2.1 Postulat zur inneren Energie & 1. Hauptsatz

• Arbeitsdifferential:

$$\boxed{đW = \sum_i \mathcal{J}_i \, dX_i} \quad (2.3)$$

verallg. Kraft intensiv

Wegvariable extensiv

Tabelle: Bsp. s. Folie

NB: $\underline{M}\,V$ = magnetisches Moment } extensiv

$\underline{P}\,V$ = elektr. Dipol "

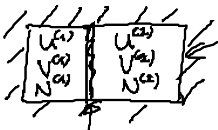
$\underline{\underline{\varepsilon}} \longrightarrow \frac{\Delta l}{L}$ ... relative Längenänderung

$\frac{\Delta V}{V}$ .... " Volumen "

2.2 Postulate zur Entropie

• Grundfrage der Thermodynamik:

Geg: abgeschlossenes Gesamtsystem:



Wand: fest isoliert undurchlässig

Kolben = Zwangsbedingung fest, isoliert, undurchlässig

→ Postulat II: Extremalprinzip → Folie

$$\boxed{S = S(\{U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N^{(\alpha)}, \ldots\})} \text{ ... entropische Fundamentalbeziehung}$$

... enthält gesamte Info über System!

• Postulat III: Eigenschaften der Entropie → Folie

$\longrightarrow$ (i) S ist extensiv

(ii) $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} > 0$

$$\xrightarrow[\text{kehrung}]{\text{Um-}} \boxed{U = U(S,V,N)} \quad (2.5)$$

... energetische Fundamentalbeziehung

Postulat II $\xrightarrow[\text{o.B.}]{}$ Energieminimumprinzip: U nimmt Minimum an, bei Lösen von Zwangsbed.

2.3 Folgerungen & 2. Hauptsatz

- Differential von U:

$$\boxed{\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} dN \\ &= T\,dS \quad - P\,dV + \mu\,dN \\ &= đQ \quad + đW \end{aligned}} \quad (2.6)$$

$$\left.\begin{array}{l} -P(S,V,N) \\ \mu(S,V,N) \\ \text{Temp. } T(S,V,N) \end{array}\right\} \text{konjugiert zu} \left\{\begin{array}{l} V \\ N \\ S \end{array}\right.$$

Zustandsgleichungen: bestimmen das System

Wann?

Es gilt: Beweis Übungen

(i) Euler-Gleichung (integrale Beziehung)

$$\boxed{U = TS - PV + \mu N} \quad (2.7)$$

aus $T, P, \mu \longrightarrow U$

(ii) Gibbs-Duhem-Gl. (differentielle Beziehung)

$$\boxed{S\,dT - V\,dP + N\,d\mu = 0} \quad (2.8)$$

$\longrightarrow \mu = \mu(T,P)$ ... nur 2. Zustandsgl.

- quasistatische Prozesse:

$$dS = \frac{1}{T}\,đQ$$

integrierender Faktor

• (i) abgeschl. System: $dS \geq 0$ — irreversible Prozesse ($>$), reversible Prozesse ($=$)

(ii) offene Systeme:

$$\boxed{dS \geq \frac{dQ}{T}} \quad (2.9)$$

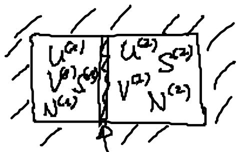
... 2. Hauptsatz der Wärmelehre

• Entropiedarstellung:

$$\boxed{S = S(U,V,N) \quad \text{mit} \quad dS = \frac{1}{T}\,dU + \frac{p}{T}\,dV - \frac{\mu}{T}\,dN} \quad (2.10)$$

• Gleichgewichtsbedingungen: (Beweis: Übungen)

System:



zunächst: fest
materieundurchlässig
isoliert

(i) thermisches GG:

Wand: isoliert $\longrightarrow$ wärmeleitend

$dS = 0$ in GG $\longrightarrow$ $\boxed{T^{(1)} = T^{(2)}}$ (2.11)

$\hat{=}$ Erfahrung

$dS > 0$ außerhalb GG

$\hookrightarrow$ Wärmefluß von (1) nach (2) für $T^{(1)} > T^{(2)}$

(ii) mechanisches GG:

Wand: fest $\longrightarrow$ beweglich
isoliert $\longrightarrow$ wärmeleitend

$$dS = 0 \longrightarrow \boxed{\begin{array}{l} T^{(1)} = T^{(2)} \\ p^{(1)} = p^{(2)} \end{array}} \quad (2.12)$$

$\hat{=}$ Erfahrung

(iii) GG für Materiefluß:

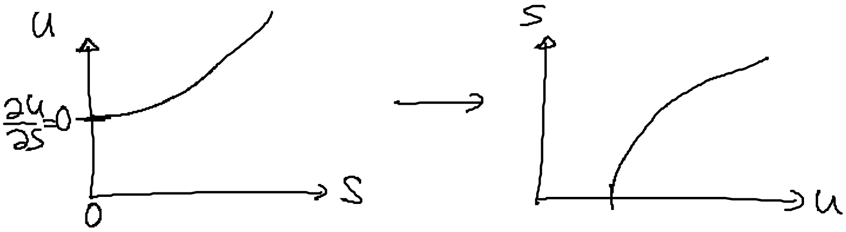
Wand: isoliert $\longrightarrow$ wärmeleitend
materieundurchlässig $\longrightarrow$ durchlässig } permeable Membran

$$dS = 0 \longrightarrow \boxed{\begin{array}{l} T^{(1)} = T^{(2)} \\ \mu^{(1)} = \mu^{(2)} \end{array}} \quad (2.13)$$

$dS > 0$, außerhalb GG: $\longrightarrow$ Materiefluß von (1) nach (2) für $\mu^{(1)} > \mu^{(2)}$

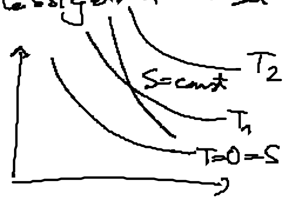
2.4. Das Nernst-Postulat: 3. Hauptsatz

- Postulat IV: → Folie



- S besitzt eindeutigen Nullpunkt im Gegensatz U
- Formulierung nach Planck (1907)
- Entartung von Grundzustand!?

  aber: $\frac{S}{N} \to 0$, $N \to \infty$ "$\frac{S}{N}$ vernachlässigbar klein bei $T=0$"



- alternative Formulierung:

  $\boxed{\text{Unerreichbarkeit von } T=0}$

2.5 Thermodynamische Potentiale

- Betrachte: (i) $U(S,V,N)$ $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = -P$

  (ii) $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T(S,V,N) \longrightarrow S(T,V,N)$

  $\longrightarrow U(S(T,V,N),V,N) \longrightarrow U(T,V,N)$

  Problem: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} \neq -P$ ... Infoverlust

→ Thermodyn. Potentiale:

  (i) für Satz von Kontrollvariablen

  Bsp: kontrolliere T statt S
  also: $S \to T$

  (ii) Methode: Legendre-Trafo

a) (Helmholtzsche) freie Energie: (T, V, N)

- $$\boxed{\begin{aligned} F(T,V,N) &= U - TS \\ S &= -\frac{\partial F}{\partial T} \\ dF &= -SdT - PdV + \mu dN \end{aligned}} \quad (2.15)$$

- Minimumsprinzip: „F nimmt Minimum an bei Lösen von Zwangsbed."

F ≡ „Arbeitspotential" = maximal mögliche thermische Arbeitsleistung

$$\boxed{|\Delta W| \leqslant -\Delta F} \quad (2.16)$$

b) Enthalpie: (S, P, N)

- $$\boxed{\begin{aligned} H(S,P,N) &= U + PV \\ V &= \frac{\partial H}{\partial P} \\ dH &= TdS + VdP + \mu dN \end{aligned}} \quad (2.17)$$

- Minimumsprinzip gilt!
- H ≡ „isobares Arbeitspotential": $|\Delta W| \leqslant -\Delta H$ (2.18)
- H = isobarer Wärmeinhalt: $dH \underset{dP=dN=0}{=} TdS = đQ$!! (2.19)

c) freie Enthalpie (T, P, N) [Gibbs freie Energie]

- $$\boxed{\begin{aligned} G(T,P,N) &= U - TS + PV \overset{(2.7)}{=} \mu N \\ S &= -\frac{\partial G}{\partial T}, \quad V = \frac{\partial G}{\partial P} \\ dG &= -SdT + VdP + \mu dN \end{aligned}} \quad (2.20)$$

- Minimumsprinzip gilt!
- G ≡ „isotherm-isobares" Arbeitspotential: $|\Delta W| \leqslant -\Delta G$ (2.21)

d) großes Potential: (T, V, μ)

$$\boxed{\begin{aligned} \Omega &= U - TS - \mu N \overset{(2.7)}{=} -PV \\ S &= -\frac{\partial \Omega}{\partial T}, \quad N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \\ d\Omega &= -SdT - PdV - Nd\mu \end{aligned}} \quad (2.22)$$

→ Stat. Mech.: Teilchenaustausch, schwarzer Strahler

2.6 Antwortkoeffizienten und Maxwell-Relationen

- Antwortkoeff. beschreiben Reaktionen des Systems auf Änderung von Kontrollvariablen
- Beispiel: $N = \text{konstant}$

(i) therm. Ausdehnungskoeffizient:

$$\boxed{\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \overset{(2.20)}{=} \frac{1}{V}\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}} \quad (2.23)$$

(ii) isotherme Kompressibilität:

$$\boxed{\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \overset{(2.20)}{=} -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T} \quad (2.24)$$

(iii) molare spezifische Wärme bei $p = \text{konst.}$:

$$\boxed{c_p = \frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \text{“}\frac{1}{N}\left(\frac{đQ}{dT}\right)_p\text{“} \overset{(2.19)}{=} \frac{1}{N}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \overset{(2.20)}{=} -\frac{T}{N}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p} \quad (2.25)$$