

2.1 Postulat zur inneren Energie & 1. Hauptsatz

- Arbeitsdifferential:

$$dW = \sum_i f_i dx_i \quad (2.3)$$

verallg.
Kraft
intensiv

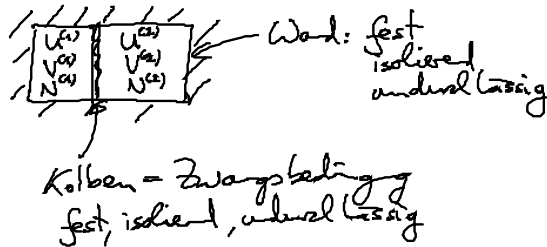
Wegvariable
extensiv

Tabelle: Bsp. s. Folie

<u>NB</u>	$\underline{M}V = \text{magnetisches Moment}$	} extensiv
	$\underline{P}V = \text{elektr. Dipol}$	
	$\underline{\epsilon} \rightarrow \frac{\Delta L}{L}$... relative Längenänderung
	$\frac{\Delta V}{V}$... " Volumen "

2.2 Postulate zur Entropie

- Grundfrage der Thermodynamik:
Geg: abgeschlossenes Gesamtsystem:



→ Postulat II: Externalprinzip → Folie

$$S = S(\{U^{(s)}, V^{(s)}, N^{(s)}, \dots\}) \dots \text{entropische Fundamentale Beziehung}$$

... enthält gesamte Info über System!

- Postulat III: Eigenschaft der Entropie → Folie

→ (i) S ist extensiv

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

Um-
kehr

$$U = U(S, V, N) \quad (2.5)$$

... energetische Fundamentallbeziehung

Postulat II → o.B.

Energie minimum prinzip:
Ummit Minimum an,
bei Lösen von Zwangsbed.

2.3 Folgerungen & 2. Hauptsatz

• Differential von U:

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

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

Zustandsgleichungen:
bestimmen das System

Wann?

Es gilt: Beweis über

(i) Euler-Gleichung (integrale Beziehung)

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

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

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

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0 \quad (2.8)$$

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

• quasi-statische Prozesse:

$$dS = \frac{1}{T} dQ$$

↑
integrierender Faktor

- (i) abgeschl. System: irreversible Prozesse
 $dS \geq 0$
 reversible Prozesse

(ii) offene Systeme:

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

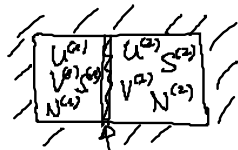
... 2. Hauptsatz der Wärmelehre

• Entropie darstellg:

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

• Gleichgewichtsbedingungen: (Beweis: Übung)

System:



zunächst: fest
 materieundurchlässig
 isoliert

(i) thermisches GG:

Wand: isoliert \rightarrow wärmeleitend

$$dS = 0 \text{ in GG} \rightarrow T^{(1)} = T^{(2)} \quad (2.11)$$

$dS > 0$ außerhalb GG $\hat{=}$ Erfolg

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

(ii) mechanisches GG:

Wand: fest \rightarrow beweglich
 isoliert \rightarrow wärmeleitend

$$dS = 0 \rightarrow \begin{cases} T^{(1)} = T^{(2)} \\ p^{(1)} = p^{(2)} \end{cases} \quad (2.12)$$

$\hat{=}$ Erfolg

(iii) GG für Materiefluss:

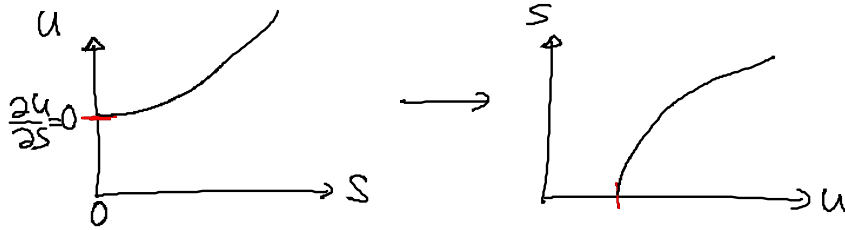
Wand: isoliert \rightarrow wärmeleitend } permeable
 materieundurchlässig \rightarrow durchlässig } Membran

$$dS = 0 \rightarrow \begin{cases} T^{(1)} = T^{(2)} \\ \mu^{(1)} = \mu^{(2)} \end{cases} \quad (2.13)$$

$dS > 0$, außerhalb GG: \rightarrow 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: $\frac{S}{N} \rightarrow 0, N \rightarrow \infty$ " $\frac{S}{N}$ vernachlässigbar klein bei $T=0^+$ "

- alternative Formulierung:

Unerreikbaarheit von $T=0$



2.5 Thermodynamische Potentiale

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

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

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

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

→ Thermodyn. Potentiale:

- (i) für Satz von Kontrollvariablen

Bsp: kontrollierte T statt S
also: $S \rightarrow T$

- (ii) Methode: Legendre-Transform

a) Helmholtz'sche freie Energie: (T, V, N)

$$F(T, V, N) = U - TS$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad (2.15)$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

- Minimumprinzip: „Findet Minimum an bei Löse von Zwangsbed.“
- $F \equiv$ „Arbeitspotential“ = maximal mögliche thermische Arbeitsleistung

$$|\Delta W| \leq -\Delta F \quad (2.16)$$

b) Enthalpie: (S, P, N)

$$H(S, P, N) = U + PV$$

$$V = \frac{\partial H}{\partial P} \quad (2.17)$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN$$

- Minimumprinzip gilt!
- $H \equiv$ „isobares Arbeitspotential“:
- $H =$ isobarer Wärmeinhalt.

$$|\Delta W| \leq -\Delta H \quad (2.18)$$

$$dH \stackrel{P, N}{=} TdS = dQ \quad (2.19)$$

$dP = dN = 0$

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

$$G(T, P, N) = U - TS + PV \stackrel{(2.1)}{=} \mu N$$

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T}, \quad V = \frac{\partial G}{\partial P} \quad (2.20)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

- Minimumprinzip gilt!
- $G \equiv$ „isotherm-isobares“ Arbeitspotential:

$$|\Delta W| \leq -\Delta G \quad (2.21)$$

d) großes Potential: (T, V, μ)

$$\Omega = U - TS - \mu N \stackrel{(2.1)}{=} -PV$$

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T}, \quad N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \quad (2.22)$$

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu$$

→ Stat. Med.
Teildeantworten
schwarzer Strahl

2.6 Antwortkoeffizienten und Maxwell-Relationen

- Antwortkoeff. beschreiben Reaktionen des Systems auf Änderung von Kontrollvariablen

• Beispiel: $N = \text{konstant}$

(i) isobarer Ausdehnungskoeffizient:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \stackrel{(2.20)}{=} \frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \quad (2.23)$$

(ii) isotherme Kompressibilität:

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

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

$$c_P = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{N} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P \stackrel{(2.19)}{=} \frac{1}{N} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \stackrel{(2.20)}{=} -\frac{T}{N} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P \quad (2.25)$$