2.3 Folgerungen z. 2. Hauptsatz

-
$$\boxed{\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right) dN \\ &\overset{(2.3)}{=} T\,dS - P\,dV + \mu\,dN \\ &= đQ + đW \end{aligned}} \qquad (2.6)$$

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

(unter P, μ, T:) Zustandsgl.:
bestimmen das System
Warum?

Es gilt: Beweis Übungen

(i) Euler-Gleichung (integrale Beziehung)

$$\boxed{U = TS - PV + \mu N} \qquad (2.7)$$

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

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

$$\boxed{S\,dT - V\,dP + N\,d\mu = 0} \qquad (2.8)$$

$\longrightarrow \mu = \mu(T, P)$ ... nur 2. Zustandsgleichungen

• quasistatische Prozesse:

$$dS = \frac{1}{T}\, \text{đ}Q$$

integrierender Faktor

• (i) abgeschlossenes System: $[\text{đ}Q = 0]$

$$dS \underset{\text{reversibler Prozess}}{\overset{\text{irreversibler Prozess}}{\geq}} 0$$

(ii) offene System:

$$\boxed{dS \underset{\text{reversibel}}{\overset{\text{irreversibel}}{\geq}} \frac{\text{đ}Q}{T}} \qquad (2.9)$$

... 2. Hauptsatz der Wärmelehre

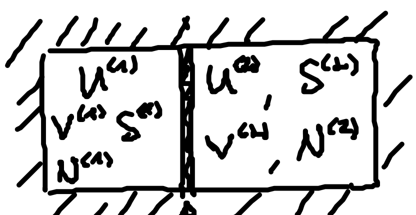
• Entropiedarstellung:

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

(Beweis: Übungen)

• Gleichgewichtsbedingungen: (Beweis: Übungen)

System:



zunächst: fest
materieundurchlässig
isolierend

(i) thermisches GG:

Wand: isolierend $\longrightarrow$ wärmeleitend

$dS = 0$ in GG $\longrightarrow$ $\boxed{T^{(1)} = T^{(2)}}$ (2.11)

$dS > 0$ außerhalb des GG

↳ Wärmefluß von (1) nach (2) für $T^{(1)} > T^{(2)}$

[Wärmestrom: $\vec{j} = -\kappa \nabla T$]

(ii) mechanisches GG:

Wand: fest $\longrightarrow$ beweglich

isolierend $\longrightarrow$ wärmeleitend

$dS = 0 \longrightarrow \boxed{\begin{array}{c} T^{(1)} = T^{(2)} \\ p^{(1)} = p^{(2)} \end{array}}$ (2.12)

≙ Erfahrung

(iii) GG für Materiefluß

Wand: isolierend $\longrightarrow$ wärmeleitend

materieundurchlässig $\longrightarrow$ durchlässig

$dS = 0 \longrightarrow \boxed{\begin{array}{c} T^{(1)} = T^{(2)} \\ \mu^{(1)} = \mu^{(2)} \end{array}}$ (2.13)

$dS > 0$, außerhalb GG $\longrightarrow$ Materiefluß von (1) nach (2)

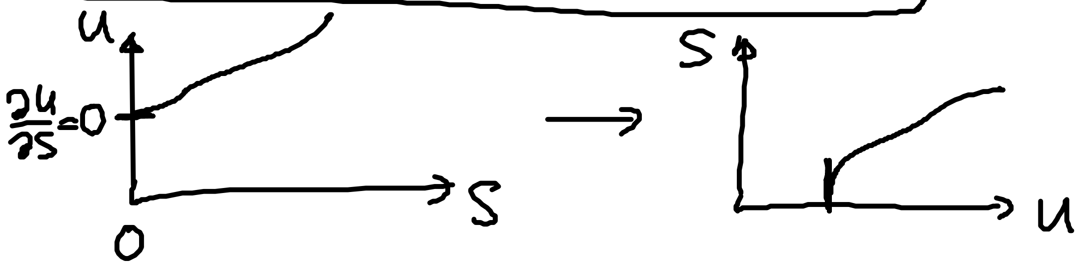
für $\mu^{(1)} > \mu^{(2)}$

[Teilchenstrom: $\vec{j} = -M \nabla \mu$]

2.4. Das Nernst-Postulat: 3. Hauptsatz

• Postulat IV:

$$\boxed{\text{Für jeden Variablensatz } V, N, \ldots \text{ gilt} \quad S = 0 \quad \text{bei} \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N,\ldots} = 0}$$



• S besitzt eindeutigen Nullpkt. im Gegensatz zu U

• Formulierung nach Planck (1907)

• alternative Formulierung:

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

• Entartung vom Grundzustand!?

aber: $\frac{S}{N} \longrightarrow 0, \quad N \longrightarrow \infty$

2.5 Thermodynamische Potentiale

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

(ii) $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T(S,V,N) \longrightarrow S(T,V,N)$

$$\longrightarrow U(S(T,V,N),V,N) \longrightarrow U(T,V,N)$$

Problem $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} \neq -P$ ... Infoverlust!

$\longrightarrow$ thermodynam. Potentiale:

(i) für Satz von Kontrollvariablen.

Bsp: kontrolliere T statt S

also $S \to T$

(ii) Methode: Legendre-Trafo

a) (Helmholtzsche) freie Energie: (T, V, N)

- $$\boxed{\begin{aligned} F(T,V,N) &= U - TS \\ S &= -\frac{\partial F}{\partial T} \\ dF &= -S\,dT - P\,dV + \mu\,dN \end{aligned}} \quad (2.15)$$

$\left[P = -\frac{\partial F}{\partial V} \text{ ?? } \right]$

- Minimumsprinzip: F nimmt Minimum an bei Lösen von Zwangsbed.
- $F \equiv$ „Arbeitspotential" = maximal mögliche therm. Arbeitsleistung

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

b) Enthalpie: (S, P, N)

- $$\boxed{\begin{aligned} H(S,P,N) &= U + PV \\ V &= \frac{\partial H}{\partial P} \\ dH &= T\,dS + V\,dP + \mu\,dN \end{aligned}} \quad (2.17)$$

- Minimumsprinzip gilt!
- $H \equiv$ „isobares Arbeitspotential": $|\Delta W| \leq -\Delta H$ (2.18)
- $H \equiv$ isobarer Wärmeinhalt: $dH \underset{dP = dN = 0}{=} T\,dS = đQ$!! (2.19)

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

- $$\boxed{\begin{aligned} G(T,P,N) &= U - TS + PV \overset{(2.7)}{=} \mu N \\ S = -\frac{\partial G}{\partial T}&, \quad V = \frac{\partial G}{\partial P} \\ dG &= -S\,dT + V\,dP + \mu\,dN \end{aligned}} \qquad (2.20)$$

→ chem. Reaktionen!

- Minimumsprinzip gilt!
- $G \equiv$ „isotherm-isobares" Arbeitspotential: $|\Delta W| \leq -\Delta G$ (2.21)

d) großes Potential: (T, V, μ)

$$\boxed{\begin{aligned} \Omega &= U - TS - \mu N \underset{(2.7)}{=} -PV \\ S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T}&, \quad N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \\ d\Omega &= -S\,dT - P\,dV - N\,d\mu \end{aligned}}$$

→ Stat. Mechanik
Teilchenaustausch
schwarzer Strahler