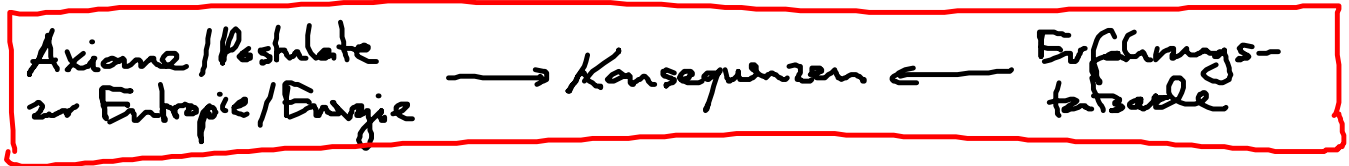


2. Thermodynamik und ihr axiomatischer Zugang

- Lit.: Callen
- Grundsätze der TD seien bekannt.
hier: axiomatischer Zugang:



- Phänomenologische Thermodynamik ist ein ständiges Gebäudegebäude unabh. von der Stat. Physik
Einstein: „TD ist universell gültige Theorie“
- TD: behandelt über mikroskop. Zeiten und Längen gemittelte Größen

Bsp: (i) mikroskopische Bewegung $10^{-15} \text{ s} - 10^{-12} \text{ s}$
(Molekülschwingungen, Phononen)
makroskopische Messung: z.B. $> 10^{-7} \text{ s}$

(ii) mikroskop. Abmessung: 0.1 nm
makroskop. Messung: $> 100 \text{ nm}$ (Licht)

\longrightarrow räumliche und zeitl. Mittelung über ca. 10^3 Atom-Koordi.

2.1 Postulate zur inneren Energie und 1. Hauptsatz

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

Systeme besitzen innere Energie mit den Eigenschaften

(i) Zustandsgröße

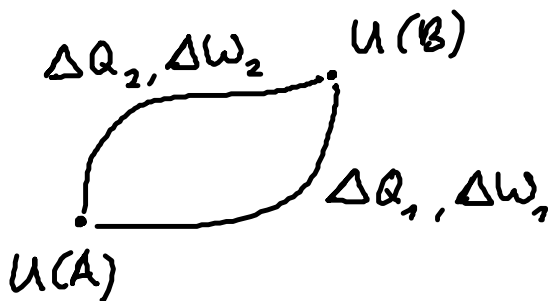
(ii) Erhaltungsgröße [Energieerhaltungssatz (EES)]

(iii) extensiv

• 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, \dots der demischen Komponenten etc.

• U ist Zustandsgröße:



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

1. Hauptsatz der Wärmelehre (EES):

$$\Delta U = \underbrace{\Delta Q}_{\text{Wärmeübertrag auf System}} + \underbrace{\Delta W}_{\text{am System geleistete Arbeit}} \quad (2.1)$$

differenziell: $dU = dQ + dW$

↑
totales
Differential

↑
unvollständiges
Differential

[keine Zustandsfkt. vorhanden]

• Bsp: für dW , quasistatische Prozessführung
(Abfolge von GG-Zuständen)

System	Weg	Kraft	dW
(1) „Teilden“	Weg x	Kraft F	$F \cdot dx$
(2) Draht	Länge L	Spannung F	$F dL$
(3) Flüssigkeit Gas	Volumen V	Druck $-P$	$-P dV$
(4) Flüssigkeitsfilm Grenzfläche	Fläche A	Oberflächen- spannung σ	σdA

$$dW = \sum_i \underbrace{f_i}_{\text{Kraft-intensiv}} d\underbrace{x_i}_{\text{Wegvariable extensiv}}$$

(2.3)

} zueinander konjugiert!

unabh. von
Systemgröße

System	Weg	Kraft	dW
(5) Teilenaustausch Bsp. chem. Reaktion	Molzahl N_i (Teilenzahl)	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	Verzerrungs- tensor $[\underline{\epsilon}]_{ij}$	Spannungstensor \underline{T}	$\underline{T} \cdot d\underline{\epsilon}$ $= T_{ij} de_{ij}$

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

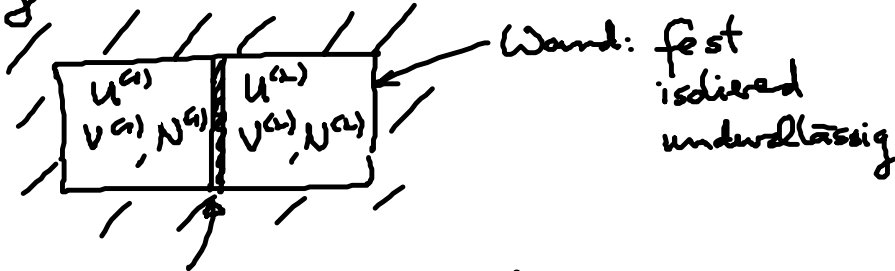
$\underline{\epsilon} \rightarrow \frac{\Delta L}{L} \dots$ relative Längenänderung

$$\frac{\Delta V}{V} \dots \text{ + Volumenänderung}$$

2.2. Postulate zur Entropie

• Grundfrage der Thermodynamik:

Geg: abgeschlossenes System



Kolben = Zwangsbedingung
fest, isoliert, undurchlässig

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

→ 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.

$$S = S(\{U^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}, \dots\}) \dots \text{entropische Fundamentelbeziehung}$$

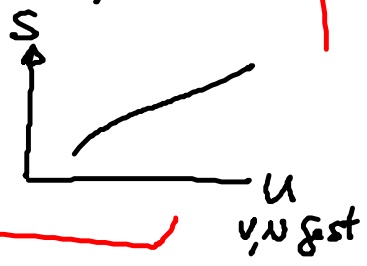
... enthält gesamte Info über System!

• Postulat III:

1. Die Entropie eines zusammen gesetzten Systems ist gleich der Summe der Entropien der Teilsysteme:

$$S = \sum_{\alpha} S^{(\alpha)}, \quad S^{(\alpha)} = S^{(\alpha)}(U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N^{(\alpha)}, \dots) \quad (2.4)$$

2. S ist stetig, differenzierbar, und eine monoton ansteigende Fkt. der inneren Energie



→ (i) S ist extensiv

$$[S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N) \dots \text{homogene Fkt. 1 Grades der extensive Parameter}]$$

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

Umkehrung

$$U = U(S, V, N)$$

... energetische Fundamentallbeziehung

Postulat II → o.B.

Energie minimumprinzip:
 U nimmt ein Minimum an,
 bei Lösen von Zwangsbed.

2.3 Folgerungen & 2. Hauptsatz

• Differential von U :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S, V} dN$$

$$\stackrel{(2.3)}{=} T dS - P dV + \mu dN \quad (2.6)$$

$$= \delta Q + \delta W$$

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

Zustandsgleichungen:

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