

Fortsetzung (Thermodynamischer Limes)

- Gibbs-Duhem Relation folgt aus Homogenität von S
- ⊕ $U(S, V, N^{\alpha}) = TS - pV + \mu_{\alpha} N^{\alpha}$
- nur 2 der 3 intensiven Größen (p, T, μ) sind unabhängig voneinander

Herleitung der Potentiale

(1) Start Entropie Zustandsfunktion

$$S(U, V, N)$$

↓ Umkehrfkt.

$$U(S, V, N)$$

Legendre Trade

← Enthalpie
 $H(S, p, N)$

← freie Energie
 $F(T, V, N)$

↓ Gibbs freie Energie

$$G(T, p, N)$$

$$G = U - TS + pV$$

⊕ ↓

$$G(T, p, N) = \mu_{\alpha} \cdot N^{\alpha} = kT \chi_D$$

↘ Großkan Potenzial
 $\phi(T, V, \mu)$
 $\phi = U - TS - \mu N$

$$\phi(T, V, \mu) = -pV = kT \chi_{G,K}$$

Satz: Im thermodynamischen Limes verschwinden die relativen Schwankungen der extensiven Größen

Beweis: Fluctuations - Dissipations Theorem (siehe 1.3)

$$\textcircled{1} \quad \langle (\Delta M^v)^2 \rangle = - \frac{\partial \langle M^v \rangle}{\partial \lambda_v} = - \frac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda_v^2}$$

↗
↖

Korrelationsmatrix
Suszeptibilitätsmatrix
(diagonale Beiträge)

relative Schwankungen

$$\frac{\langle (\Delta M^v)^2 \rangle}{\langle M^v \rangle^2} \stackrel{\textcircled{1}}{=} - \frac{1}{\langle M^v \rangle^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda_v^2} \quad z = (\langle M^1 \rangle, \dots, \langle M^v \rangle)$$

Wegen der Homogenität von $S = k(\lambda_v \langle M^v \rangle - \psi)$
 $[\alpha S(z) = S(\alpha z)]$ gilt auch $\psi(\lambda_v(\alpha \langle M^v \rangle)) = \alpha \psi(\lambda_v)$.

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 \psi(\lambda_v)}{\partial \lambda_v^2} = \alpha \frac{\partial^2 \psi(\lambda_v)}{\partial \lambda_v^2}$$

$$\Rightarrow \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{\langle (\Delta(\alpha M^v))^2 \rangle}{\langle \alpha M^v \rangle^2} = - \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \alpha \frac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda_v^2} \frac{1}{\alpha^2 \langle M^v \rangle^2} \sim \frac{1}{\alpha}$$

$$= 0 \quad \square$$

Folgerung: Im thermodyn. Limes sind die verschiedenen Verteilungen (mikrokan., großkan., grandkan.) äquivalent, da die relativen Schwankungen verschwinden.

- Thermodynamik ist der Grenzfall der Statistike für $N \rightarrow \infty$

• Bsp. kanonische Verteilung (Druck nicht als Variable)

$$G = F + pV$$

↓
Einführen des Druckes als Parameter

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = p$$

• makroskopische Beziehungen bleiben identisch für verschiedene zugrundeliegende Verteilungen.

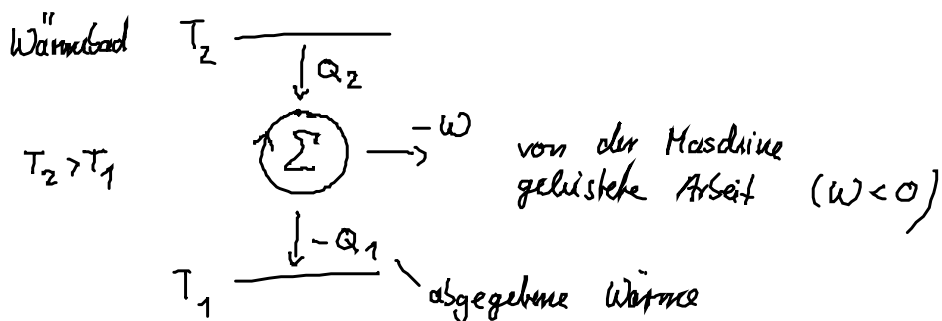
2.7. Carnot'scher Kreisprozess

In 2.4. wurde die reversibel aufgenommene Wärmemenge $\delta Q = T dS$ eingeführt als der Teil der Änderung der inneren Energie dU , der nicht durch Änderung von Arbeitskoordinaten (dV, dM) bewirkt wird.

Frage: In wie weit kann Wärme in Arbeit umgewandelt werden?

Antwort: durch Carnot Kreisprozess (um 1800)

Carnot'sche Wärme-Kraftmaschine



Kreisprozess wird reversibel (quasistatisch) durchlaufen:

- U ist Zustandsfkt $\Rightarrow U$ unverändert nach einem Umlauf ($\Delta U = 0$)

$$\rightarrow W + Q_1 + Q_2 = 0 \quad (1)$$

- S ist Zustandsfkt für reversible (G-G)-Prozesse

$$\rightarrow \Delta S = 0 = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \quad (2)$$

Die Entropie der 2 Wärmebäder ändert sich durch reversibel aufgenommene / abgegebene Wärme.

$$\Delta S_1 = -\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} = -\Delta S_2$$

Wirkungsgrad: $\eta := \frac{-W}{Q_2} = \frac{\text{produzierte Arbeit}}{\text{dem Bad } T_2 \text{ entzogene Wärme}}$ [\rightarrow funktioniert nicht ohne 2. Wärmebad]

$$(1) \Rightarrow \eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2}$$

Wirkungsgrad für rev. Prozesse (idealer Carnot-Zyklus)

$$(2) \Rightarrow \frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2} \rightarrow \boxed{\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} < 1}$$

groß für $T_1 \ll T_2$!

Vorwärtslauf: $Q_2 > 0$

- von Maschine wird Arbeit geleistet ($-W > 0$)
- Wärme an T_1 abgegeben ($-Q_1 > 0$)

Wärmekraftmaschine

"Rückwärtslauf": $Q_2 < 0$ ($\rightarrow Q_1 > 0, W > 0$)

- an T_2 wird Wärme abgegeben, T_1 wird Wärme entzogen, an der Maschine wird Arbeit verrichtet

Wärmepumpe = Kältemaschine

Wirkungsgrad (Leistungszahl)

Wärmepumpe $\eta_w = \frac{-Q_2}{W} = \eta^{-1} = \frac{T_2}{T_2 - T_1} > 1$

z.B. $T_2 = 50^\circ$ (Vorlauf T der Heizung)
 $T_1 = 0^\circ$ (Erdboden im Winter) $\Rightarrow \eta_w = 6.5$
 (real ~ 3)

Kältemaschine $\eta_k = \frac{Q_1}{W} = \frac{-Q_2 - W}{W} = \frac{1}{\eta} \frac{T_1}{T_2} = \boxed{\frac{T_1}{T_2 - T_1}}$
 $= \frac{-Q_2 T_1}{W T_2} = \frac{-Q_2}{W} - 1 = \eta_w - 1$

$\left(\begin{array}{l} \eta_k > 1 \text{ für } T_1 > \frac{1}{2} T_2 \\ \eta_k \rightarrow 0 \text{ für } T_1 \rightarrow 0 \end{array} \right.$ d.h. Abheilen zum absoluten Nullpunkt mit Wirkungsgrad 0.

Ergebnis: • Der Carnot - Wirkungsgrad ist universell für ideale reversible Wärmekraftmaschinen, hängt nur von den Temperaturen der Körper ab.

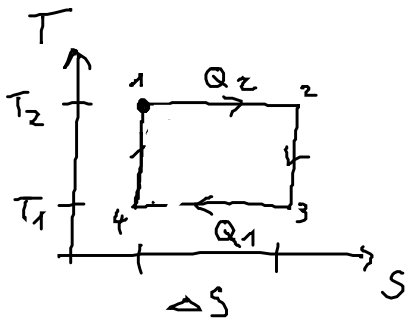
• Wärme kann nicht vollständig in Arbeit verwandelt werden, ohne dass weitere Änderungen auftreten. (Erwärmung des z. Körpers)

\Rightarrow Unmöglichkeit des Perpetuum - mobile 2. Art.

(für periodische Maschine, die
einem Reservoir Wärme entzieht
und vollständig in Arbeit umwandelt)

alternative Formulierung des 2. Hauptsatzes der
Thermodynamik : Existenz einer Entropie als
Zustandsfunktion

(was wir informationstheoretisch
eingeführt)



Zustandsdiagramm
des Carnot - Prozesses.