

## 2.1 Postulate zur inneren Energie

- 1. HS Wärmelehre:  $dU = dQ + dW$  (2.2)
- Bsp: für  $dW$ , quasistatische Prozessführung (Abfolge von GG-Zustände!!)

$$dW = \sum_i \underbrace{F_i}_{\substack{\text{verallgemeinerte Kraft} \\ \text{intensiv}}} d\underbrace{X_i}_{\substack{\text{Wegvariable} \\ \text{extensiv}}} \quad (2.3)$$

} zueinander konjugiert

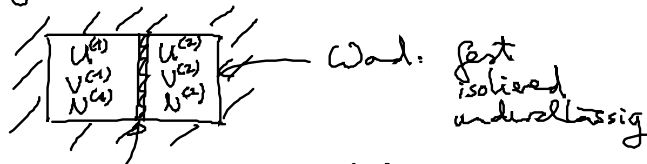
- Tabelle: → Folie: Bsp. für Arbeitsdifferenziale

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

$\cong \rightarrow \frac{\Delta L}{L} \dots \text{rel. Länge \u00e4nderung}$  &  $\Delta S$  \u00e4nderung  
 $\frac{\Delta V}{V} \dots \text{ " Volumen \u00e4nderung}$

## 2.2 Postulate zur Entropie

- Grundfrage der Thermodynamik:  
Geg: abgeschlossenes System



Kolben = Zwangbedingung  
fest, isoliert, undurchlässig

Ges: GG-Zustand, wenn man Zwangbed. f\u00fcllen l\u00e4sst

→ Postulat II: Extensivitätsprinzip

• Postulat III: Eigenschaften der Entropie → Folie

→ (i)  $S$  ist extensiv

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

Umkehrung →  $U = U(S, V, N)$  (2.5)

... energetische Fundamentallösung

Postulat II  $\xrightarrow{\text{o.B.}}$  Energie minimumsprinzip  
U nimmt Minimum an, bei  
Lose von Zwangsbed.

### 2.3 Folgerungen & 2. Hauptsatz

• Differential von  $U$ :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} dN$$

(2.3)  $\quad \delta Q \quad + \quad \delta W$

(2.3)  $\quad = T dS - P dV + \mu dN$

(2.5)

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

Zustandsgleichung: bestimme das System [genauso viel Info wie in  $U$ ]

Wann:

Es gilt: s. Übung

(i) Euler-Gleichung (integrale Beziehung)

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

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

(ii) Gibbs-Duhem-Gl.: (differentialle Beziehung)

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

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

• quasistatische Prozesse:  $dS = \frac{1}{T} \delta Q$

(integrierender Faktor)

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

(ii) offene Systeme:

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

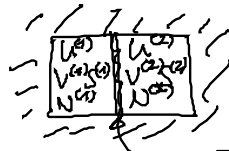
... 2. Hauptsatz der Wärmelehre

• Entropiedarstellung:

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

• Gleichgewichtsbed.: (Beweis: Übung)

System:



zusätzlich: fest  
 materienundurchlässig  
 isoliert

(i) thermisches GG:

Wand: isolierend  $\rightarrow$  wärmeleitend

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

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

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

$$dS > 0 \rightarrow dS = \left( \frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)}$$

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

(ii) mechanisches GG:

Wand: fest  $\rightarrow$  beweglich

isolierend  $\rightarrow$  wärmeleitend

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

$\hat{=}$  Erfolg

(iii) GG für Materieflyß:

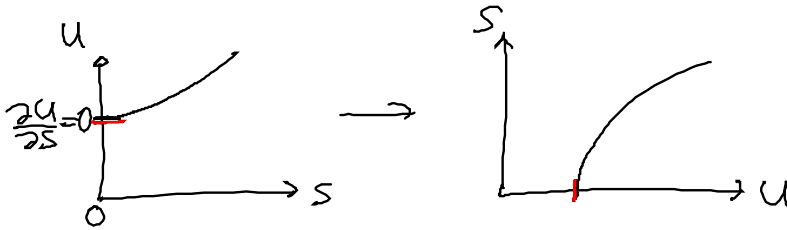
Wand: isolierend  $\rightarrow$  wärmeleitend  
 materienundurchlässig  $\rightarrow$  durchlässig

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

$dS > 0$ , außerhalb GG  $\rightarrow$  Materie fließt von (1) nach (2)  
für  $\mu^{(1)} > \mu^{(2)}$

## 2.4 Das Nernst-Postulat: 3. Hauptsatz

• Postulat IV: s. Folie



- S besitzt eindeutige Nullpunkt: (im Gegensatz zu U)
- Formulierung nach Planck (1907)
- Entartung vom Grundzustand  
aber  $\frac{S}{N} \rightarrow 0, N \rightarrow \infty$

• alternative Formulierung:

Unreichbarkeit von  $T=0$

## 2.5 Thermodynam. Potentiale

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

$\rightarrow$  Thermodynam. Potentiale:

- (i) Satz von Kontrollvariablen. Bsp: Anstelle von T statt S  
also:  $S \rightarrow T$
- (ii) Methode: Legende-Transform

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

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

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

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

b) Enthalpie:  $(S, P, N)$

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

- Minimumprinzip gilt!
- $H \equiv$  „isobares Arbeitspotential“:  $|\Delta W| \leq -\Delta H \quad (2.18)$
- $H \equiv$  isobaren Wärmeinhalt:  $dH = TdS = \delta Q!$  (2.19)  
 $dP = dU = 0$

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

$$\begin{aligned} G(T, P, N) &= U - TS + PV \stackrel{(2.7)}{=} \mu N & \rightarrow \text{chem. Potential!} \\ S &= -\frac{\partial G}{\partial T}, \quad V = \frac{\partial G}{\partial P} & (2.20) \\ dG &= -SdT + VdP + \mu dN \end{aligned}$$

- Minimumprinzip gilt!
- $G \equiv$  „isotherm-isobares“ Arbeitspotential:  $|\Delta W| \leq -\Delta G \quad (2.21)$

d) großes Potential:  $(T, V, \mu)$

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

$\rightarrow$  Stat. Mech.  
Teilchenaustausch  
Schwache Wechselw.