

II.2.3 Einfache Folgerungen aus den ersten beiden Hauptsätzen

Bei reversiblen Prozessen ist ein System ständig im mechanischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung, so dass die Arbeit der Druckkräfte durch $\delta W = -P d\mathcal{V}$ gegeben ist, während der zweite Hauptsatz die ausgetauschte Wärme mit der Änderung der Entropie verknüpft: $\delta Q = T dS$ [Gl. (II.25a)]. Insgesamt lautet dann der erste Hauptsatz (bei fester Teilchenzahl)

$$dU = T dS - P d\mathcal{V}. \quad (\text{II.39})$$

⁽ⁱ⁾W. THOMSON lord KELVIN, 1824–1907 ^(j)M. PLANCK, 1858–1947

Äquivalent kommt nach einfachem Umschreiben

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{\mathcal{P}}{T} d\mathcal{V}. \quad (\text{II.40})$$

Daraus lassen sich einige Ergebnisse schnell folgern, die in den kommenden Paragraphen dargestellt werden.

II.2.3 a Beziehung zwischen innerer Energie und thermischer Zustandsgleichung

Wenn man dU in Gl. (II.40) durch das totale Differential $dU(T, \mathcal{V})$ der inneren Energie aufgefasst durch die Temperatur und das Volumen ersetzt, kommt

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathcal{V}, N} dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}} \right)_{T, N} + \mathcal{P} \right] d\mathcal{V}.$$

Da dS ein exaktes Differential ist, sind die Funktionen der Variablen (T, \mathcal{V}) , die die Differentiale dT und $d\mathcal{V}$ multiplizieren, miteinander verknüpft:

$$\frac{\partial}{\partial \mathcal{V}} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathcal{V}, N} \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}} \right)_{T, N} + \mathcal{P} \right] \right\}.$$

Die Berechnung dieser partiellen Ableitungen führt zur Beziehung

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}} \right)_{T, N} = T \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \right)_{\mathcal{V}, N} - \mathcal{P}. \quad (\text{II.41})$$

Daher findet man, dass die partielle Ableitung der inneren Energie nach dem Volumen nur von der thermischen Zustandsgleichung abhängt. Wenn die Letztere und die isochore Wärmekapazität sind, kann im Prinzip die innere Energie gefunden werden.

Beispielsweise ist für ein einfaches klassisches ideales Gas die isochore Wärmekapazität $C_{\mathcal{V}}$ konstant, unabhängig von der Temperatur. Mit der thermischen Zustandsgleichung $\mathcal{P}\mathcal{V} = nRT$ kommt dann

$$dU = C_{\mathcal{V}} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}} \right)_{T, N} d\mathcal{V} = C_{\mathcal{V}} dT + \left[T \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \right)_{\mathcal{V}, N} - \mathcal{P} \right] d\mathcal{V} = C_{\mathcal{V}} dT$$

wegen der partiellen Ableitung $(\partial \mathcal{P} / \partial T)_{\mathcal{V}, N} = nR / \mathcal{V} = \mathcal{P} / T$ — bei festen Volumen und Teilchenzahl ist der Druck eines klassischen idealen Gases proportional zur Temperatur. Somit findet man wieder $U = C_{\mathcal{V}} T$ (bis auf eine additive Konstante).

II.2.3 b Entropie des einfachen klassischen idealen Gases

Für ein einfaches klassisches ideales Gas ist die innere Energie proportional zur Temperatur, $U = C_{\mathcal{V}} T$, während der Druck über die Zustandsgleichung durch $\mathcal{P} = nRT / \mathcal{V}$ gegeben ist. Setzt man dann $dU = C_{\mathcal{V}} dT$ und \mathcal{P} in die Gl. (II.40) ein, so kommt

$$dS = C_{\mathcal{V}} \frac{dT}{T} + nR \frac{d\mathcal{V}}{\mathcal{V}},$$

die sich als das Differential der Funktion $S(T, \mathcal{V})$ interpretieren lässt. Dieses wird sofort integriert:

$$S(T, \mathcal{V}) = S(T_0, \mathcal{V}_0) + C_{\mathcal{V}} \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{\mathcal{V}}{\mathcal{V}_0} \quad (\text{II.42})$$

mit einer Integrationskonstante $S(T_0, \mathcal{V}_0)$.

Im Fall eines monoatomaren idealen Gases ist die isochore Wärmekapazität $C_{\mathcal{V}} = \frac{3}{2} nR$. Dann kann man den Ausdruck der Entropie umschreiben:

$$S(T, \mathcal{V}) = S(T_0, \mathcal{V}_0) + nR \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \frac{\mathcal{V}}{\mathcal{V}_0} \right]. \quad (\text{II.43})$$

Die Entropie nimmt mit Temperatur oder Volumen zu.

Mithilfe der Zustandsgleichung kann man das Produkt $T\mathcal{V}^{3/2}$ durch $T^{5/2} / \mathcal{P}$ ersetzen, um $S(T, \mathcal{P})$ zu erhalten: dann findet man, dass die Entropie bei fester Temperatur mit wachsendem Druck abnimmt.

Bemerkung: Beim idealen Gas ist die Entropie extensiv. Somit kann man raten, dass die Konstante $S(T_0, \mathcal{V}_0)$ proportional zur Molzahl n ist.

II.3 Dritter Hauptsatz

Wie beim zweiten Hauptsatz gibt es mehrere Formulierungen des dritten Hauptsatzes, die von mehr oder weniger allgemeiner Natur sind. Der physikalische Inhalt des dritten Hauptsatzes besteht darin, dass die thermodynamische Entropie eines Systems beim absoluten Nullpunkt $T \rightarrow 0$ nach einer wohldefinierten Konstante S_0 geht, die nicht von den charakteristischen intensiven Zustandsvariablen des Systems abhängt.

Bemerkung: Laut der Formulierung von Nernst^(k), auch nach ihm *Nernst-Theorem* genannt, ist der absolute Nullpunkt $T = 0$ unerreichbar. Das ist eine Folgerung der Unabhängigkeit von S_0 von den Parametern des Systems.

Da die Konstante universell ist, kann man $S_0 = 0$ wählen: somit ist die beliebige additive Konstante in der Definition der thermodynamischen Entropie festgelegt.

Literatur zum Kapitel II

- Fließbach, *Statistische Physik* [3] Teil III, Kap. 18–19.
- Greiner, Neise & Stöcker *Thermodynamik und statistische Mechanik* [4], Kap. 2.
- Nolting, *Thermodynamik* [8] Kap. 2.

^(k)W. NERNST, 1864–1941