1.4 Postulate zur inneren Energie & 1. Hauptsatz

a) innere Energie

· Geschichte des Energiebegriffes: s. Folien

$\longrightarrow$ U = Zustandsgröße & extensive Größe

> Makroskopische Systeme besitzen eine genau definierte, innere Energie U (bezogen auf willkürlichen Grundzustand), die erhalten bleibt ..... Energieerhaltungsgesetz

· Energienullpunkt:

$k_BT \ll$ Bindungsenergie Moleküle: ruhende Moleküle

$k_BT \gg$ " " : " Atome

$k_BT \gg mc^2$: Vakuum

b) thermodynam. Gleichgewicht (GG):

· Erfahrung: Systeme streben einfachen Endzuständen zu mit kleinster Zahl makroskop. Variable

Bsp: Flüssigkeit: turbulent $\longrightarrow$ laminar $\longrightarrow$ ruhend

$\longrightarrow$ Postulat I

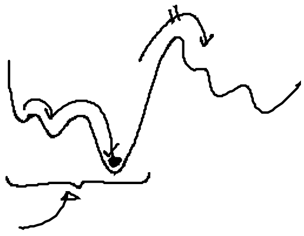
> Es gibt spezielle Zustände einfacher Systeme, genannt Gleichgewichtszustände, die makroskopisch vollkommen beschrieben sind durch die Angabe der inneren Energie U, des Volumens V und der Molzahlen $N_1, N_2, \dots, N_r$ ihrer chem. Komponenten.

· komplexere Systeme: Polarisation $\underline{P}$, Magnetisierung $\underline{M}$, Oberfläche F
$\longrightarrow$ analog zu V aufnehmen über $dW = \xi\, dX$!

· makroskop. GG-Zustand = viele mikroskop. Zustände mit $(U, V, N_1, \dots, N_r)$ vereinbar, werden alle im Meßzeitraum angenommen (kein Gedächtnis)

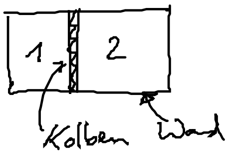
Bsp. Gas 

- metastabiles GG:
  nicht alle Zustände in Meßzeit erreichbar
  → Vorgeschichte wichtig
  → TD trotzdem anwendbar



Bsp: Glas

c) <u>Wände = Kontrolle der Zustandsgrößen</u>

- isolieren System, unverteilen extensive Größen, kontrollieren Energiefluß
- 

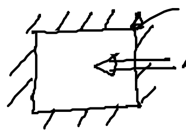
<u>Kolben/Wand</u>
(1) beweglich/fest (V kontrollieren, mechan. Arbeit)
(2) (semi-) permeabel oder undurchlässig
(N_k kontrollieren)
(3) wärmeleitend oder thermisch isoliert
(Wärmefluß kontrollieren)

(Bsp: Dewar-Gefäß)

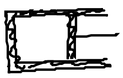
- thermisch abgeschl. Systeme existieren (innerhalb Meßgenauigkeit)
  → Festlegung von von Wärmebegriffs

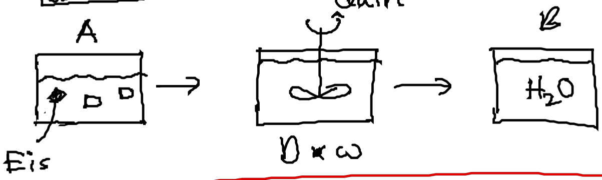
d) <u>Energiemessung</u>

<u>Geg:</u> GG zustände A & B bei gleichen N_k
Meßvorschrift für U



(1) therm. Isolation
ΔW
(2) mechan. Arbeit ΔW
von Zustand $A \to B$
$\to U(B) - U(A) = \Delta W(A \to B)$ (1.5)

Bsp: (1)  $\Delta W = -\int p\,dV$

(2) 

Joule: Entweder Prozeß $A \to B$ oder $B \to A$ durch rein mechan. Arbeit durchführbar.

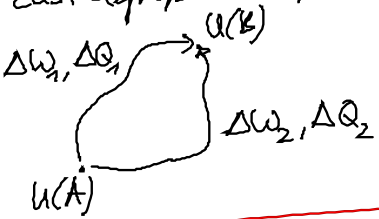
→ Asymmetrie ↔ Irreversibilität!

→ e) Wärme(übertrag):

· Def.:

$$\boxed{\begin{aligned}\Delta Q(A\to B) &= \text{beim Prozeß } A\to B \text{ aufgenommene Wärme} \\ &= \underbrace{[U(B)-U(A)]}_{\text{meßbar}} - \underbrace{\Delta W(A\to B)}_{\text{verrichtete Arbeit}}\end{aligned}} \quad (1.6)$$

· keine Zustandsgrößen W, Q!

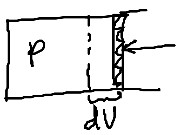


$\rightarrow$ kein $W(A), Q(A)$
$W(B), Q(B)$

$\longrightarrow$

$$\boxed{\begin{aligned}&\text{1. Hauptsatz der Wärmelehre (EES):} \\ &\Delta U = U(B) - U(A) = \underbrace{\Delta Q}_{\text{zugeführte Wärme}} + \underbrace{\Delta W}_{\text{Arbeit}}\end{aligned}} \quad (1.7)$$

· Bsp.:



quasistatische Prozeßführung

$$đW = -p\,dV \quad (1.8)$$

(1) quasistatisch: so langsam, daß immer GG vorliegt (p homogen ist)

(2) nicht " : Turbulenzen, $p = p(x,t) \rightarrow$ Überschußarbeit, dissipiert in Wärme

(3) d ... totales Differential
$đ$ ... unvollständiges ", keine Zustandsfkt.

(4) $\boxed{\text{Arbeit} = \text{Energieübertrag}}$

(5)

$$\boxed{\begin{aligned}&\text{quasistatische Wärme(übertrag)} = \text{Energieübertrag} \\ &đQ = dU + p\,dV\end{aligned}} \quad (1.9)$$

f) Wärmeäquivalent: Wärme als Energie quantifizierbar

· ΔQ = spez. Wärmekapazität c × Masse × ΔT

· Einheit: $\boxed{1\,\text{cal} = 4.1855\,\text{J}}$ = Energie um 1g H_2O bei 1013 mbar von 14.5 auf 15.5°C zu erwärmen

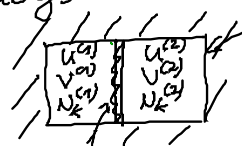
$[J] = 1\,\text{Nm} = 1\,\text{kg}\,\text{m}^2/\text{s}^2$

1.5 Postulate zur Entropie

- Erinng.: Entropie S $\longleftrightarrow$ Irreversibilität
  historisch: Wärmekraftmaschinen: $dS \geq \frac{dQ}{T}$
  Stat. Mech.: $S = k_B \ln \Omega$
  hier: als Postulat

a) Die Grundfrage der TD

- Geg: abgeschloss. Gesamtsystem



- Frage: Welcher GG-Zustand des Gesamtsystems stellt sich ein, wenn man die Zwangsbed. fallen lässt?

  Bsp: Kolben lässt Wärme durch

- Antwort: Extremalprinzip $\longrightarrow$

b) Entropie

- Postulat II: („2. Hauptsatz")

Geg. sei ein isoliertes System, das durch innere Zwangsbed. unterteilt ist. Dann existiert eine Fkt. der extensiven Parameter $[U^{(1)}, V^{(1)}, N_k^{(1)}; U^{(2)}, V^{(2)}, N_k^{(2)}; \dots]$, genannt Entropie S, die für alle GG-Zustände wohl definiert ist und folgende Eigenschaft besitzt: Fallen Zwangsbedingungen, so nehmen die extensiven Parameter Werte an, welche die Entropie maximieren. Der erreichte Zustand heißt stabiles GG (1.11)

also: $S = S(\{U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)}\})$ ... entropische Fundamentalbeziehung
„ „ gleichg (1.12)

- Rechtfertigung: Konsequenzen des Postulats $\longrightarrow$ Erfahrungstatsache

· **Postulat III:**

1. Entropie eines zusammengesetzten Systems:

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

Teilsystem

2. S ist stetig, differenzierbar und monoton ansteigend in U

V, N_k fest

(1.13)

c) ~~Folgerung~~:

· Post III.1 $\longrightarrow$ $$\boxed{S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda S(U, V, N_1, \dots, N_r)} \qquad (1.14)$$

Bsp: $\boxed{U, V, N_k}$ $\boxed{U, V, N_k}$ $\longrightarrow$ $\boxed{2U, 2V, 2N_k}$

$\longrightarrow$ (1) S ist extensiv

(2) " " homogene Fkt. 1. Grades der extensiven Parameter