

WS18/19

THERMODYNAMIK UND THEORIE DER WÄRME

VORLESUNG #5

November 21, 2018

Prof. Dr. Florian U. Bernlochner | IETP - KIT

ÜBERBLICK ÜBER DIE VORLESUNG

1. Grundbegriffe und Hauptsätze
2. Das ideale Gas
3. Die kinetische Gastheorie
4. Transportvorgänge
5. **Phänomenologische Thermodynamik**
6. Thermodynamische Prozesse
7. Thermodynamische Potentiale
8. Reale Gase
9. Das Plancksche Strahlungsgesetz

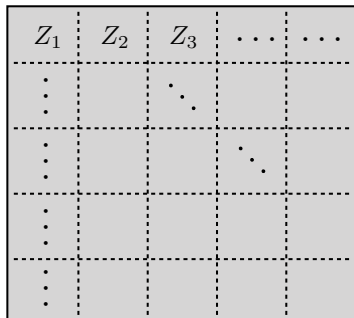
4. TRANSPORTVORGÄNGE

- Kontinuitätsgleichung $\partial_t \rho + \operatorname{div} \vec{j} = 0$: **partielle Differentialgleichung**, welche zu einer **Erhaltungsgröße** gehört
 ρ : Konzentration, $\vec{j}$: Gesamtflussdichte
- **Wärmeleitung**: $\nabla T - \frac{\tilde{c}}{\kappa} \partial_t T = 0$ mit $\tilde{c}$ der Wärmekapazität pro Volumen und κ Wärmeleitfähigkeit
 $\Rightarrow$ Stationäre ($\partial_t T = 0$) Lösung in einem Stab zwischen zwei Reservoirien: $\partial_x^2 T = 0$, $T(x)$ linear
- **1. Ficksche Gesetz und Diffusion**: $\vec{j} = -D \operatorname{grad} \rho$ mit D dem Diffusionskoeffizienten
- **2. Ficksche Gesetz oder Diffusionsgleichung**: Kombination des 1. Gesetzes und der Kontinuitätsgleichung $\Rightarrow \Delta \rho - \frac{1}{D} \partial_t \rho = 0$
- Brownsche Bewegung in der Atmosphäre: $\vec{j}_G + \vec{j}_D = 0$

5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

5.1 Die statistische Definition der Entropie

Betrachten ein Gas in einem **abgeschlossenen** Volumen:



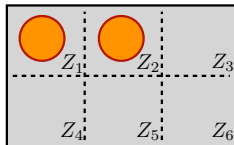
- Das Volumen sei in n gleichgroße Zellen $Z_1, Z_2, \dots, Z_n$ unterteilt
 - Das Gas besteht aus N Teilchen, zufällig verteilt auf die n Zellen
- Wie groß ist die Zahl der Möglichkeiten $\mathcal{W}$ genau N_1 Teilchen in Z_1 , N_2 Teilchen in Z_2 , $\dots$, und N_n in Z_n zu finden?

5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

Lösung:

$$\mathcal{W}(N_1, N_2, \dots, N_n) = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!}$$

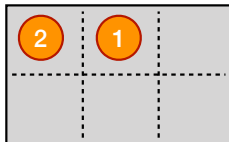
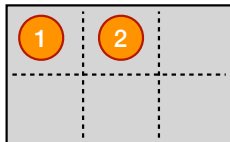
Herleitung: Z.B. per Induktion



6 Zellen, jeweils 1 Molekül in Z_1 und Z_2

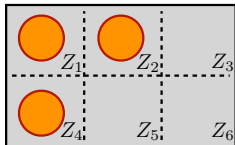
⇒ Wieviele Möglichkeiten gibt es, diese Anordnung zu realisieren mit $N = 2$ Molekülen?

2 Möglichkeiten:



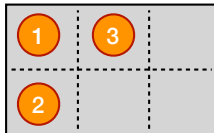
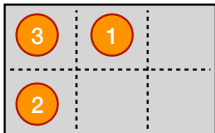
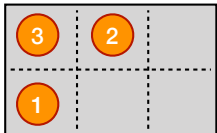
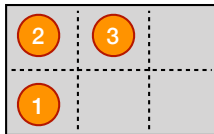
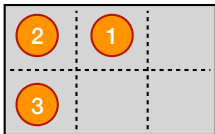
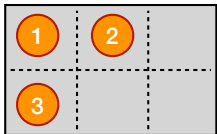
bzw. $\frac{2!}{1!1!0!0!0!0!} = \frac{2}{1}$

5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK



6 Zellen, jeweils 1 Molekül in Z₁, Z₂, Z₄

6 Möglichkeiten: bzw. $\frac{3!}{1!1!1!0!0!0!} = \frac{6}{1}$



5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

Für sehr große N wird die $\mathcal{W}$ extrem groß ($N! \rightarrow N^{N-n} \Rightarrow \ln N!$)

Gute Näherung gilt:

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

(Stirlingsche Formel)

Wir erhalten dann für $\mathcal{W}$:

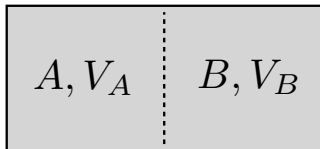
$$\ln \mathcal{W} = -N \sum_{i=1}^n P_i \ln P_i \quad \text{mit} \quad P_i = \frac{N_i}{N}$$

Herleitung:

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{W} &\approx N \ln N - \sum_{i=1}^n N_i \ln N_i = N \ln N - N \sum_{i=1}^n P_i \ln (P_i N) \quad \text{mit} \quad P_i = \frac{N_i}{N} \\ &= N \ln N - \sum_{i=1}^n N_i \ln N - N \sum_{i=1}^n P_i \ln P_i = -N \sum_{i=1}^n P_i \ln P_i \quad \text{mit} \quad N = \sum_{i=1}^n N_i \end{aligned}$$

5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

Beispiel: 2 Zellen, N Moleküle



gleiche Volumina $V_A = V_B$

$$\ln \mathcal{W} = -N(P_A \ln p_A + P_B \ln P_B)$$

Joules-Versuch: → Alle Moleküle in A, danach entfernen wir die Trennwand

- **Vor** dem Entfernen der Trennwand: Alle Moleküle sind in A:

$$P_A = 1, P_B = 0 \Rightarrow \ln \mathcal{W}_{\text{vor}} = 0 \rightarrow \text{denn } \ln 1 = 0 \text{ und } \lim_{P_B \rightarrow 0} P_B \ln P_B = 0$$

5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

- **Nach** dem Entfernen der Trennwand:

$$P_A \approx \frac{1}{2}, P_B \approx \frac{1}{2} \Rightarrow \ln \mathcal{W}_{\text{nach}} = -N \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \right) = N \ln 2$$

Die Zahl der möglichen Zustände **nach dem Entfernen** ist $\mathcal{W} = 2^N$ größer als **vorher!**

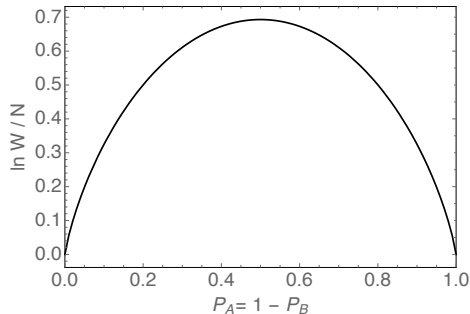
Was ist falls $P_A \neq \frac{1}{2}, P_B \neq \frac{1}{2}$, e.g. $P_A = \frac{1}{3}$ und $P_B = \frac{2}{3}$?

$$\ln \mathcal{W}_{\text{nach}} = -N \left(\frac{1}{3} \ln \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \ln \frac{2}{3} \right) = N \ln \left(\frac{3}{2^{2/3}} \right) \approx N \times 0.64 < N \ln 2 \approx N \times 0.69$$

→ **Weniger** mögliche Zustände als $P_A = \frac{1}{2}$ und $P_B = \frac{1}{2}$!

5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

In $\mathcal{W}/N$ als Funktion von $P_A = 1 - P_B$:



$P_A = \frac{1}{2}$, $P_B = \frac{1}{2}$ liefert die größtmögliche Zustandszahl und ist damit der wahrscheinlichste Zustand.

Rückkehr aller Teilchen nach A **extrem unwahrscheinlich** → Expansion
irreversibel

5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

Die Größe $\mathcal{W}$ eignet sich den **Gleichgewichtszustand** und den **Charakter** (**reversible**, **irreversible**) eines Prozesses zu bestimmen.

Neue Zustandsgröße S :

Entropie:

$$S = k_B \ln \mathcal{W}$$

- $\mathcal{W}$: "thermodynamische" Wahrscheinlichkeit, das Gesamtsystem in Zustand mit bestimmten Besetzungszahlen $N_1, N_2, \dots, N_n$ in n Unterräumen (Z_i) des **Phasenraums** zu finden.

→ **Phasenraum** = Realisierungsmöglichkeiten für ein bestimmtem thermodynamischen Zustand mit Randbedingungen (Temperatur, etc.) existieren

Umfasst alle erlaubten Orte und erlaubte Impulse aller Teilchen

5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

Wir folgern:

Im **thermodynamischen Gleichgewicht** ist die **Entropie maximal**, bzw.

$$S = k_B \ln \mathcal{W}_{\max}$$

Neue Formulierung des **2. Hauptsatzes**:

Bei Zustandsänderungen von abgeschlossenen Systemen kann die Entropie nicht abnehmen, **$dS \geq 0$**

Entropie ist eine **extensive** Größe $\rightarrow$ **Beispiel** zwei verschiedene ideale Gase A und B

im gleichen Volumen $V \Rightarrow \mathcal{W}_{\text{ges}} = \mathcal{W}_A \cdot \mathcal{W}_B \Rightarrow S_{\text{ges}} = k_B \ln(\mathcal{W}_A \cdot \mathcal{W}_B) = \underbrace{k_B \ln \mathcal{W}_A}_{S_A} + \underbrace{k_B \ln \mathcal{W}_B}_{S_B}$

5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

5.2 Entropie und Temperatur

Da die **Entropie** eine **Zustandsgröße** ist, können wir formal die **innere Energie** U als Funktion von S schreiben: $U(S, V)$

$$\Rightarrow \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

Im **thermodynamischen Gleichgewicht**: **S maximal** und konstant $\Rightarrow dS = 0$

Aus $dS = 0$ folgt **Reversibilität des Prozesses** und wir identifizieren

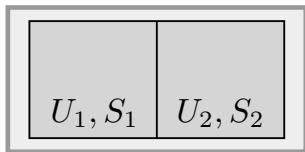
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P$$

$$\text{aus } dU = 0 = \Delta Q + \Delta W = \Delta Q - P dV$$

5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

Welche Bedeutung hat $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$?

Betrachte **2 Systeme** im **therm. Gleichgewicht**, welche gemeinsam ein abg. System bilden:



$$V = \text{const.}$$

$$dV = 0$$

Entropie ist **extensiv**: $\Rightarrow S = S_1(U_1) + S_2(U_2)$; $U_2 = U - U_1, S = S_{\text{max}}$

$$\frac{dS}{dU_1} = 0 = \frac{dS_1}{dU_1} + \frac{dS_2}{dU_2} \frac{dU_2}{dU_1} = \frac{dS_1}{dU_1} - \frac{dS_2}{dU_2} \Rightarrow \frac{dS_1}{dU_1} = \frac{dS_2}{dU_2}$$

5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

D.h. $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V$ ist in beiden Teilsystemen identisch im therm. Gleichgewicht!

Die gleiche Eigenschaft ist auch der Temperatur zu eigen.

Wir **definieren die Temperatur** als

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \quad \text{bzw.} \quad T := \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$$

und erhalten für $U(S, V)$:

$$dU = T dS - P dV$$

Dieses totale Differential beschreibt Änderungen von Zuständen im ständigen thermischen Gleichgewicht, i.e. reversible Prozesse

5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

Vergleich mit **1. Hauptsatz** für reversible Prozesse

$$dU = \delta Q_{\text{rev}} + \delta W_{\text{rev}} = \delta Q_{\text{rev}} - P dV$$

ergibt

$$\delta Q_{\text{rev}} = T dS \quad \text{bzw.} \quad dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (\text{Clausius, 1865})$$

Für **irreversible** Prozesse gilt dagegen

$$\delta Q_{\text{irev}} < T dS$$

5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

5.3 Die Entropie des idealen Gases

Das Differential für die Entropie lautet

$$dS = \frac{dU + P dV}{T}$$

Wir können die Differentialgleichung lösen und erhalten

$$S(T, V) = N(c_V \ln T + k_B \ln V) + S_0$$

Ansatz: $dU = C_V dT = N c_V dT$ mit c_V der Wärmekapazität pro Molekül und Integration des absoluten Differentials.

5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

Rechnung:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P dV}{T} = N c_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV \quad ; \quad \frac{P}{T} = \frac{N k_B}{V}$$

$$= N \left(c_V \frac{dT}{T} + k_B \frac{dV}{V} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta S = S - S_0 = \int_{T_0, V_0}^{T, V} dS = N \left(c_V \ln \frac{T}{T_0} + k_B \ln \frac{V}{V_0} \right)$$

wobei $S_0 = N (c_V \ln T_0 + k_B \ln V_0)$ und wir erhalten

$$S(T, V) = N (c_V \ln T + k_B \ln V) + S_0$$

oder alternativ

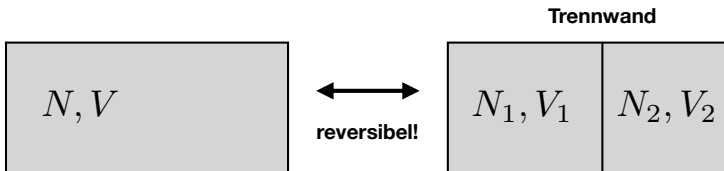
$$\Rightarrow S(T, V) = \int_{T, V} dS = N (c_V \ln T + k_B \ln V) + S_0$$

mit S_0 einer Integrationskonstante. Wir haben $c_V = \text{konst.}$ angenommen, nicht notwendig aber einfacher.

5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

Die **Integrationskonstante** S_0 kann von N abhängen, i.e. $S = S(T, V, N)$

Gedankenexperiment: **Gas** (N, V) wird **getrennte** (N_j, V_j)



Einschieben und Entfernen der Trennwand ist reversibel (i.e. es wird keine Arbeit am Gas geleistet).

⇒ **Keine Änderung der Gesamtentropie S und $S = S_1 + S_2$**

5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

Für die Entropie der Einzelsysteme ($j = 1, 2$) erhält man

$$S_j = N_j (c_V \ln T + k_B \ln V_j - k_B \ln N_j + \mu) \quad (\text{Ohne Herleitung})$$

mit $j = 1, 2$ und μ dem **chemischen Potential**.

Wir erhalten

$$S_1 + S_2 = N \left(c_V \ln T + k_B \ln \frac{V}{N} + \mu \right) = S$$

und der Vergleich mit $S(T, V)$ ergibt $S_0 = -N k_B \ln N + N \mu$ bzw.

$$S(T, V, N) = N (c_V \ln T + k_B \ln V - k_B \ln N + \mu).$$

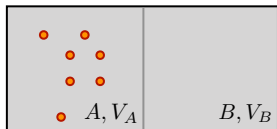
5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

Was ist die Bedeutung des **chemischen Potentials** μ ?

$$S(T, V, N) = N(c_V \ln T + k_B \ln V - k_B \ln N + \mu).$$

⇒ Beschreibt Vorgänge, bei denen Moleküle aus dem Gas ausscheiden oder zunehmen (**z.B. Kondensation, chem. Reaktion**)

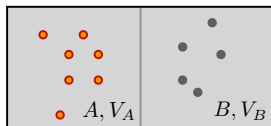
Beispiele für $S(T, V)$: Joules-Versuch



$$\begin{aligned}\Delta S &= N k_B \ln \frac{V_A}{V_A + V_B} \quad ; V_A = V_B \\ &= N k_B \ln 2\end{aligned}$$

5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

Beispiele: Mischungsentropie



In A, B sind versch. Gase **gleicher Dichte**,

$$\frac{N_A}{V_A} = \frac{N_B}{V_B}$$

und es herrscht **gleiche Temp.** $T_A = T_B$

Mit $N = N_A + N_B$ und $V = V_A + V_B$ folgt

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_A + \Delta S_B = N_A k_B \ln \frac{V}{V_A} + N_B k_B \ln \frac{V}{V_B} = N_A k_B \ln \frac{N}{N_A} + N_B k_B \ln \frac{N}{N_B} \\ &= k_B (N \ln N - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B)\end{aligned}$$

wobei $\frac{N_A}{N_B} + 1 = \frac{N}{N_B} = \frac{V_A}{V_B} + 1 = \frac{V}{V_B}$ bzw. $\frac{N}{N_A} = \frac{V}{V_A}$

5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

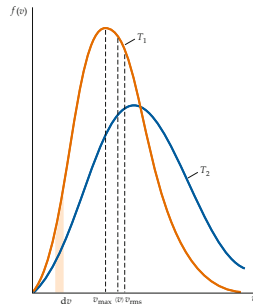
Warum steigt die Entropie S mit der Temperatur?

$$S(T, V) = N(c_V \ln T + k_B \ln V) + S_0$$

Betrachtung im **Phasenraum** ($\hat{=}$ Raum aller erlaubten Impulse und Orte):

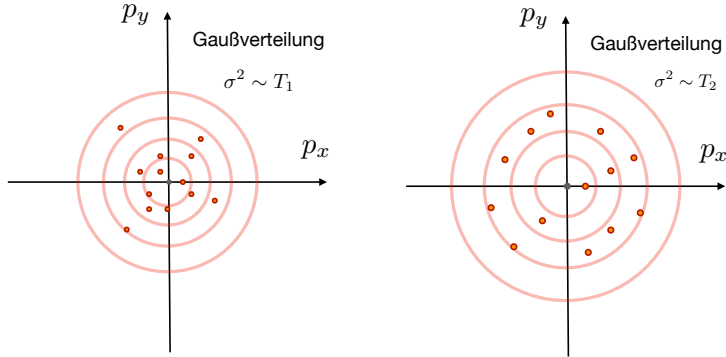
Wahrscheinlichkeitsdichten des Phasenraums:

- als Funktion des Ortes: homogen
(keine Änderung durch T)
- als Funktion des Impulses:
Maxwell-Verteilung (vgl. vorletzte Vorlesung)



5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

Phasenraum für $p_{x,y}$ bei $T_2 > T_1$:



Das für einen Zustand **erreichbare** Volumen im Phasenraum **wächst** mit T

5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

Wir können das **Phasenraumvolumen** Ω benutzen um die Anzahl der Möglichen Zustände $\mathcal{W}$ abzuschätzen ($S = k_B \ln \mathcal{W}_{\max}$)

Das unter den Randbedingungen (Energie, Temperatur, etc.) eingenommene **Phasenraumvolumen** Ω ist ein Maß für die Zahl der erreichbaren Zustände und damit gilt:

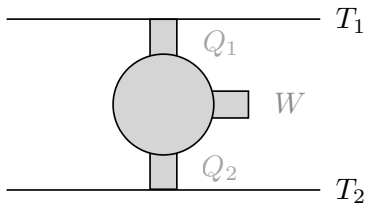
$$S = k_B \ln \Omega$$

5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

5.4 Alternative Herleitung der Entropie: Der Carnot-Kreisprozess

Beliebiges homogenes **ideales Gas**, dessen Zustand wir durch P , V beschreiben können, eingebettet zwischen zwei **Wärmereservoirs** mit T_1 , T_2 .

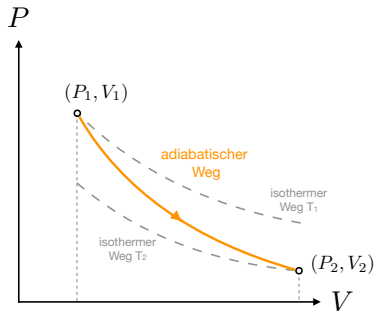
Skizze **Carnot-Kreisprozess**:



- Isotherme Zustandsänderung: $\Delta T = 0$
→ Aufnahme Wärme Q_1
- Adiabatische Zustandsänderung: $\Delta Q = 0$
→ Temperaturwechsel $T_1 \rightarrow T_2$
- Isotherme Zustandsänderung: $\Delta T = 0$
→ Abgabe Wärme Q_2
- Adiabatische Zustandsänderung: $\Delta Q = 0$
→ Temperaturwechsel $T_2 \rightarrow T_1$

5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

Einschub / Erinnerung: Adiabatische und isotherme Zustandsänderungen



■ **Isotherm:** $T = \text{konst.}$

Volumenarbeit:

$$\delta W = -P dV = -\frac{nRT}{V} dV$$

$$\Rightarrow W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

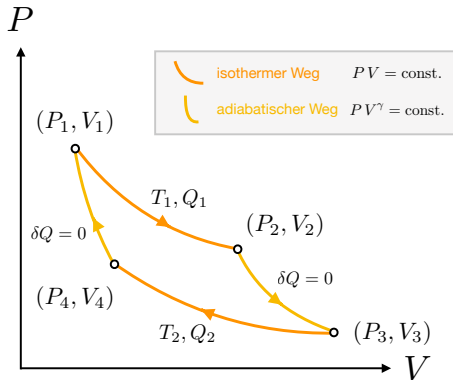
■ **Adiabatisch:** $\delta Q = 0$

Volumenarbeit: $\delta W = -P dV = C_V dT$

$$\Rightarrow W = C_V (T_2 - T_1)$$

5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

Carnot-Kreisprozess: Isotherme I_{12} , I_{34} und Adiabaten A_{23} , A_{41}



Welche Wärme wird pro Zyklus dem System zugeführt?

Entlang isotherme I_{12} (I_{34}) wird dem Wärmereservoir die Wärmemenge Q_1 (Q_2) entzogen (abgegeben):

$$\oint \delta Q = Q_1 - Q_2$$

Ebenfalls wird pro Zyklus die Arbeit $\oint \delta W = W$ geleistet.

Gemäss 1. HS ist dann $W = Q_1 - Q_2$

5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

Eine Maschine, welche diesen Prozess implementiert nennt man **Carnotmaschine** $\Rightarrow$ nächste Vorlesung

Da die Maschine eine Abwärme erzeugen muss, ist der **thermische Wirkungsgrad** (= Fähigkeit Wärme in Arbeit zu verwandeln)

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Dieser ist immer kleiner als 1.

Wir betrachten nun eine **ideale, reversible Carnotmaschine**, die abgesehen von der Abwärme keine inneren (Reibungs-)Verluste aufweist.

5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

Alle zwischen T_1 und T_2 operierenden (reversiblen) Carnot-Maschinen besitzen unabhängig vom Medium denselben Wirkungsgrad $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$

Denn $Q_1 = -W = n R T \ln \frac{V_2}{V_1}$ unabhängig vom Medium, analoges gilt für Q_2

Der **Wirkungsgrad** ist deshalb nur eine Funktion der Temperaturen T_1 und T_2 :

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

und wir können diese Beziehung nutzen um eine Temperaturskala zu definieren.

5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

Zerlegen nun beliebigen **reversiblen** Prozesses in Sequenz von (∞ schmalen) Carnot-Prozessen:

Für solche gilt dann jeweils

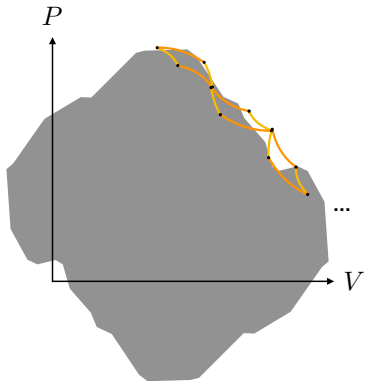
$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \Rightarrow \quad \frac{\delta Q_1}{T_1} = \frac{\delta Q_2}{T_2}$$

und Summation über die Teilprozesse ergibt

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0$$

und wir finden wiederum die **Entropie**

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$



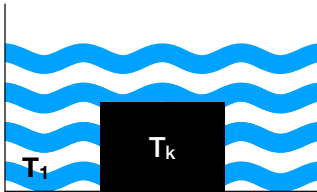
5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

5.5 Irreversible Prozesse und Systeme im Gleichgewicht

Ein Körper (K) mit innerer Energie

$$U_k = C T_k$$

mit einer Temperatur T_k wird in Kontakt mit einem **unendlich großen Wärmereservoir** der Temperatur $T_0 < T_k$ gebracht.



Wie ändert sich die Entropie des Gesamtsystems?

5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

Feststellungen:

- Der Prozess läuft **spontan** ab, bis $T_k = T_0 \Rightarrow$ **irreversibel**
- Das Gesamtsystem ist zu Beginn **nicht** im thermischen Gleichgewicht
 $\Rightarrow$ das Differential $dU = T dS - P dV$ kann das Gesamtsystem nicht beschreiben

Ausweg:

- Zerlegung des Gesamtsystems in Teilsysteme
 $\Rightarrow$ Diese sollen sowohl im **Anfangszustand** wie im **Endzustand** im **therm. Gleichgewicht** sein
- Die Zustandsgrößen sind **wegunabhängig**
 $\Rightarrow$ Bestimme diese über einen reversiblen Prozess mit gleichem Endzustand

5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

Entropie des Körpers K :

$$dU_k = \delta Q = C dT \quad (1. \text{ HS})$$

$$dS_k = \frac{dU_k}{T} = C \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S_k = C \int_{T_k}^{T_0} \frac{dT}{T} = -C \ln \frac{T_k}{T_0}.$$

Entropie des Wärmebades ($T = T_0 = \text{konst.}$):

$$Q = U_k(T_k) - U_k(T_0) = C(T_k - T_0)$$

$$\Rightarrow \Delta S_w = \frac{Q}{T_0} = C \frac{T_k - T_0}{T_0}$$

5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

Insgesamt: (der Einfachheit halber haben wir $C = C_k = C_w$ angenommen)

$$\Delta S_{\text{ges}} = \Delta S_k + \Delta S_w = C \left(\frac{T_k}{T_0} - 1 - \ln \frac{T_k}{T_0} \right)$$

$\Rightarrow \Delta S_{\text{ges}} > 0$ für $T_k > T_0$ (i.e. der Prozess ist **irreversibel**)

Beweis:

$$f(x) = x - \ln x + c \quad \Rightarrow \quad f'(x) = 1 - \frac{1}{x} \quad \Rightarrow \quad \text{Extremum bei } x = 1$$

$$f''(x) = \frac{1}{x^2} > 0 \quad \forall x \quad \Rightarrow \quad \text{abs. Minimum bei } x = 1$$

5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

5.6 Der 3. Hauptsatz (Nernst'scher Wärmesatz, 1906, Planck 1911)

Die Entropie eines thermodyn. Systems bei $T = 0$ K ist eine universelle Konstante, die man zu Null wählen kann.

Absoluter Nullpunkt: Perfekter Kristall, unendlich ausgedehnt, keine Fehler im Gitter

Folgerungen

- Der absolute Temperatur-Nullpunkt, $T = 0$, ist unerreichbar mittels endlicher Schritte

Kälterekord 1999: Rhodium-Atome mit $T = 10^{-10}$ K

- Die Wärmekapazität aller Substanzen verschwindet für $T \rightarrow 0$

$$C \rightarrow 0 \text{ und } \frac{dC}{dT} \rightarrow 0$$

5. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

Verständnisfragen: (Diskutieren Sie mit ihrem Sitznachbarn)

- Wie haben wir die Entropie statistisch eingeführt? Rekapitulieren Sie die wichtigsten Schritte
- Entropieänderung im Joules-Versuch: Warum ist nach dem Entfernen der Trennwand die Konfiguration $P_A = \frac{N_A}{N} = P_B = \frac{N_B}{N} = \frac{1}{2}$ die wahrscheinlichste Konfiguration?
- Was ist die Entropie des Idealen Gases, wenn $N = \text{konst.}$? Wie haben wir den Ausdruck aus dem vollständigen Differential hergeleitet?
- Was ist der Phasenraum? Warum wird Ω größer wenn die Temperatur steigt? Was ist der Zusammenhang zwischen der Größe des Phasenraumes und der Entropie?
- Was ist der Carnot-Kreisprozess? Wie steht dieser im Zusammenhang mit der Entropie?