2.6 Thermodynamischer Limes

Grenzfall eines unendlich großen Systems.

(Der Grenzprozess $\alpha \to \infty$ muss so durchgeführt werden, dass alle extensiven Makroobservablen $\langle M^\nu\rangle \to \alpha\langle M^\nu\rangle$ die gleiche Koordinatendilatation α erfahren!)

Voraussetzung: Homogenes Makrosystem, d.h.

$z := (\langle M^1\rangle, \ldots, \langle M^m\rangle)$ und $S(z)$ sind extensiv:

$S(\alpha z) = \alpha S(z)$ (homogene Funktion in allen Variablen vom Grad 1)

Satz: Die Entropiegrundfunktion hat die Form

$$\boxed{S(z) = \sum_{\nu=1}^{m} g_\nu(z) \langle M^\nu\rangle}$$

mit $g_\nu(z) = g_\nu(\alpha z)$ (dilatationsinvar.)

Beweis: $S(\alpha z) = \alpha S(z)$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial\alpha} S(\alpha z) = \frac{\partial}{\partial\alpha}\left(\alpha S(z)\right) = S(z)$$

$$\underbrace{\sum_\nu \frac{\partial S(\alpha z)}{\partial(\alpha\langle M^\nu\rangle)}}\cdot\langle M^\nu\rangle$$

$$\sum_\nu \frac{\partial S(z)}{\partial\langle M^\nu\rangle}\cdot\langle M^\nu\rangle = S(z)$$

$$g_\nu(z) := \frac{\partial S(z)}{\partial \langle M^\nu \rangle} = \frac{\partial S(\alpha z)}{\partial(\alpha \langle M^\nu \rangle)} =: g_\nu(\alpha z)$$

(Def. der intensiven Variablen)

Anwendung auf einfache thermische Systeme:

$$\boxed{\begin{aligned} S(U, V, \bar{N}^\alpha) &= \frac{\partial S}{\partial U} U + \frac{\partial S}{\partial V} V + \frac{\partial S}{\partial \bar{N}^\alpha} \bar{N}^\alpha \\ &= \frac{1}{T} U + \frac{p}{T} V - \frac{\mu_\alpha}{T} \bar{N}^\alpha \end{aligned}}$$

Energie: $U(S, V, \bar{N}^\alpha) = TS - pV + \mu_\alpha \bar{N}^\alpha$

Satz: Im thermodynamischen Limes verschwinden die relativen Schwankungen der extensiven Observablen.

Beweis: Fluktions-Dissipations-Theorems

$$\langle (\Delta M^\nu)^2 \rangle = -\frac{\partial \langle M^\nu \rangle}{\partial \lambda_\nu} = -\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \lambda_\nu^2}$$

relative Schwankung:

$$\frac{\langle (\Delta M^\nu)^2 \rangle}{\langle M^\nu \rangle^2} = -\frac{1}{\langle M^\nu \rangle^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \lambda_\nu^2}$$

Wegen der Homogenität von $S = k(\lambda_\nu \langle M^\nu \rangle - \psi)$ gilt

$\psi(\alpha z) = \alpha \psi(z)$, also $\dfrac{\partial^2(\alpha\psi)}{\partial \lambda_\nu^2} = \alpha \dfrac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda_\nu^2}$

<u>relative Schwankung αz</u> $(z = (\langle M^1 \rangle, \dots, \langle M^m \rangle)$, $\alpha \to \infty$

$$\lim_{\alpha\to\infty} \frac{\langle (\alpha \Delta M^\nu)^2 \rangle}{(\alpha \langle M^\nu \rangle)^2} = -\lim_{\alpha\to\infty} \frac{1}{(\alpha\langle M^\nu \rangle)^2} \frac{\partial^2 \psi(\alpha z)}{\partial \lambda_\nu^2}$$

$$= -\lim_{\alpha\to\infty} \frac{\alpha}{(\alpha\langle M^\nu \rangle)^2} \frac{\partial^2 \psi(z)}{\partial \lambda_\nu^2}$$

$$= -\lim_{\alpha\to\infty} \frac{1}{\alpha \langle M^\nu \rangle^2} \underbrace{\frac{\partial^2 \psi(z)}{\partial \lambda_\nu^2}}_{<\infty} = 0$$

Folgerung: Im thermodynischen Limes sind die verschiedenen Verteilungen (mikrokan., kan., großkanonisch) äquivalent, da die relativen Schwankungen verschwinden.

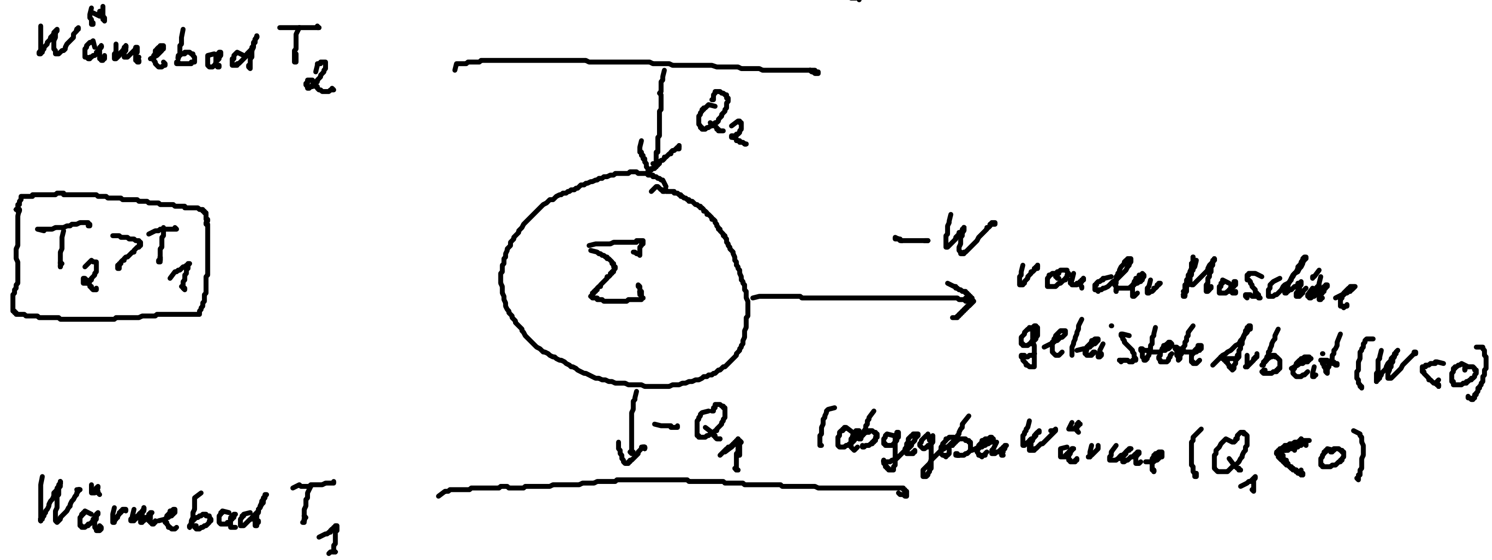
2.7 Carnot'scher Kreisprozess

Bekannt: Die reversible aufgenommene Wärmemenge $\delta Q = T\,dS$ wurde eingeführt als der Teil der Änderung der inneren Energie dU, der nicht durch Änderung von Arbeitsparametern $(dV, d\underline{M})$ bewirkt wird (mechan. Arbeit, Magnetisierungsarbeit, ...).

Frage: Inwieweit kann Wärme in Arbeit verwandelt werden?

Antwort: Carnot'scher Kreisprozess.
(1796 – 1832)

Carnot'sche Wärme-Kraftmaschine:



Kreisprozess wird reversibel (quasistatisch) durchlaufen:

U ist Zustandsfunktion $\Rightarrow U$ ist unverändert nach 1 Zyklus
(Änderung der Bäder vernachlässigbar)

$$\Rightarrow W + Q_1 + Q_2 = 0$$

S ist Zustandsfunktion für reversible (Gleichgewichts-)Prozesse

$\Rightarrow$ S unverändert für System $\Rightarrow \Delta S = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$

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

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

Wirkungsgrad: $\boxed{\eta := \frac{-W}{Q_2}} = \frac{\text{produzierte Arbeit}}{\text{dem Bad } T_2 \text{ entzogene Wärme}}$

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

Wirkungsgrad für reversible Prozesse (idealer Carnot-Zyklus)

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \boxed{\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} < 1}$$ groß ($\eta \approx 1$) für $T_1 \ll T_2$

Vorwärtslauf: $Q_2 > 0$ $\left(\Rightarrow Q_1 = -Q_2 \frac{T_1}{T_2} < 0,\ W = -\eta Q_2 < 0\right)$

von der Maschine wird Arbeit geleistet ($-W > 0$)
und 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 geleistet (von außen)

Wärmepumpe = Kältemaschine

Wirkungsgrad der Wärmepumpe: $\eta_W = \frac{-Q_2}{W} = \eta^{-1} = \frac{T_2}{T_2 - T_1} > 1$

z.B. $T_2 = 50°C$ = Vorlauftemp. einer Heizung $= 323K$

$T_1 = 0°C$ = Erdbodentemp. im Winter

$\Rightarrow \eta_W = 6.5$ (ideal)

(real ≈ 3)

Ergebnis: (i) Der Carnot-Wirkungsgrad ist universell für ideale reversible Wärmekraftmaschinen, hängt nur von den Temperaturen der Bäder ab.

(ii) Wärme kann nicht vollständig in Arbeit verwandelt werden, ohne dass Änderungen auftreten (z.B. Erwärmung eines 2. Bades $Q_1 \neq 0$).

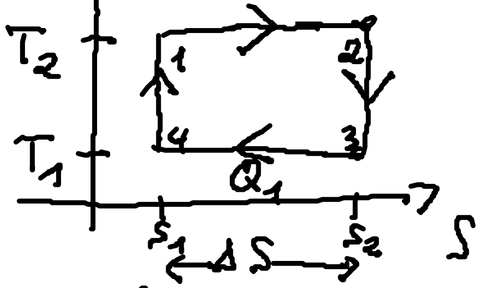
$\Leftrightarrow$ Unmöglichkeit eines Perpetuum Mobile 2. Art!

(d.h. periodische Maschine, die einem Reservoir Wärme entzieht und vollständig in Arbeit umwandelt)

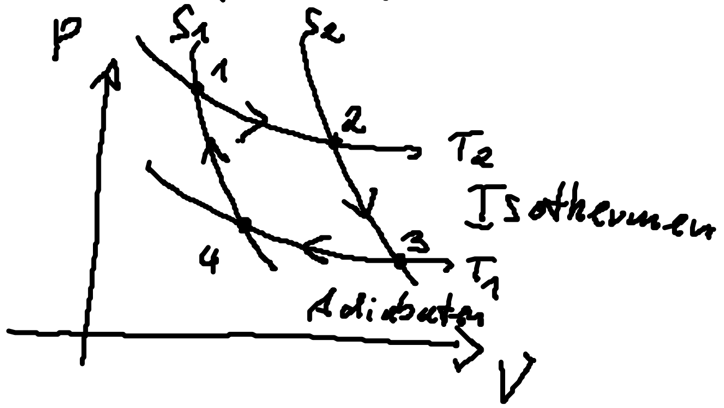
NB: Diese Formulierung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik folgt direkt aus der Existenz der Entropie als Zustandsfunktion. (WK-theoretisch eingeführt)

T $\uparrow$ Q_2

Zustandsdiagramm für den Carnot-Kreisprozess



$1 \to 2 \to 3 \to 4 \to 1$



Wärmekraftmaschine:

$1 \to 2$: isotherme Expansion $(Q_2 > 0)$

$2 \to 3$: adiabatische Expansion $(W_1 < 0)$

$3 \to 4$: isotherme Kompression $(Q_1 < 0)$

$4 \to 1$: adiabatische Kompresson $(W_2 > 0)$

$W = W_1 + W_2 < 0$

(adiabatisch: ohne Wärmeaustausch mit Umgebung)