

1. Hauptsatz der Wärmelehre (1.7)

$$\Delta U = U(B) - U(A) = \underbrace{\Delta Q}_{\text{W\u00e4rme}} + \underbrace{\Delta W}_{\text{Arbeit}}$$

1 cal = 4.1855 J
 ... W\u00e4rme-\u00e4quivalenz

andrerseits: $\Delta Q \sim \text{W\u00e4rmekapazit\u00e4t} \times \Delta T$ (1.10)

1.5 Postulate zur Entropie

- Postulat II. s. Folie
- Postulat III. s. "

c) Folgerungen

Post III. 1: $\rightarrow S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda^1 S(U, V, N_1, \dots, N_r)$ (1.14)

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

- \rightarrow (1) S ist extensiv
- (2) " " homogene Fkt. 1. Grades der extensiven Parameter

Bsp: $\lambda = N = \sum_{k=1}^r N_k$... Gesamt-Molzahl

(1.14) $\rightarrow S(U, V, N_1, \dots, N_r) = N S\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}, \frac{N_1}{N}, \dots, \frac{N_k}{N}\right)$ (1.15)

mit $u = \frac{U}{N}$... Energie pro Mol
 $v = \frac{V}{N}$... Molvolumen

$\frac{N_1}{N}, \dots$ Molbr\u00fcche

Ein-komp. system: $N = N_1$

$S(U, V, N) = N S(u, v, 1) = N \underbrace{s(u, v)}_{\text{Entropie pro Mol}}$ (1.16)

Post III. 2: $\rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N_1, \dots, N_r} > 0 \xrightarrow{\text{S invertierbar}} U = U(S, V, N_1, \dots, N_r)$

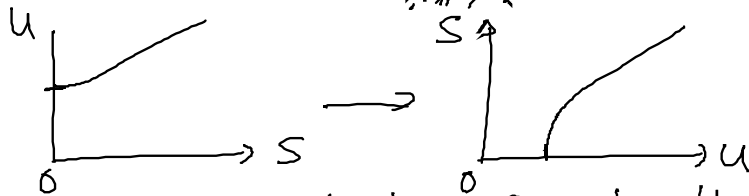
... energetische Fundamentelbes.
 Post II: \rightarrow Energieminimumprinzip

- Anmerkung: Schreibweise
 Physiker: $y = y(x), f(y) \rightarrow f(y(x)) = f(x)$
 $f \dots$ stellt $f =$ physikal. Bedeutung einer Fkt.
 Mathematiker: $f(y(x)) = g(x)$

1.6 Das Vanst-Postulat: 3. Hauptsatz

Postulat IV:

Für jeden Variablenatz V, N_1, \dots, N_k gibt es einen Punkt, an dem gilt: $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots, N_k} = T = 0$ und $S = 0$ (1.18)



- S besitzt eindeutige Nullpkt. im Gegensatz zu U
- Formulierung nach Planck (1907)

2. Folgerungen & Gleichgewichtsbedingungen

Entwicklung der Theorie & Auswertung Post. II

2.1 Konjugierte Variable (Energiedarstellung)

differentielle Form der energetische Fundamentalarbeit: $U(S, V, N_1, \dots, N_r)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots, N_r} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_1, \dots, N_r} dV + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{S, V, N_1, \dots, N_{j-1}, N_{j+1}, \dots, N_r} dN_j \quad (2.1)$$

→ Konjugierte Variable:

$$\left[\text{Temperatur } T := \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots, N_r} \geq 0 \text{ konjugiert zu } S \right] \quad (2.2)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Druck } P := - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r} \quad " \quad " \quad V \\ \text{chemisches Potential: } \mu_j := \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, N_1, \dots, N_{j-1}, N_{j+1}, \dots, N_r} \quad " \quad " \quad N_j \end{array} \right\} \begin{array}{l} (2.3) \\ (2.4) \end{array}$$

$$\rightarrow \boxed{dU = T dS - P dV + \mu_1 dN_1 + \dots + \mu_r dN_r} \quad (2.5)$$

NB: (i) $U, S, V, N_k \dots$ extensiv \rightarrow intensive Variable!

(ii) Einheit: $[] dX = [dU] \rightarrow \begin{array}{l} (T, P, \mu_k \dots) \\ [\mu_j] = [U] \\ [S] = [U/T] \end{array}$

• erste Interpretation:

(i) quasistat. mechan. Arbeit: $dW_m = -P dV$ (1.8)

Gl. (2.3) $f = P$ ist o.k. & mechan. GG in Kap. 2.6

(ii) quasistat. Wärmezufuhr: $(dN_k = 0)$

$$(2.5) \rightarrow \boxed{T dS = dU + P dV \stackrel{(1.9)}{=} dQ} \quad (2.6)$$

$$dU = dQ + dW!$$

(iii) Temperatur:

$T \geq 0 \rightarrow T \sim$ absolute Temp. skala [Kelvinskala]

therm. GG in Kap. 2.5

(iv) quasistatische chem. Arbeit: neu!

$$\boxed{dW_c = \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i} \quad (2.7)$$

... Energiezunahme bei Hinzufügen von Materie

vgl. GG bei Materiefluß in Kap. 2.7

$$\rightarrow \boxed{dU = dQ + dW_m + dW_c} \quad (2.8)$$

... 1. Hauptsatz der Wärmelehre

NB: $dQ, dW_m, dW_c \dots$ unvollständige Differentiale
 \rightarrow Zustandsgl. $Q = Q(S, V, U_1, \dots, U_r)$ etc
existiert nicht!

• Aussagen zu dQ :

(i) quasistat. Prozesse: $dQ = TdS$

insbes: $dQ > 0 \rightarrow TdS > 0$

Wärmefuhr \rightarrow Entropiezunahme

(ii) $dS = \boxed{\frac{1}{T}} dQ$

\uparrow integrierender Faktor
 unvollst. Differential dQ
 \rightarrow voll " " dS

(iii) nicht quasistat. Prozesse:

abgeschl. Systeme: $dQ = 0 \rightarrow dS \geq 0$

↑
 irreversible
 Prozesse

nicht- " " " "

$dQ \neq 0 \rightarrow$

$\boxed{dS \geq \frac{dQ}{T}}$

↑
 reversible Prozesse

... 2. Hauptsatz der Wärmelehre

2.2 (U_r) Vollständige Differentiale

• Differential einer Funktion $f(x_1, \dots, x_r)$:

$$df = \sum_{i=1}^r \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i \quad (2.10)$$

Es gilt: $\boxed{\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_i}} \quad (2.11)$

• Geg.: Pfaffsche oder 1-Form φ :

$$\varphi(x_1, \dots, x_r) = \sum_{i=1}^r \varphi_i(x_1, \dots, x_r) dx_i \quad (2.12)$$

Frage: Wann ist φ ein vollständiges Differential?

D.h.: $d\varphi = \varphi = \sum_i \varphi_i dx_i$ mit $\varphi_i = \frac{\partial \varphi}{\partial x_i}$ (2.13)

Anhänger: Notwendig & hinreichende Bedingg

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial x_j} \left[\frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_i} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \right] = \frac{\partial \varphi_j}{\partial x_i}$$

... Integrabilitätsbed.

- Bsp. Mechanik: Kraft $\underline{K} = \underline{F} = (F_1, F_2, F_3)$
 $\int \underline{K} \cdot d\underline{x}$ wegnabh. $\rightarrow K = -\underline{\nabla} U \Leftrightarrow \text{rot } \underline{K} = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial K_2}{\partial x_2} = \frac{\partial K_3}{\partial x_3}!$
- f existiert nicht! $\rightarrow \varphi$... unvollständiges Differential

Bsp: Koordinate S, V

$$\varphi = dQ = \underbrace{T}_{\varphi_1} dS + \underbrace{P}_{\varphi_2} dV \quad (2.14) \rightarrow \frac{\partial \varphi_1}{\partial V} = \frac{\partial T}{\partial V} \neq \frac{\partial \varphi_2}{\partial S} = \frac{\partial P}{\partial S} = 0!$$

$\rightarrow Q(S, V)$ existiert nicht

2.3 Zustandsgleichung (Energiedarstellung)

Das sind:

$$\begin{aligned} T &= T(S, V, N_1, \dots, N_r) \\ P &= P(\quad \quad \quad) \\ \mu_j &= \mu_j(\quad \quad \quad) \end{aligned} \quad (2.15)$$

... äquivalent zur Kenntnis von $U(S, V, N_1, \dots, N_r)$
 Grd: $dU = \dots$ (2.5) lokal integrierbar

extensiv/intensiv:

Es war: $U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots) = \lambda U(S, V, N_1, \dots, N_r)$ (2.16) extensiv!

Wegen: $T(\lambda S, \dots) = \frac{\partial U(\lambda S, \dots)}{\partial \lambda S} \stackrel{(2.16)}{=} \frac{\partial U(S, \dots)}{\partial S} = T(S, \dots)$

$$\rightarrow \begin{aligned} T(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) &= T(S, V, N_1, \dots, N_r) \\ P(\quad \quad \quad) &= P(\quad \quad \quad) \\ \mu_j(\quad \quad \quad) &= \mu_j(\quad \quad \quad) \end{aligned} \quad (2.17)$$

... intensive Größe
 = homogene Fktn. vom Grad 0 ($\lambda^0 = 1$)
 = Darstellung von T, P, μ_j

• Verallgemeinerung: Energiedarstellung

$$U(S, V, N_1, \dots, N_r) \rightarrow U(\underbrace{S, X_1, \dots, X_z}_{\text{(energet.) extensive Parameter}}) \dots \text{ energet. Fundamentalg.}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{X_1, \dots, X_z} \equiv T = T(S, X_1, \dots, X_z) \quad (2.18)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X_j}\right)_{S, \dots, X_{zj}} = P_j = P_j(S, X_1, \dots, X_z)$$

$$\rightarrow dU = T dS + \sum_{j=1}^z P_j dX_j$$

X_j ... verallg. Volumina/Wege } andere Systeme behaltbar
 P_j ... " Drücke/Kräfte } $[P_j dX_j] = [U]$

wichtig: Gesamte Info in U , nur wenn als Fkt. von S, X_j bekannt
 Bsp: $U(T, V, N_1, \dots, N_r): \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, N_1, \dots, N_r} \neq -P$

• einl. System:

(i) innere Energie pro Mol: $u = \frac{U}{N} = u(s, v)$ (2.19)

$\frac{s}{N}$ $\frac{v}{N}$... Molvolumen

(ii) Differential:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s dv$$

mit $\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N} \stackrel{(2.18)}{=} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N} = T$ (2.20a)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -P$$
 (2.20b)

$$\rightarrow \boxed{du = T ds - P dv} \quad (2.21)$$

"Mit einem Mol weiß man alles"