

27.10.2005

Kennt man $L + 1$ Zustandgleichungen $p_i = p_i(X_j)$
 \Rightarrow (3.15) und (3.16) liefern fehlendes p_i bis auf Konstante
dann (3.13) \Rightarrow Fundamentalgleichung bis auf Konstante

Beispiel:

$L = 1$ -komponentiges ideales Gas

Gegeben seien $pV = RNT$ (R =molare Gaskonstante)

$U = c_V NT$ ($c_V = \text{const}$ = spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen)

Da U, V, N vorkommen: Wahl der Entropiedarstellung: (3.12): $S = \frac{1}{T}U + \frac{p}{T}V - \sum_l \frac{\mu_l}{T}N_l$

Also $\frac{1}{T} = c_V N/U = c_V/u$ und $\frac{p}{T} = RN/V = R/v$

Integration von (3.16)

$$\begin{aligned} d\left(\frac{\mu}{T}\right) &= +ud\left(\frac{1}{T}\right) + vd\left(\frac{p}{T}\right) \\ &= uc_V \frac{-1}{u^2} du + vR \frac{-1}{v^2} dv \\ &= -c_V \frac{1}{u} du - R \frac{1}{v} dv \\ &= -c_V d(\log u) - R d(\log v) \end{aligned}$$

Integration:

$$\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 - c_V \log\left(\frac{u}{u_0}\right) - R \log\left(\frac{v}{v_0}\right)$$

Einsetzen in (3.13)

$$\begin{aligned} s &= S/N = \frac{c_V}{u}u + \frac{R}{v}v - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 + c_V \log\left(\frac{u}{u_0}\right) + R \log\left(\frac{v}{v_0}\right) \\ &= s_0 + R \log\left(\frac{v}{v_0}\right) + c_V \log\left(\frac{u}{u_0}\right) \end{aligned} \quad (3.17)$$

Überprüfung des Nernstschen Theorems:

$$\frac{\partial u}{\partial s} = \left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)^{-1} = \left(\frac{c_V}{u}\right)^{-1} = \frac{u}{c_V}$$

Also: $\partial u/\partial s \rightarrow 0 \Rightarrow u = 0 \Rightarrow s = -\infty$

Basissatz 4 verletzt!!

\Rightarrow Es gibt in der Natur keine idealen Gase

Bleiben die Fundamentalgleichungen durch Variablensubstitution fundamental, z.B. $U = U(T, V, N_i)$?

\rightarrow AKTIVATOR: Text "fundamentalitaet" von studip Seite laden+ lesen.

Def.:

Zweite Ableitungen der Fundamentalgleichungen:

$\frac{\partial p_i}{\partial X_j} = \frac{\partial^2 U}{\partial X_i \partial X_j}$ heißen thermodynamische Koeffizienten.

Reihenfolge der Ableitungen egal:

$$\frac{\partial p_i}{\partial X_j} = \frac{\partial p_j}{\partial X_i} \quad (3.18)$$

(Maxwell Relationen)

davon $(L + 2)(L + 1)/2$ Gleichungen

$\exists L + 2$ Euler-Beziehungen $\sum_j \frac{\partial p_i}{\partial X_j} X_j = 0$

$\Rightarrow \exists$ maximal

$$\begin{aligned} k_{\max} &= (L + 2)^2 - (L + 2)(L + 1)/2 - (L + 2) \\ &= L^2 + 4L + 4 - L^2/2 - 3L/2 - 1 - L - 2 \\ &= L^2/2 + 3L/2 + 1 \\ &= (L + 2)(L + 1)/2 \end{aligned}$$

unabhängige Koeffizienten.

Bsp: 1-Komponentiges System ($L = 1$) $\Rightarrow k_{\max} = 3$.

Kapitel 4

TD Zustandsraum und TD Prozess

4.1 Der TD Zustandsraum

Sei Σ zusammengesetzt aus M einfachen homogenen Systemen Σ_m
 $\{U^1, V^1, N_l^1\} \cup \dots \cup \{U^M, V^M, N_l^M\} =: \{X_1, \dots, X_D\} =: \underline{X}$ ($D = M(L + 2) =$ Dimension)
= TD Konfiguration (Punkt im Konfigurationsraum X)

Eigenschaften X :

X is reeller Raum, aber nicht linear da $X_d \geq 0$

Man kann nur Komponenten gleicher Bedeutung addieren, z.B. ($L = 1$) $X_1 + X_4 = U^1 + U^2$.

Einführung Metrik:

$$a(\underline{X}, \underline{X}') = \sum_{d=1}^D a_d |X_d - X'_d| \quad a_d > 0 \forall d$$

\Rightarrow topologische Struktur \Rightarrow Umgebungsbegriff

\Rightarrow Konvergenz \Rightarrow Differenzierbarkeit (N_l in Mol = $6,02 \times 10^{23}$ Teilchen)

X hat keine Winkeleigenschaften

Drehungen machen keinen Sinn

Hemmungen (Wände): schränken zugänglichen Teil des Konfigurationsraums ein

Jede Hemmung: Verminderung der Dimension um eins.

Alle Teilsysteme isoliert \Rightarrow Nur ein Punkt bleibt übrig.

4.2 TD Gleichgewichtsprozesse

Bsp. realer Prozess:

Ausgangszustand: \underline{X}^a : Gas in rechter Flasche

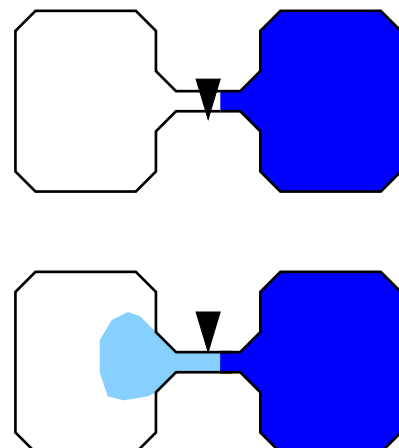
Gas in Flasche wird ins Vakuum expandiert \rightarrow Gas strömt aus

\Rightarrow z.B. Teilchendichte $\rho = \rho(\underline{x}, t)$

\Rightarrow System wird durch Felder beschrieben, nicht homogen

\Rightarrow lässt sich nicht im Zustandsraum X beschreiben:
Nichtgleichgewichtsphänomen

Endzustand im Gleichgewicht: \underline{X}^e



Gas nur portionsweise einströmen lassen + jeweils Gleichgewicht abwarten

⇒ diskreter Prozess $\underline{X}^a \rightarrow \underline{X}^e$

Verfeinerung der Schrittweise $\Delta\tau \rightarrow 0$

⇒ kontinuierlicher Prozess genannt (Def.) quasistatisch oder Gleichgewichtsprozess.

Nach Postulat 3/ (2.2): Prozesse mit $dS < 0$ auf Teilstück nicht durch innere (!) Hemmungen aktivierbar

⇒ Nur quasistatische Prozesse mit $dS(\underline{X}) = 0 \forall \underline{X} \in \text{Orbit}$ durch Manipulation von inneren Hemmungen umkehrbar.

Def.: Diese Prozesse heißen reversibel.

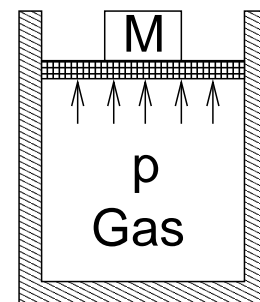
$dS(\underline{X}) \geq 0$: irreversibel.

4.3 Quasistatische mechanische Arbeit

Wieder: System (z.B. Gas) (Innendruck p) + äußere Kraft (z.B. reibungsloser Kolben)

$$\delta A = -pdV$$

Quasistatisch heißt: Kolben unendlich langsam bewegt (also $p = p_a = \text{Außendruck}$)



$$\Rightarrow \delta A = -p(S, V, N_l)dV$$

1. System abgeschlossen ($dN = 0$) + adiabatisch abgeschlossen ($Q = 0$)

$$\Rightarrow \Delta U = A \Rightarrow dU = -pdV$$

$$\text{mit } dU = TdS - pdV + \mu dN = Tds + dU \Rightarrow TdS = 0 \Rightarrow dS = 0$$

⇒ einem adiabatisch/abgeschlossenen System wird Arbeit reversibel zugeführt

2. System nur abgeschlossen ($dN = 0$) aber $Q \neq 0$

$$dU = \delta Q + \delta A = \delta Q - pdV$$

$$\text{mit } dU = TdS - pdV$$

$$\Rightarrow dS = \frac{1}{T}\delta Q \quad (4.1)$$

⇒ Wärmezuführung ist immer mit Entropieerhöhung verbunden

4.4 Der erste Hauptsatz für quasistatische Prozesse

1. HS: $dU = \delta A + \delta Q$

dU : totales Differential, also $\Delta U = \int_{\text{Weg } C} dU$ vom Weg $\underline{X}^a \rightarrow \underline{X}^b$ unabhängig: $\Delta U = U(\underline{X}^e) - U(\underline{X}^a)$

$\delta Q, \delta A$: i.A. vom Weg C abhängig

Def.: Sei $\delta w(x_1, \dots, x_n)$ Differentialform.

Eine Funktion $g(x_1, \dots, x_n)$ mit: $df(x_1, \dots, x_n) := g(x_1, \dots, x_n)\delta w(x_1, \dots, x_n) = \text{totalen Differential}$

heißt integrierender Faktor von δw

($n > 2$: Existenz eines int. Fakt. nicht gewährleistet)

Da $dS = \frac{1}{T}\delta Q$: $\frac{1}{T}$ ist integrierender Faktor (manchmal 2. HS genannt)