

1.4 Postulate zur inneren Energie & 1. Hauptsatz

a) innere Energie

- Geschichte des Energiebegriffes: s. Folien

→ $U =$ Zustandsgröße & extensive Größe

makroskopische Systeme besitzen eine genau definierte, innere Energie U (bezogen auf willkürlichen Endzustand), die erhalten bleibt Energieerhaltungsgesetz

- Energie nullpunkt:

$\frac{1}{2}k_B T \ll$ Bindungsenergie Moleküle: ruhende Moleküle

$\frac{1}{2}k_B T \geq$ " " " " " Atome

$\frac{1}{2}k_B T \geq mc^2$: Vakuum

b) thermodynam. Gleichgewicht (GG):


- Erfolg: Systeme streben einfachen Endzustand zu mit kleinster Zahl makroskop. Variable

Bsp: Flüssigkeit: turbulent → laminar → ruhend

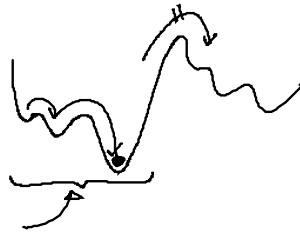
→ Postulat I

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 dem. Komponenten.

- komplexere Systeme: Polarisation P , Magnetisierung M , Oberflächenspannung F
→ analog zu V Aufnahme über $dW = \int dX!$
- makroskop. GG-Zustand = viele mikroskop. Zustände mit (U, V, N_1, \dots, N_r) vereinbar, werden alle im Meßzeitraum angenommen (kein Gedächtnis)

Bsp. Gas 

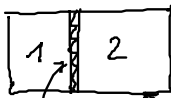
- metastabiles GG:
 - nicht alle Zustände in Messweitenreichbar
 - Vorgeschichte wichtig
 - TD trotzdem anwendbar



Bsp: Glas

c) Wände = Kontrolle der Zustandsgrößen

- isolieren System, umverteilen externe Größen, kontrollieren Energiefluss



Kolben Wand

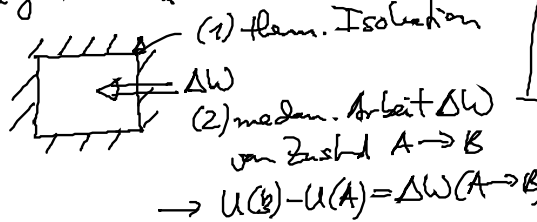
Kolben/Wand

- (1) beweglich/fest (V kontrollieren, mechan. Arbeit)
 - (2) (semi-) permeabel oder undurchlässig (N_k kontrollieren)
 - (3) wärmeleitend oder thermisch isolierend (Wärmefluss kontrollieren)
- (Bsp: Dewar-Gefäß)

- thermisch abgeschl. Systeme existieren (innerhalb Messgenauigkeit)
 - Festlegung von von Wärmebegriffes

d) Energie-messung

Geg: GG zustände A & B bei gleiche N_k
Messvorschrift für U



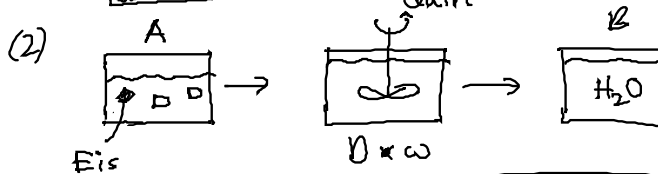
(1) therm. Isolation

(2) mechan. Arbeit ΔW von Zustand A \rightarrow B

$\rightarrow U(B) - U(A) = \Delta W(A \rightarrow B)$

(1.5)

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



Zusatz: Entweder Prozess $A \rightarrow B$ oder $B \rightarrow A$ durch rein mechan. Arbeit durchführbar

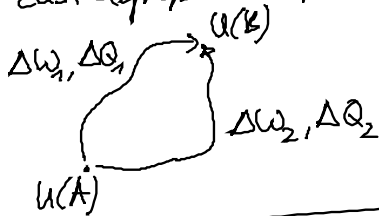
→ Asymmetrie \leftrightarrow Irreversibilität!

→ e) Wärme (Übertrag):

• Def: $\Delta Q(A \rightarrow B) = \text{beim Prozess } A \rightarrow B \text{ aufgenommene Wärme} \quad (1.6)$

$$= \underbrace{[U(B) - U(A)]}_{\text{messbar}} - \underbrace{\Delta W(A \rightarrow B)}_{\text{verrichtete Arbeit}}$$

• keine Zustandsgrößen $W, Q!$

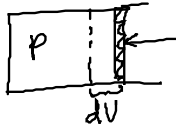


→ kein $W(A), Q(A)$
 $W(B), Q(B)$

→ 1. Hauptsatz der Wärmelehre (EES): (1.7)

$$\Delta U = U(B) - U(A) = \underbrace{\Delta Q}_{\text{zugeführte Wärme}} + \underbrace{\Delta W}_{\text{Arbeit}}$$

• Bsp:



quasistatische Prozessführung
 $dW = -P dV \quad (1.8)$

- (1) quasistatisch: so langsam, dass immer GG vorliegt (P homogen ist)
- (2) nicht " : Turbulenzen, $P = P(x, t) \rightarrow$ Überschubarbeit, dissipiert in Wärme

(3) $d \dots$ totales Differential
 $d \dots$ unvollständige " , keine Zustandsgr. .

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

(5) $\boxed{\text{quasistatische Wärme (Übertrag)} = \text{Energieübertrag} \quad (1.9)}$
 $dQ = dU + P dV$

f) Wärmeäquivalenz: Wärme als Energie quantifizierbar

• $\Delta Q = \text{spez. Wärmekapazität } c \times \text{Masse} \times \Delta T$

• Einheit:

$1 \text{ cal} = 4.1855 \text{ J} = \text{Energie um } 1 \text{ g } H_2O \text{ bei } 1013 \text{ mbar um } 14.5^\circ \text{ auf } 15.5^\circ \text{C zu erwärmen}$

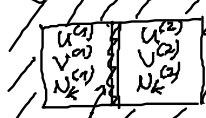
$[J] = 1 \text{ Nm} = 1 \text{ kg m}^2 / \text{s}^2$

1.5 Postulate zur Entropie

- Ertrag: Entropie $S \leftrightarrow$ 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



Wand: fest, isoliert, unverschl.

Kolben = Zwangsbed.: fest, isoliert, unverschl.

- Frage:

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

Ksp: Kolben lässt Wärme durch

- Antwort: Extremalprinzip \rightarrow

b) Entropie

- Postulat II: (2. Hauptsatz)

Geg. sei ein isoliertes System, das durch innere Zwangsbed. unterteilt ist. Dann existiert eine Fkt. der externen 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 Eigenschaften besitzt: (1.11)

Falls Zwangsbed. gegeben, so nehmen die externen Parameter Werte an, welche die Entropie maximieren. Der erreichte Zustand heißt stabiles GG.

also: $S = S(\{U^{(1)}, V^{(1)}, N_k^{(1)}\} \dots)$ entropische Fundamentalfunkt. (1.12)

- Realisierbarkeit: Konsequenz des Postulats \rightarrow Erfahrungstade

Postulat III:

1. Entropie eines zusammengesetzte Systems:

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

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

Teilsystem

V, N_k fest

c) Folgerung:

Post III.1

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda S(U, V, N_1, \dots, N_r) \quad (1.14)$$

Bsp: $\begin{bmatrix} U \\ V \\ N_k \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U \\ V \\ N_k \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} 2U \\ 2V \\ 2N_k \end{bmatrix}$

- (1) S ist extensiv
 (2) " " homogene Fkt. 1. Grades der extensive Parameter