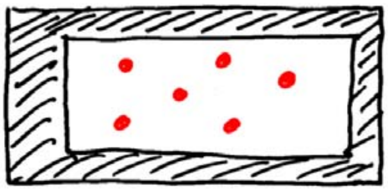
Was ist Thermodynamik ?

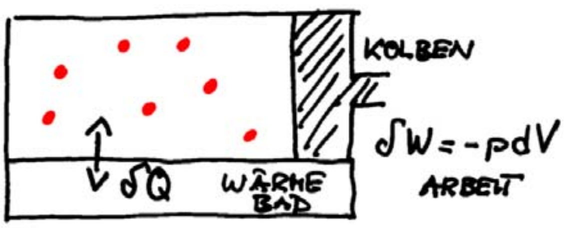
- Theorie der **Gleichgewichtszustände** (Thermostatistik)
- **phänomelogische Rahmentheorie**
  - Beschreibung makroskopischer Körper durch wenige Größen
  - gibt **Relationen** zwischen makroskopischen Größen ohne quantitative Spezifizierung
  - quantitatve Aussagen durch **statistische Physik**
- als Rahmentheorie **extrem robust**:
  hat alle Revolutionen überlebt, Quantenmechanik vorausgeahnt (Planck)
- im Rahmen **empirisch** gewonnener Axiome (Hauptsätze)
  logisch abgeschlossene Theorie

- wird in der statistischen Physik **begründet**
  - **mikroskopisch: viele Freiheitsgrade**
  - Mechanik (Quantenmechanik, relativistische Mechanik)
  - Elektrodynamik (Quantenelektrodynamik)
- **makroskopisch: wenige Freiheitsgrade** → **Thermodynamik**

System ←→ Umgebung



ISOLIERTES SYSTEM
KEIN AUSTAUSCH VON
ENERGIE ODER MATERIE



GESCHLOSSENES SYSTEM
AUSTAUSCH VON ENERGIE
ABER KEIN AUSTAUSCH
VON MATERIE

OFFENES SYSTEM
AUSTAUSCH VON
ENERGIE UND TEILCHEN
MÖGLICH

Thermodynamik reversibler Prozesse

- **Thermodynamisches Gleichgewicht**
  - stabiler [makroskopisch zeitlich konstanter] Zustand eines Systems unter entsprechendenden Nebewnbedingungen
  - nicht mikroskopisch konstant !!!!

- Erfahrungstatsache:
  - ein isoliertes System geht nach mehr oder wenig langer Zeit in einen Zustand über, in dem sich die Zustandsgrößen nicht mehr ändern

- Zustandsgrößen (thermodynamische Variablen)
  - makroskopisch messbare Grössen im thermodynamischen Gleichgewicht

Beispiele für Zustandsgrößen = Variablen

MECHANISCH	VOLUMEN	V
	MASSE	M
	DRUCK	P
	TEILCHENZAHL	N
ELEKTRISCH	ELEKT. FELD	$\vec{E}$
	MAGN. FELD	$\vec{H}$
	POLARISIERUNG	$\vec{P}$, $\vec{H}$
THERMODYNAMISCH	TEMPERATUR	T
	INNERE ENERGIE	U
	ENTROPIE	S

extensive und intensive Variablen

EXTENSIVE VARIABLE VERHALTEN SICH PROPORTIONAL ZUR MASSE [BEI TEILUNG]

ADDITIVITÄT

MASSE M, VOLUMEN V,
INNERE ENERGIE U, ENTROPIE S
STOFFMENGE m [MOLARE]

INTENSIVE VARIABLE SIND UNABHÄNGIG VON MENGE

DRUCK p, TEMPERATUR T
CHEM. POTENTIAL μ_i [ENERGIE, DIE NÖTIG UM SYSTEM EIN ZUSÄTZL. TEILCHEN DER SORTE i HINZUZUFÜGEN]

$\vec{E}$, $\vec{H}$

Quasistatische und reversible Zustandsänderung

START : $\boxed{\text{GLEICHGEWICHT}}$

$\downarrow$ VERÄNDERUNG
THD VARIABLE NICHT DEFINIERT
Δp, ΔT, ΔV
ZUNAHME DER INN. ENERGIE ΔU
" " WÄRME ΔQ

$\boxed{\text{NEUES GLEICHGEWICHT}}$

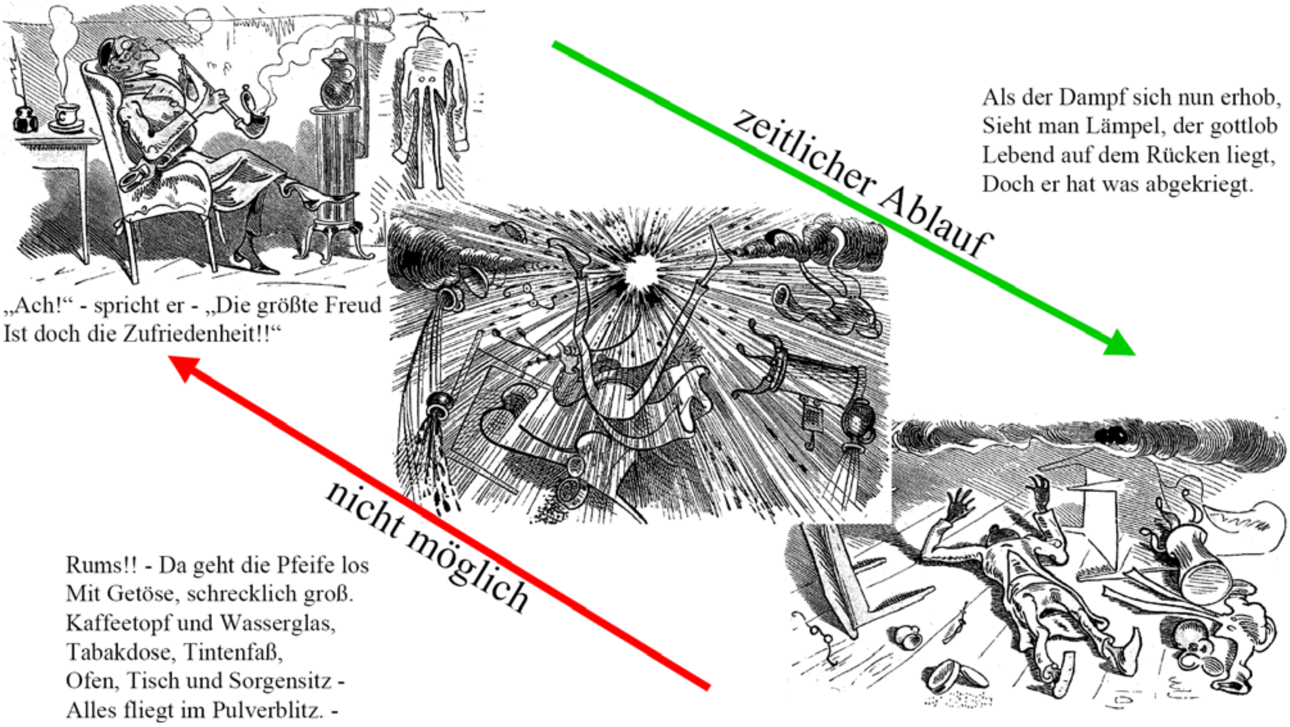
QUASISTATISCH : LANGSAM GEGEN EINST. DES GLEICHGEWICHTS

REVERSIBLE [IDEAL]

PROZESS KANN RÜCKGÄNGIG GEMACHT WERDEN OHNE ÄNDERUNG DES GESAMTZUSTANDES [D.H. DER WELT]

NOTWENDIG QUASISTATISCH → s. 2. HAUPTSATZ

Beispiel für einen irreversiblen Prozeß („Lehrer Lämpel“ von W. Busch)



Die Hauptsätze der Thermodynamik

- **Der "Nulllte" Hauptsatz**:
  - Wärme fließt vom wärmeren System zum kälteren. Damit gleicht sich die Temperatur bei "Kontakt" aus.
  - Wenn sich das System A im thermischen Gleichgwicht mit System B befindet, und B auch mit C, dann befindet sich auch A mit C im Gleichgewicht.

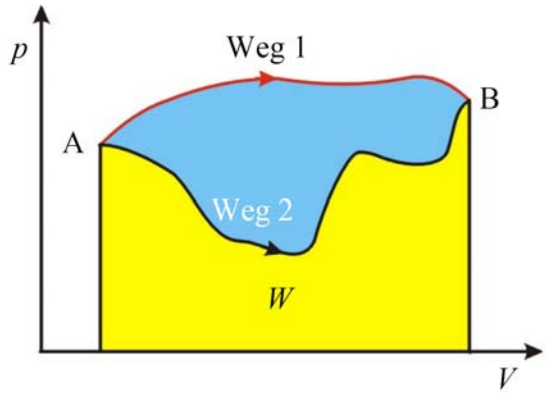
    Alle drei haben die gleiche Temperatur.

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik

1. Die Energie eines isolierten Systems ist konstant
2. Ein Perpetuum-Mobile 1. Art ist unmöglich

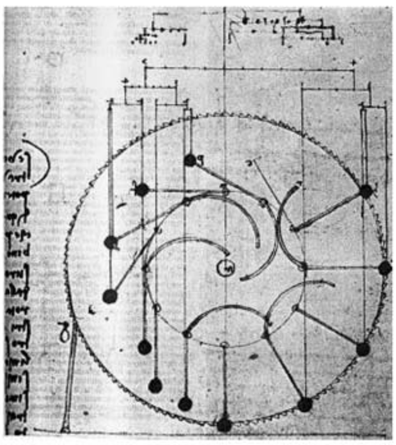
   P-M 1: Maschine, die einen Wirkungsgrad über 100 % hat
3. Wärme ist Energieform

Wenn ein System vom Zustand 1 in den Zustand 2 überführt wird, ist die Summe der zugeführten Wärme ΔQ und der zugeführten Arbeit ΔW unabhängig vom Weg der Veränderung, also allein bestimmt durch die beiden Zustände 1 und 2.

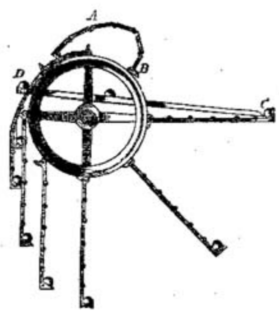


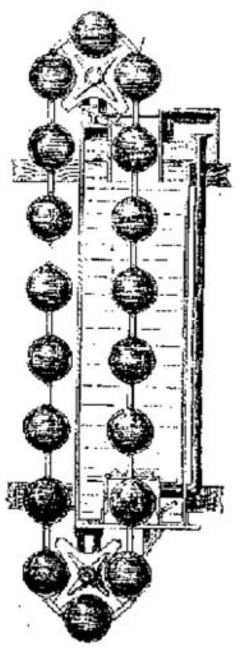
$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

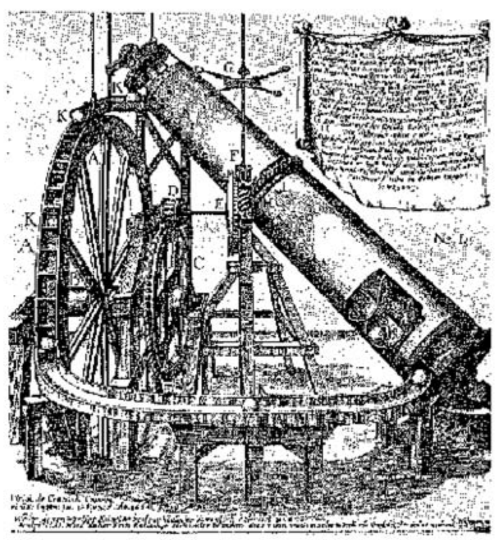
Durch den Prozess ergibt sich entsprechend eine Änderung der inneren Energie U.



Historische Versuche zum Perpetuum Mobile







1) Isochore Prozesse (V = const)

Für ideale Gase ist die Arbeit, die das System bei infinitesimaler Expansion um dV gegen den äußeren Druck p leistet gleich

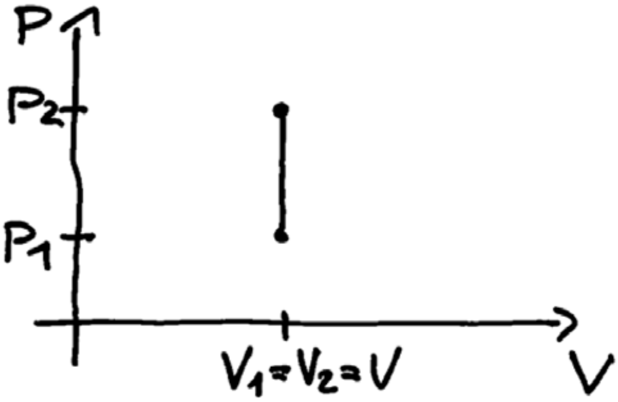
$$dW = -p \cdot dV$$

Damit gilt

$$dU = dQ - p \cdot dV$$

Für den isochoren Prozess gilt dV=0 und damit:

$$dQ = dU = C_V \cdot dT \qquad dW = 0$$



Für die spezifische Wärme gilt damit

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

2) Isobare Prozesse (p = const)

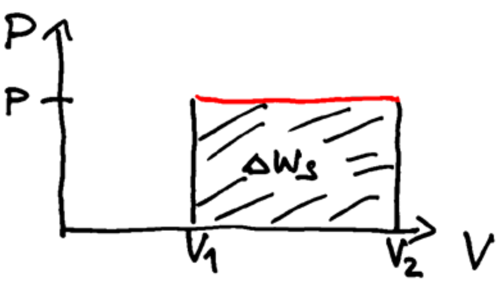
Es gilt (1. HS): $dQ = dU + p \cdot dV = C_p \cdot dT$

und mit der **Enthalpie** $H = U + p \cdot V$

gilt $dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp = dQ + V \cdot dp$

und damit $dH = dU + p \cdot dV = dQ$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$



Für die geleistete Arbeit gilt

$$\Delta W = -p(V_2 - V_1)$$

3) Isotherme Prozesse (T= const)

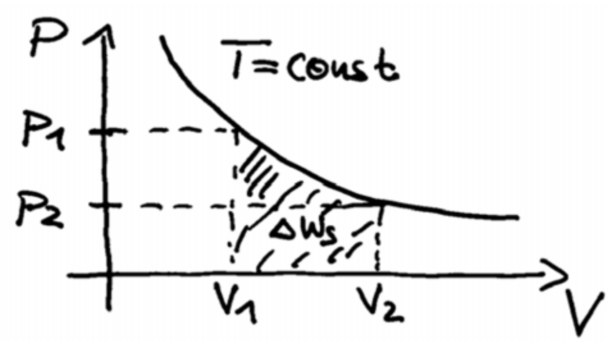
Die innere Energie eines idealen Gases hängt nur von der Temperatur ab, nicht vom Druck p oder dem Volumen V. Es gilt also **dU = 0**

Damit gilt für 1 Mol:

$$dQ = p \bullet dV$$

Die dem System zugeführte Wärme wird vollständig in Arbeit umgewandelt.

Bei Ausdehnung von V_1 auf V_2 wird geleistet:



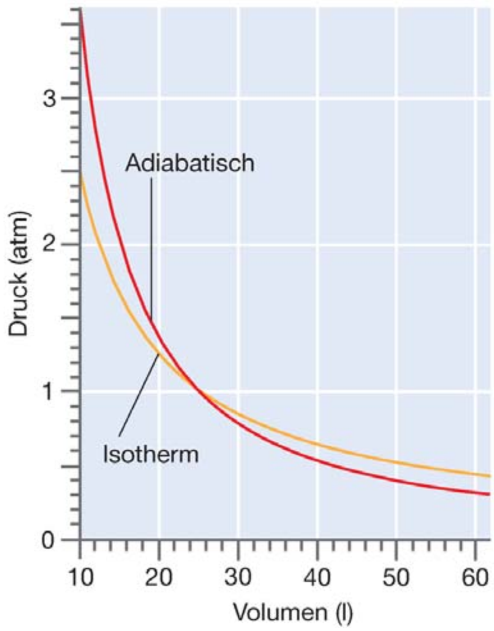
$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p \bullet V = -R \bullet T \bullet \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} =$$

$$= -R \bullet T \bullet \ln \frac{V_2}{V_1} = R \bullet T \bullet \ln \frac{V_1}{V_2}$$

4) Adiabatische Prozesse (dQ = 0)

Das System tauscht keine Wärme mit seiner Umgebung aus !
Dies tritt häufig bei schnellen Zustandänderungen auf.

Aus dem 1. HS und dQ = 0 folgt: $dU = dQ - p \bullet dV = -p \bullet dV$



Die innere Energie U ist vollständig als Funktion von T und V beschrieben.

$$U = U(T, V)$$

Damit gilt für das vollständige Differential

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \bullet dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \bullet dV = C_V \bullet dT$$

da die innere Energie als extensive Variable nicht von V abhängt.

Also:

$$C_V \bullet dT = -p \bullet dV$$

Adiabatengleichungen

Mit pV = RT folgt $$C_V \cdot dT = -p \cdot dV = -RT \cdot \frac{dV}{V}$$

also $$C_V \cdot \frac{dT}{T} = -R \cdot \frac{dV}{V}$$

Integration: $$C_V \cdot \ln T = -R \cdot \ln V + \text{const.} \quad \Rightarrow \quad \ln\left(T^{C_V} \cdot V^R\right) = \text{const.}$$

$R=C_p-C_V$: $$T^{C_V} \cdot V^{(C_p - C_V)} = \text{const.}$$

$\kappa = C_p/C_V$: $$\left(T^{C_V} \cdot V^{\frac{C_p - C_V}{C_V}}\right)^{\frac{1}{C_V}}... $$

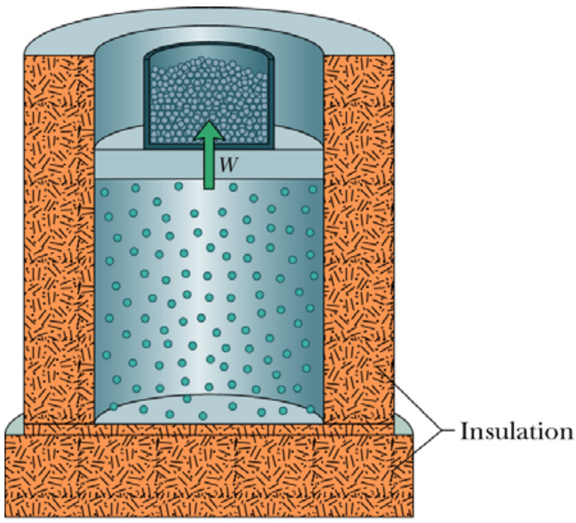
$$T^{\frac{C_V}{C_V}} \cdot V^{\frac{C_p - C_V}{C_V}} = T \cdot V^{\kappa-1} = \text{const.}$$

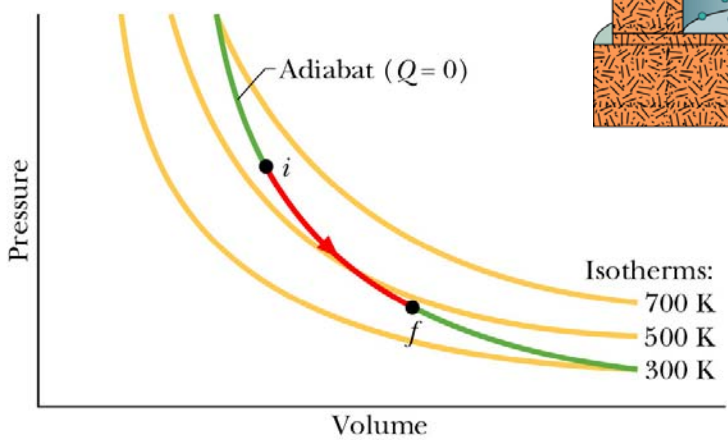
T=pV/R: $$p \cdot V^{\kappa} = \text{const.}$$

Vergleich Adiabten vs. Isothermen

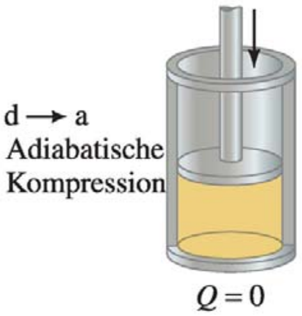
Wegen $\kappa > 1$ kühlt sich ein Gas bei adiabatischer Expansion ab

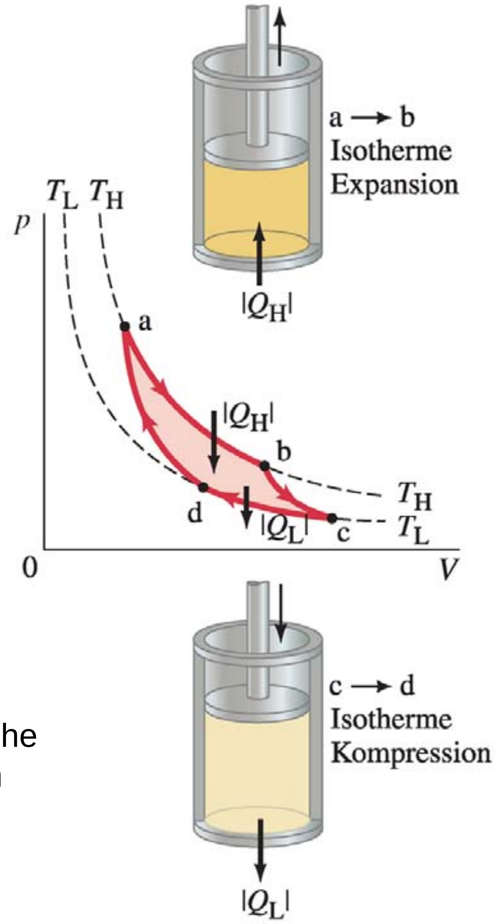
→ Clément-Desormes

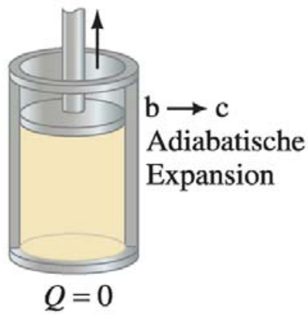




Der Carnot'sche-Kreisprozess







Bei einem Kreisprozess wird das thermodynamische System wieder zu seinem Ausgangszustand zurückgeführt.

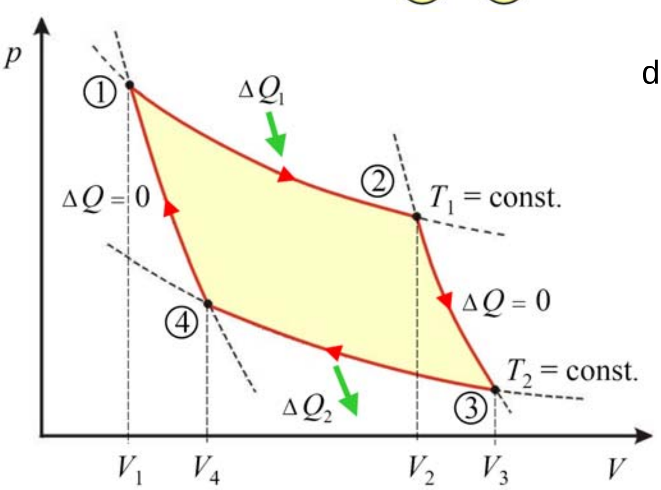
Effizienz des Carnot-Prozesses I (quasi-stationär)

1 → 2 Isotherme Zuführung von Wärme aus dem heißen Reservoir mit T_1

Wegen $\Delta T = 0$ folgt $dU = 0$ und damit $dQ = p \bullet dV$

$$\Delta Q_1 = -\Delta W_{12} = \int_1^2 p \bullet dV = R \bullet T_1 \bullet \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

2 → 3 Adiabatische Expansion



$$dQ = 0 \quad \Rightarrow \quad dU = -p \bullet dV = \Delta W_{23}$$

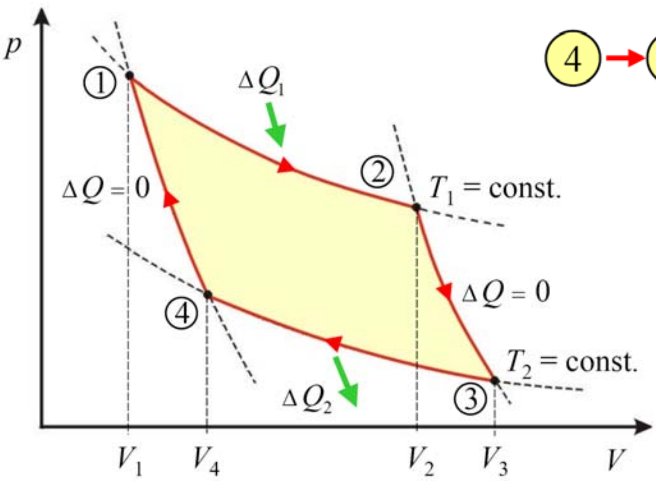
Die nach außen abgegeben Ausdehnungsarbeit ist gleich der Abnahme der inneren Energie.

Effizienz des Carnot-Prozesses II

3 → 4

Isotherme Kompression mit Abführung von Wärme zum kalten Reservoir mit T_2

$$\Delta W_{34} = R \cdot T_2 \cdot \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right) = -\Delta Q_2 > 0$$



4 → 1

Adiabatische Kompression

$$\Delta W_{41} = \Delta U = U(T_1) - U(T_2) =$$
$$= -p \cdot (V_1 - V_2)$$

Effizienz des Carnot-Prozesses III

Wirkungsgrad der Wärmekraftmaschine:

$$\eta = \frac{\text{geleistete Arbeit}}{\text{aufgenommene Wärme}} = \frac{\Delta W_{12} + \Delta W_{23} + \Delta W_{34} + \Delta W_{41}}{\Delta Q_1}$$

Arbeit bei 2→3 ist gleich der bei 4→1

$$\eta = \frac{\Delta W_{12} + \Delta W_{34}}{\Delta Q_1}$$

$$\Delta W = \Delta W_{12} + \Delta W_{34} = R \cdot T_1 \cdot \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) + R \cdot T_2 \cdot \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)$$

$$T_1 \cdot V_2^{\kappa-1} = T_2 \cdot V_3^{\kappa-1} \qquad \text{und} \qquad T_1 \cdot V_1^{\kappa-1} = T_2 \cdot V_4^{\kappa-1}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \qquad \Rightarrow \qquad \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right) = -\ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$\Delta W = R \cdot (T_1 - T_2) \cdot \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

Effizienz des Carnot-Prozesses IV

$$\eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q_1} = \frac{R \cdot (T_1 - T_2) \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}{R \cdot T_1 \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} < 1$$

Der Wirkungsgrad der Carnot-Maschine ist nur durch die Temperatur der beiden Reserviors gegeben.

Er ist immer kleiner als 1 !!!!

Mit steigendem T_1 und fallendem T_2 steigt der Wirkungsgrad.

Die nicht in Arbeit verwandelte Wärme geht als Abwärme verloren.

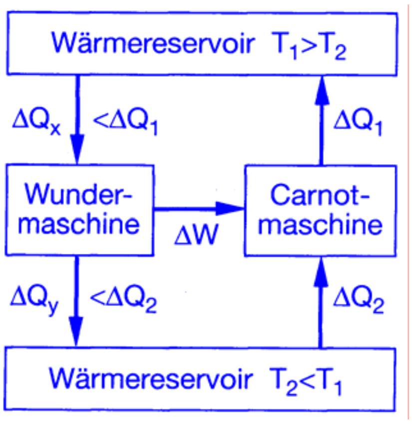
Reale Maschinen haben einen schlechteren Wirkungsgrad.

gibt es eine effizientere Maschine ????

Nein - es gibt keine periodisch arbeitende Wärmekraftmaschine, deren Wirkungsgrad höher ist als der der Carnot-Maschine CM.

"Beweis":
Eine hypothetische Wundermaschine WM könnte mit einer in Rückwärtsrichtung laufenden CM zusammengeschaltet werden und die WM so dimensioniert werden, dass sie genau die Arbeitsleistung der CM, die als Wärmepumpe läuft, liefert.

Die CM transportiert dann $|\Delta Q_1| = |\Delta Q_2| + |\Delta W|$ in das wärmere Resorvoir. Die WM benötigt aber, weniger Wärme für den Betrieb.



Das kombinierte System transportiert also ohne Energiezufuhr Wärme vom kalten zum warmen Reservoir.

Das wiederspricht aller Erfahrung

(2. Hauptsatz)

und daher kann es die WM nicht geben.