

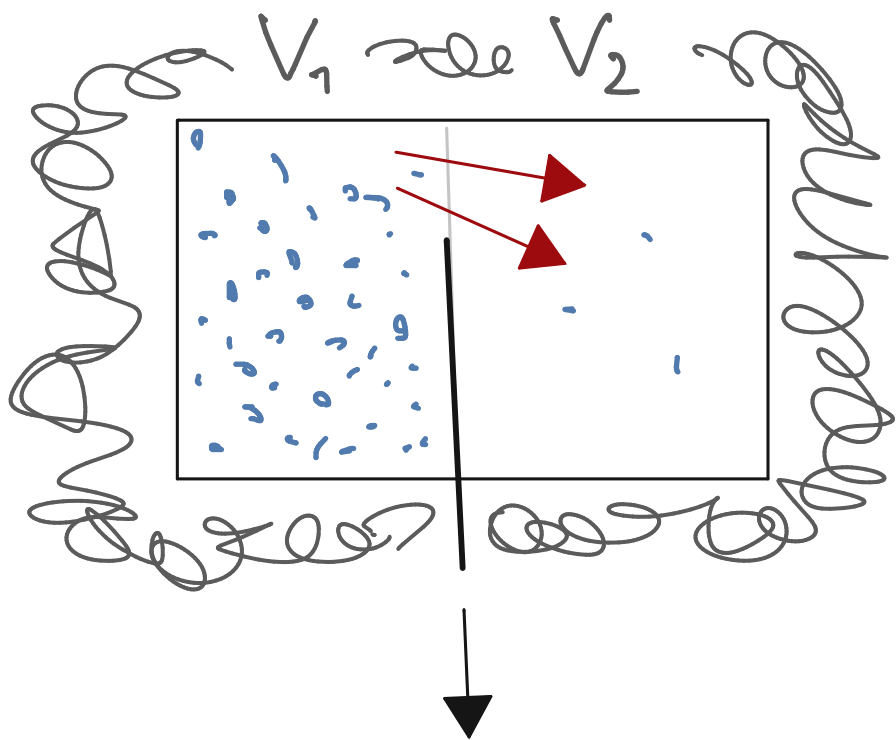
III. Thermodynamische Prozesse

irreversible Prozesse

reversible Prozesse
quasi statisch

III.1 irreversible Expansion eines Gases: Gay-Lussac Versuch, Mischungsentropie

- irreversible Expansion



ideales Gas, kein Wärme-
austausch mit Umgebung
kein Arbeitsaustausch
mit Umgebung

Was ist Entropieänderung?

Anfangs und Endzustand: Gleich gewichtet!

Gesamtsystem

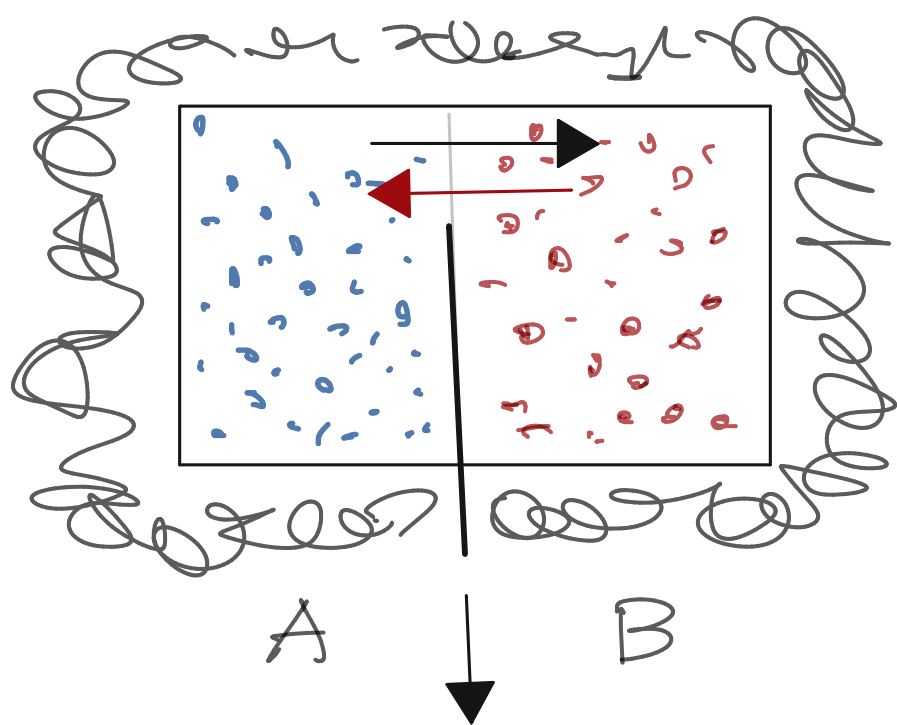
$$dS = \frac{1}{T} (du + p dv) = \frac{p}{T} dv$$

ideales Gas

$$\frac{p}{T} = \frac{N k_B}{V} \Rightarrow dS = N k_B \frac{dV}{V}$$

$$(64) \quad \Delta S = N k_B \int_{V_1}^{V_1+V_2} dV \frac{1}{V} = N k_B \ln \frac{V_1+V_2}{V_1} > 0$$

- Mischung zweier Teilchensorten



Zwei Teilchensorten im mechanischen und thermischen Gleichgewicht, d.h.

$$P_A = P_B = P$$

$$T_A = T_B = T$$

$$P, V_A, T$$

$$P, V_B, T$$

$$V = V_A + V_B$$

$$N = N_A + N_B$$

Anfang:

$$S_0 = S_A + S_B$$

$$S_A = \frac{3}{2} N_A k_B \ln \frac{T}{T_0} + N_A k_B \ln \frac{V_A}{V_0}$$

nach Gl. (32)

$$S_B = \frac{3}{2} N_B k_B \ln \frac{T}{T_0} + N_B k_B \ln \frac{V_B}{V_0}$$

Damit

$$S_0 = \frac{3}{2} N k_B \ln \frac{T}{T_0} + N_A k_B \ln \frac{V_A}{V_0} + N_B k_B \ln \frac{V_B}{V_0}$$

Ende

$$S_e = \frac{3}{2} N k_B \ln \frac{T}{T_0} + N k_B \ln \frac{V_A + V_B}{V_0}$$

d.h.,

$$\Delta S = S_e - S_0 = N k_B \ln \frac{V_A + V_B}{V_0} - N_A k_B \ln \frac{V_A}{V_0} - N_B k_B \ln \frac{V_B}{V_0}$$

(65)

$$\Delta S = N_A \ln \frac{V}{V_A} + N_B \ln \frac{V}{V_B} = N_A \ln \frac{N}{N_A} + N_B \ln \frac{N}{N_B} > 0$$

Zunahme der Entropie durch Mischung

III.2 Isobare, isochore, isotherme, adiabatische und polytrophe Prozesse

reversible Prozesse heißen

isobar $dp=0$

isochor $dV=0$

isotherm $dT=0$

adiabatisch $dS=0$ ($dQ=0$)

charakteristisch für adiabatische Prozesse

$$(66) \quad C = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{S = \text{const}} = 0$$

Verallgemeinerung: polytrope Prozesse

$$(67) \quad C = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{S = \text{const}} = k_{\text{const}}$$

Bei all diesen Prozessen kann die Zstgl. für Gase auf einen Parameter reduziert werden. Speziell polytrop:

$$(68) \quad dQ = C dT = du + p dv = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] dv$$

man gilt

$$C_p - C_v = \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad C_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

damit

$$C dT = C_v dT + \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p (C_p - C_v) dv$$

oder

$$(69) \quad \boxed{dT + \frac{C_p - C_v}{C_v - C} \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p dv = 0}$$

differenzielle Polytropengleichung in v, T
→ Lösung liefert $V(T)$

Analog kann man verfahren für Gleichung in p, V

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp \quad \text{in Gl. (69)}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left(1 + \frac{C_p - C_v}{C_v - C} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0$$

$$(70) \quad dp + \frac{C_p - C}{C_v - C} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0$$

differenzielle Polytropen Gleichung in V, p
 $\rightarrow$ Lösung liefert $p(V)$

$$(71) \quad n \equiv \frac{C_p - C}{C_v - C} \quad \text{Polytropen koefizient}$$

Beispiel:

ideales Gas

$$pV = N k_B T$$

• isobar

$$\frac{V}{T} = \text{konst}$$

• isochor

$$\frac{p}{T} = \text{konst}$$

• isotherm

$$pV = \text{konst}$$

• polytrop

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{P}{Nk_B} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{V}{Nk_B}$$

Gl. (70) $\Rightarrow$

$$\frac{dP}{P} + n \frac{dV}{V} = 0$$

Lösung

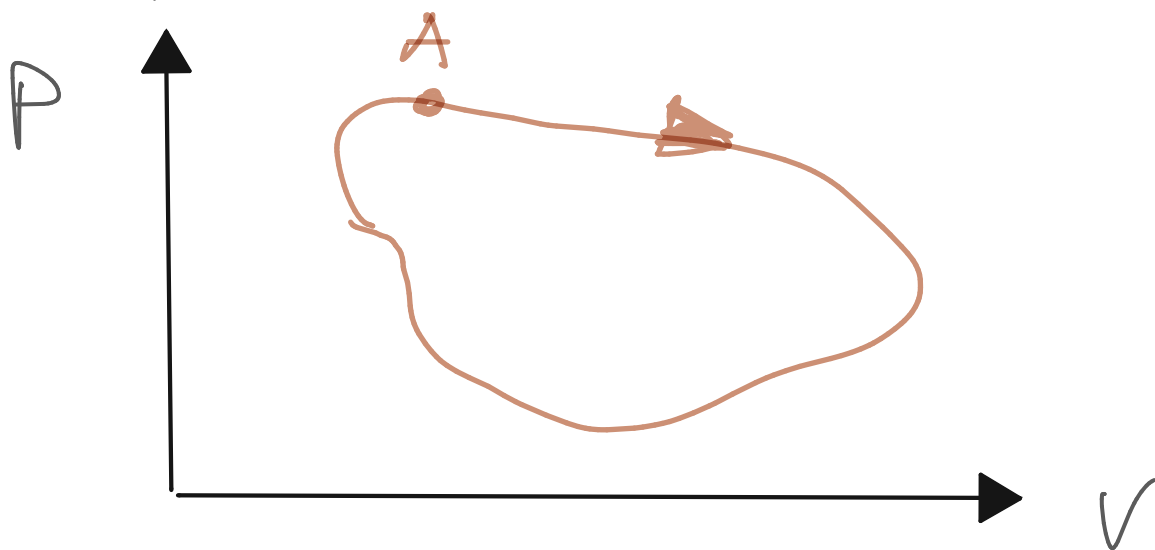
$$P V^n = \text{konst} \quad (72)$$

• adiabatisch $C=0$ d.h. $n = \frac{C_P}{C_V}$

$$P V^{C_P/C_V} = \text{konst} \quad (73)$$

III.3 Kreisprozesse

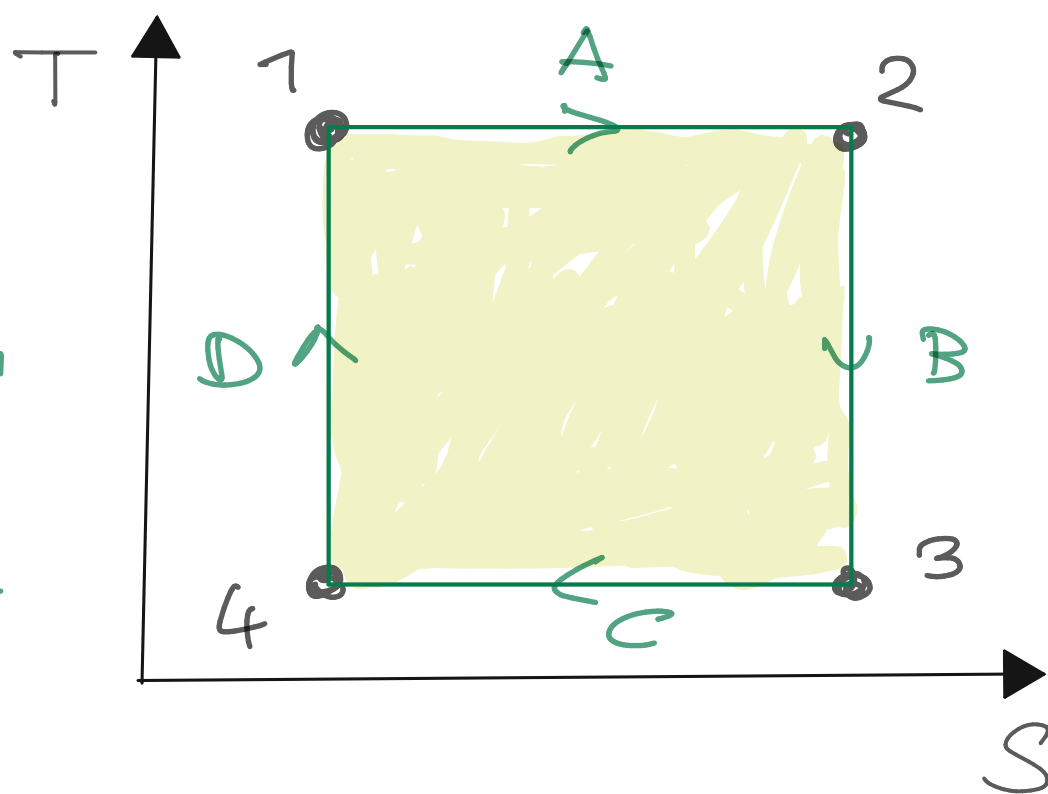
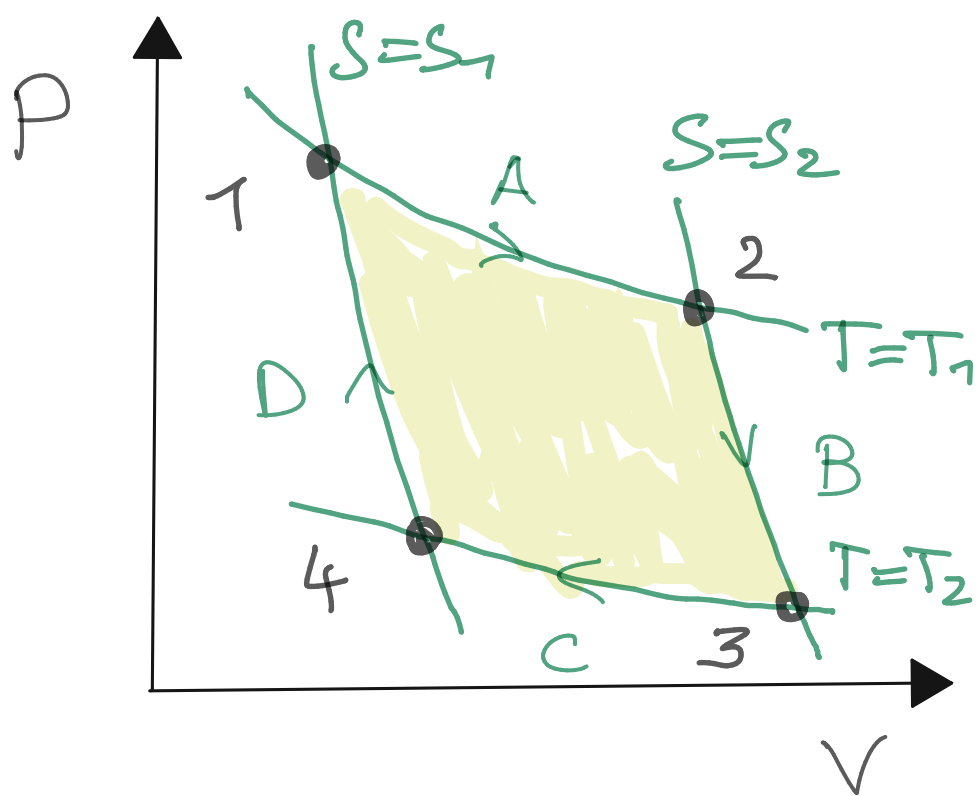
Eine besondere Rolle in der Thermodynamik spielen Kreisprozesse. Dies sind Prozesse mit geschlossenem Parameterpfad



(A) Carnot Prozess

Der Carnot Prozess besteht aus 4 Teilstücken

- | | | |
|--------------------------|-----------------------|-----------------------|
| A) isotherme Expansion | $T = T_1$ | $S_1 \rightarrow S_2$ |
| B) adiabatische — — | $T_1 \rightarrow T_2$ | $S = S_2$ |
| C) isotherme Kompression | $T = T_2$ | $S_2 \rightarrow S_1$ |
| D) adiabatische — — | $T_2 \rightarrow T_1$ | $S = S_1$ |



$$\Delta A = \oint p dv$$

$$\begin{aligned}\Delta Q &= \oint T ds \\ &= Q_A + Q_C\end{aligned}$$

Carnotprozess nimmt in (A) Wärme aus Reservoir der Temperatur $T = T_1$ auf und gibt Wärme in (C) an das Reservoir mit $T = T_2$ ab. Wenn $T_1 > T_2$ wird netto in einem Umlauf Wärme aufgenommen, die dann in Arbeit A abgegeben werden muß

$\Rightarrow$ Wärmekraftmaschine

Wirkungsgrad

$$\eta \equiv \frac{|\Delta A|}{Q_A} \quad (74)$$

$|\Delta A|$ Nettoarbeit Q_A aufgenommene Arbeit

offensichtlich $\eta \leq 1$

Was ist η_{carnot} ?

1. HS $\oint du = 0 = \Delta A + Q_A + Q_C$

2. HS $\oint ds = 0 = \oint \frac{dQ}{T} = \frac{Q_A}{T_1} + \frac{Q_C}{T_2}$

damit

$$(75) \quad \eta_C = \frac{Q_A + Q_C}{Q_A} = 1 + \frac{Q_C}{Q_A} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

ist unabhängig von der Substanz! Nur Folgerung aus den Hauptsätzen!

bei irreversibler Prozessführung $ds > \frac{dQ}{T}$

d.h.

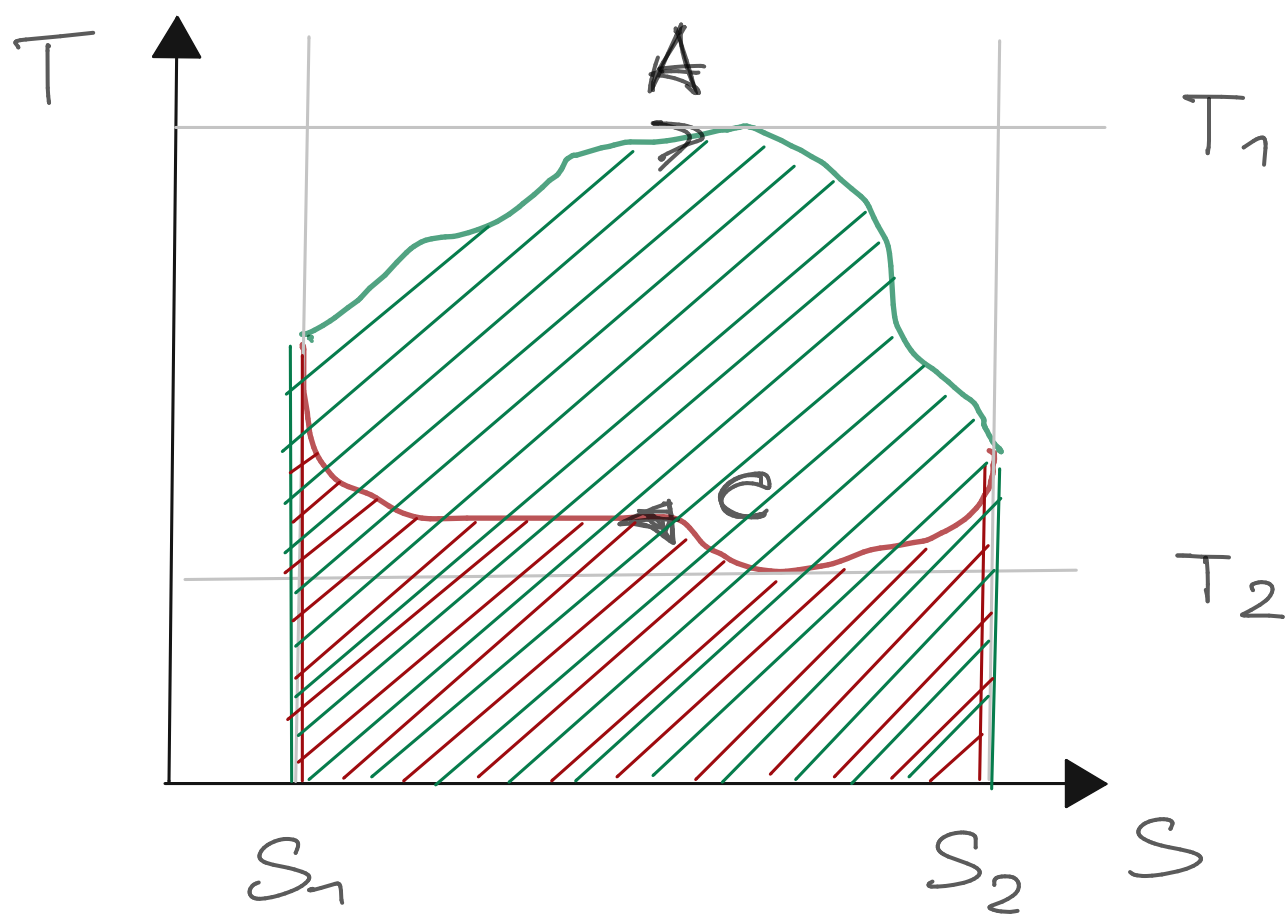
$$\frac{Q_A}{T_1} + \frac{Q_C}{T_2} < 0$$

$$(76) \quad \eta_C^{\text{irrev.}} = 1 + \frac{Q_C}{Q_A} < 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_C$$

D.h. bei irreversibler Prozessführung wird der Wirkungsgrad kleiner!

(B) Andere Kreisprozesse

Gir betrachten nun andere Kreisprozesse mit einer maximalen $T_{\max} = T_1$ und minimalen Temperatur $T_{\min} = T_2$



$$\eta = 1 + \frac{Q_C}{Q_A}$$

$$|Q_A| = \left| \int_{S_1}^{S_2} dS T_A(S) \right|$$

$$< |Q_A^{\text{Carnot}}|$$

grüne Fläche

$$|Q_C| = \left| \int_{S_2}^{S_1} dS T_C(S) \right|$$

$$> |Q_C^{\text{Carnot}}|$$

rote Fläche

(77)

d.h.

$$\eta < \eta_c$$

Der Carnotprozess hat den maximalen Wirkungsgrad unter allen Kreisprozessen die Arbeit leisten und zwischen einer minimalen Temperatur T_1 und einer maximalen Temperatur T_2 operieren

(C) Inverser Carnot Prozess: Wärmepumpe

Lässt man einen Carnot Prozess in umgekehrter Richtung laufen wirkt er als Wärmepumpe, d.h. durch Nettoaufnahme von Arbeit wird Wärme aus dem kälteren Reservoir ($T=T_2$) in ein wärmeres Reservoir ($T=T_1$) gebracht

(78)

$$\eta_{\text{W\u00e4rme}} = \frac{|Q_A|}{|A|} = \frac{|Q_A|}{|Q_A + Q_C|} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

IV Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen

Aus dem 2. HS

$$dS \geq 0$$

d.h. irreversible Prozesse führen zur Entropieerzeugung im Inneren eines Systems.

(i) abgeschlossenes System $\Rightarrow$ Entropie kann nur anwachsen

Gleichgewicht

$$dS = 0 \text{ und } S = S_{\max}$$

Damit ist die Berechnung des GG-Zustandes eine Extremwertaufgabe mit Nebenbedingungen.

Zu deren Lösung betrachten wir virtuelle Zustandsänderungen

abgeschlossenes System $U = \text{konst}, V = \text{konst}, N = \text{konst}$

$$(79) \quad (\delta S)_{U,V,N} = 0$$

Gleichgewichtsbedingung

Entropiemaximum:

$$(80) \quad (\delta^2 S)_{U,V,N} < 0$$

Stabilitätsbedingung

(ii) nicht abgeschlossene Systeme

$$\text{hier } dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (81)$$

Mit 1. HS folgt somit

$$dU = \delta Q - p dV$$

$$dH = \delta Q + V dp$$

$$dF = \delta Q - T dS - S dT - p dV$$

$$dG = \delta Q - T dS - S dT + V dp$$

Demit folgt aus (81)

$$dU \leq T dS - p dV$$

$$dH \leq T dS + V dp$$

$$dF \leq -S dT - p dV$$

$$dG \leq -S dT + V dp$$

D.h.

$$(\delta U)_{S, V, N} = 0 \quad (\delta F)_{T, V, N} = 0$$

$$(\delta H)_{S, P, N} = 0 \quad (\delta G)_{T, P, N} = 0$$

Gleichgewichts-
bedingungen

(82)

(83)

$$(\delta^2 U)_{S, V, N} > 0 \quad (\delta^2 F)_{T, V, N} > 0$$

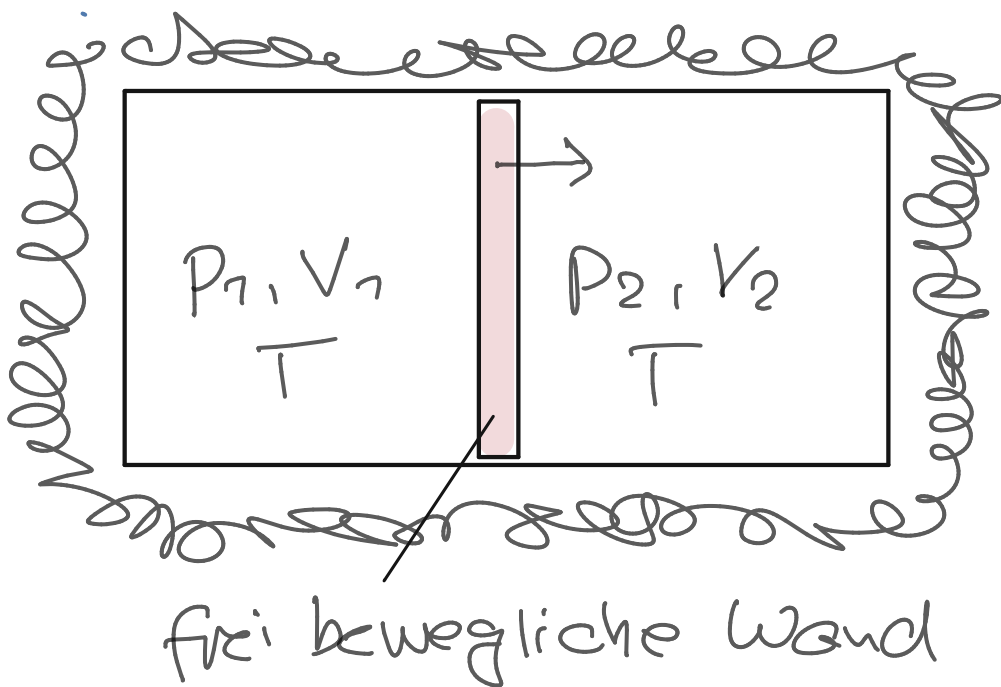
$$(\delta^2 H)_{S, P, N} > 0 \quad (\delta^2 G)_{T, P, N} > 0$$

Stabilitäts-
bedingungen

IV.1 Auswertung der Gleichgewichtsbedingungen

- abgeschlossenes System

$$V = V_1 + V_2 = \text{konst}$$



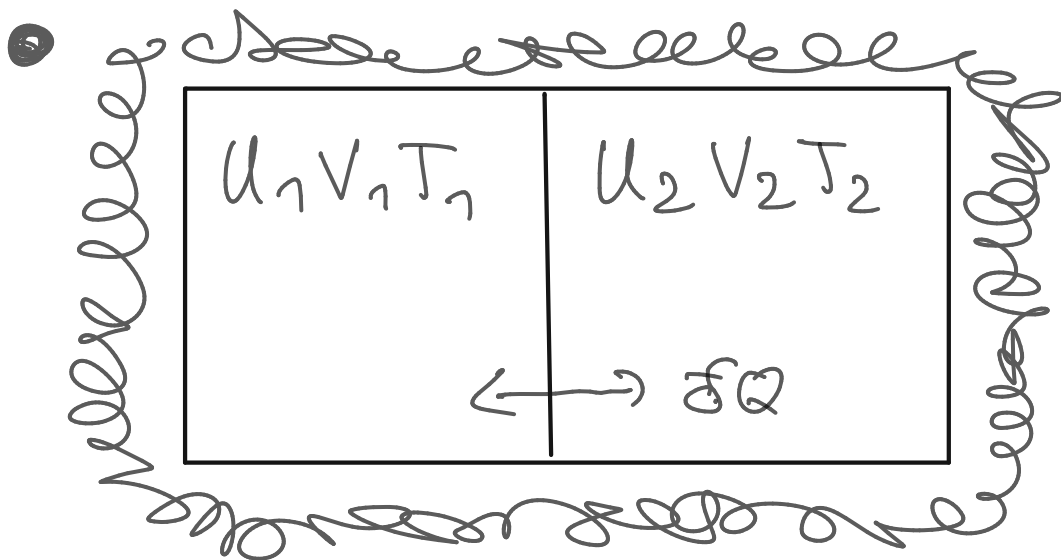
$$\begin{aligned} dS &= \frac{dU}{T} + \frac{P_2 dV_2}{T} + \frac{P_1 dV_1}{T} \\ &= \frac{dU}{T} + \frac{P_2 dV}{T} + \frac{(P_1 - P_2) dV_1}{T} \end{aligned}$$

$$(\delta S)_{U, V} = 0$$

$$\Rightarrow P_1 - P_2 = 0$$

$$P_1 = P_2 \quad (83)$$

mechanischer GG



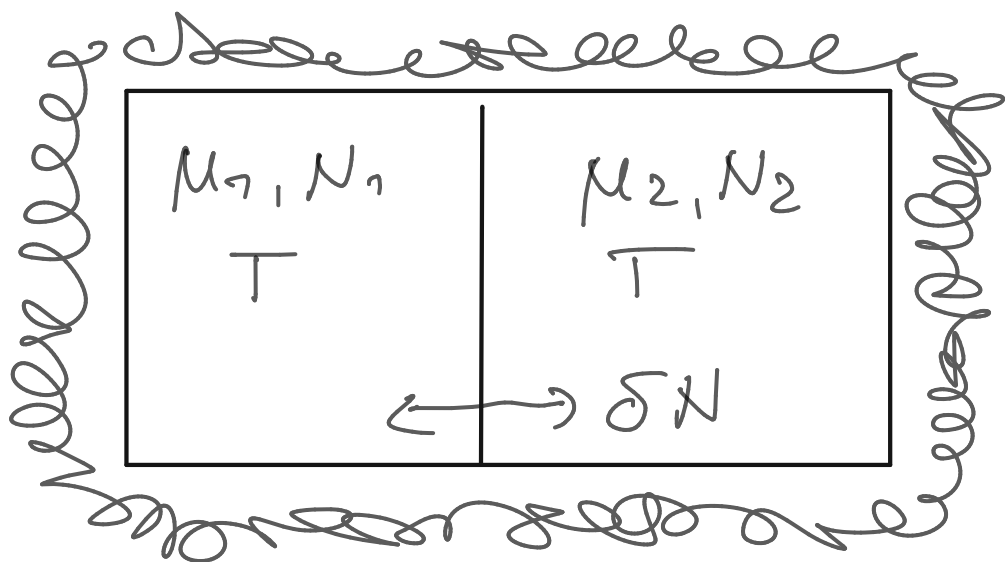
$$U = U_1 + U_2 = \text{konst}$$

$$V_1 = \text{konst} \quad V_2 = \text{konst}$$

Wärmeaustausch

$$\begin{aligned}
 (\delta S)_{u,v} &= \delta S_1 + \delta S_2 = \frac{\delta U_1}{T_1} + \frac{\delta U_2}{T_2} \\
 &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U_1 \Rightarrow \boxed{T_1 = T_2} \quad (\#4)
 \end{aligned}$$

thermischer GG



$$N = N_1 + N_2 = \text{konst}$$

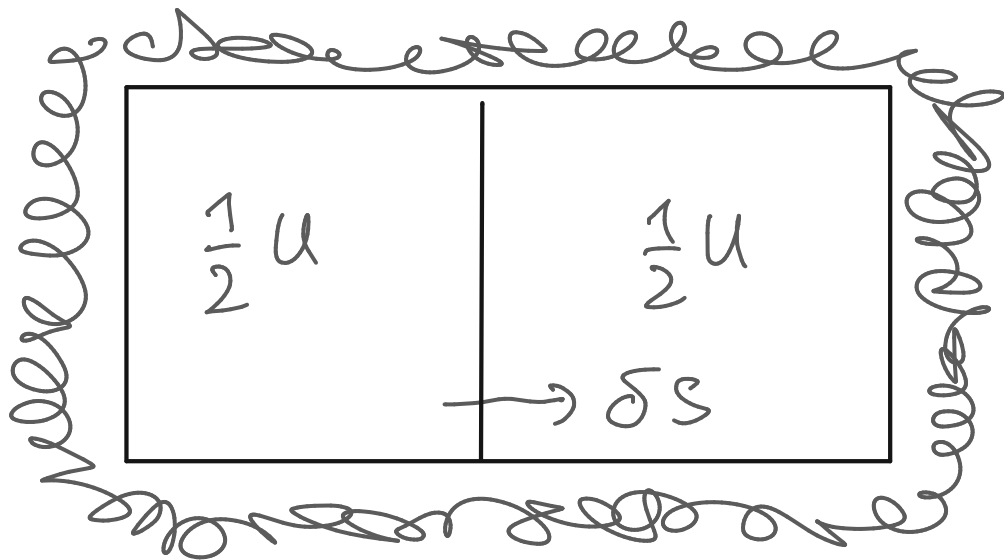
Teilchenaustausch

$$\begin{aligned}
 (\delta S)_{u,v,N} &= \underbrace{\frac{\delta U}{T}}_{=0} + \underbrace{\frac{P}{T} \delta V}_{=0} - \frac{\mu_1}{T} \delta N_1 - \frac{\mu_2}{T} \delta N_2 \\
 &= - \underbrace{\frac{\mu_1}{T} \delta N}_{=0} - \frac{(\mu_2 - \mu_1)}{T} \delta N_2
 \end{aligned}$$

$$(\#5) \Rightarrow \boxed{\mu_1 = \mu_2} \quad \text{Gleichgewicht der chemischen Potentiale}$$

IV.2 Auswertung der Stabilitätsbedingungen

(A) Wärmekapazitäten



$$(\delta^2 U)_{S, N} > 0$$

- Variation von S

$$\Delta U = \frac{1}{2} U(S - \delta S) + \frac{1}{2} U(S + \delta S) - U$$

$$= \underbrace{\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{V, N}}_{(\delta U)_{V, N}^2} (\delta S)^2 + \dots$$

$$\text{aus Gl. 83} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{V, N} > 0$$

$$\text{nun ist } \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V} > 0$$

(86)

$$C_V > 0$$

Positivität der isochoren Wärmekapazität

• Eine analoge Überlegung kann für $(\delta^2 H)_{S, P, N} > 0$ gemacht werden. Dies liefert

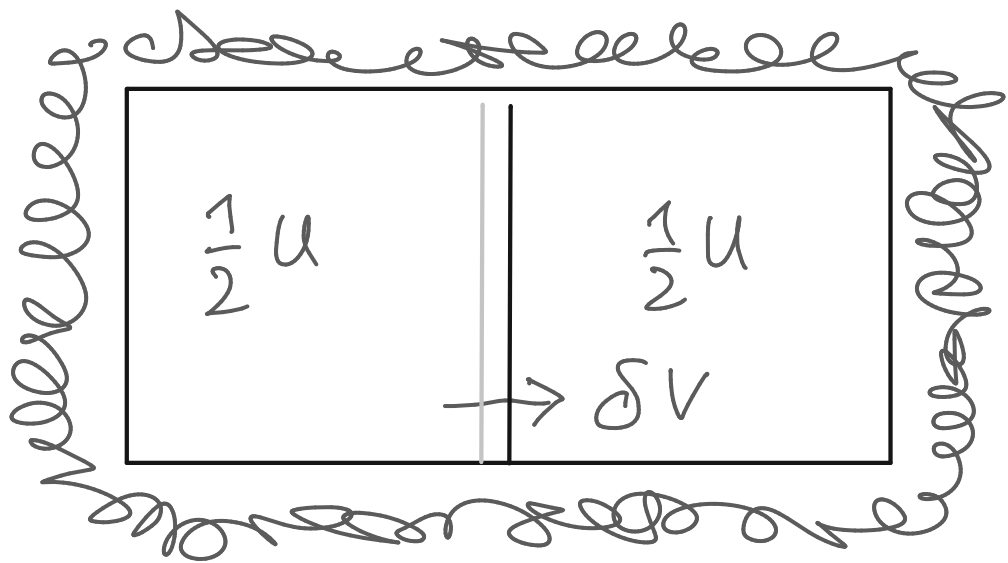
(87)

$$C_P > 0$$

Positivität der isobaren Wärmekapazität

(B) Kompressibilitäten

Nun betrachten wir
im System von (A)
Variation von V



Nach analoger Rechnung wie in (A)

$$\delta^2 U = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{S,N} (\delta V)^2 + \dots$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{S,N} > 0 \quad \text{nen ist} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} = -p$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S < 0$$

Damit gilt für die adiabatische Kompressibilität

$$(88) \quad \kappa_S = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S > 0$$

Analoge Rechnung für $(\delta^2 F)_{T,V,N} > 0$ führt auf

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{T,N} > 0 \quad \text{nen ist} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0$$

Damit gilt für die isotherme Kompressibilität ebenfalls

(gg)

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T > 0$$

(C) Entmischung von Mehrkomponenten Systemen

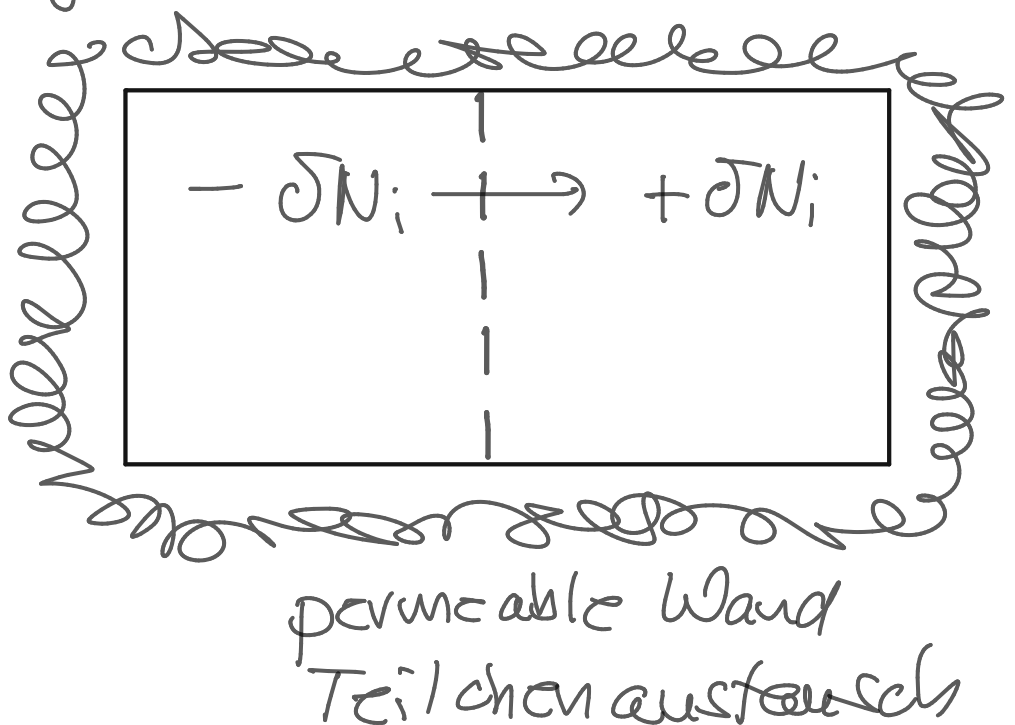
Eine interessante Konsequenz ergibt sich bei Betrachtung von Mehrkomponentensystemen

$N_i; \quad i=1, 2, \dots, k$

k - Anzahl der Komponenten

$$(\delta^2 G)_{p,T,N} > 0$$

Variation der Teilchenzahl



- Variation nur einer Komponente i : δN_i
alle anderen werden nicht variiert

Analoge Rechnung wie in (A) liefert

$$\delta^2 G = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial N_i^2} \right) \delta^2 N_i > 0$$

Da $\mu_i = \frac{\partial G}{\partial N_i} \Rightarrow \boxed{\frac{\partial \mu_i}{\partial N} > 0} \quad (90)$

• Variation mehrerer Komponenten

$$\delta^2 G = \frac{1}{2} \sum_{i,l=1}^k \frac{\partial^2 G}{\partial N_i \partial N_l} \delta N_i \delta N_l > 0$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i,l=1}^k \frac{\partial \mu_i}{\partial N_l} \delta N_i \delta N_l > 0$$

$\Rightarrow$ Matrix $\left\{ \frac{\partial \mu_i}{\partial N_l} \right\}$ muß positiv definit sein!

$$\boxed{\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i} \frac{\partial \mu_l}{\partial N_l} - \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_l} \right)^2 > 0} \quad (91)$$

Falls (90) oder (91) nicht erfüllt ist eine Entmischung der Komponenten auf.