2.1 Postulat zur inneren Energie

- 1. HS Wärmelehre: $dU = đQ + đW$ (2.2)
- Bsp: für $đW$, quasistatische Prozeßführung (Abfolge von GG-Zuständen!!)

$$\boxed{đW = \sum_i \underbrace{\mathcal{J}_i}_{\substack{\text{verallgemeinerte Kraft} \\ \text{intensiv}}} \, d\underbrace{X_i}_{\substack{\text{Wegvariable} \\ \text{extensiv}}}} \quad (2.3)$$

} zueinander konjugiert

- Tabelle: ⟶ Folie: Bsp. für Arbeitsdifferentiale

NB: $\underline{M}\, V$ = magnetisches Moment } extensiv
$\underline{P}\, V$ = elektr. Dipol "

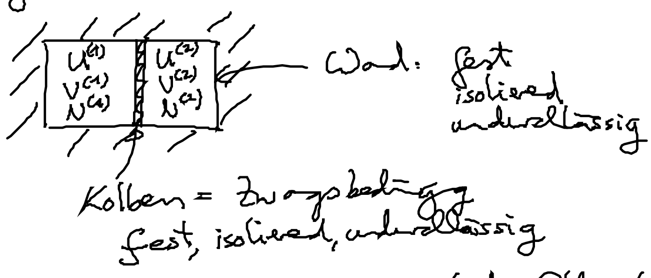
$\underline{\underline{\varepsilon}} \longrightarrow \frac{\Delta L}{L}$ ... rel. Längenänderung & Scherung

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

2.2 Postulate zur Entropie

- Grundfrage der Thermodynamik:

Geg: abgeschlossenes System



Ges: GG-Zustand, wenn man Zwangsbed. fallen läßt

$\longrightarrow$ Postulat II: Extremalprinzip

- Postulat III: Eigenschaften der Entropie $\rightarrow$ Folie

$\longrightarrow$ (i) S ist extensiv

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

$\xrightarrow{\text{Umkehrung}}$ $\boxed{U = U(S,V,N)}$ (2.5)

... energetische Fundamentalbeziehung

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

2.3 Folgerungen & 2. Hauptsatz

- Differential von U:

$$\boxed{\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} dN \\ &\overset{(2.3)}{=} \quad đQ \quad + \quad đW \\ &\overset{(2.3)}{=} T\,dS \quad - P\,dV \quad + \mu\, dN \end{aligned}} \quad (2.6)$$

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

Zustandsgleichungen:
bestimmen das System [genauso viel Info wie in U]

Warum:
Es gilt: s. 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. nötig

- quasistatische Prozesse: $dS = \frac{1}{T}\, đQ$

(integrierender Faktor

- (i) abgeschlossenes System:

$$dS \geq 0$$

irreversible Prozesse ($>$), reversible Prozesse ($=$)

(ii) offene Systeme:

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

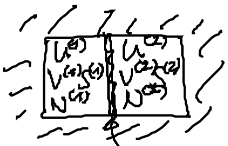
... 2. Hauptsatz der Wärmelehre

- Entropiedarstellung:

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

- Gleichgewichtsbed.: (Beweis: Übungen)

System:



zunächst: fest, materieundurchlässig, isoliert

(i) thermisches GG:

Wand: isoliert $\longrightarrow$ wärmeleitend

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

$$dS = d\left(S^{(1)} + S^{(2)}\right) = \frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}}\,dU^{(1)} + \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}}\,dU^{(2)}$$

$$\& \quad dU^{(1)} = -dU^{(2)}$$

$$\longrightarrow dS = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right) dU^{(1)}$$

$dS > 0$ $\longrightarrow$ Wärmefluß von (1) nach (2) für $T^{(1)} > T^{(2)}$

(ii) mechanisches GG:

Wand: fest $\longrightarrow$ beweglich

isoliert $\longrightarrow$ wärmeleitend

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

$\hat{=}$ Erfahrung

(iii) GG für Materiefluß:

Wand: isoliert $\longrightarrow$ wärmeleitend

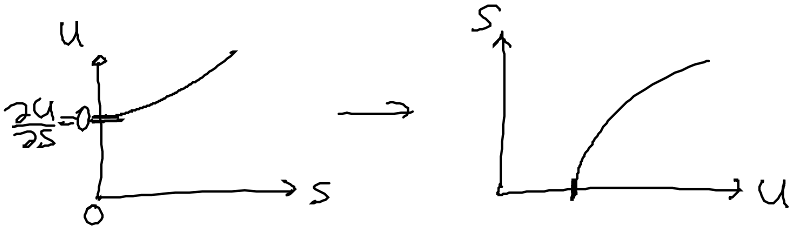
materieundurchlässig $\longrightarrow$ durchlässig

$dS = 0 \longrightarrow \boxed{\begin{array}{l} T^{(1)} = T^{(2)} \\ \mu^{(1)} = \mu^{(2)} \end{array}}$ (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: s. Folie



- S besitzt eindeutigen Nullpunkt (im Gegensatz zu U)
- Formulierung nach Planck (1907)
- Entartung von Grundzustand
  aber $\frac{S}{N} \longrightarrow 0$, $N \longrightarrow \infty$

- alternative Formulierung:
  $\boxed{\text{Unerreichbarkeit von } T=0}$

2.5 Thermodynam. 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!

$\longrightarrow$ thermodynam. Potentiale:

(i) Satz von Kontrollvariablen: Bsp: kontrolliere T statt S
also: $S \rightarrow T$

(ii) Methode: Legendre-Trafo

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

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

- Minimumsprinzip: F nimmt Minimum an bei Lösen von Zwangsbed.
- F ≡ „Arbeitspotential" = maximal mögliche thermische Arbeitsleistung

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

b) Enthalpie: (S, P, N)

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

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

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

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

$\longrightarrow$ chem. Reaktionen!

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

d) großes Potential: (T, V, μ)

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

$\longrightarrow$ Stat. Mech.
Teilchenaustausch
Schwarzer Strahler