3. Phänomenologische Thermodynamik

Für einfache thermische Systeme (beschrieben durch extensive Makroobservablen $U, V, \bar{N}$ und die thermodynamisch konj. intensiven Kontaktvariablen T, p, μ) soll nun mit der aus der Statistik abgeleiteten makroskop. Größen die phänomenologische Thermodynamik errichtet werden.

2 Möglichkeiten

(i) Deduktive Entwicklung aus der informationstheoretisch eingeführten Entropiegrundfunktion $S(U, V, \bar{N})$.
→ durch Angabe von Messvorschriften für T, U, S.
→ Hauptsätze können bewiesen werden

[Stumpf - Rieckers]

(ii) Induktiv, in sich logisch abgeschlossene Entwicklung der Phänomenologie aus den Hauptsätzen.

Postulate

↳ wir wählen (ii) im Folgenden.

3.1. Die Hauptsätze der Thermodynamik

Nullter Hauptsatz: Sind 2 Systeme im GG mit einem 3. System, so sind sie auch untereinander im GG.

(folgt in der stat. Begründung aus der Gleichheit der intensiven Kontaktvariablen (2.4.1))

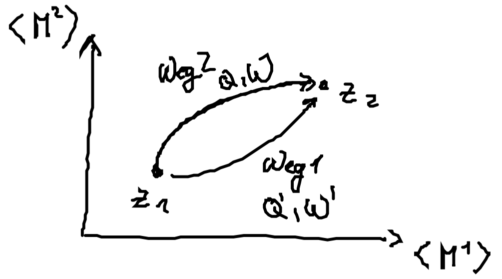
1. Hauptsatz (Energieerhaltungssatz in der Thermodynamik)
Wärme als Energieform: Robert Mayer 1843

Die innere Energie U ist eine Zustandsgröße.
Bei materiell abgeschlossenen Systemen gilt:

$$\boxed{dU = \delta Q + \delta W}$$

dem System zugeführte Wärmemenge

am System geleistete Arbeit



$U(z)$ hängt nur vom Zustand ab.

Q, W hängen vom Weg ab
keine Zustandsfunktionen

Quasistatisch geleistete Arbeit:

$\delta W = -p\,dV$ (mechan. Volumenarbeit, Arbeitsparameter V)

$\delta W = \eta\, dF$ (Oberflächenarbeit, Arbeitsparameter Oberfläche F, Oberflächenspannung η)

$\delta W = \underline{B}\, d\underline{M}$ (Magnetisierungsarbeit)

$\delta W = \varphi\, dq$ (el. stat. Arbeit, q: Ladung, φ: Potenzial)

- Andere Formulierung des 1. HS

$$\boxed{\oint dU = 0}$$

→ d.h. es gibt kein Perpetuum Mobile 1. Art: im Kreisprozess Energie produzierend

2. Hauptsatz

1. Formulierung (Thomson, Planck)

Wärme kann nicht vollständig in Arbeit verwandelt werden kann, ohne dass irgendwelche weiteren Änderungen auftreten.

(Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile 2. Art)

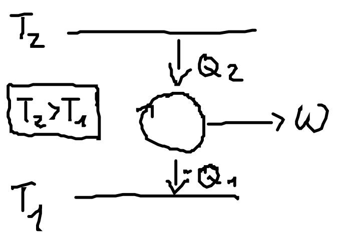
[• folgt in der stat. Begründung aus der Existenz der Entropie als Zustandsfunktion (2.7.)]

2. Formulierung (Clausius 1850)

Wärme kann nicht von einem kälteren zu einem wärmeren Körper übergehen, ohne dass weitere Änderungen auftreten.

Äquivalenz folgt aus Carnot-Kreisprozess:

(hier phänomenologisch ohne Kenntnis der Entropie)

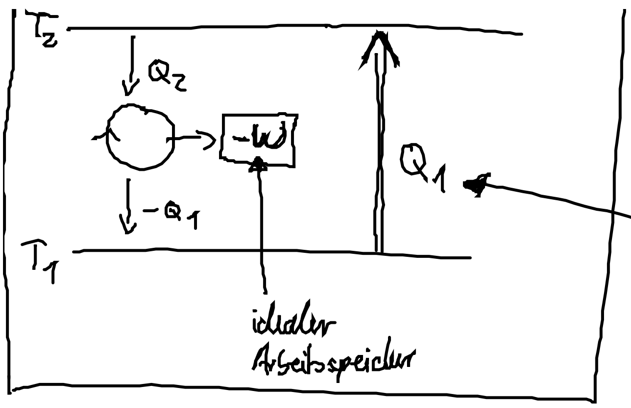


Wirkungsgrad $\eta := \frac{-W}{Q_2}$

1. HS $Q_1 + Q_2 + W = 0 \rightarrow \eta = 1 + \frac{Q_1}{Q_2}$

2. HS (1. Formulierung) $\rightarrow \eta < 1$

isoliertes Gesamtsystem



↯ zur 1. Formulierung

Rückführung der Wärme Q_1 vom "Bad T_1" nach "Bad T_2" ohne weitere Änderungen! unmöglich wegen 2. Formulierung

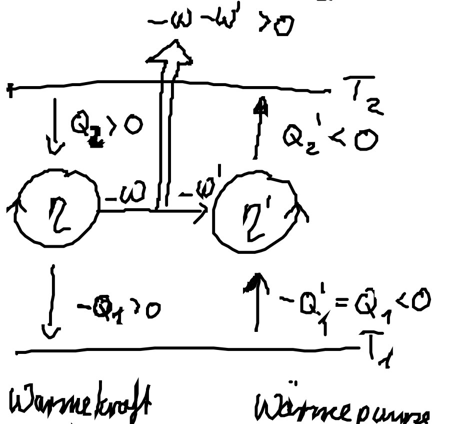
3. Formulierung

Alle zwischen den Bädern T_1, T_2 reversibel (quasistatisch) arbeitende Carnot-Kreisprozesse haben denselben Wirkungsgrad für alle Vorwärtszyklen (irreversible Prozesse ausgeschlossen).

Äquivalenz zur 1. Formulierung

Annahme: 2 reversible Carnot-Maschinen mit $\eta' < \eta$.

→ dann könnte man beide koppeln und erhielte eine Netto-Arbeit aus Q_2



Wärmekraftmaschine (Vorwärts) | Wärmepumpe (Rückwärts)

$$\eta = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} > 1 + \frac{Q_1'}{Q_2'} = \eta'$$

$Q_1' = -Q_1 > 0$, $\quad Q_2 > 0$, $\quad Q_2' < 0$

$$\Rightarrow \frac{-|Q_1|}{Q_2} > \frac{|Q_1|}{-|Q_2'|}$$

$$\overset{(*)}{\Rightarrow} Q_2 > |Q_2'| \qquad \Rightarrow \text{ Energiebilanz (1. HS)}$$

von System Σ geleistete Arbeit W: $\quad -W = Q_1 + Q_2 > 0$

von System Σ' aufgenommene Arbeit: $\quad -W' = Q_1' + Q_2' \overset{(*)}{=} -Q_1 - |Q_2'| < 0$

netto geleistete Arbeit: $\quad -W - W' = \underbrace{Q_2 - |Q_2'|}_{>0 \text{ da } \eta > \eta'} > 0$

$\rightarrow$ Das Bad T_1 würde unverändert bleiben.

$Q_2 - |Q_2'|$ würde vollständig in Arbeit verwandelt!

- Bei umgekehrter Laufrichtung $\eta < \eta'$ gleiches Problem da reversible Prozesse.

$$\rightarrow \boxed{\eta = \eta'}$$

<u>Irreversibel</u> (nicht quasistatisch) arbeitende Maschinen?

Vorwärts-Wirkungsgrad η_+

Rückwärts-Wirkungsgrad η_- (Wärmepumpe)

Es muss gelten $\boxed{\eta_+ \leq \eta_-}$, denn aus $\eta_+ > \eta_-$ ergäbe sich wie oben ein Widerspruch zur 1. Formulierung.

<u>Aber</u>: Jetzt keine Symmetrie mehr zwischen Vor- und Rück-Richtung. $\Rightarrow \eta_+ < \eta_-$ zulässig.

$$\Rightarrow \eta = \mathrm{Max}(\eta_+) = \mathrm{Min}(\eta_-)$$ bezgl. aller Maschinen mit gleichem T_1, T_2.

Definition der absoluten Temperatur T

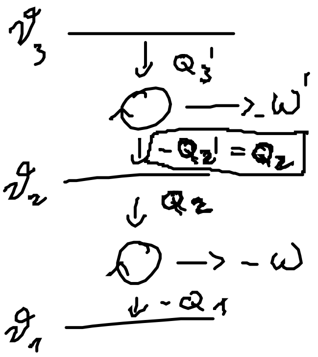
- als max. Wirkungsgrad $\rightarrow$ Thermometerskala kann definiert werden

- Ausgangspunkt: Willkürliche Temp. Skala ϑ definiert (z.B. durch Hg − Skala)

Sei $\vartheta_1 < \vartheta_2$

$$f(\vartheta_1, \vartheta_2) := 1 - \eta(\vartheta_1, \vartheta_2) = -\frac{Q_1}{Q_2}$$ ist universelle Fkt.

2 reversible Carnot Maschinen : $\vartheta_1 < \vartheta_2 < \vartheta_3$



$$\underline{f(\vartheta_1, \vartheta_3)} = -\frac{Q_1}{Q_3'} = \left(-\frac{Q_1}{Q_2}\right)\left(\frac{-Q_2}{Q_3'}\right)$$

$$\rightarrow \frac{f(\vartheta_1, \vartheta_3)}{f(\vartheta_1, \vartheta_2)} = f(\vartheta_2, \vartheta_3)$$

unabhängig von ϑ_1

$$\rightarrow \underline{f(\vartheta_1, \vartheta_3)} = a(\vartheta_1)\, b(\vartheta_3)$$

(muss als Faktor eingehen)

... Fortsetzung folgt.