T.55 Wärmeaustausch und Entropie (F 2017.T.1)

(a) Es sei jeweils δQ_n die vom Reservoir R_n **aufgenommene** Wärme ($n = 1, 2$).
Wegen $T_1 > T_2$ müssen wir zeigen: $\delta Q_1 \leq 0$, $\delta Q_2 \geq 0$.
Aus der Bilanz der Gesamtenergie U, nämlich $\delta U \equiv \delta Q_1 + \delta Q_2 = 0$, folgt zunächst

$$\delta Q_1 \;=\; -\delta Q_2.$$

Für die Änderung der Gesamtentropie S folgt damit weiter

$$\delta S \;\equiv\; \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} \;=\; \delta Q_2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Wegen $\delta S \geq 0$, siehe Gl. (1) der Angabe, muß also $\delta Q_2 \geq 0$ sein (da $T_2 < T_1$), q.e.d.

(b) Die Entropie S_K des Körpers, mit dem Differential $\mathrm{d}S_K = \frac{C_P \mathrm{d}T}{T}$, ändert sich um

$$\Delta S_K \;=\; \int_{T_K}^{T_R} \frac{C_P \,\mathrm{d}T}{T} \;=\; C_P \ln \frac{T_R}{T_K}.$$

(Beachte, daß T_K die Anfangs- und T_R die Endtemperatur des Körpers ist.) Die vom Körper **aufgenommene** Wärme ist $\Delta Q_K = C_P(T_R - T_K)$.[1] Da das Reservoir die Wärme $\Delta Q_R = -\Delta Q_K$ aufnimmt, so ändert sich seine Entropie S_R um

$$\Delta S_R \;=\; \frac{\Delta Q_R}{T_R} \;=\; -\frac{\Delta Q_K}{T_R} \;=\; -\frac{C_P(T_R - T_K)}{T_R}.$$

(Es spielt dabei keine Rolle, welche der Temperaturen T_R und T_K die größere ist.) Mit $x := \frac{T_K}{T_R}$ ergibt sich somit für die Änderung der Gesamtentropie $S = S_K + S_R$

$$\begin{aligned} \Delta S \;=\; \Delta S_K + \Delta S_R \;&=\; C_P \Big[-\ln(x) - (1 - x) \Big] \\ &=\; C_P \Big[x - \Big(\ln(x) + 1 \Big) \Big] \;\geq\; 0, \end{aligned}$$

wobei wir zuletzt die Angabe $x \geq \ln(x) + 1$ benutzt haben.

[1] Dabei ist $\Delta Q_K < 0$ im Fall $T_K > T_R$, während $\Delta Q_K > 0$ im Fall $T_K < T_R$.

T.56 Thermodynamik elektromagnetischer Strahlung (F 2017.T.2)

(a) Mit $U(T,V) = u(T)\,V$ und $p(T,V) = \frac{u(T)}{3}$ ergibt sich das Entropiedifferential

$$\begin{aligned} \mathrm{d}S \;\equiv\; \frac{\mathrm{d}U \,+\, p\,\mathrm{d}V}{T} \;&=\; \frac{u'(T)V\,\mathrm{d}T \,+\, u(T)\,\mathrm{d}V \,+\, \frac{u(T)}{3}\,\mathrm{d}V}{T} \\ &=\; \frac{u'(T)}{T}\,V\,\mathrm{d}T \,+\, \frac{4}{3}\,\frac{u(T)}{T}\,\mathrm{d}V \\ &\equiv\; S_1(T,V)\,\mathrm{d}T \,+\, S_2(T,V)\,\mathrm{d}V, \end{aligned}$$

mit der Notation $S_1 = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ und $S_2 = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$.
Als vollständiges Differential genügt $\mathrm{d}S$ der Integrabilitätsbedingung $\frac{\partial S_1}{\partial V} = \frac{\partial S_2}{\partial T}$,

$$\frac{u'(T)}{T} \;=\; \frac{4}{3}\,\frac{T\,u'(T) \,-\, u(T)}{T^2} \qquad \Leftrightarrow \qquad u'(T) \;=\; 4\,\frac{u(T)}{T}.$$

Diese DGl hat die Lösung (mit einer Integrationskonstante σ)

$$u(T) \;=\; \sigma\,T^4.$$

(b) Zur Integration dieses Entropiedifferentials,

$$\begin{aligned} \mathrm{d}S \;&=\; 4\sigma\,T^2V\,\mathrm{d}T \,+\, \frac{4\sigma}{3}\,T^3\,\mathrm{d}V \\ &\equiv\; S_1(T,V)\,\mathrm{d}T \,+\, S_2(T,V)\,\mathrm{d}V, \end{aligned}$$

nutzen wir als Randbedingung den Dritten Hauptsatz, $S(0,V) = 0$ (für alle V),

$$\begin{aligned} S(T,V) \;&=\; S(0,V) \,+\, \int_0^T \mathrm{d}T'\,S_1(T',V) \\ &=\; \quad 0 \quad \,+\, \int_0^T \mathrm{d}T'\,4\sigma T'^2V \;=\; \frac{4\sigma}{3}\,T^3V. \end{aligned}$$

(c) Beim Übergang der Strahlung von V_1 in das größere Volumen $V_\mathrm{f} = V_1 + V_2$ bleibt deren Energie konstant, $U_\mathrm{f} = U = uV_1$. Daher muß die Energiedichte abnehmen,

$$u_\mathrm{f} \;=\; \frac{U}{V_1+V_2} \;=\; \frac{u\,V_1}{V_1+V_2} \;=\; \sigma\,T^4\,\frac{V_1}{V_1+V_2} \;=\; \sigma\,T_\mathrm{f}^4.$$

Für die Ausgleichstemperatur ergibt sich also

$$T_\mathrm{f} \;=\; \left(\frac{V_1}{V_1+V_2}\right)^{1/4} T.$$

Dieser Ausgleichsvorgang ist irreversibel (da die Strahlung nicht von selbst in das kleinere Volumen V_1 zurückkehren kann). Entsprechend hat der Endzustand eine erhöhte Entropie,

$$\begin{aligned} S_\mathrm{f} \;&=\; \frac{4\sigma}{3}\,T_\mathrm{f}^3(V_1+V_2) \\ &=\; \frac{4\sigma}{3}\,T^3V_1^{3/4}(V_1+V_2)^{1/4} \\ &=\; \underbrace{\frac{4\sigma}{3}\,T^3V_1}_{S}\left(1 \,+\, \frac{V_2}{V_1}\right)^{1/4} \;>\; S. \end{aligned}$$

T.57 Gummiband (H 2017.T.1)

(a) Das Potential $F(T,L)$ wird definiert als Legendre-Transformierte von $U(S,L)$,

$$F(T,L) \;=\; \big[U(S,L) \,-\, TS\big]\Big|_{S=S(T,L)},$$

mit der Umkehrung $S(T,L)$ der Funktion $T(S,L) = \frac{\partial}{\partial S}U(S,L)$ bezüglich T. Mit der Produktregel $\mathrm{d}(TS) = T\,\mathrm{d}S + S\,\mathrm{d}T$ erhalten wir das Differential

$$\mathrm{d}F \;=\; \mathrm{d}U \,-\, \big(T\,\mathrm{d}S + S\,\mathrm{d}T\big) \;=\; -S\,\mathrm{d}T \,+\, k\,\mathrm{d}L.$$

(b) Dies ist eine Maxwell-Relation: Mit $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L$ und $\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T = k$ folgt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T \;=\; \frac{\partial}{\partial L}\left(-\frac{\partial F(T,L)}{\partial T}\right) \;=\; \frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{\partial F(T,L)}{\partial L}\right) \;=\; -\left(\frac{\partial k}{\partial T}\right)_L.$$

(c) W ist die **am Gummiband verrichtete** Arbeit, mit dem Differential $\mathrm{d}W = k\,\mathrm{d}L$,

$$W \;=\; \int_{L_1}^{L_2} k(T_0,L)\,\mathrm{d}L.$$

Die freiwerdende Wärme Q wird **vom Gummiband abgegeben** (meist wird die **aufgenommene** Wärme als Q bezeichnet), hat also das Differential $\mathrm{d}Q = -T\,\mathrm{d}S$,

$$\begin{aligned} Q \;&=\; -\int_{L_1}^{L_2} T_0\,\mathrm{d}S \\ &=\; -\int_{L_1}^{L_2} T_0\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T=T_0}\mathrm{d}L \;=\; T_0\int_{L_1}^{L_2}\frac{\partial k(T,L)}{\partial T}\Big|_{T=T_0}\mathrm{d}L, \end{aligned}$$

wobei wir im letzten Schritt das Ergebnis von Teil (b) benutzt haben. Bezeichnen wir die partielle Ableitung als $\frac{\partial k(T,L)}{\partial T} = k_1(T,L)$, so können wir einfacher schreiben

$$Q \;=\; T_0\int_{L_1}^{L_2} k_1(T_0,L)\,\mathrm{d}L.$$

(d) Aus dem Differential $\mathrm{d}k = \left(\frac{\partial k}{\partial T}\right)_L\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial k}{\partial L}\right)_T\mathrm{d}L$ erhalten wir

$$m(T,k) \;\equiv\; \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_k \;=\; -\frac{(\partial k/\partial T)_L}{(\partial k/\partial L)_T} \;\equiv\; -\frac{k_1(T,L)}{k_2(T,L)},$$

zuletzt wieder mit der Notation $\frac{\partial k(T,L)}{\partial T} = k_1(T,L)$ und $\frac{\partial k(T,L)}{\partial L} = k_2(T,L)$.
Bem. 1: Dies folgt auch aus der allgemeinen Relation $\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z\left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = -1$.
Bem. 2: Mit dem Ergebnis von Teil (b) können wir weiter umformen,

$$m(T,k) \;\equiv\; -\frac{(\partial k/\partial T)_L}{(\partial k/\partial L)_T} \;=\; \frac{(\partial S/\partial L)_T}{(\partial k/\partial L)_T} \;=\; \left(\frac{\partial S}{\partial k}\right)_T,$$

wobei wir zuletzt die allgemeine Relation $\frac{(\partial X/\partial Z)_T}{(\partial Y/\partial Z)_T} = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_T$ benutzt haben.

(e) Im gedehnten Band haben die langgestreckten Moleküle weniger Möglichkeiten, sich zu falten. **Prinzip der statistischen Mechanik:** Die Entropie $S = k\ln W$ ist, im Wesentlichen, der Logarithmus der Anzahl W dieser Möglichkeiten.

T.58 Kreisprozess (H 2017.T.2)

Mit "als ideal angenommenes Gas" ist vermutlich ein **klassisches** ideales Gas gemeint,

$$pV \;=\; nRT, \qquad C_p - C_V \;=\; nR \quad \big(C_p = \gamma\, C_V\big) \qquad \Rightarrow \qquad C_V \;=\; \frac{nR}{\gamma - 1}.$$

Auf der Adiabate (von a nach b) ist der Druck p als Funktion von V gegeben durch

$$p \;=\; p_{ab}(V) \;\equiv\; \frac{p_1 V_1^\gamma}{V^\gamma}.$$

Insbesondere ist $p_2 = p_{ab}(V_2) = p_1 V_1^\gamma\, V_2^{-\gamma}$.

(a) Die **vom Gas verrichtete** Arbeit hat das Differential $-(-p\,\mathrm{d}V) = p\,\mathrm{d}V$,

$$\begin{aligned}
W_{ab} &= \int_{V_a}^{V_b} \mathrm{d}V\, p_{ab}(V) \;=\; \int_{V_1}^{V_2} \mathrm{d}V\, \frac{p_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} \;=\; \frac{p_1 V_1^\gamma}{1-\gamma}\big(V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}\big) \\
&= \frac{1}{1-\gamma}\big(p_2 V_2 - p_1 V_1\big), \\
W_{bc} &= \int_{V_b}^{V_c} \mathrm{d}V\, p_{bc}(V) \;=\; \int_{V_2}^{V_1} \mathrm{d}V\, p_2 \;=\; p_2\,(V_1 - V_2), \\
W_{ca} &= 0 \quad \text{(konstantes Volumen } V\text{)}.
\end{aligned}$$

Die vom Gas aufgenommenen Wärmen sind (mit $T = \frac{pV}{nR}$ und $C_V = \frac{nR}{\gamma-1}$)

$$\begin{aligned}
Q_{ab} &= 0 \quad \text{(Adiabate)}, \\
Q_{bc} &= C_p(T_c - T_b) \;=\; \gamma\, C_V\, \frac{p_2(V_1 - V_2)}{nR} \;=\; \frac{\gamma}{\gamma-1}\, p_2(V_1 - V_2), \\
Q_{ca} &= C_V(T_a - T_c) \;=\; C_V\, \frac{(p_1 - p_2)V_1}{nR} \;=\; \frac{1}{\gamma-1}\,(p_1 - p_2)V_1.
\end{aligned}$$

Kontrolle: Man überzeuge sich, daß $(Q_{ab} + Q_{bc} + Q_{ca}) - (W_{ab} + W_{bc} + W_{ca}) = 0$.

(b) Der Wirkungsgrad η ist das Verhältnis der vom Gas insgesamt verrichteten Arbeit $W = W_{ab} + W_{bc}$ zu der vom heißen Reservoir aufgenommenen Wärme Q_{ca} (während die an das kalte Reservoir abgegebene Wärme Q_{bc} als "verloren" gilt),

$$\begin{aligned}
\eta \;=\; \frac{W_{ab} + W_{bc}}{Q_{ca}} &= \frac{\frac{1}{\gamma-1}\big(p_1 V_1 - p_2 V_2\big) \;+\; p_2(V_1 - V_2)}{\frac{1}{\gamma-1}\,(p_1 - p_2)V_1} \cdot \frac{\gamma - 1}{\gamma - 1} \cdot \frac{\frac{1}{p_2 V_1}}{\frac{1}{p_2 V_1}} \\
&= \frac{\big(\frac{p_1}{p_2} - \frac{V_2}{V_1}\big) \;+\; (\gamma - 1)\big(1 - \frac{V_2}{V_1}\big)}{\frac{p_1}{p_2} - 1} \;=\; 1 \;-\; \gamma\, \frac{1 - \frac{V_2}{V_1}}{1 - \frac{p_1}{p_2}}.
\end{aligned}$$

(c) Wegen $T_a = \frac{p_1 V_1}{nR}$ und $T_c = \frac{p_2 V_1}{nR}$ gilt

$$x \;\equiv\; \frac{T_a}{T_c} \;=\; \frac{p_1}{p_2} \;=\; \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma \qquad \Rightarrow \qquad \eta \;=\; 1 \;-\; \gamma\, \frac{x^{1/\gamma} - 1}{x - 1}.$$

<u>$T_c \to 0\,/\,x \to \infty$:</u> Wegen $\gamma > 1$ gilt jetzt $\frac{x^{1/\gamma}-1}{x-1} \to 0$, also

$$\eta \;\to\; 1.$$

<u>$T_c \to T_a\,/\,x \to 1$:</u> Mit $x = 1 + \epsilon > 1$ (wobei $\epsilon \to 0$) gilt jetzt

$$\eta \;=\; 1 \;-\; \gamma\, \frac{(1+\epsilon)^{1/\gamma} - 1}{(1+\epsilon) - 1} \;\to\; 1 \;-\; \gamma\, \frac{1 + \frac{\epsilon}{\gamma} - 1}{1 + \epsilon - 1} \;=\; 0.$$

Die gleichen Grenzwerte ($\eta \to 1$ bzw. $\eta \to 0$) erhält man für $\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{1}{x}$.