V = V(T, P) \quad (4.10)$$

- $\frac{1}{V} d(4.10)$:

$$\frac{dV}{V} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP =$$

$$=: \alpha dT - \kappa_T dP \quad (4.11)$$

- Thermischer Expansionskoeffizient

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \stackrel{\text{id. Gas}}{=} \frac{NR}{VP} \stackrel{(4.1)}{=} \frac{1}{T} \quad (4.12)$$

- Gestattet, die absolute Temperatur zu messen!

- Isotherme Kompressibilität:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \stackrel{\text{id. Gas}}{=} \frac{NRT}{VP^2} = \frac{1}{P} \quad (4.13)$$

b) Thermische Koeffizienten

- $\frac{1}{N} T d(4.9)$:

$$\frac{1}{N} T dS \stackrel{(2.5)}{=} \frac{dQ}{N} = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP =$$

$$=: c_p dT + s_T dP \quad (4.14)$$

• Isobare spezifische Wärme:

$$c_p = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{N} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \quad (4.15)$$

• Isochore spezifische Wärme: Invertiere (2.9) zu

$$S = S(T, V) \quad (4.16)$$

$$c_v = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (4.17)$$

$$c_p = c_v + \frac{TV\alpha^2}{N\kappa_T} \stackrel{\text{id. Gas}}{=} \stackrel{(4.12,13)}{=} c_v + R \quad (4.18)$$

c_v für das ideale Gas? Benütze:

$$dU = TdS - PdV =$$

$$\stackrel{N=\text{const}}{=} T \left\{ \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT}_{Nc_v (4.17)} + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV}_? \right\} - PdV \quad (4.19)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \stackrel{(4.6)}{=} \frac{P}{T} = \frac{NR}{V} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (4.20)$$

Zustandsgleichung (4.7)

Genauer: Kettenregel

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \right\} \quad (4.21)$$

0 für ideales Gas

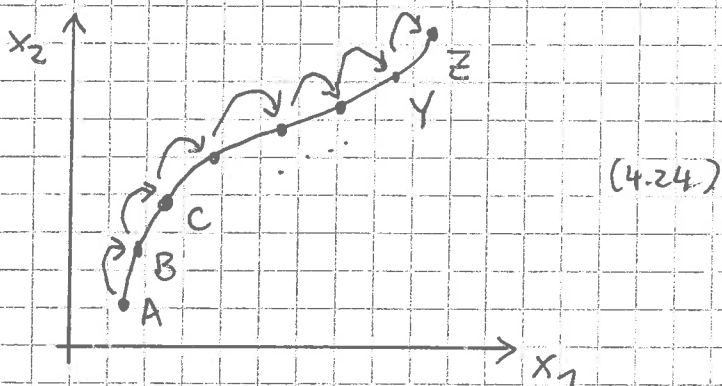
• Folgt: $dU = Nc_v(T) dT$

$$c_v(T) \stackrel{(4.2)}{=} \frac{3}{2} NR, \quad c_p(T) \stackrel{(4.18)}{=} \frac{5}{2} NR \quad (4.22)$$

$$\gamma \stackrel{(4.8)}{=} \frac{c_p}{c_v} \quad \langle \text{Messung von } \gamma! \rangle \quad (4.23)$$

4.4. Quasistatische und reversible Prozesse

a) Quasistatische Prozesse



x_1, x_2 : Thermodynamische Zustandsgrößen (z.B. V, S)

- Wartezeit bei B: $\Delta t \gg \tau =$ Relaxationszeit des Systems,
z.B. $L / \text{Schallgeschwindigkeit}$ oder $L / \text{Molekülgeschwindigkeit}$
mit Länge $L =$ einige ms für Gas im Zylinder

b) Reversible Prozesse

- Prozess mit $\Delta S = 0$. Wenn es keinen spontanen Prozess $B \rightarrow A$ im isolierten System gibt, Kopple es an ein zweites System (2) und führe den Prozess

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S^{(2)} + \{ S(A) - S(B) \} = 0 \quad (4.25)$$

- NB! Prozess reversibel \Rightarrow Prozess quasistatisch
notwendige Bedingung \nearrow

19.6.2015

c) Reversible Prozesse und Reservoir

i) Reversible Arbeitsquellen RAQ

- Wärmeisoliert und mit so kurzen Relaxationszeiten, dass alle Prozesse quasistatisch verlaufen: