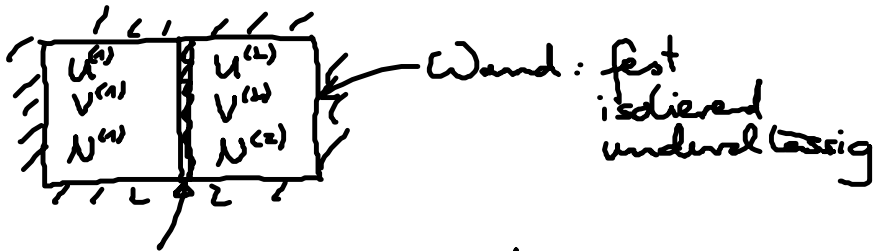


## 2.2 Postulate zur Entropie

- Grundfragen der Thermodynamik  
Geg: abgeschlossenes Gesamtsystem:



Kolben = Zwangsbed.  
 fest, isoliert, unverrückbar

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

→ Postulat II: Extremalprinzip → Folie

$$S = S(\{U, V, N, \dots\}) \dots \text{entropische Fundamentallbeziehung}$$

... enthält gesamte Info über System!

• Postulat III: Eigenschaft der Entropie → Folie

→ (i)  $S$  ist extensiv

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

$$\xrightarrow[\text{Kehlg.}]{\text{Um-}} \boxed{U = U(S, V, N)} \quad (2.5)$$

... energetische Fundamentallbeziehung

Postulat II: → o.B.

**Energieminimumprinzip:**  
 $U$  nimmt Minimum an, bei  
 Lösen von Zwangsbed.

## 2.3 Folgerungen & 2. Hauptsatz

• Differential von U:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} dN$$
$$(2.3) \quad T dS - P dV + \mu dN$$

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

Zustandsgleichungen:  
bestimmen das System

Wann?

Es gilt:

(i) Euler-Gleichung (integral Beziehung)

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

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

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

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0$$

$\rightarrow \mu = \mu(T, P) \dots$  nur 2 Zustandgl. nötig

• quantitative Prozesse:

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

↑  
integrierender Faktor

• (i) ab geschlossenes System:  
irreversible Prozesse

$$dS \geq 0$$

↙ reversible Prozess

(ii) offene Systeme:

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

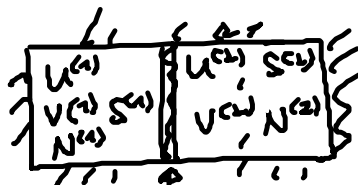
... 2. Hauptsatz der Wärmelehre

• Entropie darstellbar:

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

• Gleichgewichtszustand: (Keine Übergänge)

System:



inschränkt fest  
material undurchlässig  
isoliert

(i) thermisches GG:

Wand: isoliert  $\rightarrow$  wärmeleitend

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

$dS > 0$  außerhalb GG  $\rightarrow$  Wärmefluss von (1) nach (2) für  $T^{(1)} > T^{(2)}$

(ii) mechanisches GG:

Wand: fest  $\rightarrow$  beweglich  
isoliert  $\rightarrow$  wärmeleitend

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

$\hat{=}$  Erfolgt

(iii) GG für Materialfluss:

Wand: isoliert  $\rightarrow$  wärmeleitend  
material undurchlässig  $\rightarrow$  durchlässig

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

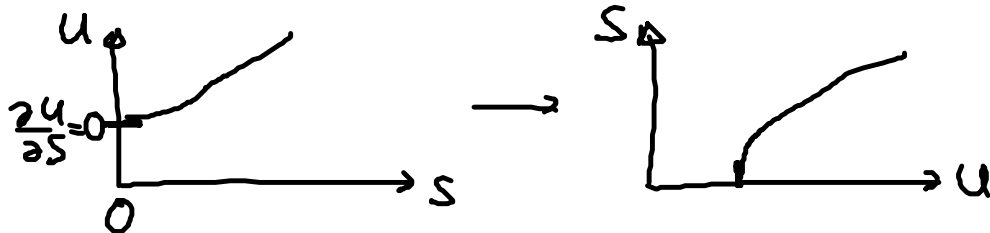
$dS > 0$ , außerhalb GG  $\rightarrow$  Material fließt von (1) nach (2)  
für  $\mu^{(1)} > \mu^{(2)}$

## 2.4. Das Nernst-Postulat: 3. Hauptsatz

• Postulat IV:

$$\boxed{\text{Für jede Variablenante } V, N, \dots \text{ gilt}} \quad (2.14)$$

$$S=0 \text{ bei } T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = 0$$



- $S$  besitzt eindeutigen Nullpunkt, im Gegensatz zu  $U$
- Formulierung nach Planck (1907)
- Entangung von Grundzustand!?

aber:  $\frac{S}{N} \rightarrow 0, N \rightarrow \infty$  "  $\frac{S}{N}$  vernachlässigbar klein bei  $T=0$  "

• alternative Formulierung:

$$\boxed{\text{Unerschbarkeit von } T=0}$$

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

→ Thermodynamische Potentiale:

(i) für Sätze von Kontrollvariablen:

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

(ii) Methode der Lagrange-Trafo:

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

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

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

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

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

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

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

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

$$dH = TdS = \delta Q!! \quad (2.19)$$

$\uparrow$   
 $dP = dU = 0$

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

$$G(T, P, N) = U - TS + PV \stackrel{(2.20)}{=} \mu N \quad \rightarrow \text{chem. Reaktionen!}$$

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T}, \quad U = \frac{\partial G}{\partial P}$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \quad (2.20)$$

• Minimums prinzip gilt!

•  $G \equiv$  „isotherm-isobare“ Arbeitspotential:  $|dW| \leq -\Delta G$  (2.21)

d) großes Potential:  $(T, V, \mu)$

$$\Omega = U - TS - \mu N \stackrel{(2.22)}{=} -PV \quad \rightarrow \text{Stat. Mech.: Teilchenensemble, schwarzer Strahler}$$

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

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

## 2.6 Antwortkoeffizienten und Maxwell-Relationen

• Antwortkoeff. beschreiben Reaktion des Systems auf Änderung von Kontrollvariablen

• Beispiele:  $N = \text{konstant}$

(i) thermischer 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  $P = \text{konstant}$ :

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

(iv) molare spezifische Wärme bei  $V = \text{konstant}$ :

$$c_v = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{N} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_v = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \stackrel{(2.15)}{=} - \frac{1}{N} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_v \quad (2.26)$$

NB:  $c_p > c_v$ , weil neben Arbeit für Expansion nötig ist bei  $P = \text{konstant}$

• Maxwell-Beziehungen: aus Integrabilitätsbedingung für Differentiale

Bsp:  $dU = TdS - PdV + \mu dN$

$$\rightarrow \frac{\partial T}{\partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = - \frac{\partial P}{\partial S} !$$

• Es gilt:

$$c_p = c_v + \frac{TV\alpha^2}{N\kappa_T} \quad (2.27)$$

NB: Durch Minimalset  $\{c_v, \alpha, \kappa_T\}$  lassen sich alle 2. Ableitungen von Potentials darstellen