

## 2.4 2. und 3. Hauptsatz, Reversibilität [TF 11-12]

### 2. Hauptsatz:

Wir haben im Kapitel 2.3 festgestellt, dass die Entropie eines Systems maximiert wird. Es liegt dann nahe, dass in allen Prozessen, auch ausser Gleichgewicht, die Entropie nur wachsen kann:

$$\Delta S \geq 0 \quad \text{2. Hauptsatz für ein abgeschlossenes System}$$

Im Gleichgewicht (d.h. wenn nichts passiert) gilt die Gleichheit.



Wenn wir stattdessen ein offenes System betrachten (d.h. Teilbereiche A, B im Kapitel 2.3), kann die Aussage gestärkt werden. Die Änderung der Entropie  $S(E; x_j)$  lautet

$$dS = \underbrace{\frac{\partial S}{\partial E}}_{\text{Seite 14: } \frac{1}{T}} dE + \sum_j \underbrace{\frac{\partial S}{\partial x_j}}_{\text{Seite 16: } \frac{X_j}{T}} dx_j = \frac{dE}{T} + \sum_j \frac{X_j}{T} dx_j$$

Laut Seite 10 gilt  $dW = -\sum_j X_j dx_j$ . Wenn wir jetzt den 1. Hauptsatz miteinbeziehen, d.h.  $dE = dQ + dW$ , erhalten wir  $dS = \frac{dQ}{T}$ . Dies also quasistatisch, d.h. im Gleichgewicht. Im Allgemeinen gilt dann

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad \text{2. Hauptsatz für ein offenes System (in dem aber die Temperatur wohldefiniert ist)}$$

(Bemerkung: In den letzten Jahrzehnten wurde intensiv untersucht, ob und wie man auch bei nichtquasistatischen Prozessen eine Gleichheit wiederherstellen könnte, vgl. Jarzinsky-Gleichung (1996).)

### Reversibilität:

Ein Prozess ist reversibel bzw. umkehrbar, wenn dieser in beiden Richtungen laufen kann. Falls aber  $\Delta S > 0$  gilt, ist dies nicht möglich: Zeit kann nur in eine Richtung laufen (Zeitumkehr ist keine Symmetrie). So gilt:

$$\text{abgeschlossenes System} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta S = 0 \quad \text{reversibler Prozess} \\ \Delta S > 0 \quad \text{irreversibler Prozess} \end{array} \right.$$

$$\text{offenes System} \quad \left\{ \begin{array}{l} dS = \frac{dQ}{T} \quad \text{reversibler Prozess} \\ dS > \frac{dQ}{T} \quad \text{irreversibler Prozess} \end{array} \right.$$

Reversible Prozessen nennt man auch adiabatisch (vgl. Seite 16).

3. Hauptsatz:

Eine andere Aussage bzgl. Entropie folgt durch die Betrachtung von niedrigen Energien. In der Quantenmechanik gehen wir häufig davon aus, dass der Grundzustand (Energie  $E_0$ ) eindeutig ist, d.h.  $\lim_{E \rightarrow E_0} \Omega(E) = 1$  gilt. Dies würde  $\lim_{E \rightarrow E_0} S(E) = 0$  implizieren. Auf jeden Fall ist  $\Omega(E)$  „klein“ bei niedrigen Energien, und wächst stark mit  $E$ . Nehmen wir  $\Omega(E) \propto (E - E_0)^c$  als Ansatz (vgl. Seite 13). Dann ist

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{c}{E - E_0} \xrightarrow{E \rightarrow E_0} \infty$$

d.h.  $\lim_{E \rightarrow E_0} T = 0$ . Mit diesen Betrachtungen kann die folgende Aussage motiviert (wenn auch nicht bewiesen) werden:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad \text{3. Hauptsatz bzw. Nernstsches Theorem}$$

Bemerkung: die drei Hauptsätze stellen kein vollständiges Axiomensystem dar, und können selten als alleiniger Ausgangspunkt dienen.

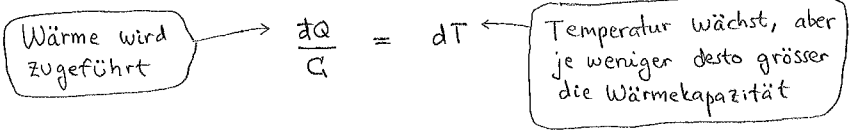
Wärmekapazität:

Um die praktische Bedeutung des 2. Hauptsatzes zu verstehen, wird eine wichtige Eigenschaft einer Substanz, ihre Wärmekapazität, als

$$C := \frac{dQ}{dT}$$

definiert.  $C$  ist im Allgemeinen eine Funktion von  $T$ , und auch von den Bedingungen die festgehalten werden, z.B.  $C_p, C_v$  falls Druck bzw. Volumen konstant bleibt. Die „spezifische Wärme“ ist  $C/M$ ,  $M = \text{Gesamtmasse}$ .

Physikalische Interpretation:



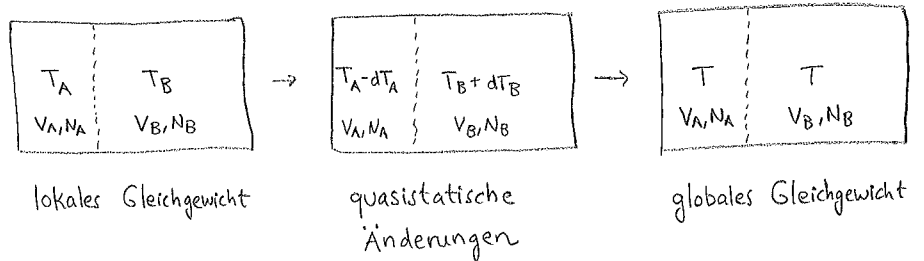
\* Manchmal definiert man Spezifische Wärme auch als  $c = \frac{C}{N}$ ,  $N = \text{Teilchenzahl}$

Wenn  $C$  bekannt ist, können wir einen quasistatischen Weg zwischen zwei Zuständen wählen. Entlang dieses Wegs gilt  $dS = \frac{dQ}{T}$  (vgl. Seite 17), und folglich

$$\Delta S = \int_a^b dS = \int_a^b \frac{dQ}{T} = \int_a^b \frac{C dT}{T} \quad (*)$$

Gleichzeitig kann auch die Gesamtmenge des Wärmetransports gerechnet werden:

$$\Delta Q = \int_a^b dQ = \int_a^b C dT \quad (**)$$

Beispiele(c) Temperaturausgleich

Der Einfachheit halber wird angenommen, dass die Volumina und Teilchenzahlen fixiert sind, und dass die entsprechenden Wärmekapazitäten  $C_A := C_{V,A}$ ,  $C_B := C_{V,B}$  unabhängig von  $T$  sind.

Frage 1: Was ist die Endtemperatur  $T$ ?

Bausteine: \* Energie bleibt erhalten  $\Rightarrow \Delta E = \Delta E_A + \Delta E_B = 0$ .

\* Keine Arbeit wird geleistet ( $dV_A = dV_B = 0$ )  $\Rightarrow \Delta E_A = \Delta Q_A$ .

1. Hauptsatz

\* Wärmekapazitäten sind konstant  $\Rightarrow \Delta Q_A = C_A(T - T_A)$ ,  
 $\Delta Q_B = C_B(T - T_B)$ .

Antwort: Setzen wir die Bausteine zusammen, erhalten wir

$$C_A(T - T_A) = -C_B(T - T_B)$$

$$\Leftrightarrow (C_A + C_B)T = C_A T_A + C_B T_B \quad \Leftrightarrow \quad T = \frac{C_A T_A + C_B T_B}{C_A + C_B}$$

Frage 2: Wieviel ändert sich die Entropie?

Antwort: 
$$\Delta S_A = \int_{T_A}^T dS_A = \int_{T_A}^T \frac{dQ_A}{T} = C_A \ln \frac{T}{T_A}$$

$$\Delta S_B = C_B \ln \frac{T}{T_B}$$

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = C_A \ln \frac{C_A T_A + C_B T_B}{(C_A + C_B) T_A} + C_B \ln \frac{C_A T_A + C_B T_B}{(C_A + C_B) T_B}$$

Bemerkung: Wenn  $T_A < T_B$ , dann gilt  $T_A < T < T_B$ .

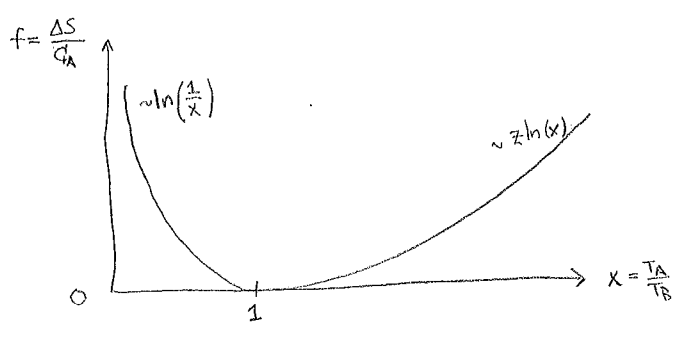
Dann ist  $\Delta S_A > 0$  aber  $\Delta S_B < 0$ .

Der 2. Hauptsatz gilt für die Gesamtentropie  $S = S_A + S_B$ .

Frage 3: Zeigen Sie, dass  $\Delta S \geq 0$ . Unter welchen Umständen ist  $\Delta S = 0$ ?

Prozedur: Bezeichne  $x := \frac{T_A}{T_B}$ ,  $z := \frac{C_B}{C_A}$ ,  $f := \frac{\Delta S}{C_A}$

$$\Rightarrow f = \ln \left( \frac{1 + \frac{z}{x}}{1+z} \right) + z \ln \left( \frac{x+z}{1+z} \right)$$



Kurvendiskussion:  $\lim_{x \rightarrow 0} f = \text{const} + \lim_{x \rightarrow 0} \ln\left(\frac{z}{x}\right) = +\infty$

$\lim_{x \rightarrow \infty} f = \text{const} + \lim_{x \rightarrow \infty} z \ln(x) = +\infty$

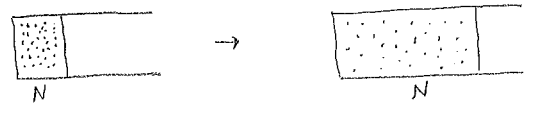
$\frac{df}{dx} = \frac{-\frac{z}{x^2}}{1 + \frac{z}{x}} + z \cdot \frac{1}{x+z} = \frac{-\frac{z}{x} + z}{x+z} = 0$

$\Rightarrow x = 1$

$f(x=1) = \ln\left(\frac{1+z}{1+z}\right) + z \ln\left(\frac{1+z}{1+z}\right) = 0$

Antwort: Laut Kurvendiskussion gilt  $\Delta S = Q_A f \geq 0$ .  
Die Gleichheit  $\Delta S = 0$  wird bei  $x = \frac{T_A}{T_B} = 1$  erreicht.

(ii) Adiabatische Expansion



Wir nehmen an, dass kein Wärmeaustausch stattfindet (abgeschlossenes System). Die Expansion leistet aber Arbeit:

$dE = dW = -pdV$

1. Hauptsatz  $\rightarrow$  Seite 10

Wenn die Substanz ein einatomiges Idealgas ist, ist die Entropie explizit bekannt:

$S = k_B \ln \Omega = k_B N \left\{ \frac{3}{2} \ln\left(\frac{E}{N}\right) + \ln\left(\frac{V}{N}\right) + (\text{const } E, V) \right\}$

Seite 8

Seite 11

Außerdem kennen wir den Druck:  $p = \frac{2}{3} \frac{E}{V}$

Wir können jetzt explizit verifizieren, was bei der Ausdehnung passiert:

Ausdruck von S  $\rightarrow$   $dS = k_B N \left\{ \frac{3}{2} \frac{dE}{E} + \frac{dV}{V} \right\}$

$dE = -pdV \rightarrow$   $= k_B N \left\{ -\frac{3}{2} \frac{p}{E} + \frac{1}{V} \right\} dV$

$p = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \rightarrow$   $= k_B N \left\{ -\frac{1}{V} + \frac{1}{V} \right\} dV = 0 \quad \cdot V$