

WS18/19

THERMODYNAMIK UND THEORIE DER WÄRME

VORLESUNG #7

December 5, 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. Pänomenologische Thermodynamik
6. Thermodynamische Prozesse
7. **Thermodynamische Potentiale**
8. Reale Gase
9. Das Plancksche Strahlungsgesetz

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Ankündigung:

Vorlesung nächste Woche (12.12) **fällt aus**

Hinweis:

Heutige Vorlesung: Mathematik-lastig $\Rightarrow$ schreiben Sie mit!

6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

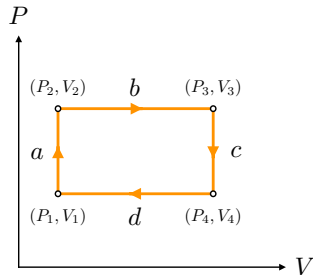
- Wir haben uns die Prozessführung von Wärmekraftmaschinen im Detail angeschaut:

Carnot (isotherm, adiabatisch)

Stirling (isotherm, isochor)

Otto (isochore, adiabatisch)

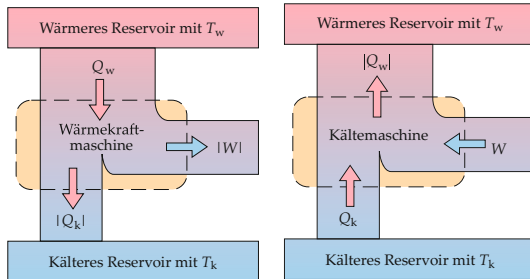
⇒ schauen sie sich diese drei WKM gut an



- Wirkungsgrad: $\eta = 1 - \frac{Q_k}{Q_w} \hat{=} 1 - \frac{T_k}{T_w} = \eta_{\max}$ wobei $\hat{=}$ für ideale Carnot-Maschinen oder Stirling-Motoren gilt
- Konzept der "Verlorenen" Arbeit: Differenz zwischen theoretisch erzielbarer und tatsächlicher Arbeit: $W_{\text{verl}} = |\eta_{\max} Q_w| - |W|$
- Entropie-Änderung über einen Zyklus an der Arbeitssubstanz für reversiblen WKM: $\Delta S_{AS} = 0$

6. THERMODYNAMISCHE PROZESSE

- Kältemaschine / Kraftwärmekopplung: **Umdrehung** des Konzepts der **Wärmekraftmaschinen**:



- Kältemaschine: **Leistungszahl** $\epsilon = \frac{Q_k}{W}$
- Kraftwärmekopplung: $\frac{1}{\eta} = \frac{Q_w}{W} \hat{=} \frac{T_w}{T_w - T_k} \rightarrow$ besonders effizient bei kleinen Temperaturdifferenzen ($\hat{=}$ wieder gültig bei idealen Maschinen)

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

7.1 Einleitung: **Flashback:** Was bisher geschah..

Werkzeuge der TD sind die **thermodyn. Zustandsgrößen**, z.B.

einfache, direkt messbare Zustandsgrößen: P, V, T, μ, N

- Druck P
- Volumen V
- Temperatur T
- chem. Potential μ
- Teilchenzahl N

abgeleitete Zustandsgrößen: U, S

- Innere Energie U
- Entropie S

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALIALE

Heute: weitere **abgeleitete** Zustandsgrößen:

- freie Energie F
- Gibbsche freie Energie G
- Enthalpie H
- thermodyn. Potential Ω

⇒ folgen aus den **thermischen** und **kalorischen** Zustandsgleichungen

Die verschiedenen **Zustandsgrößen** sind natürlich **nicht unabhängig** voneinander.

Z.B. Ideales Gas kann im tdyn. Gleichgewichtszustand **durch 2 der 3 Größen** P , V , T vollständig beschrieben werden.

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Die restlichen Zustandsgrößen werden durch die

- **thermische Zustandsgleichung** $f(P, V, T, \dots) = 0$

und durch die

- **kalorische Zustandsgleichung** $U = U(T, V)$

festgelegt.

Natürlich können wir in der **k.ZG** ein beliebiges Paar von thermodyn. Parametern wählen, $U(P, T)$ oder $U(P, V)$.

Beispiele für **th.ZG** und **k.ZG**: ($\rightarrow$ Vorlesungen 2 und 3)

$$P V = n R T, \quad U = \frac{3}{2} n R T.$$

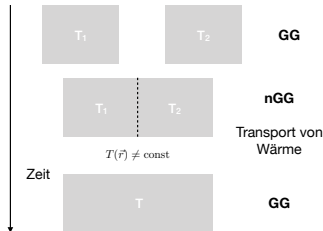
7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Wir haben zwischen

- **intensiven Variablen** wie $P, T, \mu, H, \dots$
- **extensiven Variablen** wie $V, S, N, \dots$

unterschieden. Erstere sind typische **Gleichgewichtsparameter**.

Z.B. charakterisiert T ein bestimmtes Gleichgewicht dahingehend dass 2 isolierte Systeme je im GG bei T_1 und T_2 nach thermischem Kontakt ein neues GG bei T , $T_1 < T < T_2$ zustreben.



7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Verschiedene nGG kennengelernt. Z.B. ein Gradient in

- $T, \vec{\nabla} T$, erzeugt Wärmetransport
- $\mu, \vec{\nabla} \mu$, erzeugt Teilchentransport
- $P, \vec{\nabla} P$, erzeugt mechanischer Transport

GG wird durch **minimale Information** (z.B. $T = \text{const}$, $\mu = \text{const}$, $P = \text{const}$) beschrieben.

Extensive Variablen: skalieren mit Systemgröße / menge:

Z.B. Verdoppelung wir in einem Gedankenexperiment ein System, verdoppelt sich sein Volumen, seine Entropie, seine Teilchenzahl

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

TD muss sich technisch mit mehreren Variablen und Funktionen mehrerer Variablen abgeben → Vorlesung 1

Betrachten wir z.B. zwei Zustände A und B , charakterisiert durch $P_{A,B}$ und $T_{A,B}$.

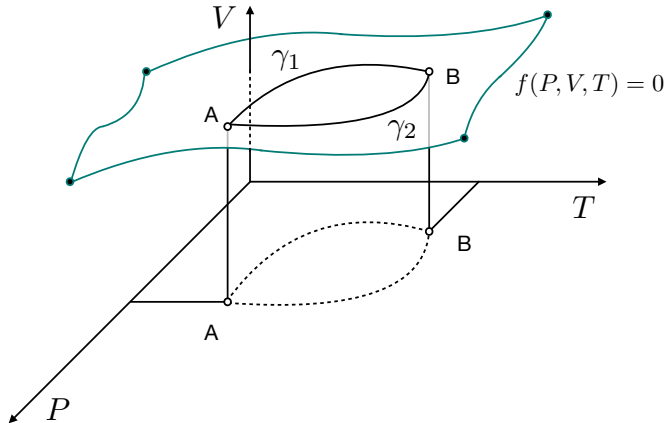
Eine **Zustandsgröße** Z besitzt die charakterisierende Eigenschaft, dass sie nur vom Zustand (z.B. A oder B) abhängt, **nicht** aber von der Art und Weise, wie dieser Zustand erreicht wurde.

Es gilt

$$Z_B = Z_A + \int_{\gamma_1} dZ = Z_A + \int_{\gamma_2} dZ$$

mit Wegen γ_1 und γ_2

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE



oder mit $\gamma = \gamma_1 - \gamma_2$:

$$\int_{\text{Schlaufen in } \gamma} dZ = 0$$

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

In der TD haben wir bisher viele Quantitäten begegnet, welche keine Zustandsgrößen sind.

Wir begegnen ihnen meist in **differentieller Form**, z.B. die an einem System geleistete Arbeit $\delta W = -P dV$ oder die dem System zugeführte Wärme δQ .

Diese Diskussion veranlasst uns Funktionen mehrer Variablen genauer zu betrachten:

Sei $Z(x, y)$ eine Zustandsgröße, x und y die gewählten unabhängigen Zustandsvariablen. Dann ist

$$dZ = X dx + Y dy \quad \text{mit} \quad X = \left. \frac{\partial Z}{\partial x} \right|_y, Y = \left. \frac{\partial Z}{\partial y} \right|_x \quad \text{und} \quad \frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}.$$

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Die **letzte Relation ist notwendig** und hinreichend für die **Integrabilität** des vollständigen Differentiales

$$Xdx + Ydy$$

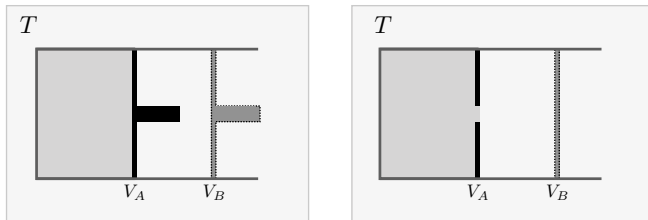
was **äquivalent** ist zu

$$\int_{\text{Schlaufen in } \gamma} dZ = \oint dZ = 0$$

Wir unterscheiden zwischen **reversiblen** und **irreversiblen** Prozessen / Zustandsänderungen.

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Beispiel: **reversible** und **irreversible** Isotherme Expansion eines Gases:

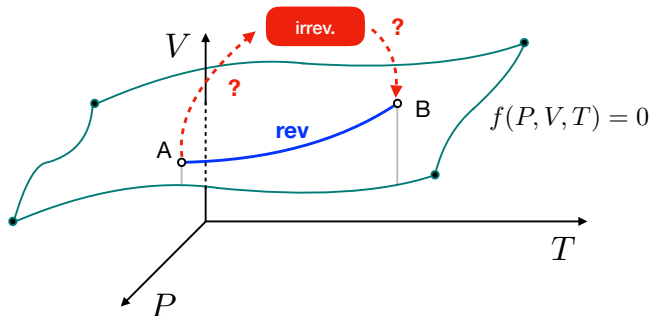


- **Reversibler Prozess:** Expansion durch Position des Kolbens kontrolliert
- **Irreversibler Prozess:** Strömt Gas durch das Loch, Umdrehung des Prozesses erfordert Umdrehung von $\sim 10^{23}$ Teilchen

Beide Prozesse führen aber für $t \rightarrow \infty$ zum selben Endzustand!

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Irreversible Prozesse verlassen die Mannigfaltigkeit tdyn. GG-Zustände und erreichen den Endzustand via Relaxation aus einem $n\text{GG-Zustand}$



Entsprechend kann der Prozess **nicht** durch wenige Parameter beschrieben werden und **nicht** **schrittweise umgedreht** werden.

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Bis anhin kennen wir **zwei thermodynamische** Potentiale:

$$S(U, V) \quad \text{und} \quad U(S, V)$$

bzw. $dS = \frac{1}{T} (dU + P dV)$ oder $dU = T dS - P dV$

Es gelten die **Extremalprinzipien** für $S = S_{\max}$ bei **festen** U, V und für $U = U_{\min}$ bei **festen** S, V .

Experimentell wird aber oft T und V , noch öfter P und T festgehalten.

⇒ **entsprechend wünschen wir uns zugehörige Potentiale**

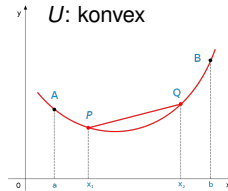
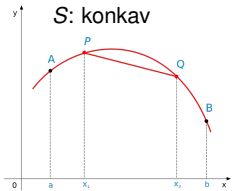
7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Um die **Potentiale** zu finden, müssen wir die in **S** und in **U** enthaltene Information behalten.

Wir können ausnutzen, dass **S** in **U** und **V** **konkav** ist, i.e. mit $t \in [0, 1]$

$$S(t \cdot X_1 + (1 - t)X_2) \geq t \cdot S(X_1) + (1 - t) \cdot S(X_2)$$

für $X_i = U_i$ oder V_i , resp. **U** ist in **S** und **V** **konvex**.



7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

7.2 Legendre-Transformationen

Legendre-Transformation einer **konvexen** Funktion $f(x)$,

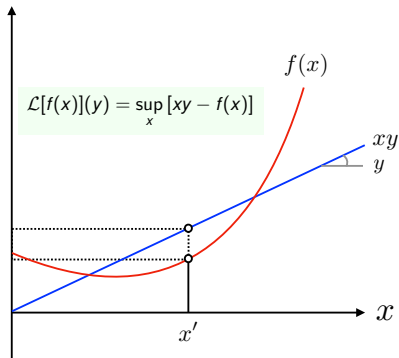
$$\mathcal{L}[f(x)](y) = \sup_x [xy - f(x)]$$

ist wiederum **konvex**. Im **strikt konvexen** und **differenzierbaren** Fall gilt

$$\mathcal{L}(\mathcal{L}f) = f$$

es geht also **keine Information** verloren

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE



Beispiel: Funktion $f(x)$.

Die Differenz $xy - f(x)$ sei maximal bei $x' \Rightarrow y - f'(x') = 0$ bzw. lösen $f(x') = y$ nach x' auf.

Deshalb ist $\mathcal{L}[f(y)] = yx' - f(x')$

Beispiel: $f(x) = x^2$. Für ein gegebenen Wert y , ist $yx - f(x) = yx - x^2$.

Erste Ableitung gibt uns Maximalwert ($\sup_x$): $y - 2x = 0 \Rightarrow x = x' = y/2$

$$\Rightarrow \mathcal{L}[f(x)](y) = \frac{y^2}{2} - \frac{y^2}{4} = \frac{y^2}{4}.$$

Testen Sie, ob $\mathcal{L}(\mathcal{L}f) = f$ gilt!

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Die **Legendre-Transformation** hat eine tiefe Verbindung zur partiellen Integration, $p dx = d(px) - x dp$

Es sei f eine Funktion von **zwei unabhängigen** Variablen x und y , mit dem **Differential**

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy = p dx + v dy$$

Falls df **konvex** in $x \forall y$ ist, können wir eine **Legendre-Transformation** von $x \rightarrow p$ vornehmen.

Die neue **unabhängige Variable** ist dann p , und wir wollen dx & dy in dp & dy überführen.

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Wir führe eine neue Funktion $g(p, y) = f - px$ ein , so dass

$$\begin{aligned} dg &= df - p dx - x dp = p dx + v dy - p dx - x dp \\ &= -x dp + v dy \end{aligned}$$

mit $x = -\frac{\partial g}{\partial p}$ und $v = \frac{\partial g}{\partial y}$.

Die neue Funktion $-g(p, y)$ entspricht der Legendre-Transformation von $f(x, y)$.

Strategie: Um ein Potential als eine Funktion einer neuen (sog. konjugierten) Variablen zu finden, Legendre-transformieren wir ein bestehendes Potential entsprechend.

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

7.3 Die Enthalpie $H(S, P, N)$

Wir beginnen mit der inneren Energie

$$U = U(S, V, N),$$

mit **totalem Differential**

$$dU = TdS - PdV + \mu dN.$$

Wir wollen nun ein **tdyn. Potential** finden, welches von (S, P, N) statt von (S, V, N) abhängt.

⇒ **Legendre-Transformation** von $V \rightarrow -P$

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Mit der **Legendre-Transformation** $U \rightarrow U + P V$ führen wir eine neue Funktion ein:

$$H(S, P, N) = [U + P V](S, P, N)$$

Hat $H(S, P, N)$ die gewünschten Eigenschaften?

- Das Differential hat die Form

$$\begin{aligned} d(U + PV) &= dU + d(PV) \\ &= T dS - P dV + \mu dN + P dV + V dP \\ &= \underbrace{T dS}_{Q_{\text{rev}}} + V dP + \mu dN \end{aligned}$$

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Wir haben die **Enthalpie** H gefunden:

$$H(S, P, N) = [U + P V](S, P, N)$$
$$dH = TdS + VdP + \mu dN$$

$$\left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{P, V} = T, \quad \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_{S, N} = V, \quad \left. \frac{\partial H}{\partial N} \right|_{S, P} = \mu$$

Bedeutung:

- Bei **isobaren** Bedingungen ($dP = 0$) mit $dN = 0$ ist **$dH = \delta Q$**
 $\Rightarrow$ z.B. Bestimmung von Reaktionswärme in der Chemie
- Bei **isobaren** und **adiabatischen** Bedingungen ($dP = 0, \delta Q = 0$) bleibt die **Enthalpie erhalten** und nimmt den Minimalwert an.

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Beispiel: Ideales Gas ($N = \text{const}$)

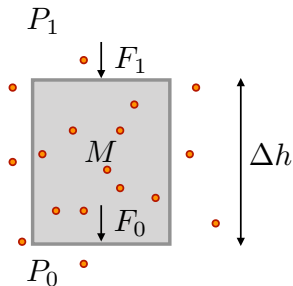
$$H = U + P V$$

$$= n c_V T + n R T$$

$$= n c_P T$$

$$\text{mit } c_P = c_V + R$$

Beispiel: Polytrope Atmosphäre



Betrachte **kleines Volumen** des atm. Gases in Höhe h :

$$F_0 = F_1 + M g \quad F = P A$$

$$A P_0 = A P_1 + M g \quad V = A \Delta h$$

$$0 = V \Delta P + M g \Delta h \quad \Delta P = P_1 - P_0$$

(Gleichgewichtsbedingung)

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Dann ist die Änderung des Gesamtdruckes $V dP + M g dh$ und es gilt

$$dH = \delta Q + \underbrace{V dP + M g dh}_{=0}$$

also bei **adiabatischen Bedingungen** $dH = 0$.

Mit dem Resultat der vorherigen Folie $(\delta Q + V dP = n c_p T)$

$$H = c_p T + M g h \quad (n = 1 \text{ Mol})$$

folgt dann

$$c_p dT + M g dh = 0$$

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Damit erhalten wir

$$\frac{dT}{dh} = -\frac{Mg}{c_p},$$

i.e. der **Temperaturgradient** der Atmosphäre ist konstant! (= polytrop)

trockene Luft: $M = 29 \frac{\text{g}}{\text{Mol}}$; $c_p = \frac{7}{2} R$

$$\frac{Mg}{c_p} = 10 \frac{\text{K}}{\text{km}}$$

typischer realer Wert: $\approx 6 \frac{\text{K}}{\text{km}}$ bis eine Höhe von 15 km (Troposphäre)

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Die natürlichen Variablen von H sind (S, P, N) :

$$dH(S, P, N) = T dS + V dP + \mu dN$$

mit

$$\left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{P, V} = T, \quad \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_{S, N} = V, \quad \left. \frac{\partial H}{\partial N} \right|_{S, P} = \mu$$

Aus der **Integrabilitätsbedingung** folgt : (vgl. Folie 17 oder 1. Vorlesung)

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} \quad \Rightarrow \quad \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_S = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_P$$

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Was wir gerade hergeleitet haben, ist eine der berühmten **Maxwell-Relationen**, auf die wir zurückkommen werden.

7.4 Die freie Energie $F(T, V, N)$ (auch: **Helmholtzsche freie Energie**)

Wir wollen eine Zustandsfunktion finden, welche Systeme mit unabhängigen Variablen V und T abhängt.

Legendre-Transformation von $U \rightarrow U - TS$:

$$F(T, V, N) = [U - TS](T, V, N)$$

Erfüllt dieses Potential unsere Ansprüche?

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Das Differential hat die Form:

$$\begin{aligned}d(U - TS) &= dU - d(TS) \\&= T dS - P dV + \mu dN - T dS - S dT \\&= -S dT - P dV + \mu dN\end{aligned}$$

und wir definieren die freie Energie F :

$$\begin{aligned}F(T, V, N) &= [U - TS](T, V, N) \\dF &= -S dT - P dV + \mu dN\end{aligned}$$

mit

$$\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N} = -P, \quad \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N} = -S, \quad \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V} = \mu$$

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Bedeutung:

- Im therm. Gleichgewicht nimmt F für $dT = 0$ (isotherm) und $dV = 0$ (isochor) ein Minimum ein.
- Beim **isothermen reversiblen Prozess** ist die am System geleistete Arbeit gleich der Erhöhung seiner freien Energie

$$\Delta F = \underbrace{\Delta U}_{=0} - T \Delta S = -T \left(\frac{\Delta Q}{T} \right) = \Delta W$$

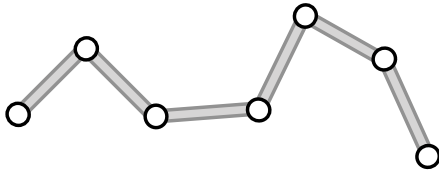
I.e. geht ein System über einen reversiblen Prozess in einen energieärmeren Zustand mit derselben Temperatur über, gibt der Unterschied der freien Energie beider Zustände an, welcher Anteil der abzuführenden Energie zur Arbeitsleistung genutzt werden kann.

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Beispiel:

- Gummiband: Bestehend aus langkettigen Polymermolekülen.

Vereinfacht:



"Scharniere" zwischen Ket-
tenglieder fester Länge

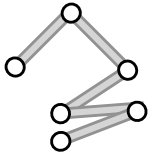
7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Mögliche Zustände bei gleicher Energie, $\Delta U \simeq 0$

1. niedrige Entropie:



2. hohe Entropie:



Bei konstanter Temperatur zieht sich das Gummiband zusammen – die **freie Energie wird minimiert** ($\leftrightarrow$ Entropie wird maximiert)

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Die natürlichen Variablen von F sind (T, V, N) :

$$dF(T, V, N) = -SdT - PdV + \mu dN$$

mit

$$\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} = -P, \quad \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N} = -S, \quad \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V} = \mu$$

Aus der Integrabilitätsbedingung folgt eine weitere **Maxwell-Relation**:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \quad \Rightarrow \quad \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V$$

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

7.5 Die Gibbsche freie Energie $G(T, P, N)$

auch: **freie Enthalpie**, **Gibbsches Potential**

Wir suchen nun eine **Zustandsfunktion**, welche nur von (T, P, N) abhängt.

Legendre-Transformation von $F \rightarrow F + P V$:

$$\begin{aligned} G(T, P, N) &= [U - T S + P V](T, P, N) \\ &= [H - TS](T, P, N) \\ &= [F + PV](T, P, N) \end{aligned}$$

Wir überprüfen wieder das Differential:

$$\begin{aligned} d(F + PV) &= dF + d(PV) \\ &= -SdT - PdV + \mu dN + PdV + VdP \\ &= -SdT + VdP + \mu dN \end{aligned}$$

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Wir definieren die Gibbsche freie Energie:

$$G(T, P, N) = [U - TS + PV](T, P, N)$$
$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

mit

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P,N} = -S, \quad \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{T,N} = V, \quad \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T,P} = \mu$$

Bedeutung:

- Für $N = \text{const}$ wird G minimal bei $dT = dP = 0$
- Experimentell ist $T = \text{const}$ und $P = \text{const}$ am einfachsten zu realisieren und entspricht am ehesten den Bedingungen natürlicher Prozesse.

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Die natürlichen Variablen von G sind (T, P, N) :

$$dG(T, P, N) = -SdT + VdP + \mu dN$$

mit

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P,N} = -S, \quad \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{T,N} = V, \quad \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T,P} = \mu$$

Aus der Integrabilitätsbedingung folgt eine weitere **Maxwell-Relation**:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \quad \Rightarrow \quad - \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T = \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P$$

7. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Verständnisfragen: (Diskutieren Sie mit ihrem Sitznachbarn)

- Wie haben wir aus unseren beiden bekannten thermodynamischen Potentialen (Innere Energie, Entropie), die anderen Potentiale hergeleitet? Rekapitulieren sie die Legendre-Transformation und diskutieren sie explizit das Beispiel der Enthalpie durch.
- Woraus ergeben sich die Maxwell-Relationen?
- Warum verlassen wir bei irreversiblen Prozessen die Mannigfaltigkeit $f(P, V, T)$?