Energie-Darstellung

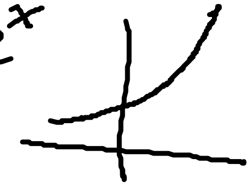
$$U = U(S, V, N) \quad \text{äquivalent zu} \quad S(U, V, N)$$

Ableitung: $\left.\frac{\partial S}{\partial U}\right|_{V,N} = \frac{1}{T} > 0$

$\Longrightarrow$ Entropie S wächst monoton mit U

$\Longrightarrow$ $\exists$ Umkehrfkt $U = U(S, V, N)$

Beispiel $y = e^x$



$\ln x$

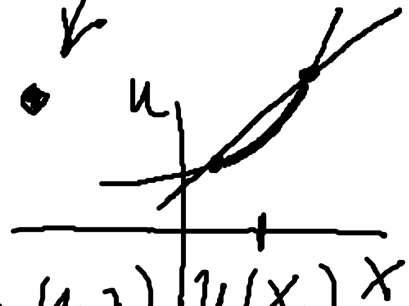
$$dU = T\,dS - p\,dV + \mu\,dN$$

$$\Longrightarrow U = U(S, V, N)$$

<u>Extremalprinzip</u>: Die innere Energie $U(X)$, $X = (S, V, N)$ ist konvex in X

$\Longrightarrow$ Minimalprinzip der inneren Energie.

Beweis: Annahme U sei nicht minimal, dann Energie entnehmen (reversibel) dann diese Energie in Wärme TdS umwandeln $\Rightarrow$ S steigt ↯ zur Maximalität der Entropie.



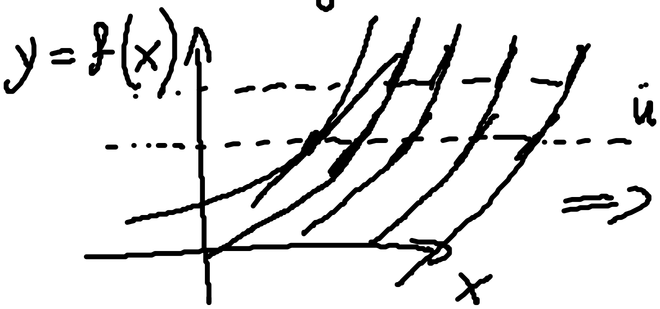
Innere Energie ist konvex

$$U\big(\lambda X_1 + (1-\lambda) X_2\big) \leq \lambda U(X_1) + (1-\lambda)\, U(X_2) \, !$$

Idee: jetzt umtransformieren auf Größen, die z.B. von T, p (intensiven Variablen) abhängigen.

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}\Big|_{V,N}, \quad \frac{p}{T} = -\frac{\partial U}{\partial V}\Big|_{S,N}$$

Wir benötigen hierzu Legendre-Transformationen



übergehen zu $p = f'(x)$

$$\Rightarrow \quad x = (f')^{-1}(p)$$

$$\Rightarrow \quad y = f(x) = f\Big((f')^{-1}(p)\Big) \equiv g(p) = \underline{g(f')}$$

$\Rightarrow \quad f'(x) = g^{-1}(f)$ ist DGL 1. Ordn.

$f(x)$ Lösung, dann auch $f(x+c)$, $c \in \mathbb{R}$.

Beispiel: $\quad y = f(x) = \underline{\underline{\frac{x^2}{2}}}; \quad p = 2x \Rightarrow$

jetzt wäre $\quad f(x) = \frac{p^2}{4} = \frac{1}{4}(f')^2$

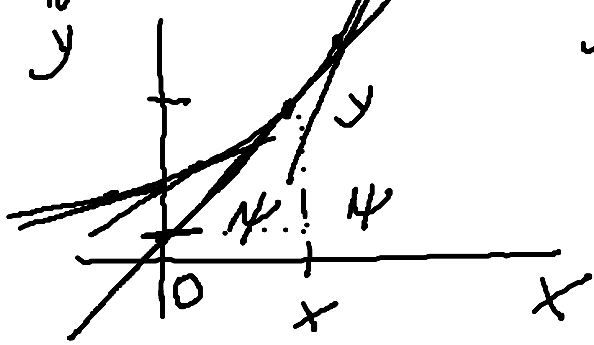
$$\Rightarrow \quad f' = 2\sqrt{f} \Rightarrow \frac{df}{2\sqrt{f}} = dx$$

$$\Rightarrow \quad \sqrt{f} = x + c, \qquad c \in \mathbb{R}$$

$$\Rightarrow \quad f = \underline{\underline{(x+c)^2}}$$

So funktioniert es nicht! Deshalb Legendre-trafo

$y = f(x)$



$\Rightarrow$ Steigung $p = f'(x) = \underline{\frac{y - \Psi}{x - 0}}$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\Psi = \Psi(p) = y - px}$$

Legendre-trafo einer Funktion $f(x)$, $f''(x) > 0$.

$$\underline{d\Psi} = dy - d(px) = dy - dp\,x - p\,dx$$

$$= p\,dx - dp\,x - p\,dx \qquad \frac{dy}{dx} = p$$

$$= \underline{-x\,dp},$$

$$\Rightarrow \quad \underline{x} = \underline{-\frac{d\Psi(p)}{dp}},$$

Freie Energie: Definition

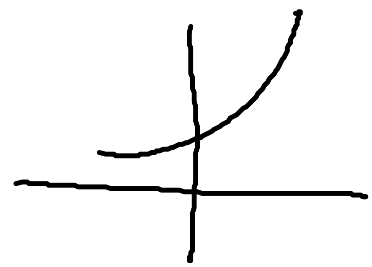
$$F \equiv U(S,V,N) - TS$$

wollen von S nach $T = \frac{\partial U}{\partial S}\Big|_{V,N}$ transformieren

$$dF = dU - d(TS) = \cancel{T\,dS} - p\,dV + \mu\,dN - \cancel{T\,dS} - S\,dT$$

$$dF = -S\,dT - p\,dV + \mu\,dN, \qquad F = F(T,V,N)$$

$$\Longrightarrow \quad S = -\frac{\partial F}{\partial T}\Big|_{V,N}$$



$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}\Big|_{T,N}$$

Bemerkung: Rückblick auf die Mechanik

Lagrangefkt $L(q,\dot q)$ (1 Freiheitsgrad)

$\Longrightarrow \quad p = \frac{\partial L}{\partial \dot q}$ anstelle der $\dot q$

Legendretrafo $\mathcal{H} = \mathcal{H}(q,p) \equiv p\dot q - L(q,\dot q)$

Hier noch wichtig: $\frac{\partial^2 L}{\partial \dot q^2} \neq 0$ $\quad \dot q^4 \quad \frac{1}{2} m \dot q^2$

no

Volumendarstellung

$$U = U(S,V,N) \Longrightarrow V = V(U,S,N)$$

$$+\frac{p}{T} = \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{U,N} > 0$$

V als thermodyn. Potential, Wo nützlich? Extremalprinzip?

Stabilität

Erinnerung: $U(S,V,N)$ ist konvex

Die Matrix ($N=$ const) der 2. Ableitungen

$$D^2U = \begin{pmatrix} \partial^2 U/\partial S^2 & \partial^2 U/\partial S\partial V \\ \frac{\partial^2 U}{\partial V\partial S} & \partial^2 U/\partial V^2 \end{pmatrix}$$

ist positiv definit, $\quad \underline{h}^T D^2U\, \underline{h} > 0$, $|\underline{h}| = 1$

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} > 0$$

$$\Rightarrow \quad |D^2U| > 0$$

Insbesondere folgt $\quad \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{\partial}{\partial S}T = \left.\frac{\partial T}{\partial S}\right|_V =$

$$= \frac{1}{\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V} = \frac{T}{C_V} > 0$$

$$dU = T\,dS - p\,dV$$

$$T\,dS = dU + p\,dV = \left(\underbrace{\left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V}\, dT + \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T dV\right) + p\,\underline{dV},$$

c_V

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial s}{\partial T}\Big|_V = \frac{c_V}{T}$$

$$\Longrightarrow \quad \boxed{c_V(T,V) > 0}$$

Positivität der spezifischen Wärme

$$\frac{\partial x}{\partial y}\Big|_z \frac{\partial y}{\partial x}\Big|_z = 1 \qquad \text{(Übung)}$$

$$\frac{\partial x}{\partial y}\Big|_z \frac{\partial y}{\partial z}\Big|_x \frac{\partial z}{\partial x}\Big|_y = -1$$

Betrachte $x = x(y,z) \Rightarrow dx = \ldots$

Maschinerie: **Der Determinanten-Kalkül**

Funktionen $\vec{f}(\underline{x}) = (u(x,y), v(x,y))$

$\underline{f}$

Matrix der 1. Ableitungen (Jacobi-Matrix oder Funktionalmatrix), deren Determinante

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \det D\vec{f}(\underline{x}) = \begin{vmatrix} \partial u/\partial x & \partial u/\partial y \\ \partial v/\partial x & \partial v/\partial y \end{vmatrix}$$

Kettenregel:

$$\vec{f}(\vec{g}(\vec{x})) = \big(u(t(x,y),s(x,y)),\ v(t(x,y),s(x,y))\big)$$

$$D\vec{f}(\vec{g}) = D\vec{f}\big|_{\vec{g}}\ D\vec{g}\big|_{\vec{x}}$$

$$\Rightarrow \quad \det D\vec{f}(\vec{g}) = \det D\vec{f}\big|_{\vec{g}} \cdot \det D\vec{g}\big|_{\vec{x}}$$

$$\left\| \quad \frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(u,v)}{\partial(t,s)} \cdot \frac{\partial(t,s)}{\partial(x,y)} \quad \right\|$$

$dU = TdS - pdV$

Anmerkung:

$$\frac{\partial u}{\partial x}\bigg|_{y} = \frac{\partial(u,y)}{\partial(x,y)},$$

$$v(x,y) \equiv y$$

Jetzt betrachte

$$0 < \begin{vmatrix} \partial^2 U/\partial S^2 & \partial^2 U/\partial V\partial S \\ \partial^2 U/\partial S\partial V & \partial^2 U/\partial V^2 \end{vmatrix} = \frac{\partial\left(\frac{\partial U}{\partial S}\Big|_V,\ \frac{\partial U}{\partial V}\Big|_S\right)}{\partial(S,\ V)}$$

$$= \frac{\partial(T,-p)}{\partial(S,V)} = -\frac{\partial(T,p)}{\partial(S,V)} = -\frac{\partial(T,p)}{\partial(T,V)}\frac{\partial(T,V)}{\partial(S,V)}$$

$$= -\frac{\partial p}{\partial V}\Big|_T \cdot \frac{\partial T}{\partial S}\Big|_V = -\frac{1}{\underbrace{\frac{\partial V}{\partial p}\Big|_T}} \; \frac{1}{\underbrace{\underbrace{\frac{\partial S}{\partial T}\Big|_V}_{T/C_V}}_{>0}}$$

Definition: isotherme Kompressibilität

$$K_T \equiv -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p}\Big|_T > 0$$

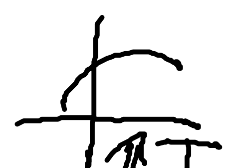
$$\Rightarrow \quad \boxed{K_T > 0}$$

Stabilitätsbedingung.

Minimalprinzip der freien Energie

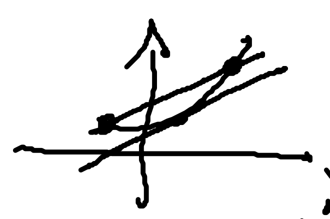
$N = \text{const.}$ $\qquad dF = -S\,dT - p\,dV$

$$\frac{\partial^2 F(T,V)}{\partial T^2} = -\frac{\partial S}{\partial T}\Big|_V = -\frac{T}{C_V} < 0$$



$\Rightarrow$ F ist konkav in T

$$\frac{\partial^2 F(T,V)}{\partial V^2} = -\frac{\partial p}{\partial V}\Big|_T = \frac{V}{K_T} > 0$$



$\Rightarrow$ F ist konvex in V

$\Rightarrow$ Die freien Energie F für einen GG zustand (V,T) ist bei fester Temperatur minimal relativ zur Summe der freien Energien der gehemmten GG zustände (V_1,T), $(V-V_1,T)$.

Joule-Thomson Prozeß, Enthalpie

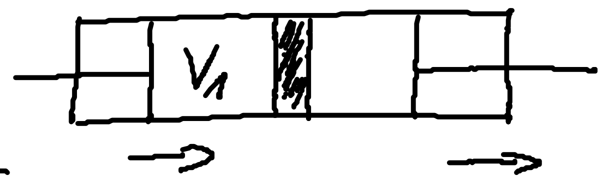
$$H \equiv U + pV = U - \frac{\partial U}{\partial V} V$$

$$dH = dU + p\,dV + V\,dp = T\,dS + V\,dp$$

$$\Longrightarrow H = H(S, p)$$

Nützlich für Prozesse mit $dp = 0$.

Gas im Kolben



$p_1 = \text{const}$ (links)

$p_2 = \text{const}$ (rechts)

das System ist isoliert, kein Wärmeaustausch

Bilanz der Arbeit: mechanische Arbeit $p_1 V_1 - p_2 V_2$

$$= U_2 - U_1$$

(1. HS, Energieerhaltung)

$\Longrightarrow$ im JT Prozeß $\quad U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2$

$$\Longrightarrow H_1 = H_2$$

Enthalpie konstant

$$\left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_H \equiv \delta \qquad \text{Joule-Thomson Koeffizient}$$