

# IV. 3. Thermodynamische Prozesse

Vorgänge, die entweder während des gesamten Zeitverlaufs, mindestens aber Anfangs- und Endzustand durch Gleichgewichts-Thermodynamik beschrieben werden können.

## Begriffe:

- quasistatisch: System ist in jedem Moment im Gleichgewicht

$\hat{t}$  Prozess  
Zeitstrecke, auf der der Prozess abläuft

$\Rightarrow \hat{t}_{eq}$  Relaxationszeit  
Zeit, die das System braucht, um ins Gleichgewicht zu kommen

- reversibel: umkehrbar

bedeutet:

Jeder reversible Prozess ist quasistatisch, aber nicht umgekehrt!

- irreversibel: nicht umkehrbar

Beispiel: Übergang vom Nichtgleichgewicht ins Gleichgewicht

- isobar:  $P = \text{const}$
- isotherm:  $T = \text{const}$
- isentrop:  $S = \text{const}$
- isochor:  $V = \text{const}$

• adiabatische  
 $\delta Q = 0$

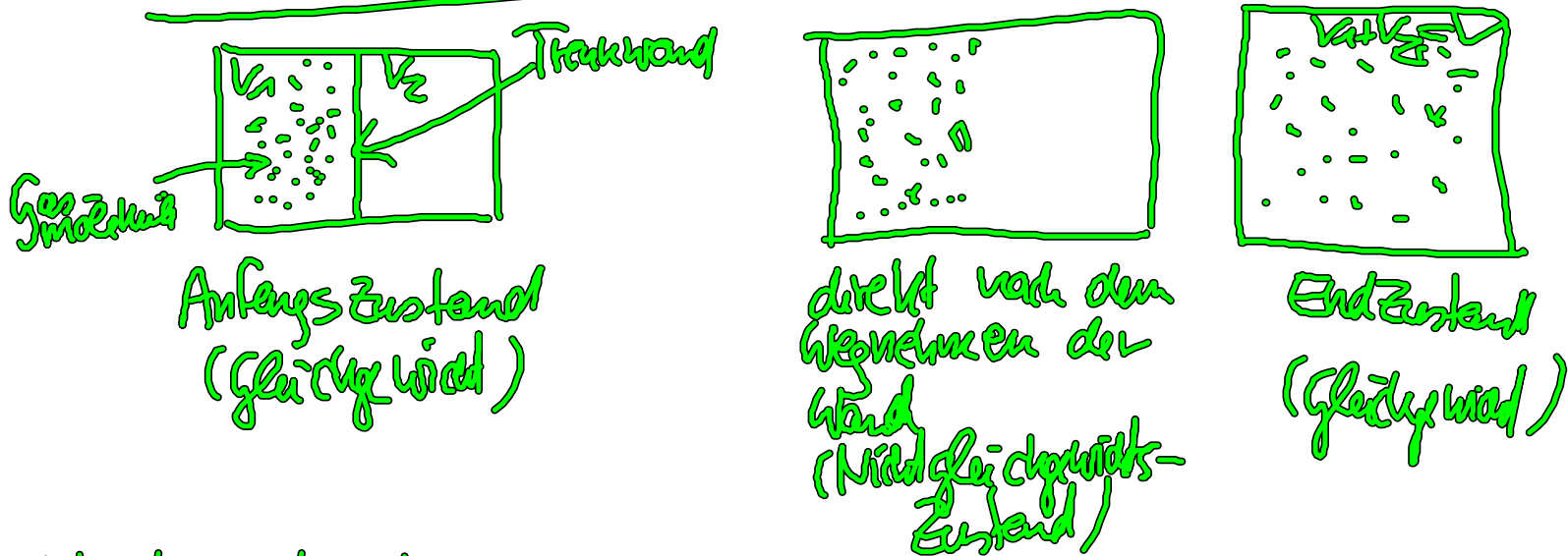
## Beispiele

### a) Gay-Lussac-Verlust

adiabatische Expansion eines Gases

$$\delta Q = 0$$

Zeit



Intuitiv erkennt man: irreversible Prozess!

Betrachte Entropieänderung

Da Einfachheit halber betrachte wir  
ideales Gas

## Anfangszustand

$$S^{(A)} = S^{\text{ideal}}(V_1, T) \\ = N k_B \left( \frac{5}{2} - \ln \left( \frac{N}{V_1} \lambda^3 \right) \right)$$

## Endzustand

Volumen:  $V = V_1 + V_2$

Temperatur:  $T$ , also wie im Anfangszustand!

Beacht.

Dies gilt speziell für das ideale Gas! Allgemein ist  $T$  nicht konstant, denn

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_E = - \left. \frac{\partial T}{\partial E} \right|_V \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T$$

Rechenregel für  
partielle Ableitungen

Null im idealen  
Gas, da  
 $E = \frac{3}{2} N k_B T$

$$S^{(E)} = N k_B \left( \frac{5}{2} - \ln \left( \frac{U}{V} \lambda^3 \right) \right)$$

Entropie im Endzustand

Entropieänderung

$$\Delta S = S^{(E)} - S^{(A)}$$

$$= N k_B \left( \frac{5}{2} - \ln \left( \frac{U}{V_1} \lambda^3 \right) \right)$$

$$- N k_B \left( \frac{5}{2} - \ln \left( \frac{U}{V} \lambda^3 \right) \right) = N k_B \ln \frac{V}{V_1}$$

$> 1$

$\Rightarrow \Delta S > 0 = T dQ$  Konsistent mit dem 2. Hauptsatz!

Das bis hierhin Gesagte gilt unabhängig von der Zeit-Skala ~~des~~ der Expansion

Betrachte nun speziell quasistatische  
Gay-Lussac-Versuch

Es gilt dann in jedem Zeitschritt

$$\text{1.HS} \quad \underbrace{dE}_0 = Tds - PdV$$

$$\Rightarrow Tds = PdV$$

$$\Rightarrow \frac{ds}{dV/E} = \frac{P}{T} > 0$$

Entropieänderung  
(positiv, wie durch den  
2. Hauptsatz bekannt!)

Prozess ist aber immer noch  
irreversibel ( $\Delta S > 0$  !)

Erstaus: Statistische Begründung der  
Irreversibilität

betrachte System, in dem das Volumen vergrößert wird  
 $V \rightarrow V + dV$  (bei konstanter Energie  $E$ )

Wahrscheinlichkeit, die Teilchen nach der Volumenver-  
größerung nur in  $V$  vorzufinden?

$$p(E, V) = \frac{\Omega(E, V)}{\Omega(E, V + dV)}$$

$$= e^{-\frac{1}{k_B} (S(E, V + dV) - S(E, V))}$$

heute  $S = k_B \ln \Omega$

sei  $dV$  klein:

$$S(E, V + dV) - S(E, V) \approx \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_E dV$$

Wahrsch

$$\Rightarrow p(E, V) = e^{-\beta P dV} = e^{-\frac{P}{T} dV}$$

z.B. ideales Gas

$$\beta P = \beta = \frac{N}{V}$$

Zustands-  
gleichung des  
idealen Gas

$$\Rightarrow p(\tilde{E}, N) = e^{-\beta \tilde{E}} = e^{-N \frac{\tilde{E}}{N}}$$

$\ll 1$

Wahrscheinlichkeit  
verschwindet

für makroskop.  
System.

Wah, aber endlich

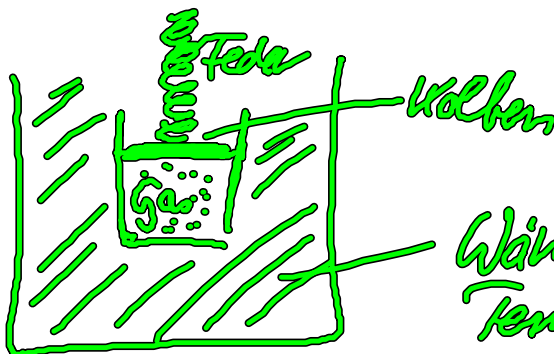
Ende EV-Stufe!

## b) Reversible Expansion

Unterschied zu vorher:

Die bei der Expansion geleistete  
Arbeit wird als potentielle Energie gespeichert  
und kann danach wieder zur Kompression  
verwendet werden!

→ Reversibler Prozess!



Die Feder kann  
potentielle Energie  
speichern

Wärmebad, gibt eine  
Temperatur her

Wir betrachte 2 Arten des Prozesses

i) isotherme Expansion

(nicht zwingend quasistatisch)

expandiere das Gas von  $V_1$  auf  $V$

Vom System geleistete Arbeit

$$W = \int_{V_1}^V p(\tilde{V}, T) d\tilde{V} > 0$$

da Volumenzunahme

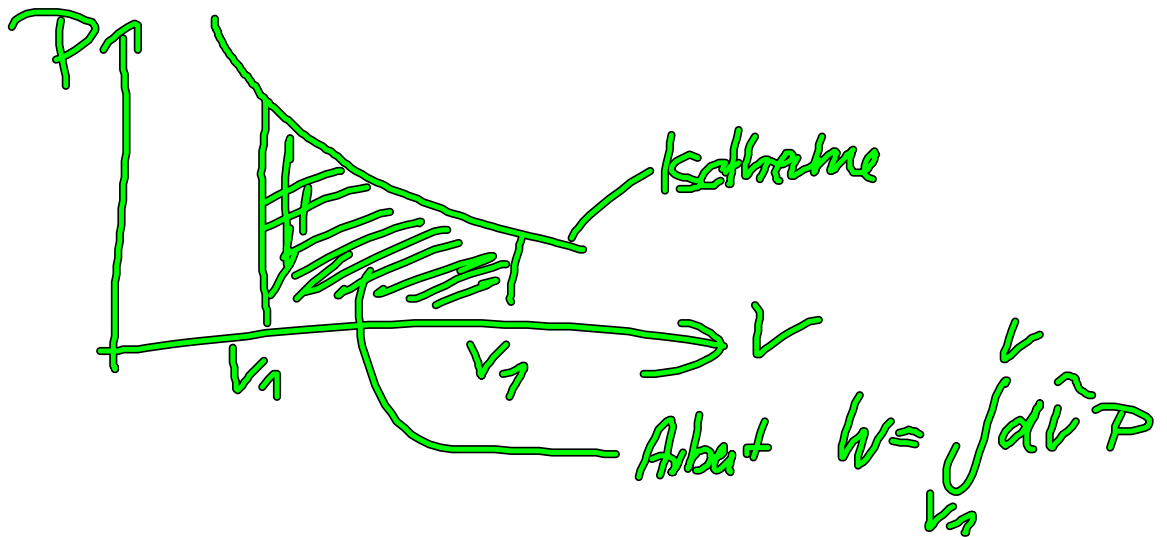
z.B. ideale Gas  
durch  $p = \frac{N}{V} k_B T$

Einsetzen und integrieren

$$\begin{aligned} \Rightarrow W^{\text{ideal}} &= N k_B T \left[ \ln \tilde{V} \right]_{V_1}^V \\ &= N k_B T \ln \frac{V}{V_1} > 0 \end{aligned}$$



# Graphische Illustration der Arbeit



## Entropie an dem

$$\Delta S^{\text{ideal}} = S^{\text{ideal}}(N, V, T) - S^{\text{ideal}}(N, V_1, T)$$

$$= N k_B \ln \frac{V}{V_1}$$

$$= \frac{1}{T} W^{\text{ideal}}$$

Man sieht:

$$\Delta S \neq 0$$

das heißt nicht, dass Prozess reversibel, denn  $\int dQ$  ist hier auch umgekehrt!?

umschreiben

$$\frac{T \Delta S^{\text{ideal}}}{Q} = W$$

Man sieht also:

• Die geleistete Arbeit entspricht bei der Wärme, ~~die~~ die dem System entzogen wird

• Konsistenz mit dem 1. Hauptsatz.

$$\Delta E = Q - W = 0$$

aufgenommen Wärme      geleistete Arbeit

Umkehrung des Prozesses.

Komprimiere isotherm  $V \rightarrow V_1 < V$

Dabei gibt das Gas Wärme an das Bad zurück!

(c) Adiabatische Expansion (quasistatisch)

Kein Wärmebad, Gasbehälter ist isoliert ( $dQ = 0$ )

$\Rightarrow T$  bleibt weit konstant, auch nicht im idealen Gas!

Berechnung der Arbeit ( $W$ )

$$1. HS \quad dE = \delta Q - PdL \\ = -PdL$$

$$\text{benutz } E^{\text{ideal}} = \frac{3}{2} N k_B T, \quad P^{\text{ideal}} = \frac{N}{V} k_B T$$

$$\rightarrow \frac{3}{2} N k_B dT = - N k_B T \frac{1}{V} dV$$

$$\Leftrightarrow \frac{dT}{T} = -\frac{2}{3} \frac{dV}{V}$$

verbindet Temperatur- und Volumenänderung  
bei adiabatischer Expansion

Integriere:

$$\int_{T(V_1)}^{T(V)} \frac{dT}{T} = -\frac{2}{3} \int_{V_1}^V \frac{dV}{V}$$

$$\ln\left(\frac{T(V)}{T(V_1)}\right) = -\frac{2}{3} \left[\ln V\right]_{V_1}^V \\ = \frac{2}{3} \ln \frac{V_1}{V}$$

(\*)

$$\rightarrow T = T_1 \left( \frac{V_1}{V} \right)^{\frac{2}{3}}$$

$T(V)$  (pointing to the left side of the box)  
 $T(V_1)$  (pointing to the right side of the box)

Temperatur wird im Gas kleiner durch die Expansion!

Druck: (nach der Expansion)

$$p = \frac{N}{V} k_B T = N k_B T_1 V_1^{\frac{2}{3}} V^{-\frac{5}{3}}$$

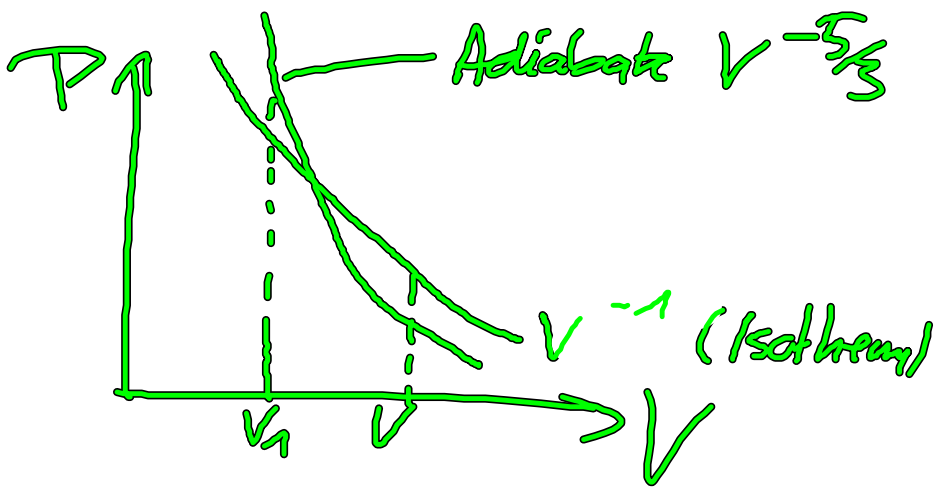
Arbeit :  $V_1$

$$W = \int_{V_1}^V P(\tilde{V}) d\tilde{V}$$

$$= N k_B T_1 V_1^{\frac{2}{3}} \int_{V_1}^V d\tilde{V} \tilde{V}^{-\frac{5}{3}}$$

$$\left[ \frac{3}{2} \tilde{V}^{-\frac{2}{3}} \right]_{V_1}^V$$

$$= \frac{3}{2} N k_B T_1 \left( 1 - \left( \frac{V}{V_1} \right)^{-\frac{2}{3}} \right)$$



bei der adiabatischen Expansion ist

Fläche unter der Integral — W kleiner als bei der isothermen Expansion

~~Ergebn~~

Entropieänderung

$$\Delta S = N k_B \left( \frac{5}{2} - \ln \frac{U}{V} \right) \text{ Endzustand}$$

$$- N k_B \left( \frac{5}{2} - \ln \frac{U}{V_1} \right) \text{ Anfangszustand}$$

$$\Delta S = N k_B \ln \left( \frac{V}{V_1} \frac{\lambda_3^3}{\lambda_1^3} \right)$$

$$= N k_B \ln \left( \frac{V}{V_1} \frac{T_1^{3/2}}{T_3^{3/2}} \right)$$

Beachte

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \sim T^{-1/2}$$

Benutze  $\textcircled{*}$   $\Rightarrow \Delta S = N k_B \ln \left( \frac{V}{V_1} \frac{V_1}{V} \right) = 0$

Dieses Ergebnis ist konsistent  
mit den 2. HS, incl. der Tatsache,  
hier adiabatisch  
Prozess  
dass Prozess  
reversibel ist!

## IV.4. Kreisprozesse

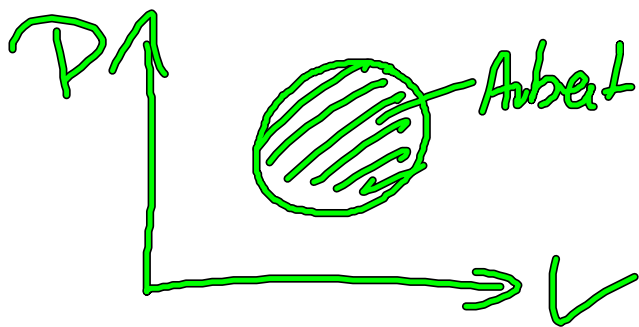
typischerweise periodischer Vorgang

System startet von einem (Anfangs-)Zustand A  
und kehrt auch wieder auf den Zustand A

alles verläuft quantitativ (und reversibel)

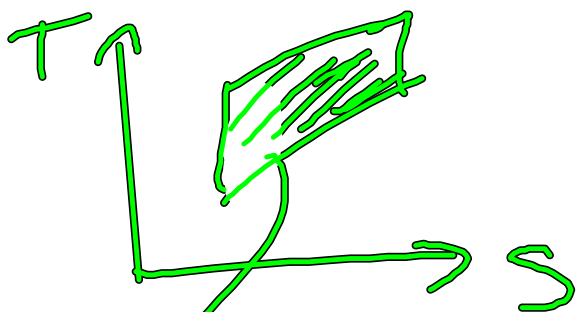
=> über die ganze Prozesszeit ist es möglich,  $P, V, T, S$  etc. anzugeben!

=> Kreisprozess entspricht einem geschlossenen Kreis im  $P-V$  Diagramm oder  $T-S$  Diagramm



$$W = \oint P dV$$

geschlossener  
Umschlag



Fläche entspricht der aufgenommenen Wärme

$$Q = \oint T dS$$

(wegen  $dQ = TdS$  in jedem  
Zeitschritt des quasi-statischen,  
reversiblen Prozesses)