2. Thermodynamik und ihr axiomatischer Zugang

2.1 Postulat zur inneren Energie und 1. Hauptsatz

- Postulat I:

Es gibt spezielle Zustände eines Systems, genannt Gleichgewichtszustände, die makroskopisch vollkommen beschrieben sind durch die Angabe weniger Zustandsgrößen, wie innere Energie U, Volumen V, Molzahlen $N_1, N_2, \ldots$, der chemischen Komponenten etc.

- 1. Hauptsatz der Wärmelehre (EES):

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \tag{2.1}$$

differentiell: $dU = đQ + đW$

· Bsp: für $\text{đ}W$, quasistatische Prozeßführung
(Abfolge von GG-Zustände!!)

$$\text{đ}W = \sum_i J_i \, dX_i$$

verallgemeinerte Kraft – intensiv | Wegvariable extensiv } zueinander konjugiert

System	Weg	Kraft	$\text{đ}W$
(1) „Teilchen"	Weg $\underline{x}$	Kraft $\underline{F}$	$\underline{F} \cdot d\underline{x}$
(2) Draht	Länge L	Spannung F	$F \, dL$
(3) Flüssigkeit/ Gas	Volumen V	Druck $-P$	$-P dV$
(4) Flüssigkeitsfilm	Fläche A	Oberflächenspannung σ	σdA
(5) Teilchenaustausch Bsp: chem. Reaktionen	Molzahl N_i oder (Teilchenzahl)	chemisches Potential μ_i	$\mu_i \, dN_i$
(6) magnetisches System	Magnetisierung $\underline{M}$	Magnetfeld $\underline{H}$	$\underline{H} \cdot d\underline{M}$
(7) dielektrisches System	Polarisation $\underline{P}$	elektr. Feld $\underline{E}$	$\underline{E} \cdot d\underline{P}$
(8) elastischer Festkörper	Verzerrungstensor $\underline{\underline{\varepsilon}}$	Spannungstensor $\underline{\underline{T}}$	$\underline{\underline{T}} \cdot d\underline{\underline{\varepsilon}}$

NB: $\underline{M}V$ … magnetisches Moment } extensiv
$\underline{P}V$ … elektr. Dipol "

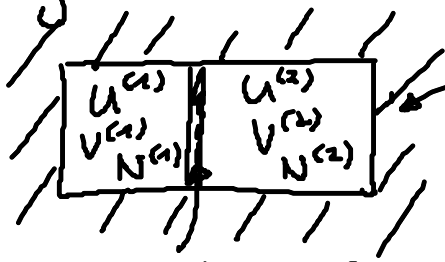
$\underline{\underline{\varepsilon}} \longrightarrow \frac{\Delta L}{L}$ … relative Längenänderung

$\frac{\Delta V}{V}$ ... " Volumenänderung

2.2. Postulate zur Entropie

- Grundfrage der Thermodynamik:

Geg: abgeschlossenes Gesamtsystem



Wand: fest
isolierend
undurchlässig

Kolben = Zwangsbedingung
fest, isolierend, undurchlässig

Ges: GG-Zustand, wenn man die Zwangsbed. fallen läßt

→ Postulat II: Extremalprinzip

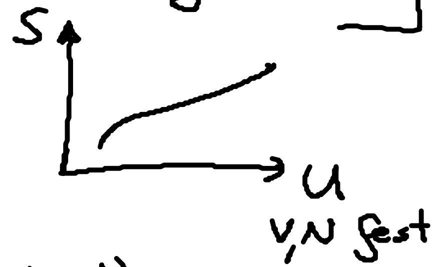
> Geg. sei ein isoliertes System, das durch Zwangsbedingungen unterteilt ist. Dann existiert eine Funktion der extensiven Parameter ($U^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}, \dots ; U^{(2)}, V^{(2)}, N^{(2)}, \dots ; U^{(3)} \dots$), genannt Entropie S, die für alle GG-Zustände wohl definiert ist und folgende Eigenschaften besitzt:
>
> Läßt man die Zwangsbed. fallen, so nehmen die extensiven Parameter Werte an, welche die Entropie <u>maximieren</u>. Der dann erreichte Endzustand heißt <u>stabiles</u> GG.

$S = S(\{U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N^{(\alpha)}\})$ ... entropische Fundamentalbeziehung

... enthält gesamte Info über System!

- Postulat III:

> 1. Die Entropie eines zusammengesetzten Systems ist gleich der Summe der Teilsysteme:
>
> $$S = \sum_{\alpha} S^{(\alpha)} \quad , \quad S^{(\alpha)} = S^{(\alpha)}(U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N^{(\alpha)}, \dots) \qquad (2.4)$$
>
> 2. S ist stetig, differenzierbar, und eine monoton ansteigende Fktn. der inneren Energie



$\longrightarrow$ (i) S ist extensiv

[insbes: $S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$

... homogene Fkt. 1. Grades der extensiven Parameter]

(ii) $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} > 0$

$$\xrightarrow[\text{kehrung}]{\text{Um-}} \boxed{U = U(S, V, N)} \qquad (2.5)$$

... energetische Fundamentalbeziehung

Postulat II $\xrightarrow{\text{o.B.}}$ **Energieminimumprinzip:** U nimmt Minimum an, bei Lösen von Zwangsbed.

2.3 Folgerungen & 2. Hauptsatz

- Differential von U:

$$\boxed{\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} dN \\ &\overset{(2.3)}{=} \quad đQ \quad + đW \\ &= \quad T\,dS - P\,dV + \mu\,dN \end{aligned}} \qquad (2.6)$$

$$\left.\begin{array}{l} -P(S,V,N) \\ \mu(\quad " \quad) \\ \text{Temp. } T(\quad " \quad) \end{array}\right\} \text{ konjugiert zu } \left\{\begin{array}{l} V \\ N \\ S \end{array}\right.$$

Zustandsgleichungen: bestimmen das System

Es gilt: Beweis Übungen

(i) Euler-Gleichung (integrale Beziehung)

$$\boxed{U = TS - PV + \mu N} \quad (2.7)$$

aus $T, P, \mu \longrightarrow U$!

(ii) Gibbs-Duhem-Gl. (differentielle Beziehung)

$$\boxed{S\,dT - V\,dP + N\,d\mu = 0} \quad (2.8)$$

$\longrightarrow \mu = \mu(T,P)$ ... nur 2 Zustandsgl. nötig

- quasistatische Prozesse:

$$dS = \frac{1}{T}\,đQ$$

integrierender Faktor

- (i) abgeschlossenes System:

$$dS \geqslant 0$$

irreversible

reversible Prozesse

(ii) offene Systeme:

$$\boxed{dS \geq \frac{dQ}{T}} \qquad (2.9)$$

... 2. Hauptsatz der Wärmelehre

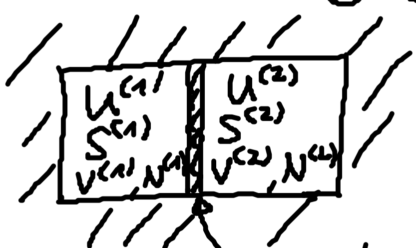
- Entropiedarstellung:

$$\boxed{S = S(U,V,N) \text{ mit } dS = \frac{1}{T}\,dU + \frac{p}{T}\,dV - \frac{\mu}{T}\,dN} \qquad (2.10)$$

(Beweis: Übungen)

- Gleichgewichtsbedingungen: (Beweis: Übungen)

System:



zunächst: fest
materieundurchlässig
isolierend

(i) <u>thermisches GG</u>

Wand: isolierend $\longrightarrow$ wärmeleitend (2.11)

$dS = 0$ im GG $\longrightarrow$ $\boxed{T^{(1)} = T^{(2)}}$! Erfahrung!

$dS > 0$ außerhalb GG $\longrightarrow$ Wärmefluß von (1) nach (2) für $T^{(1)} > T^{(2)}$

(ii) <u>mechanisches GG:</u>

Wand: fest $\longrightarrow$ beweglich
isolierend $\longrightarrow$ wärmeleitend

$$dS = 0 \longrightarrow \boxed{\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)} \\ p^{(1)} &= p^{(2)} \end{aligned}} \qquad (2.12)$$

$\hat{=}$ Erfahrung!

(iii) <u>GG für Materiefluß:</u>

Wand: isolierend $\longrightarrow$ wärmeleitend materieun- durchlässig $\longrightarrow$ durchlässig

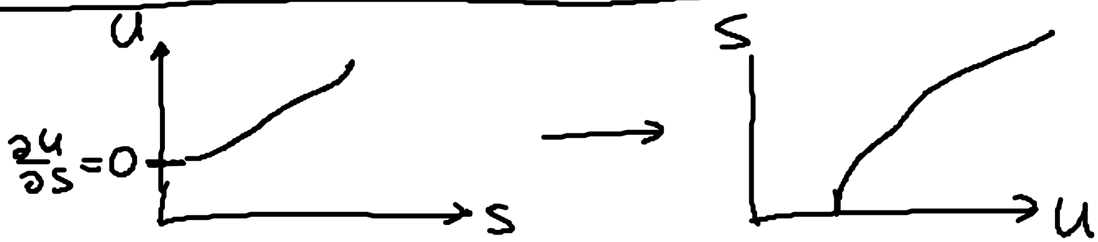
$$dS = 0 \longrightarrow \boxed{\begin{array}{c} T^{(1)} = T^{(2)} \\ \mu^{(1)} = \mu^{(2)} \end{array}} \quad (2.13)$$

$dS > 0$, außerhalb GG $\longrightarrow$ Materiefluß von (1) nach (2) für $\mu^{(1)} > \mu^{(2)}$

2.4. Das Nernst-Postulat: 3. Hauptsatz

- Postulat IV:

$$\boxed{\begin{array}{c} \text{Für jeden Variablensatz } V, N, \dots \text{ gilt:} \\ S = 0 \quad \text{bei} \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N..} = 0 \end{array}} \quad (2.14)$$



- S besitzt eindeutigen Nullpkt. im Gegensatz zu U
- Formulierung nach Planck (1907)
- Entartung von Grundzustand !?

  aber: $\frac{S}{N} \to 0$, $N \to \infty$ „$\frac{S}{N}$ vernachlässigbar klein bei $T=0$"

- alternative Formulierung:

$$\boxed{\text{Unerreichbarkeit von } T = 0}$$