20.10.2005

Def.: Gleichgewichtszustände = Zustände eines einfachen Systems, so dass U, V und die Molzahlen N_l $(l = 1, \ldots, L)$ einen vollständigen Satz von Zustandsvariablen bilden.

Postulat 1:
Es gibt Gleichgewichtszustände.

Def.: Nichtgleichgewichtszustände = alle anderen Zustände.
Dieser Zustandsraum hat eine "höhere" Dimension.

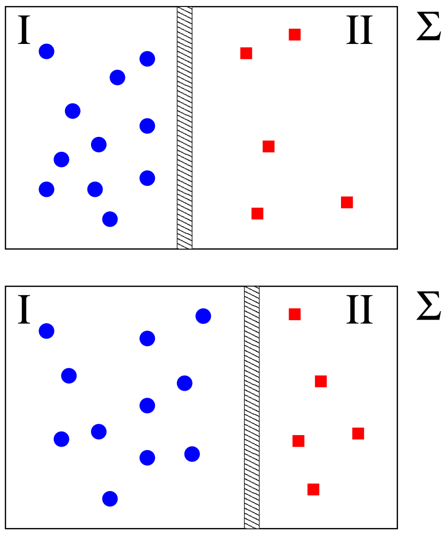
Bemerkung: Postulat 1 $\Rightarrow$ im Gleichgewicht hängen alle anderen Variablen von $\{U, V, N_l\}$ ab: $T = T(U, V, N_l)$, $p = p(U, V, N_l)$ (p, T werden später eingeführt).

Sei Σ adiabatisch abgeschlossen + abgeschlossen im Anfangszustand $Z^a = \{U^a, V^a, N_l^a\}$.
Zuführung von Arbeit A, die messbar ist, + Warten auf Gleichgewicht
$\rightarrow$ Endzustand $Z^e = \{U^e, V^e, N_l^e\}$ (wobei $N_l^a = N_l^b$) mit $\Delta U = U^e - U^a$
$\Rightarrow$ innere Energie ist messbar.

Später sieht man: Auch Wärmefluss messbar. Grundidee: Bringe Σ wieder von $Z^a \rightarrow Z^e$, aber diesmal nicht adiabatisch abgeschlossen $\Rightarrow$ Arbeit A' $\Rightarrow Q = A - A'$

2.3 Entropiepostulate

Grundproblem der TD:
Betrachte isoliertes System Σ bestehen aus zwei einfachen Systemen I, II mit isolierender Zwischenwand.
Anfangszustand: $Z^a = Z_I^a + Z_{II}^a$.
Nun: mache Wand in bestimmter Weise durchlässig + warte Gleichgewicht ab.
Frage: Wie sehen Z_I^e, Z_{II}^e aus?.
Daher:



Postulat 2:
Für jeden Gleichgewichtszustand eines TD Systems existiert eine Zustandsvariable S, Entropie genannt, mit:

- I S ist eine additive Mengengröße
- II Als Funktion eines vollständigen Satzes extensiver Variablen ist S differenzierbar und
- III wächst streng monoton in U

Def.: Die Abhängigkeit von S von einem vollständigem Satz von Variable $S = S(\text{ext. Var})$ wird als Fundamentalgleichung des beschriebenen Systems bezeichnet.
Postulat 3:
Bei gegebenen inneren Hemmungen (durch Wände) ist der Gleichgewichtszustandes eines isolierten Systems von allen mit den Hemmungen verträglichen Zuständen derjenige, für den die Entropie maximal wird.

Hier: Gewinnung allgemeingültiger Aussagen aus Postulaten. Fundamentalgleichung konkret ausrechnen: technische Thermodynamik, (siehe hier auch Übungen).

Betrachte $\Sigma = \Sigma_I \cup \Sigma_{II}$ anfangs voneinander isoliert:
$S^a = S_I + S_{II} = S_I(U_I, V_I, N_{l,I}) + S_{II}(U_{II}, V_{II}, N_{l,II})$.
Nun: Wand werde wärmedurchlässig $\Rightarrow$
innere Energie $U_I + U_{II} = U$ =const verteilt sich neu (TD Freiheitsgrad) mit $0 \leq U_I \leq U$
Postulat 3: so dass $S(U_I) = S_I(U_I, V_I, N_{l,I}) + S_{II}(U - U_{II}, V_{II}, N_{l,II})$ maximal wird: $S^e = \max_{U_I} S(U_I)$

$$\Rightarrow \quad S^e \geq S^a \tag{2.2}$$

Entropie keine Erhaltungsgröße.

Def.: Eine Funktion $f(x_1, x_2, \ldots, x_r)$ mit

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \ldots, \lambda x_r) = \lambda^s f(x_1, x_2, \ldots, x_r) \ \forall \lambda$$

heißt homogen vom Grade s

Bsp.: $f(x_1, \ldots, x_r) = \prod_{i=1}^r x_i^{s_i}$ mit $s \equiv \sum_i s_i$

Ist f differenzierbar gilt die Euler Gleichung

$$\sum_{i=1}^r \frac{\partial f}{\partial x_i} x_i = s\, f \tag{2.3}$$

Beweis:
einerseits

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\lambda} f(\lambda x_1, \lambda x_2, \ldots, \lambda x_r) &\overset{(2.3)}{=} \frac{d}{d\lambda} \lambda^s f(x_1, \ldots, x_r) \\ &= s\lambda^{s-1} f(x_1, \ldots, x_r) \end{aligned}$$

andererseits mit der Kettenregel

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\lambda} f(\lambda x_1, \lambda x_2, \ldots, \lambda x_r) &= \sum_i \frac{d}{d\lambda x_i} f(\lambda x_1, \lambda x_2, \ldots, \lambda x_r) \frac{d\lambda x_i}{d\lambda} \\ &= \sum_i \frac{\partial}{\partial \lambda x_i} f(\lambda x_1, \lambda x_2, \ldots, \lambda x_r) x_i \end{aligned}$$

Vergleich für $\lambda = 1 \rightarrow$ QED

S additiv $\Rightarrow$ entnimmt man einem homogenen (einfachen) Systems den Anteil λ erhält man den Bruchteil λ an Energie:

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_l) = \lambda S(U, V, N_l) \ \forall \lambda$$

$\Rightarrow$ Die Entropie eines homogenen Systems ist eine homogene Funktion vom Grade 1 in den extensiven Variablen.

Wähle $\lambda = 1/V$:

$$\frac{1}{V}S(U, V, N_l) = S(U/V, 1, N_l/V)$$

also gilt für die Dichten $\sigma = S(\rho_u, \rho_l)$.
Analog für $N = \sum_l N_l$, $\lambda = 1/N$ gilt $\frac{1}{N}S(U, V, N_l) = S(U/N, V/N, N_l/N)$ also $s = S(u, v, n_l)$

Wg. der strengen Monotonie von S: Fundamentalgleichung $S = S(U, V, N_l)$ nach U auflösbar: $U = U(S, V, N_l)$
$\Rightarrow$ U ist eine diff'bare Funktion, die in S streng monoton wächst.
W.g. Additivität $U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_l) = \lambda U(S, V, N_l)$.

Darstellungen $S(U, V, N_l)$ (Entropiedarstellung) und $U(S, V, N_l)$ (Energiedarstellung) sind äquivalent

Postulat 4:

$$\frac{\partial U}{\partial S} \to 0 \quad \Rightarrow \quad S \to 0$$

(Nernstsches Theorem, 3. Hauptsatz der Thermodynamik in der Form von Planck)

Die Postulate 1-4 bilden ein vollständiges System von Basissätzen der Gleichgewichts-TD.

Kapitel 3

Begriffliche Verarbeitung der Postulate

3.1 Formale Ableitungen und Definitionen

Da S und U wg. Basissatz diff'bar

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\partial S}{\partial U}dU + \frac{\partial S}{\partial V}dV + \sum_l \frac{\partial S}{\partial N_l}dN_l \\ dU &= \frac{\partial U}{\partial S}dS + \frac{\partial U}{\partial V}dV + \sum_l \frac{\partial U}{\partial N_l}dN_l \end{aligned}$$

Def.:

$$\frac{\partial U}{\partial S} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N_l} = T(S,V,N_l) \quad \text{“\underline{Temperatur}”} \tag{3.1}$$

$$\frac{\partial U}{\partial V} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N_l} = -p(S,V,N_l) \quad \text{(negativer) “\underline{Druck}”} \tag{3.2}$$

$$\frac{\partial U}{\partial N_l} = \left(\frac{\partial U}{\partial N_l}\right)_{S,V,N_j(j\neq l)} = \mu_l(S,V,N_l) \quad \text{“\underline{elektro-chemisches Potential}”} \tag{3.3}$$

$\Rightarrow$

$$dU = TdS - pdV + \sum_l \mu_l dN_l \tag{3.4}$$

Wg. Monotonie von U in S folgt: $T \geq 0$

Wir werden bald sehen: p und T sind die physikalisch bekannten Größen.