

Wiederholung : Thermodyn. Lines

$$S(z) = \sum_{\nu=1}^m g_{\nu}(z) \langle M^{\nu} \rangle$$

$$z = (\langle M_1 \rangle, \dots, \langle M_m \rangle)$$

$$g_{\nu}(z) = g_{\nu}(xz)$$

$$\mathbb{I} = \psi - \lambda_{\nu} \langle M^{\nu} \rangle$$

$$S = -k\mathbb{I} (\langle M^1 \rangle, \dots, \langle M^m \rangle)$$

$$\psi(\lambda_1, \dots, \lambda_m), \quad \frac{\partial \psi}{\partial \lambda_{\nu}} = \langle M^{\nu} \rangle$$

D. Ruelle

$$\langle (\Delta M^{\nu})^2 \rangle = - \frac{\partial \langle M^{\nu} \rangle}{\partial \lambda_{\nu}} = - \frac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda_{\nu}^2}$$

Fluktuation-Dissipation-Theorem

(speziell: Einstein-Beziehung  $\frac{eD}{kT} = \mu$ )

3. Phänomenolog. Thermodynamik

Einfache thermische Systeme (ext. Makrovars.  $U, V, \bar{N}$ )  
thermodyn. konj. Kontaktvar.  $T, P, \mu$ )

→ phänomenolog. Thermodynamik  
für die aus der Statistik abgeleiteten  
makroskop. Größen

2 Möglichkeiten:

(i) Deduktive Entwickl. aus der informations-  
theoretisch eingeführten Entropiegrundfkt.

$S(U, V, \bar{N})$ . Messvorschriften für  $T, U, S$   
[Stumpf-Riechers]

(ii) Induktive, in sich abgeschlossene Entwicklung  
der Phänomenologie aus den Hauptsätzen,  
die Postulate eingeführt [Schlögl]

### 3.1 Die Hauptsätze der Thermodynamik

Nullter Hauptsatz: Sind 2 Systeme im Gleichgewicht  
mit einem 3. System, so sind sie auch untereinander  
im Gleichgewicht.

(folgt in der statist. Begründung aus Gleichheit der  
intensiven Kontaktvar. § 2.4 - Transitivität)

1. Hauptsatz (Energieerhaltungssatz der Thermodynamik)

Wärme als Energieform: Robert Mayer 1843)

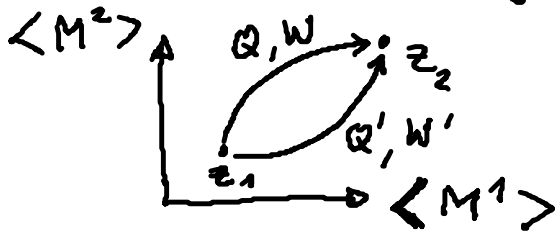
Die innere Energie  $U$  ist eine Zustandsgröße.

Bei materiell abgeschlossener Systeme gilt

$$\boxed{dU = \delta Q + \delta W}$$

$\delta Q$  = dem System zugeführte Wärmemenge

$\delta W$  = am System geleistete Arbeit



$U(z)$  hängt nur vom Zustand ab.  
Zustandsfkt.

$Q, W$  hängen vom Weg ab:  
keine Zustandsfkt.

Quasistat. geleistete Arbeit:

$\delta W = -p dV$  (mech. Volumenarbeit; Arbeitspar.  $V$ )

$\delta W = \gamma dF$  (Oberflächenarbeit; Arbeitspar. Oberfl.  $F$ )  
Oberflächenspann.  $\gamma$

$\delta W = \underline{B} d\underline{M}$  (Magnetisierungsarbeit; Arbeitspar.  $\underline{M}$ )

$\delta W = \varphi dq$  (el. stat. Arbeit; Arbeitspar. Ladung  $q$ )  
el. stat. Pot.  $\varphi$

Andere Formulierung des 1. HS:

$$\boxed{\oint dU = 0}$$

d.h. es gibt kein Perpetuum mobile 1. Art,  
das in einem Kreisprozess Energie produziert.

## 2. Hauptsatz

1. Formulierung (Thomson; Planck):

Wärme kann nicht vollständig in Arbeit  
verwandelt werden, ohne dass irgendwelche weiteren  
Änderungen auftreten.

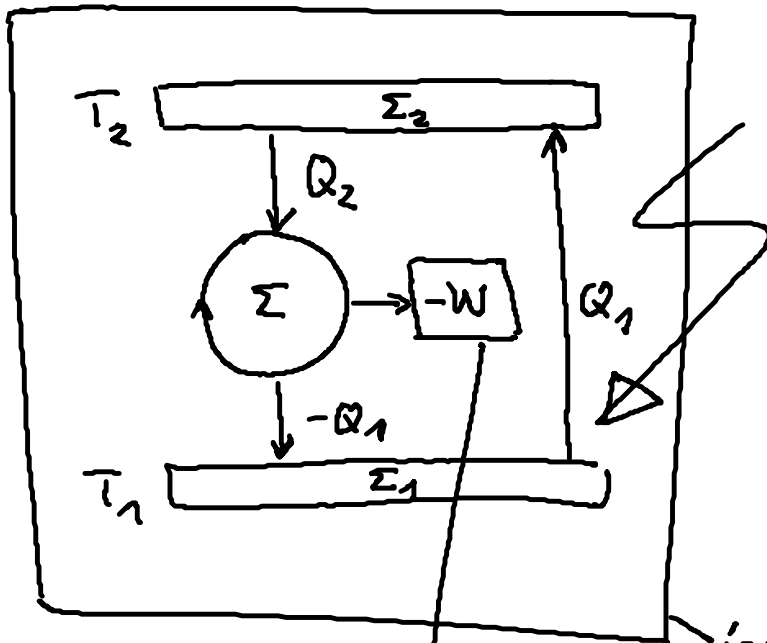
(Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile 2. Art)

(folgt in der statist. Begründung aus der Existenz der Entropie als Zustandsfkt., § 2.7)

## 2. Formulierung (Clausius 1850)

Wärme kann nicht von einem kälteren zu einem wärmeren Körper übergehen, ohne dass weitere Änderungen auftreten.

Äquivalenz folgt aus Carnot'schem Kreisprozess



$$\text{Wirkungsgrad } \eta = \frac{-W}{Q_2}$$

$$1. \text{ HS: } Q_1 + Q_2 + W = 0$$

$$\Rightarrow \eta = 1 + \frac{Q_1}{Q_2}$$

$$2. \text{ HS (1. Form.)} \Rightarrow \eta < 1$$

isoliertes Gesamtsystem  
idealer Arbeitsspeicher