2. Thermodynamik und ihr axiomatischer Zugang

- Lit.: Callen
- Grundtatsachen der TD seien bekannt.

  hier: axiomatischer Zugang:

Axiome/Postulate zur Entropie/Energie	$\longrightarrow$	Konsequenzen	$\longleftarrow$	Erfahrungstatsache

- Phänomenologische Thermodynamik ist eigenständiges Gedankengebäude unabh. von der Stat. Physik

  Einstein: „TD ist universell gültige Theorie"

- TD: $\boxed{\text{behandelt über mikroskop. Zeiten und Längen gemittelte Größen}}$

Bsp: (i) mikroskopische Bewegung 10^{-15}s $-$ 10^{-12}s

(Molekülschwingungen, Phononen)

makroskopische Messung: z.B. $> 10^{-7}$s

(ii) mikroskop. Abmessung: 0.1nm

makroskop. Messung: > 100nm (Licht)

$\longrightarrow$ räumliche und zeitl. Mittelung über ca. 10^{9} Atom-Koordi.

2.1 Postulate zur inneren Energie und 1. Hauptsatz

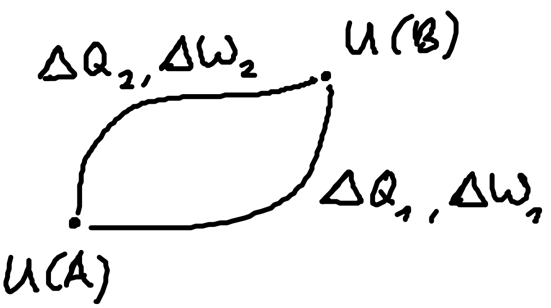
• Erfahrungstatsache: Leibniz, Coulomb, Mayer, ...

> Systeme besitzen innere Energie mit den Eigenschaften
> (i) Zustandsgröße
> (ii) Erhaltungsgröße [Energieerhaltungssatz (EES)]
> (iii) extensiv

• <u>Postulat I</u>:

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

• U ist Zustandsgröße:



mit $\Delta U = U(B) - U(A)$

> 1. Hauptsatz der Wärmelehre (EES):
> $$\Delta U = \underbrace{\Delta Q}_{\substack{\text{Wärmeüber-}\\ \text{trag auf System}}} + \underbrace{\Delta W}_{\substack{\text{am System}\\ \text{geleistete Arbeit}}} \qquad (2.1)$$

differentiell: $dU = đQ + đW$

totales Differential (zu dU)

unvollständiges Differential [<u>keine</u> Zustandsfkt. vorhanden] (zu $đQ$, $đW$)

• Bsp: für $đW$, quasistatische Prozeßführung
(Abfolge von GG-Zuständen)

	System	Weg	Kraft	$đW$
(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 Grenzfläche	Fläche A	Oberflächenspannung σ	σdA

$$\boxed{đW = \sum_i f_i \, dX_i}$$ (2.3)

verallgemeinerte Kraft- intensiv; Wegvariable extensiv } zueinander konjugiert!

unabh. von Systemgröße

	System	Weg	Kraft	$đW$
(5)	Teilchenaustausch Bsp. chem. Reaktion	Molzahl N_i (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)	dielektr. System	Polarisation $\underline{P}$	elektr. Feld $\underline{E}$	$\underline{E} \cdot d\underline{P}$
(8)	elast. Festkörper	Verzerrungstensor $[\underline{\underline{\varepsilon}}]_{ij}$	Spannungstensor $\underline{\underline{T}}$	$\underline{\underline{T}} \cdot d\underline{\underline{\varepsilon}} = T_{ij}\, d\varepsilon_{ij}$

NB: $\left.\begin{array}{l} \underline{M}\, V = \text{magnet. Moment} \\ \underline{P}\, V = \text{elektr. Dipol} \; " \end{array}\right\}$ extensiv

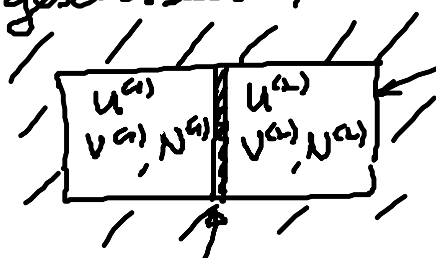
$\underline{\underline{\varepsilon}} \longrightarrow \frac{\Delta L}{L}$ ... relative Längenänderung

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

2.2. Postulate zur Entropie

- Grundfrage der Thermodynamik:

Geg: abgeschlossenes System



Kolben = Zwangsbedingung
fest, isoliert, undurchlässig

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

$\longrightarrow$ Postulat II: Extremalprinzip

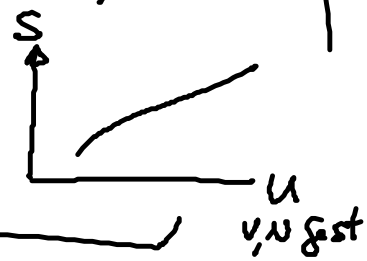
> Geg. sei ein isoliertes System, das durch Zwangsbedingungen unterteilt ist. Dann existiert eine Funktion der extensiven Parameter $(U^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}, \dots ; U^{(2)}, V^{(2)}, N^{(2)}, \dots ; U^{(3)}, \dots)$, genannt Entropie S, die für alle GG-Zustände wohl definiert und folgende Eigenschaften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

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

.... enthält gesamte Info über System!

• Postulat III:

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



$\longrightarrow$ (i) S ist extensiv

$[S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U,V,N)$ ... homogene Fkt. 1 Grades der extensiven Parameter$]$

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

$\xrightarrow{\text{Umkehrung}}$ $\boxed{U = U(S,V,N)}$

... energetische Fundamentalbeziehung

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

2.3 Folgerungen & 2. Hauptsatz

• Differential von U:

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

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} -P(S,V,N) \\ \mu(\;\text{''}\;) \\ \text{Temperatur}\; T(\;\text{''}\;) \end{array}\right\}}_{} \text{ konjugiert zu } \left\{\begin{array}{l} V \\ N \\ S \end{array}\right.$$

Zustandsgleichungen:
bestimmen das System [genau so viel Info wie in U]