2.6 Thermodynamischer Limes

grenzfall Systemgröße $\to \infty$

($\alpha \to \infty$, extensive Makroobs. $\langle M^\nu \rangle \to \alpha \langle M^\nu \rangle$)

Vorauss.: Homogenes Makrosystem, d.h.

$z := (\langle M^1 \rangle, \dots, \langle M^n \rangle)$, $S(z)$ ext.:

$S(\alpha z) = \alpha S(z)$ homogene Fkt. in allen Var. vom Grad 1

Satz: Die Entropiegrundfkt. hat die Form

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

vgl. $dS = \lambda_\nu d\langle M^\nu \rangle$ gibbs'sche Fundamentalgl.

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

$$\Rightarrow \underbrace{\frac{\partial}{\partial \alpha} S(\underbrace{\alpha z}_{\beta})}_{\sum \frac{\partial S(\alpha z)}{\partial(\alpha \langle M^\nu \rangle)} \langle M^\nu \rangle} = \frac{\partial}{\partial \alpha}(\alpha S(z)) = S(z)$$

speziell $\alpha = 1$ $\Rightarrow \sum_\nu \frac{\partial S(z)}{\partial \langle M^\nu \rangle} \langle M^\nu \rangle = S(z)$

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

Def. der intensiven Var. λ_ν $\square$

Anwendung auf einfache therm. Systeme

$$S(U, V, \bar{N}^\alpha) = \underbrace{\frac{\partial S}{\partial U}}_{\frac{1}{T}} U + \underbrace{\frac{\partial S}{\partial V}}_{\frac{p}{T}} V + \underbrace{\frac{\partial S}{\partial \bar{N}^\alpha}}_{-\frac{\mu_\alpha}{T}} \bar{N}^\alpha = \frac{1}{T} U + \frac{p}{T} V - \frac{\mu_\alpha}{T} \bar{N}^\alpha$$

Energiedarstellung:

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

Satz: Im thermodyn. Limes verschwinden die relativen Fluktuationen der extensiven Observablen

Beweis: Fluktuations–Dissipations–Theorem (§ 1.3)

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

relative Schwankung

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

Homog. von $S = k(\lambda_\nu \langle M^\nu \rangle - \psi) \Rightarrow \psi(\alpha z) = \alpha \psi(z)$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda_\nu^2}(\alpha z) = \alpha \frac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda_\nu^2}(z)$$

<u>relative Schwankungen für αz, $\alpha \to \infty$</u>

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

$\square$

<u>Folgerung</u>:

Im thermodyn. Limes sind die verschiedenen Verteilungen (mikrokanon., kanon., großkanon.) <u>äquivalent</u>, da die relativen Schwankungen $\to 0$.

<u>2.7 Carnot'scher Kreisprozess</u>

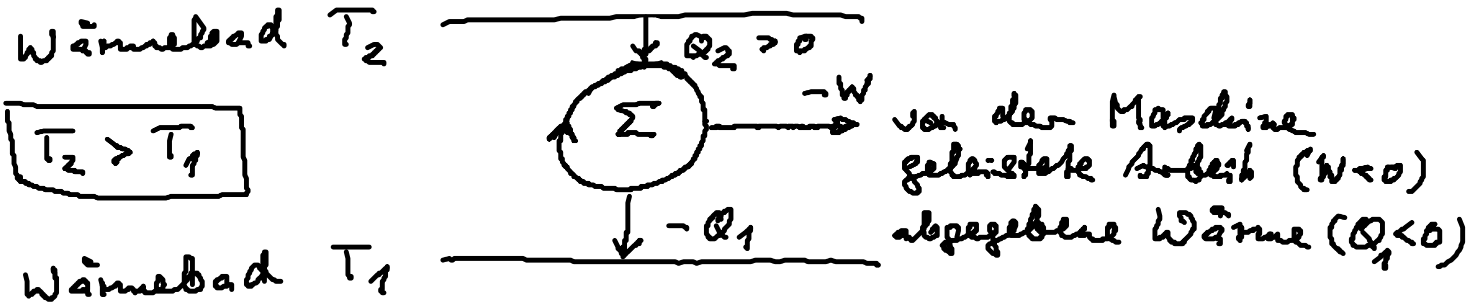
rev. aufgenommene <u>Wärmemenge</u> $\delta Q = T\,dS$

$dU = \underbrace{T\,dS}_{\delta Q} - p\,dV$; δQ ist derjenige Teil von dU, der <u>nicht</u> durch Änderung von Arbeitspar. (dV, $d\underline{M}$) bewirkt wird (mech. Arbeit, Magn.arbeit)

<u>Frage</u>: In wieweit kann Wärme in Arbeit verwandelt werden?

<u>Antwort</u>: Carnot'scher Kreisprozess (Sadi Carnot 1796–1832)

Carnot'sche Wärme–Kraftmaschine:



Kreisprozess reversibel (quasistatisch)

U ist Zustandsfkt. $\Longrightarrow$ $W + Q_1 + Q_2 = 0$ (1)

S ist Zustandsfkt. für <u>reversible</u> Prozesse:

$$\Delta S = \underbrace{\frac{Q_1}{T_1}}_{\substack{-\Delta S_1 \\ \text{abgeg.}}} + \underbrace{\frac{Q_2}{T_2}}_{\substack{-\Delta S_2 \\ \text{aufgen.}}} = 0 \qquad (2)$$

Entropie

$$\Delta S_1 \overset{!}{=} -\Delta S_2$$

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

$$(1) \Rightarrow \eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} = 1 + \underbrace{\frac{Q_1}{Q_2}}_{<0}$$

Wirkungsgrad für <u>reversible</u> 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 $T_1 \ll T_2$

<u>Vorwärtslauf</u>: $Q_2 > 0 \Rightarrow Q_1 = -Q_2 \frac{T_1}{T_2} < 0$, $W = -\eta Q_2 < 0$

Maschine leistet Arbeit ($-W > 0$) und gibt Wärme ab an T_1 ($-Q_1 > 0$)

$\Rightarrow$ <u>Wärmekraftmaschine</u>

<u>Rückwärtslauf</u>: $Q_2 < 0$ ($\Rightarrow Q_1 > 0$, $W > 0$)

an T_2 wird Wärme abgegeben,

T_1 wird Wärme entzogen,

an der Maschine wird Arbeit von außen geleistet.

<u>Wärmepumpe</u> = <u>Kältemaschine</u>

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. der Heizung = 323 K

$T_1 = 0°C$ = Erdbodentemp. im Winter

$\Rightarrow \eta_W = 6.5$ (ideal)

real: ≈ 3

Wirkungsgrad der Kältemaschine:

$$\eta_K = \frac{Q_1}{W} = \frac{-Q_2}{W}\frac{T_1}{T_2} = \frac{1}{\eta}\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} = \eta_W - 1$$

($\eta_K > 1$ für $T_1 > \frac{1}{2} T_2$

$\eta_K \to 0$ für $T_1 \to 0$, d.h. Abkühlen zum absoluten Nullpkt.)

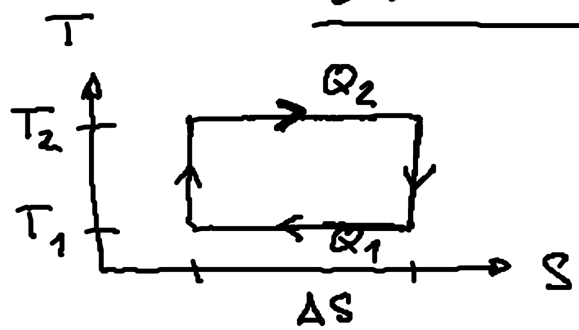
Ergebnis: (i) Der Carnot-Wirkungsgrad ist universell für ideale reversible Wärmekraftmaschine, hängt nur von den Temp. der Bäder ab.

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

$\Longleftrightarrow$ Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile 2. Art

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

(iii) Formulierung des 2. Hauptsatzes der Thermodyn. folgt aus der Existenz der Entropie als Zustandsfkt. (inform. theoret. eingeführt)



Zustandsdiagramm eines Carnot-Kreisprozesses (vorwärts)