

Übung 1. *Ideales Gas*

- (i) Zeige, dass für ein ideales Gas in einem adiabatischen Prozess die Gleichung

$$TV^{nR/C_V} = T_0V_0^{nR/C_V},$$

gilt, wobei  $n$  die Stoffmenge,  $R$  die universelle Gaskonstante und  $C_V$  die Wärmekapazität bei konstantem Volumen ist.

*Bemerkung:* In der hier verwendeten Notation benutzen wir ein gross geschriebenes  $C_V$  für die (extensive) Wärmekapazität während ein klein geschriebenes  $c_V$  für die dazugehörige (intensive) spezifische Wärmekapazität steht. In diesem Sinn:  $C_V = nc_V$ .

**Lösung.** Für einen adiabatischen Prozess gilt  $\delta Q = 0$ . Mit der Definition von Wärme gilt deshalb  $dU - \delta A = 0$ . Für das ideale Gas haben wir  $\delta A = -pdV$  und  $dU = C_V dT$ , wobei  $C_V = \text{const.}$ . Damit erhalten wir  $C_V dT + pdV = 0$ . Als nächstes verwenden wir das ideale Gasgesetz  $p = \frac{nRT}{V}$ :

$$\begin{aligned} C_V dT + \frac{nRT}{V} dV &= 0 \\ \Rightarrow \frac{dT}{T} + \frac{nR}{C_V} \frac{dV}{V} &= 0 \\ \Rightarrow \ln T + \frac{nR}{C_V} \ln V &= \text{const.} \\ \Rightarrow TV^{nR/C_V} &= \text{const.} = T_0V_0^{nR/C_V}. \end{aligned}$$

- (ii) Zeige, dass die Entropiedifferenz in einem idealen Gas bei einer reversiblen Zustandsänderung von
- $z_0$
- nach
- $z$
- berechnet werden kann als

$$S(z) - S(z_0) = \int_{T_0}^T C_V \frac{dT}{T} + \int_{V_0}^V nR \frac{dV}{V}.$$

**Lösung.** Die Definition der Entropie ist  $S(z) - S(z_0) = \int_{z_0}^z \frac{\delta Q}{T}$ . Zusammen mit der Definition von Wärme und den Eigenschaften des idealen Gases folgt

$$\begin{aligned} \delta Q &= dU - \delta A \\ &= C_V dT + \frac{nRT}{V} dV \end{aligned}$$

und damit  $\frac{\delta Q}{T} = C_V \frac{dT}{T} + \frac{nR}{V} dV$ . Das wiederum impliziert

$$\begin{aligned} S(Z) - S(Z_0) &= \int_{z_0}^z \frac{\delta Q}{T} \\ &= \int_{T_0}^T C_V \frac{dT}{T} + \int_{V_0}^V nR \frac{dV}{V}. \end{aligned}$$

## Übung 2. Gibbs Paradox

Im Folgenden betrachten wir reversible Prozesse eines idealen Gases, welches in Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur  $T$  steht. In all den unten stehenden Prozessen befindet sich das Gas in einer Box mit Volumen  $2V$ , welche durch eine Wand in zwei Hälften, je mit Volumen  $V$ , geteilt ist. In beiden Hälften ist die Stoffmenge  $n$  des Gases (d.h. die totale Stoffmenge ist  $2n$ ), so dass die ideale Gasgleichung für beide Seiten  $pV = nRT$  lautet.

- (i) In Abbildung 1 sind zunächst beide Hälften mit dem gleichen Gas gefüllt. Das heisst, die Teilchen in beiden Hälften sind identisch (=ununterscheidbar). Begründe, weshalb ein schlichtes Entfernen der Wand ein reversibler Prozess ist, der das System von Zustand  $z_1$  nach  $z_2$  bringt und berechne die Änderung in der Entropie  $\Delta S = S(z_2) - S(z_1)$ .

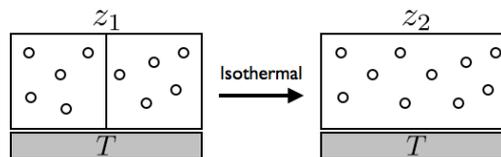


Abbildung 1: Isothermer reversibler Prozess mit identischen idealen Gasteilchen.

**Lösung.** Der oben gezeigte Prozess ist reversibel da ein entfernen der Wand rückgängig gemacht werden kann, ohne eine Veränderung in irgend einem anderen System hervorzurufen. Konkret heisst das, dass wir (trivialerweise) die Wand wieder einführen können, um den ursprünglichen thermodynamischen Zustand des Systems wiederherzustellen, ohne Arbeit verrichten zu müssen.

Da der Prozess isotherm abläuft, ändert sich die innere Energie des Gases nicht (denn diese hängt nur von der Temperatur ab), also  $dU = 0$ . Somit:  $\delta Q = -\delta A$ .  $\delta A$  ist die Arbeit, die man aufwenden muss, um das System in einem reversiblen Prozess vom Zustand  $z_2$  zurück in Zustand  $z_1$  zu bringen. Da wir in diesem Fall aber einfach die Wand zurückschieben können, was keine Arbeit erfordert, gilt  $\delta A = 0$ .

Nun nutzen wir, dass  $dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{-\delta A}{T}$  und erhalten  $dS = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$ .

Der Prozess in Abbildung 1 verändert also die Entropie nicht, wenn die Gase in den beiden Hälften identisch sind.

- (ii) Betrachte nun einen **reversiblen** Prozess, der zur Zustandsänderung in Abbildung 2 führt. Statt nur einem Gas haben wir dieses Mal zwei verschiedene, unterscheidbare Gase, die zunächst durch die Wand getrennt sind. Berechne auch für diese Zustandsänderung die Änderung in der Entropie  $\Delta S' = S(z_2) - S(z_1)$ .  $\Delta S'$  ist die sogenannte Mischentropie.

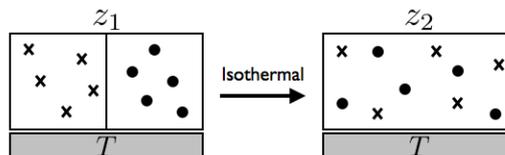


Abbildung 2: Isothermer reversibler Prozess mit nicht identischen Gasen.

*Hinweis:* Um den Prozess reversibel zu machen, kann man sich semipermeable Wände vorstellen, die, wenn man sie in der Box bewegt, nur eine Sorte der zwei Gase komprimiert oder expandieren lässt. Die andere Sorte verhält sich dabei, als wäre keine Wand vorhanden.

**Lösung.** Um die Entropiedifferenz zu berechnen benutzen wir wieder den gleichen Trick. Wir schauen uns an, wie viel Arbeit wir investieren müssen, um in einem reversiblen Prozess vom Zustand  $z_2$  zurück zum Zustand  $z_1$  zu kommen. In diesem Fall reicht es jedoch offensichtlich nicht aus, einfach die Wand zurückzuschieben, da die verschiedenen Gase dann vermischt zurückbleiben werden. Da wir die Annahme gemacht haben, dass wir die Gase unterscheiden können, ist dies eine observable Veränderung des makroskopischen Zustandes und der neue Zustand wird nicht mehr  $z_1$  sein.

Um einen reversiblen Prozess zu finden gehen wir wie im Hinweis erwähnt vor. Wir konstruieren semipermeable Wände, welche nur eine Sorte von Teilchen passieren lassen (die x-Wand lässt nur x-Teilchen durch, die o-Wand nur o-Teilchen). Dies können wir tun, da wir angenommen haben, die x-Teilchen und die o-Teilchen seien unterscheidbar. Abbildung 3 zeigt das Vorgehen. In einem ersten Schritt schieben wir von links die x-Wand bis zur Mitte der Box, so dass die o-Teilchen auf das Volumen  $V$  komprimiert werden während die x-Teilchen weiterhin frei im Volumen  $2V$  herumfliegen. Als nächstes schieben wir die o-Wand von rechts bis zu Mitte der Box, so dass die x-Teilchen auf das Volumen  $V$  komprimiert werden. Nach diesen zwei Schritten haben wir den Zustand  $z_1$  wieder hergestellt.

Für den ersten Schritt mussten wir die Arbeit

$$A_1 = - \int_{2V}^V p dV = - \int_{2V}^V nRT \frac{dV}{V} = -nRT \ln \left( \frac{V}{2V} \right) = nRT \ln 2$$

aufwenden und in gleicher Weise für den zweiten:  $A_2 = nRT \ln 2$ . Die total aufgewendete Arbeit ist somit  $A_{\text{tot}} = 2nRT \ln 2$  und wir finden  $\Delta S' = \frac{A_{\text{tot}}}{T} = 2nR \ln 2$ .

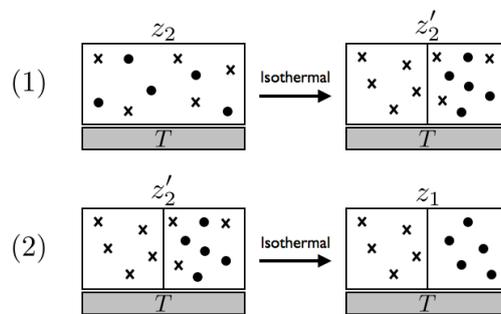


Abbildung 3: Die zwei Schritte des reversiblen Prozesses.

- (iii) Zwei verschiedene Personen können verschiedene Information über die Gasteilchen haben. Stellen wir uns zwei Physiker vor, von denen einer die zwei Teilchensorten unterscheiden kann und der andere nicht. Wie wir oben gesehen haben, werden diese den Systemen in den Zuständen  $z_1$  und  $z_2$  verschiedene Entropiedifferenzen zuschreiben, obwohl die physikalischen Systeme und ihr Verhalten genau gleich sind. Dies ist das Gibbs Paradox.

Erkläre mit Hilfe der Definitionen von Wärme und Arbeitsprozess, die wir aus der Vorlesung kennen, weshalb dies kein Paradox ist.

**Lösung.** Die beiden Physiker werden tatsächlich verschiedene Werte für die Entropiedifferenzen berechnen, aber das stellt kein Problem dar. Die Entropie hängt von der Information ab, die wir über das System haben. In der Thermodynamik beginnt man jeweils damit, alle relevanten makroskopischen Größen die wir kennen und manipulieren können, aufzuschreiben. Diese geben uns dann die Möglichkeit zu entscheiden, welche Prozesse Arbeitsprozesse sind und welche nicht. Je nach dem, was für makroskopische Größen wir in unserer Theorie der Thermodynamik berücksichtigen, wird der Begriff der Arbeit  $\delta A$  und somit auch derjenige der Wärme  $\delta Q = dU - \delta A$  ein anderer sein. Somit hängt auch die Entropie  $dS = \frac{\delta Q}{T}$  von unserem Wissen über das System ab.

Angewendet auf unseren Fall kann man diese Erklärung so anwenden: Der eine Physiker, der den Unterschied der Gase kennt, kann die semipermeablen Wände dazu benutzen, während dem Übergang von Zustand  $z_1$  zu  $z_2$  Arbeit zu generieren. Der andere kann das nicht. Sie werden daher die Änderung in der inneren Energie  $dU$  anders auf Arbeit  $\delta A$  und Wärme  $\delta Q$  aufteilen. Dadurch erhalten sie aber auch andere Werte für die Entropiedifferenz der zwei Zustände  $z_1$  und  $z_2$ .

- (iv) Schlage ein Experiment vor, welches vom Physiker durchgeführt wird, der die Teilchensorten unterscheiden kann, und welches den anderen Physiker zum Glauben bringt, der zweite Hauptsatz werde verletzt. Was kann der in die Irre geleitete Physiker von so einem Experiment lernen?

**Lösung.** Der Physiker, der die zwei Sorten Teilchen unterscheiden kann, soll bei der Zustandsänderung von  $z_1$  nach  $z_2$  Arbeit extrahieren. Dies kann er tun, da er im Besitz der semipermeablen Wände ist, die jeweils nur ein Gas expandieren lassen. Die Arbeit, die er vor den Augen des anderen Physikers daraus gewinnt, ist  $A = nRT \ln 2$ . Danach soll er die Wand wieder in der Mitte (von oben her) einführen. Beachte, dass sich aus seiner Sicht der Zustand des Systems geändert hat, da nun (im Gegensatz zum Anfangszustand) links und rechts der Wand beide Sorten Teilchen herumfliegen. Der zweite Schritt kostet ihn jedoch keine Arbeit mehr und somit ist die total generierte Arbeit in diesem Prozess  $A = nRT \ln 2$ .

Der andere Physiker (derjenige, der keinen Unterschied zwischen den beiden Sorten an Teilchen erkennt) sieht keinen Unterschied zwischen dem Anfangs- und Endzustand. Da es sich jedoch um einen isothermen Prozess handelt, der die innere Energie der Gase konstant hält, weiss er, dass  $dU = 0$ . Somit handelt es sich aus seiner Sicht um einen zyklischen Prozess, bei dem die gesamte Energie für die Arbeit aus dem Wärmereservoir kommen muss. In anderen Worten: Der zweite Physiker sieht einen zyklischen Prozess, der aus Wärme Arbeit generiert, ohne gleichzeitig eine Änderung in einem anderen System zu bewirken. Dies widerspricht dem 2. Hauptsatz.

Der zweite Physiker (wenn er klug ist) lernt daraus Folgendes: Es muss einen Freiheitsgrad geben, den er nicht kontrollieren kann und den er nicht kennt, der aber im Experiment vom anderen Physiker benutzt wird. Im besten Fall erkennt er also, dass er nicht die gesamte Information über das System hat, die man haben müsste, um das Experiment zu verstehen. In unserem Fall ist das die Unterscheidbarkeit resp. Unterscheidbarkeit von Teilchen, die für ihn gleich aussehen.

### Übung 3. Entropie-Satz

- (i) Betrachte eine Carnot Maschine, die zwischen zwei Reservoirs mit Temperaturen  $T_1$  und  $T_2 < T_1$  operiert. Die linke Seite in Abbildung 4 zeigt eine Aufteilung eines solchen Aufbaus, wo die (unendlich grossen) Reservoirs  $R_1$  und  $R_2$  nicht direkt, sondern über weitere (grosse) endliche Systeme  $R'_1$  und  $R'_2$  mit der Maschine wechselwirken. Abgesehen von dem ändert sich für den Carnot Prozess zunächst nichts.

Wir trennen nun die Verbindung zwischen den Reservoirs  $R_i$  und den dazwischen geschalteten System  $R'_i$ , wie auf der rechten Seite von Abbildung 4 gezeigt. Dies soll nur für eine kurze Zeit passieren, so dass die Carnot Maschine (fast) keinen Unterschied zur direkten Interaktion mit den Wärmebädern spürt (d.h. wir verlangen immer noch approximativ  $R_1 \sim R'_1$  und  $R_2 \sim R'_2$ ). Dennoch soll die Zeit genügend lange sein, so dass die Carnot Maschine einen Zyklus durchführen kann. Eine solche Zeit kann immer gefunden werden, solange die endlichen Systeme  $R'_i$  genügend gross sind.

Berechne die Entropiedifferenz des Gesamtsystems  $R'_1MR'_2$  für die Zustände bevor und nachdem die Maschine einen Zyklus durchgeführt hat.

**Lösung.** Um das System  $R'_1MR'_2$  in den Anfangszustand zu bringen, müssen wir es wieder mit den Wärmebädern verbinden. Es wird dann die Wärme  $\delta Q_1$  (reversibel) von  $R_1$  nach  $R'_1$  und  $\delta Q_2$  (rev.) von  $R_2$  nach  $R'_2$  fliessen. Die Entropiedifferenz ist daher gegeben durch

$$\Delta S = - \int_z^{z_0} \left( \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} \right).$$

Die Berechnung der Entropiedifferenz auf diese Art ist ähnlich zu der, die wir in der vorherigen Aufgabe angewendet haben. Der Unterschied liegt darin, dass wir nun überlegen, wie viel Wärme von wo nach wo

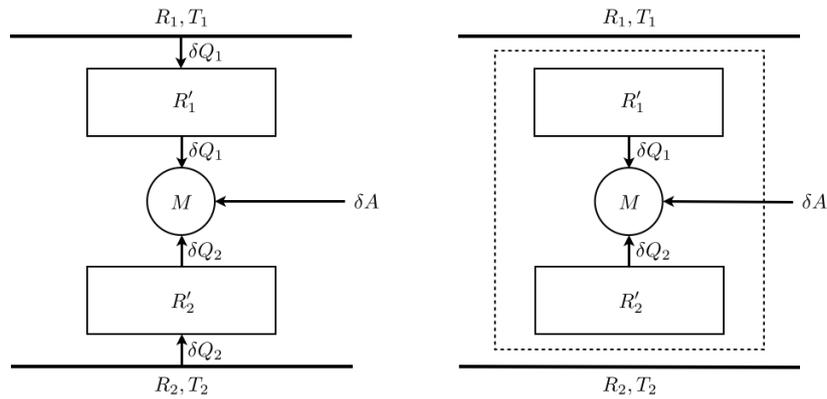


Abbildung 4: Carnot Maschine

fließt statt zu fragen, wie viel Arbeit wir investieren müssten, um das System wieder in den Anfangszustand zu bringen. Dadurch ergibt sich das Minuszeichen.

Da  $M$  eine Carnot Maschine ist, gilt zusätzlich  $-\frac{\delta Q_1}{\delta Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$ . Somit:  $\frac{\delta Q_2}{T_2} = -\frac{\delta Q_1}{T_1}$  und daher  $\Delta S = 0$ .

- (ii) In der Vorlesung haben wir den Entropie-Satz aus dem 2. Hauptsatz gesehen. Hier werden wir nun das umgekehrte tun. Nimm an, dass der Entropie-Satz gilt und leite daraus den 2. Hauptsatz her.

*Hinweis:* Ein möglicher Weg ist es, ein ähnliches Schema zu verwenden wie in der vorherigen Teilaufgabe. Jeder andere (korrekte) Approach ist sehr willkommen!

**Lösung.** Nehmen wir an, dass der Entropie-Satz gilt und dass es gleichzeitig eine zyklische Maschine gibt, deren einziges Resultat darin besteht, Wärme in Arbeit umzuwandeln. Im Folgenden nutzen wir ein ähnliches Argument wie in der vorherigen Teilaufgabe, um daraus einen Widerspruch herzuleiten. Abbildung 5 zeigt eine schematische Realisierung einer solchen Maschine, wobei wieder ein grosses aber endliches System  $R'_1$  zwischen die Maschine  $M$  und das Reservoir  $R_1$  der Temperatur  $T_1$  eingesetzt wurde. Wie vorhin betrachten wir für eine kurze Zeit das abgeschlossene System  $R'_1 M$ .

In einem Zyklus fließt die Wärme  $\delta Q_1$  aus  $R'_1$  in die Maschine  $M$  und die Maschine produziert die Arbeit  $-\delta A$ . Um das System  $R'_1 M$  in den Anfangszustand zurück zu bringen müssen wir also die Wärme  $\delta Q_1$  aus dem Reservoir nach  $R'_1$  fließen lassen. Der Zustand der Maschine ist bereits wieder im Anfangszustand, da sie nach Annahme zyklisch arbeitet. Die Entropieänderung in einem Zyklus können wir daher wie oben zu

$$\Delta S = - \int_z^{z_0} \frac{\delta Q_1}{T_1} < 0$$

berechnen ( $z_0$  und  $z$  sind die Zustände von  $R'_1 M$  vor resp. nach einem Zyklus), wobei wir benutzen, dass gemäss Annahme Wärme  $\delta Q_1 > 0$  aus dem Reservoir in die Maschine fließt.

Dies ist im Widerspruch zum Entropie-Satz, weshalb eine solche Maschine nicht existieren kann.

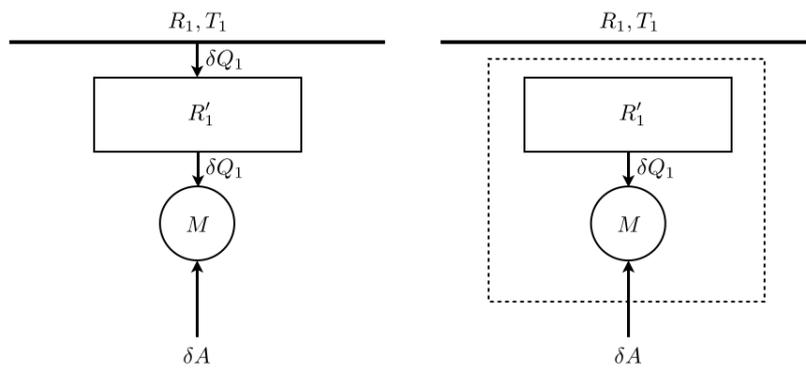


Abbildung 5: Zyklische Maschine, die aus Wärme Arbeit produziert.