

# 1 Hauptsätze der Thermodynamik

$\mathcal{A}$	Menge aller atomischen Systeme, e.g. $\mathcal{A} = \{A_1, A_2, A_3\}$
$\mathcal{S}$	Menge aller Systeme; $\vee$ steht für die Zusammensetzung von Systemen e.g. $\mathcal{S} = \{A_1, A_2, A_3, A_1 \vee A_2, A_1 \vee A_3, A_2 \vee A_3, A_1 \vee A_2 \vee A_3\}$ $\wedge$ steht für den Schnitt von Systemen
$\text{Sub}(\mathcal{S})$	Menge aller Subsysteme von $S \in \mathcal{S}$ ; $\text{Sub}(S) := \{S' \in \mathcal{S} : S' \vee S = S\}$ e.g. $\text{Sub}(A_1 \vee A_2) = \{A_1, A_2, A_1 \vee A_2\}$
$\text{Atom}(\mathcal{S})$	Menge aller atomischen Subsysteme von $S \in \mathcal{S}$ ; $\text{Atom}(\mathcal{S}) := \{A \in \mathcal{A} : A \in \text{Sub}(\mathcal{S})\}$ e.g. $\text{Atom}(A_1 \vee A_2) = \{A_1, A_2\}$
$\mathcal{P}$	Menge aller Prozesse; $\circ$ steht für die Komposition von Prozessen
$\Sigma_A$	Zustandsraum von $A \in \mathcal{A}$ , e.g. falls $A$ ein ideales Gas ist: $\sigma = (p, V) \in \Sigma_A = \mathbb{R}_{>0}^{\times 2}$
$\Sigma_S$	Zustandsraum von $S \in \mathcal{S}$ , e.g. falls $S = A_1 \vee A_2$ , dann $\sigma = (\sigma_1, \sigma_2) \in \Sigma_S = \Sigma_{A_1} \times \Sigma_{A_2}$
$[p]_S$	Anfangszustand des Prozesses $p \in \mathcal{P}$ auf $S \in \mathcal{S}$
$[p]_S$	Endzustand des Prozesses $p \in \mathcal{P}$ auf $S \in \mathcal{S}$ e.g. falls $p$ ein Prozess von $\sigma_1 \in \Sigma_S$ nach $\sigma_2 \in \Sigma_S$ ist: $[p]_S = \sigma_1$ , $[p]_S = \sigma_2$
$\mathcal{P}_S$	Menge aller Arbeitsprozesse auf $S \in \mathcal{S}$ $\mathcal{P}_S := \{p \in \mathcal{P} : [p]_{S'} \text{ ist definiert genau dann wenn } S' \in \text{Sub}(S)\}$

Ein System  $S \in \mathcal{S}$  ist *involviert im Prozess*  $p \in \mathcal{P}$  (oder: ein Prozess  $p \in \mathcal{P}$  *wirkt unter anderem auf*  $S \in \mathcal{S}$ ) falls  $\exists A \in \text{Atom}(S)$  so, dass  $[p]_A$  definiert ist.

Ein Prozess  $p \in \mathcal{P}$  ist *zyklisch auf* (oder: *ein Kreisprozess auf*)  $S \in \mathcal{S}$  falls  $[p]_S = [p]_S$ .

Ein Prozess  $p \in \mathcal{P}$  ist ein *Identitätsprozess auf*  $S \in \mathcal{S}$  falls  $p$  zyklisch auf  $S$  ist und  $p \in \mathcal{P}_S$ .  
(Notationskonvention: Falls  $p \equiv \text{id}_S^\sigma$  ein Identitätsprozess auf  $S$  ist, so gilt  $[p]_S = \sigma = [p]_S$ .)

Ein Arbeitsprozess  $p \in \mathcal{P}_S$  ist *reversibel* falls  $\exists p^{\text{rev}} \in \mathcal{P}_S$  so, dass  $p^{\text{rev}} \circ p$  ein Identitätsprozess auf  $S$  ist. Jedes solche  $p^{\text{rev}}$  wird als ein *Umkehrprozess für*  $p$  bezeichnet.

Allgemeiner: Für  $p \in \mathcal{P}$  sei  $\bar{S}$  die Zusammensetzung all jener atomischen Systeme in  $\mathcal{A}$ , die in  $p$  involviert sind. Dann bezeichnen wir  $p$  als *reversibel*, falls  $p$  betrachtet als ein Arbeitsprozess auf  $\bar{S}$  reversibel ist (i.e. falls  $p \in \mathcal{P}_{\bar{S}}$  reversibel ist).

**1. Hauptsatz.** (Postulat) Für jedes System  $S \in \mathcal{S}$  gilt:

- Zu jedem Paar von Zuständen  $\sigma_1, \sigma_2 \in \Sigma_S$  gibt es einen Arbeitsprozess  $p \in \mathcal{P}_S$  sodass  $([p]_S = \sigma_1 \text{ und } [p]_S = \sigma_2)$  oder  $([p]_S = \sigma_2 \text{ und } [p]_S = \sigma_1)$  gilt.
- $\forall p \in \mathcal{P}_S, \forall p' \in \mathcal{P}_S$  gilt: Falls  $[p']_S = [p]_S$  und  $[p']_S = [p]_S$  ist, dann ist  $W_S(p') = W_S(p)$ .

Arbeit	$W_A : \mathcal{P} \rightarrow \mathbb{R}$ quantifiziert die während $p \in \mathcal{P}$ in $A \in \mathcal{A}$ investierte Arbeit
... Annahmen	<ul style="list-style-type: none"> <li>Falls <math>A \in \mathcal{A}</math> nicht in <math>p \in \mathcal{P}</math> involviert ist: <math>W_A(p) = 0</math>.</li> <li>Additivität unter Komposition: <math>W_A(p' \circ p) = W_A(p) + W_A(p') \forall p, p' \in \mathcal{P}</math></li> <li><math>\forall S \in \mathcal{S}</math> : falls <math>p \in \mathcal{P}_S</math> reversibel ist, existiert ein Umkehrprozess <math>p^{\text{rev}}</math> sodass für alle <math>S' \in \text{Sub}(S)</math> gilt: <math>W_{S'}(p^{\text{rev}}) = -W_{S'}(p)</math>.</li> </ul>
... für $S \in \mathcal{S}$	$W_S := \sum_{A \in \text{Atom}(S)} W_A$ ist auch eine Funktion $\mathcal{P} \rightarrow \mathbb{R}$ $\Rightarrow$ Additivität unter Zusammensetzen: $W_{A_1 \vee A_2}(p) = W_{A_1}(p) + W_{A_2}(p) \forall p \in \mathcal{P}$
... 1. Hauptsatz	$\Rightarrow \forall S \in \mathcal{S}, \forall \sigma \in \Sigma_S : \exists$ ein Identitätsprozess $p \equiv \text{id}_S^\sigma \in \mathcal{P}_S$ und $W_S(\text{id}_S^\sigma) = 0$ $\Rightarrow$ falls $p \in \mathcal{P}_S$ reversibel ist: $W_S(p^{\text{rev}}) = -W_S(p)$ für jeden Umkehrprozess $p^{\text{rev}}$

Zustandsgrösse	von $S \in \mathcal{S}$ ist eine Funktion $Z : \Sigma_S \rightarrow \mathbb{R}^n$ • Differenz einer Zustandsgrösse: $\Delta Z(p) := Z([p]_S) - Z([p]_S)$ für $p \in \mathcal{P}$
innere Energie	$U_S(\sigma) := W_S(p) + U_{0,S}$ falls $p \in \mathcal{P}_S$ ein Prozess von $\sigma_{0,S} \in \Sigma_S$ nach $\sigma \in \Sigma_S$ ist $U_S(\sigma) := -W_S(p') + U_{0,S}$ falls $p' \in \mathcal{P}_S$ ein Prozess von $\sigma \in \Sigma_S$ nach $\sigma_{0,S} \in \Sigma_S$ ist $\Rightarrow$ Die innere Energie $U_S : \Sigma_S \rightarrow \mathbb{R}$ ist eine Zustandsgrösse von $S \in \mathcal{S}$ . $\Rightarrow$ Additivität unter Komposition: $\Delta U_S(p' \circ p) = \Delta U_S(p) + \Delta U_S(p') \forall p, p' \in \mathcal{P}$ $\Rightarrow$ Additivität unter Zusammensetzen: $\Delta U_{A_1 \vee A_2}(p) = \Delta U_{A_1}(p) + \Delta U_{A_2}(p) \forall p \in \mathcal{P}$ $\Rightarrow$ falls $p \in \mathcal{P}_S : W_S(p) = \Delta U_S(p)$
Wärme	$Q_S(p) := \Delta U_S(p) - W_S(p)$ für beliebige $p \in \mathcal{P}$ quantifiziert die dem System $S$ während dem Prozess $p$ zufließende Wärme $\Rightarrow$ Additivität unter Komposition: $Q_S(p' \circ p) = Q_S(p) + Q_S(p') \forall p, p' \in \mathcal{P}$ $\Rightarrow$ Additivität unter Zusammensetzen: $Q_{A_1 \vee A_2}(p) = Q_{A_1}(p) + Q_{A_2}(p) \forall p \in \mathcal{P}$ $\Rightarrow$ falls $p \in \mathcal{P}_S : Q_S(p) = 0$ $\Rightarrow$ falls $p \in \mathcal{P}$ zyklisch auf $S$ ist: $Q_S(p) = -W_S(p)$

**Quasistatische Prozesse.** Ein *quasistatischer Arbeitsprozess* auf einem System  $S \in \mathcal{S}$  ist eine zweiparametrische Familie von Arbeitsprozessen  $\{p(\lambda, \lambda')\}_{\lambda, \lambda'} \subset \mathcal{P}_S$  mit  $\lambda, \lambda' \in [0, 1]$  und  $\lambda \leq \lambda'$  und:

- (i) Für  $\lambda \leq \lambda' \leq \lambda'' \in [0, 1]$  gilt  $p(\lambda', \lambda'') \circ p(\lambda, \lambda') = p(\lambda, \lambda'')$ .
- (ii) Der Pfad  $\lambda \mapsto \sigma_\lambda := [p(\lambda, \lambda')]_S$  ist stetig.
- (iii) Für alle  $A \in \text{Atom}(S)$  ist  $W_A(p(\lambda, \lambda'))$  stetig in  $\lambda$  und  $\lambda'$  für  $\lambda, \lambda' \in [0, 1]$  mit  $\lambda \leq \lambda'$ .

Sei  $\{p(\lambda, \lambda')\}_{\lambda, \lambda'}$  ein quasistatischer Arbeitsprozess auf  $S$ . Für  $A \in \text{Atom}(S)$ :

differentielle innere Energie	ist die 1-Form $dU_A$ (i.e. das Differential der inneren Energie $U_A$ ) $\Rightarrow \int_{\sigma_\lambda}^{\sigma_{\lambda'}} dU_A = U_A(\sigma_{\lambda'}) - U_A(\sigma_\lambda)$ $\Rightarrow$ falls $p := p(0, 1)$ zyklisch auf $A$ ist: $\oint dU_A = \Delta U_A(p) = 0$
differentielle Arbeit	ist eine 1-Form $\delta^{(p)}W_A$ , sodass $\forall \lambda, \lambda' \in [0, 1]$ mit $\lambda \leq \lambda'$ gilt $\int_{\sigma_\lambda}^{\sigma_{\lambda'}} \delta^{(p)}W_A = W_A(p(\lambda, \lambda'))$ .
differentielle Wärme	ist die 1-Form $\delta^{(p)}Q_A := dU_A - \delta^{(p)}W_A$ $\Rightarrow$ falls $p := p(0, 1)$ zyklisch auf $A$ ist: $\oint \delta^{(p)}Q_A = - \oint \delta^{(p)}W_A$

Ein quasistatischer Prozess  $p \in \mathcal{P}_{\bar{S}}$  auf  $\bar{S} \in \mathcal{S}$ , der unter anderem auf  $S \in \mathcal{S}$  wirkt, heisst *adiabatisch* auf  $S$  falls  $\delta^{(p)}Q_S = 0$ .

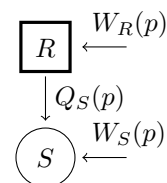
**Reservoir.** Ein System  $R \in \mathcal{S}$  heisst (*thermisches*) *Reservoir* / *Wärmereservoir* falls:

- (i) Die Zustandsfunktion  $U_R : \Sigma_R \rightarrow \mathbb{R}$  ist injektiv.
- (ii) Für alle Prozesse  $p \in \mathcal{P}$  gilt  $W_R(p) \geq 0$ .
- (iii) Für jeden Prozess  $p \in \mathcal{P}$ , der das Reservoir  $R$  involviert, und für jede Energiedifferenz  $\Delta U$  gibt es einen Prozess  $p' \in \mathcal{P}$ , welcher auf die um  $\Delta U$  verschobenen Zustände von  $R$  wirkt, aber sonst identisch ist zu  $p$ . Das heisst,  $U_R([p']_R) = U_R([p]_R) + \Delta U$  und  $U_R([p]_R) = U_R([p']_R) + \Delta U$ .

$\Rightarrow$  falls  $U_R(\sigma_2) > U_R(\sigma_1) : \exists p \in \mathcal{P}_R : W_R(p) = U_R(\sigma_2) - U_R(\sigma_1) \geq 0$  und  $[p]_R = \sigma_1, [p]_R = \sigma_2$ .

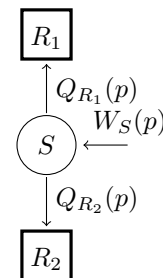
**2. Hauptsatz.** (Postulat) Sei  $S \in \mathcal{S}$  und  $R \in \mathcal{S}$  ein Reservoir ( $S \wedge R = \emptyset$ ).

Dann gilt für alle  $p \in \mathcal{P}_{S \vee R}$ , welche auf  $S$  zyklisch sind, dass  $W_S(p) \geq 0$ .



**Carnots Theorem.** Sei  $S \in \mathcal{S}$  und seien  $R_1, R_2$  zwei separate Reservoirs. Sei  $p \in \mathcal{P}_{S \vee R_1 \vee R_2}$  ein reversibler Prozess und zyklisch auf  $S$ . Angenommen,  $Q_{R_1}(p) \neq 0$  oder  $Q_{R_2}(p) \neq 0$ .

Sei  $S' \in \mathcal{S}$  ein weiteres, separates System. Sei  $p' \in \mathcal{P}_{S' \vee R_1 \vee R_2}$  zyklisch auf  $S'$ . Angenommen,  $Q_{R_1}(p') \neq 0$  oder  $Q_{R_2}(p') \neq 0$ . Dann muss mindestens ein Wärmefluss positiv sein; o.B.d.A. sei  $Q_{R_2}(p') > 0$ . O.B.d.A. sei  $Q_{R_2}(p) > 0$ . Dann:



- (i) Die Verhältnisse der Wärmeflüsse erfüllen  $-\frac{Q_{R_1}(p')}{Q_{R_2}(p')} \leq -\frac{Q_{R_1}(p)}{Q_{R_2}(p)}$ .
- (ii) Das Verhältnis  $-\frac{Q_{R_1}(p)}{Q_{R_2}(p)}$  für die reversible Maschine ist eine Funktion von  $R_1$  und  $R_2$ .  
( $\rightarrow$  Die *absolute Temperatur* eines Reservoirs  $R \equiv R_1$  relativ zu einem Referenzreservoir  $R_{\text{ref}} \equiv R_2$  ist definiert als  $T := -\frac{Q_R(p)}{Q_{\text{ref}}(p)} T_{\text{ref}}$  wobei  $T_{\text{ref}} \in \mathbb{R}_{>0}$ .)

**Effizienz und Leistungszahl.** Sei  $S \in \mathcal{S}$  und seien  $R_1, R_2$  wieder zwei separate Reservoirs. Sei  $p \in \mathcal{P}_{S \vee R_1 \vee R_2}$  zyklisch auf  $S$ , und es gelte  $Q_{R_2}(p) > 0$ . Die Temperatur von  $R_i$  sei  $T_i$  für  $i \in \{1, 2\}$ .

Wärmekraftmaschine	falls zusätzlich gilt: $W_S(p) < 0$ ( <i>Das System S leistet Arbeit.</i> ) $\Rightarrow T_2 < T_1, \quad Q_{R_1}(p) < 0$
... Effizienz	$\eta := \frac{ W_S(p) }{ Q_{R_1}(p) } \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$
... falls $p$ zusätzlich reversibel	$\eta = \eta_C := 1 - \frac{T_2}{T_1}$ (Carnot Effizienz)
Wärmepumpe	falls zusätzlich gilt: $T_2 > T_1$ ( <i>Das System S pumpt Wärme in <math>R_2</math>.</i> ) $\Rightarrow W_S(p) > 0$
... Leistungszahl	$COP := \frac{Q_{R_2}(p)}{W_S(p)} \leq \frac{1}{1 - \frac{T_1}{T_2}}$
... falls $p$ zusätzlich reversibel	$COP = \frac{1}{1 - \frac{T_1}{T_2}}$

**Clausius' Theorem.** Sei  $S \in \mathcal{S}$  ein beliebiges System und  $\{R_i\}_{i=1}^N$  eine Menge von Reservoirs, sodass  $R_i$  die Temperatur  $T_i$  hat. Für  $i \in \{1, \dots, N\}$  sei  $p_i \in \mathcal{P}_{S \vee R_i}$  ein Arbeitsprozess auf  $S$  und  $R_i$  mit  $W_{R_i}(p_i) = 0$ . Der Prozess  $p := p_N \circ \dots \circ p_1$  sei definiert und insgesamt zyklisch auf  $S$ . Dann:

- (i)  $\sum_{i=1}^N \frac{Q_S(p_i)}{T_i} \leq 0$  und (ii) wenn alle  $p_i$  reversibel sind, dann gilt  $\sum_{i=1}^N \frac{Q_S(p_i)}{T_i} = 0$ .

Falls alle  $p_i$  quasistatisch sind, gilt für  $p$ : (i)  $\oint \frac{\delta Q_S}{T} \leq 0$  und (ii) falls  $p$  reversibel ist, gilt  $\oint \frac{\delta Q_S}{T} = 0$ .

Postulat $\forall S \in \mathcal{S}$	Zu jedem Paar von Zuständen $\sigma_1, \sigma_2 \in \Sigma_S$ gibt es einen Prozess $p = p_N \circ \dots \circ p_1 \in \mathcal{P}$ (welcher möglicherweise auf weitere Systeme wirkt), der stückweise wohldefinierte Temperaturen $T_i$ der Wärmeflüsse $Q_S(p_i)$ hat, wobei alle $p_i$ reversibel sind, sodass $([p]_S = \sigma_1 \text{ und } [p]_S = \sigma_2)$ oder $([p]_S = \sigma_2 \text{ und } [p]_S = \sigma_1)$ gilt.
Entropie	Setting: wie im Postulat mit $[p]_S = \sigma_{\text{ref}}, [p]_S = \sigma$
... diskret	$S_S(\sigma) := \sum_{i=1}^N \frac{Q_S(p_i)}{T_i} + S_{\text{ref}}$
... kontinuierlich	$S_S(\sigma) := \int_{\sigma_{\text{ref}}}^{\sigma} \frac{\delta Q_S}{T} + S_{\text{ref}} \Rightarrow dS_S = \frac{\delta Q_S}{T}$ [gilt, falls alle $p_i$ quasistatisch sind]
$\Rightarrow$ Die Entropie $S_S : \Sigma_S \rightarrow \mathbb{R}$ ist eine Zustandsgrösse von $S \in \mathcal{S}$ .	
$\Rightarrow$ Additivität unter Komposition: $\Delta S_S(p' \circ p) = \Delta S_S(p') + \Delta S_S(p) \quad \forall p, p' \in \mathcal{P}$	
$\Rightarrow$ Additivität unter Zusammensetzen: $\Delta S_{A_1 \vee A_2}(p) = \Delta S_{A_1}(p) + \Delta S_{A_2}(p) \quad \forall p \in \mathcal{P}$	

**Entropiesatz.** Falls  $p \in \mathcal{P}$  adiabatisch auf  $S \in \mathcal{S}$  ist (wobei  $p$  möglicherweise noch auf andere Systeme wirkt), gilt  $S_S([p]_S) \leq S_S([p]_S)$ , und es gilt Gleichheit, falls  $p$  zusätzlich reversibel ist.