

Energie-Darstellung

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

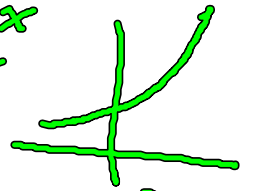
äquivalent zu $S(U, V, N)$

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

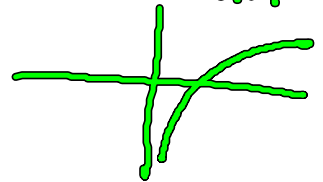
\Rightarrow Entropie S wächst monoton mit U

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

Beispiel $y = e^x$



$\ln x$



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

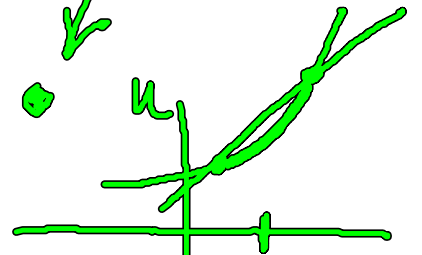
$$\Rightarrow U = U(S, V, N)$$

Extremalprinzip: Die innere Energie $U(X)$,

$X = (S, V, N)$ ist konvex in X

\Rightarrow Minimalprinzip der inneren Energie.

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



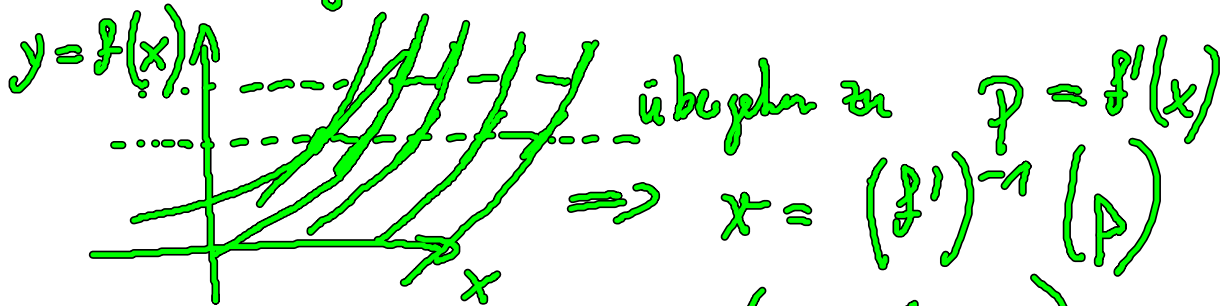
Inner Energie ist konvex

$$U(\lambda X_1 + (1-\lambda)X_2) \leq \lambda U(X_1) + (1-\lambda)U(X_2) \quad *$$

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

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N}, \quad P = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N}$$

Wir benötigen hierzu Legendre-Transformationen



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

$$\Rightarrow y = \underbrace{f(x)} = f\left((f')^{-1}(p)\right) = g(p) = \underline{g(f')}$$

$\Rightarrow f'(x) = g^{-1}(f)$ ist DGL 1. Ord. $f(x)$ Lösung, dann auch $f(x+c)$, $c \in \mathbb{R}$.

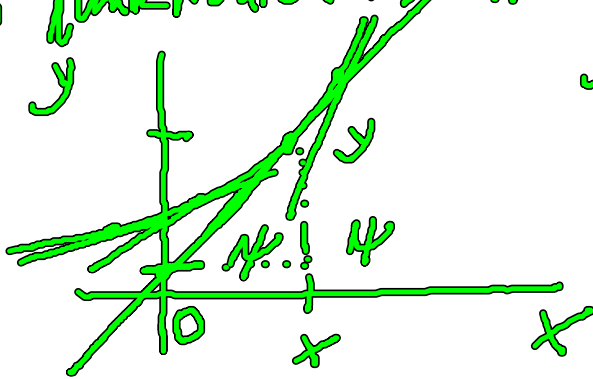
Beispiel: $y = f(x) = \frac{x^2}{4}$; $p = 2x \Rightarrow$
 jetzt wäre $f(x) = \frac{p}{4} = \frac{1}{4}(f')^2$

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

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

$$\Rightarrow f = \frac{(x+c)^2}{4}$$

So funktioniert es nicht! Deshalb Legendetransf $y = f(x)$



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

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

Legendetransf
eine Funktion

$$\underline{d\psi} = dy - d(px) = dy - dp \cdot x - p \cdot dx, \quad f(x), \quad f''(x) > 0.$$

$$= p \cdot dx - dp \cdot x - p \cdot dx \quad \frac{dy}{dx} = p$$

$$= -x \cdot dp$$

$$\Rightarrow \underline{x} = - \frac{d\psi(p)}{dp}$$

Freie Energie: Definition

$$F = U(S, V, N) - TS$$

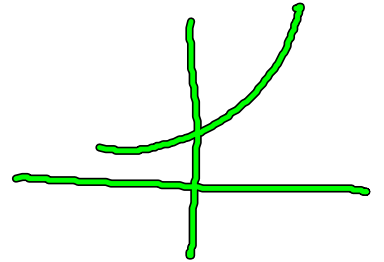
wollen von S nach $T = \frac{\partial U}{\partial S} |_{V, N}$ transformieren

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

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

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

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



Bemerkung: Rückblick auf die Mechanik

Lagrangefunktion $L(q, \dot{q})$ (1 Freiheitsgrad)

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

$$\text{Legendetransf.} \quad \mathcal{H} = \mathcal{H}(q, p) = p\dot{q} - L(q, \dot{q})$$

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

Volumendarstellung

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

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

V als thermodyn. Potential,

Wo nichtlich?
Extremprinzip?

Stabilität

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

Die Matrix ($N = \text{const}$) der 2. Ableitungen

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

ist positiv definit,

$$\vec{h}^T D^2 U \vec{h} > 0$$

$$|\vec{h}| = 1$$

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

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

Insbesondere folgt

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{\partial}{\partial S} T = \frac{\partial T}{\partial S} \Big|_V =$$

$$= \frac{1}{\frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V} = \frac{T}{C_V} > 0$$

$$dU = T dS - p dV$$

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

$$\rightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = \frac{c_V}{T}$$

\Rightarrow

$$\boxed{C_V(T, V) > 0}$$

Positivität der spezifischen Wärme

$$\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_z = 1 \quad (\text{Übung})$$

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

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

Maaschinerie: Der Determinanten-Kalkül

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

Matrix der 1. Ableitungen | JACOBI-Matrix oder Funktionalmatrix | dieses Determinante

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

Rechenregel:

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

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

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

$$\left\| \frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(u,v)}{\partial(t,s)} \cdot \frac{\partial(t,s)}{\partial(x,y)} \right\| \quad \left. \begin{array}{l} dU = Tds \\ -pdV \end{array} \right\}$$

Anwendung:

$$\left. \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{y} = \frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} \right\}$$

$$v(x,y) = y$$

Zweit betrachte

$$0 < \left| \frac{\partial^2 u / \partial s^2}{\partial^2 u / \partial s \partial v} \quad \frac{\partial^2 u / \partial v^2}{\partial^2 u / \partial s \partial v} \right| = \frac{\partial \left(\frac{\partial u}{\partial s} \Big|_v, \frac{\partial u}{\partial v} \Big|_s \right)}{\partial(s, v)}$$

$$= \frac{\partial(T, -p)}{\partial(s, v)} = - \frac{\partial(T, p)}{\partial(s, v)} = - \frac{\partial(T, p)}{\partial(T, v)} \frac{\partial(T, v)}{\partial(s, v)}$$

$$= - \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_T \cdot \frac{\partial T}{\partial S} \Big|_V = - \frac{1}{\frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T} \frac{1}{\frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V}$$

Definition: isotherme Kompressibilität $\frac{T}{C_V} > 0$

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

\Rightarrow $K_T > 0$

Stabilitätsbedingung.

Minimalprinzip der Freien Energie

$N = \text{const.}$ $dF = -SdT - p dV$

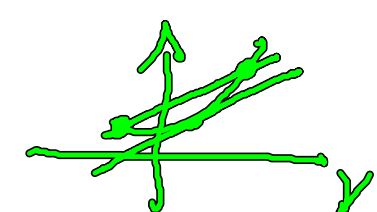
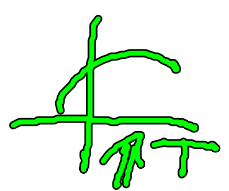
$$\frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial T^2} = - \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V = - \frac{1}{C_V} < 0$$

$\Rightarrow F$ 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 freie Energie F für einen GG Zustand (V, T) ist bei jeder Temperatur minimal relativ zur Summe der freien Energie der getrennten GG Zustände (V_1, T) , $(V - V_1, T)$.



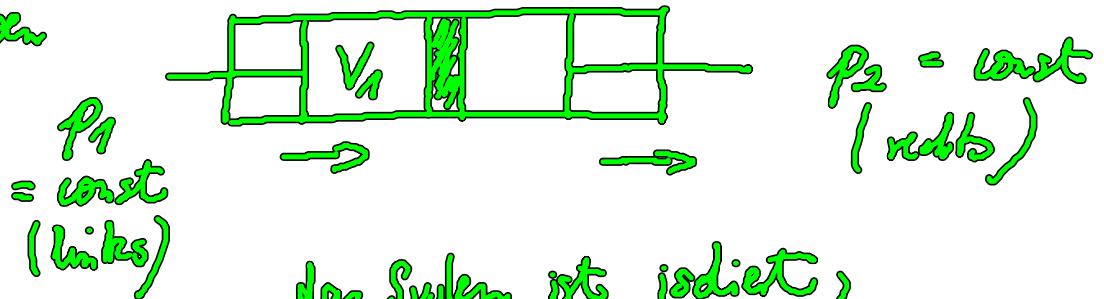
Joule-Thomson Prozess, Enthalpie

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

$$dH = dU + p dV + V dp = T dS + V dp \Rightarrow H = H(S, p)$$

Nützlich für Prozesse mit $dp = 0$.

Gas im Kolben



das System ist isoliert,
kein Wärmeaustausch

Bilanz der Arbeit:

$$\text{mechanische Arbeit } p_1 V_1 - p_2 V_2 = U_2 - U_1$$

(1. HS, Energieerhaltung)

\Rightarrow in JT Prozess

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2$$

$$\Rightarrow H_1 = H_2$$

Enthalpie konstant

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