

Teil I

Thermodynamik

Kapitel 1

Grundlagen und Postulate

Geschichte des Energiebegriffes

- (i) Leibniz (1686): $E = mv^2 / 2 + m g h$... mechanischer EES
- (ii) Coulomb (1785): $E \sim - q_1 q_2 / r$... elektr. Energieterm
- (iii) Wärme als Energieform: ...



Wärme als Energieform

(1) Graf Rumford (B. Thomson, 1753-1814): Kriegsminister in Bayern

Wärme \leftrightarrow mechanischer Arbeit

(Wärmeentwicklung beim Kanonenrohr bohren)

(2) Joule (1818-1889): ab 1840: Experimente zur Äquivalenz von
Wärme und mechanischer Arbeit

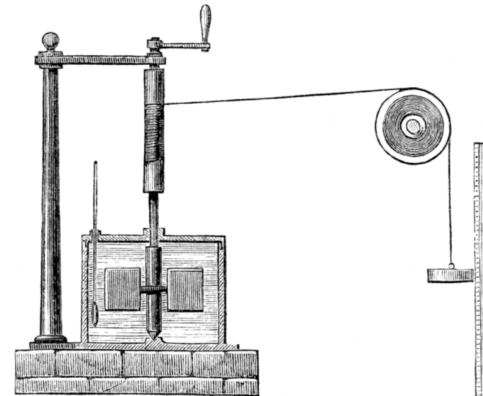
1843: Wärmeäquivalent: 1Kalorie = 4.1855 J

(3) Arzt J.R. Mayer (1814-1878):

1842: erster Hauptsatz der Wärmelehre

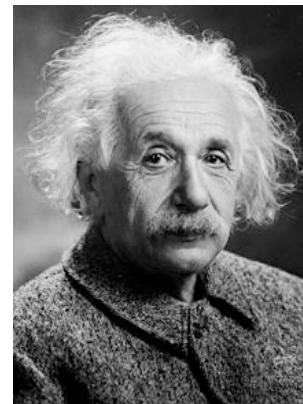
(4) H.L.F. von Helmholtz (1821-1894): (Schrift: „Erhaltung der Kraft“)

1847: endgültige Form des Energieerhaltungssatzes



Geschichte des Energiebegriffes

- (i) Leibniz (1686): $E = mv^2 / 2 + m g h$... mechanischer EES
- (ii) Coulomb (1785): $E \sim - q_1 q_2 / r$... elektr. Energieterm
- (iii) Wärme als Energieform: ...
- (iv) A. Einstein (1879-1955): $E = mc^2$
- (v) W. Pauli (1890-1958): $n \rightarrow p + e^- + \nu_e$... Neutronenzerfall
postuliert Neutrino ν_e EES zu retten
(Schreck aller Experimentatoren!)



Postulate der Thermodynamik

Postulat I: zur inneren Energie

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 chemischen Komponenten, etc.

(1.4)

Postulate der Thermodynamik

Postulat II: Extremalprinzip zur Entropie, „2. Hauptsatz“

Gegeben sei ein isoliertes System, das durch Zwangsbedingungen unterteilt ist. Dann existiert eine Funktion der extensiven Parameter $(U^{(1)}, V^{(1)}, N_k^{(1)}; U^{(2)}, V^{(2)}, N_k^{(2)}; U^{(3)}, \dots)$, genannt Entropie S , die für alle Gleichgewichtszustände wohl-definiert ist und folgende Eigenschaften besitzt:

Läßt man die Zwangsbedingung fallen, so nehmen die extensiven Parameter Werte an, welche die Entropie maximieren. Der dann erreichte Endzustand heißt stabiles Gleichgewicht.

(1.11)

$S = S(\{U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}\})$ heißt

entropische Fundamentalbeziehung

Sie enthält die gesamte Information über das System.

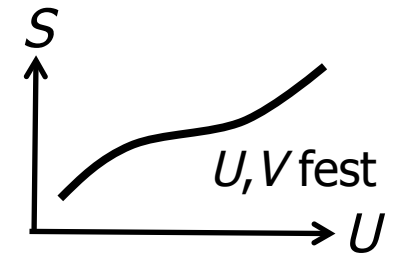
(1.12)

Postulat III: Eigenschaften der Entropie

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

$$S = \sum_{\alpha} S^{(\alpha)} \quad , \quad S^{(\alpha)} = S^{(\alpha)}(U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N_1^{(\alpha)}, \dots, N_r^{(\alpha)}) \quad (1.13)$$

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



(1.13)

Postulat IV: Nernst-Postulat = 3. Hauptsatz

Für jeden Variablensatz V, N_1, \dots, N_k gibt es einen Punkt an dem gilt:

$$S = 0 \quad \text{bei} \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N, \dots} = 0 \quad (1.18)$$