Fortsetzung (Thermodynamischer Limes)

- Gibbs-Duhem Relation folgt aus Homogenität von S

$$U(S,V,N^\alpha) = TS - pV + \mu_\alpha N^\alpha \quad (*)$$

- nur 2 der 3 intensiven Größen (p, T, μ) sind unabhängig voneinander

Herleitung der Potenziale

(1) Start Entropiezustandsfunktion $S(U,V,N)$

$\downarrow$ Umkehrfkt.

$U(S,V,N)$

Legendre Trafo

Enthalpie $H(S,p,N)$

freie Energie $F(T,V,N)$

Gibbs freie Energie $G(T,p,N)$, $G = U - TS + pV$

$\Downarrow (*)$

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

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

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

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

Beweis: Fluktuations-Dissipations Theorem (siehe 1.3)

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

Korrelationsmatrix

Suszeptibilitätsmatrix (diagonale Beiträge)

relative Schwankungen

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

$z = (\langle M^1 \rangle \ldots \langle M^\nu \rangle)$

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

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

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

$$= 0 \quad \blacksquare$$

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

- Thermodynamik ist der Grenzfall der Statistik für $N \to \infty$

• Bsp. kanonische Verteilung (Druck nicht als Variable)

$$\downarrow$$

$$G = F + pV$$

Einführen des Drucks 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.

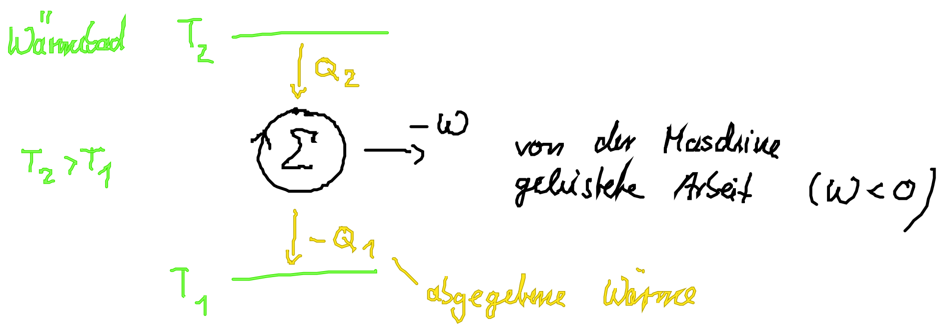
2.7. Carnot'scher Kreisprozess

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 $(dV, d\underline{M})$ bewirkt wird.

Frage: In wieweit kann Wärme in Arbeit umgewandelt werden?

Antwort: durch Carnot Kreisprozess (um 1800)

Carnot'sche Wärme – Kraftmaschine



<u>Kreisprozess</u> wird reversibel (quasistatisch) durchlaufen:

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

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

- S ist Zustandsfkt für reversible (GG)-Prozesse

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

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

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

(→ funktioniert nicht ohne 2. Wärmebad)

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

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

Wirkungsgrad für rev. Prozesse (idealer Carnot-Zyklus)

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

groß für $T_1 \ll T_2$!

Vorwärtslauf: $Q_2 > 0$

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

<u>Wärmekraftmaschine</u>

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

- an T_2 wird Wärme abgegeben, T_1 wird Wärme entzogen, an der Maschine wird Arbeit von außen geleistet

Wärmepumpe = Kältemaschine

Wirkungsgrad (Leistungszahl)

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

z.B. $T_2 = 50°$ (Vorlauf T der Heizung)

$T_1 = 0°$ (Erdboden im Winter) $\Rightarrow \eta_W = 6.5$

(real ~ 3)

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

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

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

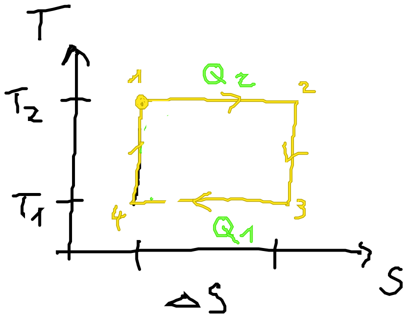
$\eta_K \rightarrow 0$ für $T_1 \rightarrow 0$ d.h. Abkühlen zum absoluten Nullpunkt mit Wirkungsgrad 0.

Ergebnis:
- Der Carnot-Wirkungsgrad ist universell für ideale reversible Wärmekraftmaschinen, hängt nur von den Temperaturen der Bäder ab.
- Wärme kann nicht vollständig in Arbeit verwandelt werden, ohne dass weitere Änderungen auftreten. (Erwärmung des 2. Bades)

$\Rightarrow$ 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
(haben wir informationstheoretisch eingeführt)



Zustandsdiagramm des Carnot-Prozesses.