

Theoretische Physik IV

Philipp Dijkstal und Jan Krause

3. Juni 2013

Inhaltsverzeichnis

1	Prinzipien der Thermodynamik	2
1.1	Grundkonzepte der Thermodynamik	2
1.1.1	Thermodynamische Systeme	2
1.1.2	Thermodynamische Gleichgewichtszustände	2
1.1.3	Adiabatische Erreichbarkeit	3
1.1.4	Kontrolle thermodynamischer Gleichgewichtszustände	6
1.1.5	Grundproblem der Thermodynamik	6
1.1.6	Einfache Thermodynamische Systeme	7
1.2	Thermische Gleichgewichtsbedingungen	8
1.2.1	Thermisches Gleichgewicht und Temperatur	8
1.2.2	Mechanisches Gleichgewicht	9
1.2.3	Chemisches Gleichgewicht	9
1.2.4	Adiabatische Erreichbarkeit thermodynamischer Prozesse	9
1.2.5	Thermodynamische Maschinen	10
1.3	Extremalprinzipien und thermodynamische Potentiale	11
1.3.1	Prinzip minimaler Energie	11

1 Prinzipien der Thermodynamik

Grundbegriffe:

- thermodynamische Gleichgewichtszustände, leicht beschreibbar
- thermodynamische Systeme

→ Aussagen über natürliche Zustandsänderungen

1.1 Grundkonzepte der Thermodynamik

1.1.1 Thermodynamische Systeme

- wohldefinierte Menge einer physikalischen Substanz
- (Idealisierung) Skalierbarkeit (beliebige Teilungs- und Vereinigungsprozesse sind möglich)

1 Atom, 1 Universum sind keine thermodynamische Systeme

1.1.2 Thermodynamische Gleichgewichtszustände

Postulat I: Makroskopische Materie kann in thermodynamischen Gleichgewichtszuständen sein
Eigenschaften:

- keine zeitlichen Änderungen (auf makroskopischen Skalen)
- unabhängig von Präparation (Historie)
- wenige Parameter (thermodynamische Variablen, Koordinaten)

z.B. Einfache Systeme (ungeladen, keine Oberflächeneffekte)

innere Energie (Gesamtenergie) U

Volumen V

Teilchenzahlen $N_i, i = 1, \dots, r$

$$X = (U, V, N_1, \dots, N_r)$$

1. Hauptsatz der Thermodynamik

Wird ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand Y von X durch „natürliche Prozessführung“ (adiabatische Erreichbarkeit) erreicht, so ist die am thermodynamischen System verrichtete Arbeit unabhängig davon, auf welchem Wege diese Arbeit zugeführt wurde, d.h. U ist eine thermodynamische Koordinate.

→ „Innere Energie U ist immer eine Koordinate“ Inhalt des 1. HS

Sonderfälle

- Reservoir: U ist die einzige thermodynamische Variable
- Mechanische Systeme im Gleichgewicht: Masse M in konv. Schwerfeld (g - Erdbeschleunigung)

$$X = (U = Mgz), \text{ mit } z = \text{const}$$

Bemerkungen: U, V, N_1, \dots, N_i skalieren mit der Größe des Systems

→ extensive thermodynamische Variablen

1.1.3 Adiabatische Erreichbarkeit

Max Planck

Y ist von X aus adiabatisch erreichbar, d.h. $X < Y$, wenn es möglich ist, die Zustandsänderung des betrachteten thermodynamischen Systems von X nach Y mit Hilfe eines thermodynamischen Hilfssystems (Umgebung, z.B. Maschine) so durchzuführen, dass der einzige Effekt auf dieses Hilfssystem äquivalent einer mechanischen Energieänderung ist, wie z.B. das Heben oder Senken eines Gewichts.

→ Formulierung ohne Begriffe Wärme und Temperatur

Literatur:

- Thess: Das Entropieprinzip (Thermodynamik für Unzufriedene)
- E.Lieb, J. Yngvason: Phys. Rep. 310/ S.1 (1999)

mathematisch:

$X, Y \in \Gamma$

Ordnungsrelation: $X < Y \Leftrightarrow S(X) \leq S(Y)$

Notation:

$$X < Y \wedge Y < X \Leftrightarrow X \sim Y$$

$$X < Y \wedge Y \not< X \Leftrightarrow X \ll Y$$

Zusammengesetzte Systeme:

$$X = (U_1, V_1, N_1)$$

$$Y = (U_2, V_2, N_2)$$

$$(X, Y) = (U_1, V_1, N_1, U_2, V_2, N_2)$$

Axiome der adiabatischen Erreichbarkeit:

- reflexiv:

$$X \sim X \tag{1}$$

- transitiv:

$$X < Y \wedge Y < Z \Rightarrow X < Z \tag{2}$$

- konsistent:

$$\left. \begin{array}{l} X < X'; X, X' \in \Gamma \\ Y < Y'; Y, Y' \in \Gamma' \end{array} \right\} \Rightarrow (X, Y) < (X', Y') \tag{3}$$

- skalierbar:

$$\begin{aligned} X < Y &\Rightarrow \lambda X < \lambda Y \\ \lambda X &:= (\lambda U_1, \lambda V_1, \lambda N_1) \end{aligned} \tag{4}$$

- teilen und wiedervereinigen:

$$((1 - \lambda)X, \lambda X) \sim X, \quad \lambda \in [0, 1] \quad (5)$$

- stabil:

$$\begin{aligned} X, Y \in \Gamma, \quad Z_0, Z_1 \in \Gamma', \quad \epsilon \rightarrow 0 \\ (X, \epsilon Z_0) < (Y, \epsilon Z_1) \Rightarrow X < Y \end{aligned} \quad (6)$$

- Vergleichbarkeitsprinzip:

Für jedes Paar von Zuständen $X, Y \in \Gamma$ gilt entweder $X < Y$ oder $Y < X$ oder beides. Dies gilt auch für zusammengesetzte Systeme und Zustände der Form

$$\underbrace{((1 - \lambda)X, \lambda X)}_{:= X_\lambda} < \underbrace{((1 - \lambda')Y, \lambda'Y)}_{:= Y_{\lambda'}} \quad \text{für } 0 \leq \lambda, \lambda' \leq 1 \quad (7)$$

$X_\lambda < Y_{\lambda'}$ oder $X_\lambda > Y_{\lambda'}$ oder beides

Dazu gehören andere Zustandsräume Γ_λ .

$$\begin{aligned} \Gamma_{1-\lambda} \times \Gamma_\lambda \ni X_\lambda &:= ((1 - \lambda)X_1, \lambda X_2) \quad X_1, X_2, Y_1, Y_2 \in \Gamma \\ Y_\lambda &:= ((1 - \lambda)Y_1, \lambda Y_2) \end{aligned} \quad (8)$$

- konvexe Kombinierbarkeit:

$$\begin{aligned} Z &:= (1 - \lambda)X + \lambda Y, \quad \lambda \in [0, 1], \quad \text{Linearkombination von } \lambda X \text{ und } (1 - \lambda)X \\ ((1 - \lambda)X, \lambda Y) &< Z \end{aligned} \quad (9)$$

Mischung möglich!

Vorlesung 2 - 18.04.2013

\Rightarrow **lokales Entropieprinzip** (für 1 thermodynamisches System, Γ)

$\exists S_\Gamma(X)$ mit folgenden Eigenschaften:

- monoton unter $<$

$$X < Y \quad ; \quad X, Y \in \Gamma \Leftrightarrow S_\Gamma(X) \leq S_\Gamma(Y) \quad (10)$$

- additiv

$$S_{\Gamma \times \Gamma}((X, Y)) = S_\Gamma(X) + S_\Gamma(Y) \quad (11)$$

- skalierbar

$$S_{\Gamma_\lambda}(\lambda X) = \lambda S_\Gamma(X) \quad (12)$$

- konkav

$$0 \leq \lambda \leq 1 \quad \text{vgl. konvexe Kombinierbarkeit}$$

$$\lambda S_\Gamma(X) + (1 - \lambda)S_\Gamma(Y) \leq S_\Gamma(\lambda X + (1 - \lambda)Y) \quad (13)$$

Konstruktion der Entropiefunktion:

wähle $X_0 \in \Gamma$, $X_1 \in \Gamma$, $X_0 \ll X_1$;

sei $X \in \Gamma$

$$S_\Gamma(X) := \sup_\lambda \{ \lambda : ((1-\lambda)X_0, \lambda X_1) < X \}$$

$$\Leftrightarrow X \sim ((1 - \underbrace{S_\Gamma(X)}_{\in \mathbb{R}})X_0, \underbrace{S_\Gamma(X)}_{\in \mathbb{R}}X_1) \quad (14)$$

Alternative Definition von $((1-\lambda)X_0, \lambda X_1) < X$:

- $0 \leq \lambda \leq 1$
- $\lambda < 0$: $(1-\lambda)X_0 < (X, -\lambda X_1)$
- $(1-\lambda) < 0$: $\lambda X_1 < ((\lambda-1)X_0, X)$

Eindeutigkeit: $\tilde{S}_\Gamma(X) = aS_\Gamma(X) + b$

Es gilt:

- Betrachtung zusammengesetzter Systeme (ohne Mischung und chemische Reaktionen)
 $\rightarrow \exists S(X) = a_\Gamma S_\Gamma(X) + b_\Gamma$ mit
 a_Γ kann auf a_{Γ^0} zurückgeführt werden,
 b_Γ beliebig.
d.h. durch die Wahl der Entropiefunktion für eine Substanz, z.B. H_2O , sind alle multiplikativen Konstanten festgelegt, additive Konstanten sind frei wählbar.
Referenzsubstanz: z.B. H_2O , d.h. $X_0 \ll X_1$, $X_0, X_1 \in \Gamma \Rightarrow S_\Gamma(X)$ festgelegt
betrachte 2. Substanz $Y_0 \ll Y_1$, $Y_0, Y_1 \in \Gamma' \Rightarrow S_{\Gamma'}(Y)$

$$\begin{aligned} \text{bestimmt mit } (Y_0, tX_1) &\sim (Y_1, tX_0) \\ &\Rightarrow S_{\Gamma'}(Y_0) + tS_\Gamma(X_1) = S_{\Gamma'}(Y_1) + tS_\Gamma(X_0) \\ &\Leftrightarrow S_{\Gamma'}(Y_1) - S_{\Gamma'}(Y_0) = t(S_\Gamma(X_1) - S_\Gamma(X_0)) \end{aligned} \quad (15)$$

- Betrachtung von Mischungen und chemischen Prozessen
 \Rightarrow alle additiven Konstanten sind durch die Wahl eines einzigen a bestimmt.

\Rightarrow **globales Entropieprinzip**

\exists globale Entropiefunktion $S(X)$:

- eindeutig bis auf die Wahl einer multiplikativen und einer additiven Konstante.
- monoton, additiv, skalierbar, konkav in Bezug auf adiabatische Erreichbarkeit und für alle Materialien.

$$\begin{aligned} X < Y &\Leftrightarrow S(X) \leq S(Y) \\ X < Y \wedge Y < X &\Leftrightarrow X \sim Y \\ X < Y \wedge Y \not< X &\Leftrightarrow X \ll Y \end{aligned} \quad (16)$$

Postulat II

Die globale Entropiefunktion ist:

- stetig differenzierbar in Bezug auf alle extensiven thermodynamischen Variablen

- streng monoton wachsend in Bezug auf U ¹

1.1.4 Kontrolle thermodynamischer Gleichgewichtszustände

Extensive Parameter $\underbrace{((U, V, N))}_{:=X}$ sind kontrollierbar durch “Wände”.

Es gibt **adiabatische Wände** mit der Eigenschaft:

Energieänderungen haben ihre Ursache in Arbeit

1.1.5 Grundproblem der Thermodynamik

1. Ausgangspunkt: Zusammengesetztes, abgeschlossenes, thermodynamisches System.² Wände müssen Eigenschaften stabilisieren.

Beseitigt man die Wände zwischen 2 Systemen, gilt Energieerhaltung, aber man weiß nicht, wie sich diese Energie verteilt.

2. Neuer thermodynamischer Gleichgewichtszustand, 5- statt 6-dimensional

⇒ **Frage:** Was bestimmt X ? Welcher neuer thermodynamischer Zustand ist adiabatisch erreichbar?

Postulat III:

Der neue adiabatisch erreichbare, thermodynamische Gleichgewichtszustand ist durch maximale Entropie charakterisiert, d.h.

$S(X_0) \rightarrow \max.$,

falls X_0 eindeutig, dann X_0 stabil

Thermodynamische Fundamentalrelation

$$S(X) \xrightarrow{X=(U,V,N)} dS(U, V, N) = \underbrace{\frac{\partial S}{\partial U} \Big|_{(V,N)}}_{=:\frac{1}{T}} dU + \underbrace{\frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{(U,N)}}_{=:\frac{p}{T}} dV + \underbrace{\frac{\partial S}{\partial N} \Big|_{(U,V)}}_{=:-\frac{\mu}{T}} dN \stackrel{!}{=} 0 \quad (17)$$

mit

T : Temperatur

p : Druck

μ : chemisches Potential

→ Kodierung eines thermodynamischen Systems entweder durch Angabe von

$S(X)$ oder von

$(T(X), p(X), \mu(X))$

Vorlesung 3 23.4.2013

Für stabiles Gleichgewicht: $dS = 0$ und $d^2S < 0$

Konsequenzen:

(1) $\underbrace{S(U, V, N)}_{\text{entropische Fundamentalrelation}}$ ist streng monoton wachsend in U

⇒

- $U(S, V, N)$ energetische Fundamentalrelation

- $S(U, V, N) \rightarrow \max. \Leftrightarrow U(S, V, N) \rightarrow \min.$

¹diese Eigenschaften lassen sich auch durch weitere Axiome erzwingen

²Skizze

- $\frac{\partial S}{\partial U}|_{(V,N)} \gg 0$, $T := \frac{\partial U}{\partial S}|_{(V,N)} \geq 0$
- **Postulat IV:** $\frac{\partial U}{\partial S} := T = 0$ für Zustände mit $S = 0$

(2) Intensive Variablen thermodynamischer Systeme

z.B.: Sei $X = (U, V, N_j) \rightarrow S(X)$ extensive Variablen

$U(S, V, N_j) \Leftrightarrow S(U, V, N_j)$ Fundamentalrelationen

$$\rightarrow dU(X) = \underbrace{\frac{\partial U}{\partial S}}_{:=T(X)} dS(X) + \underbrace{\frac{\partial U}{\partial V}}_{:=-p(X)} dV(X) + \sum_j \underbrace{\frac{\partial U}{\partial N_j}}_{:=\mu_j(X)} dN_j(X) \quad (18)$$

$S(U, V, N_j)$ bzw. $U(S, V, N_j)$ - Fundamentalrelationen

$\Leftrightarrow T(X), p(X), \mu_j(X)$ - Zustandsgleichungen Temperatur, Druck, chemisches Potential unabhängig von Systemgröße (intensiv)

- betrachte **quasistatischen Prozess**, d.h. $X < Y$ **und** alle Zwischenschritte sind thermodynamische Gleichgewichtszustände

Wärme:

$$dU = \underbrace{T dS}_{:=\delta Q} - \underbrace{p dV}_{:=\delta W_M} + \underbrace{\sum_j \mu_j dN_j}_{:=\delta W_{ch}} \quad (19)$$

Wärme, mechanische Arbeit, chemische Arbeit

Langsame Prozesführung ist notwendig, um quasistatische Prozesse zu gewährleisten!

(3) Eulersche Relationen

$U_\lambda(\lambda S, \lambda V, \lambda N_j) = \lambda U(S, V, N_j)$ wegen Extensivität

$$\Rightarrow \frac{d}{d\lambda} U_\lambda \Big|_{\lambda=1} = U(S, V, N_j) = \underbrace{\frac{\partial U_\lambda}{\partial \lambda S}}_{=T} S + \underbrace{\frac{\partial U_\lambda}{\partial \lambda V}}_{=-p} V + \sum_j \underbrace{\frac{\partial U_\lambda}{\partial \lambda N_j}}_{=\mu_j} N_j \quad (20)$$

$$\Leftrightarrow U(X) = T(X)S(X) - p(X)V(X) + \sum_j \mu_j(X)N_j(X) \quad \text{Euler-Relation}$$

$$\rightarrow S = \frac{U}{T} + \frac{p}{T}V - \sum_j \frac{\mu_j}{T}N_j$$

(4) Gibbs-Duhem Relationen:

$$dU = T dS - p dV + \sum_j \mu_j dN_j + \underbrace{S dT - V dp + \sum_j N_j d\mu_j}_{=0 \Rightarrow \text{nicht alle int. Variablen sind unabhängig!}} \quad (21)$$

1.1.6 Einfache Thermodynamische Systeme

- **Einkomponentiges ideales Gas**

$X = (U, V, N)$, Referenzzustand $X_0 = (U_0, V_0, N_0)$, $S(X_0) = N_0 s_0$

$$S(U, V, N) = N s_0 + N R \ln \left(\left(\frac{U}{U_0} \right)^c \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{N}{N_0} \right)^{-(c+1)} \right) \Bigg\} \text{klassische Physik} \quad (22)$$

$$R = N_A k_B = 8,32 JK^{-1} mol^{-1}$$

$$c = \frac{3}{2}$$

$$N_A = 6,022 \times 10^{23} JK^{-1}$$

$$k_B = 1,381 \times 10^{-23} JK^{-1}$$

- Einkomponentiges “reales” Gas

$$S(U, V, N) = N s_0 + N R \ln \left(\frac{\left(\frac{U}{N} + \frac{a}{V/N} \right)^c \left(\frac{V}{N} - b \right)}{\left(\frac{U_0}{N_0} + \frac{a}{V_0/N_0} \right)^c \left(\frac{V_0}{N_0} - b \right)} \right) \quad (23)$$

- Elektromagnetisches Feld: $X = (U, V)$

$$S(U, V) = \frac{4}{3} b^{1/4} U^{3/4} V^{1/4} \quad b := \frac{\pi^2 k g^4}{15 \hbar^3 c^3} \approx 7,56 \times 10^{-16} J m^{-3} K^{-4} \quad (24)$$

→ Zustandsgleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial U} &\equiv \frac{1}{T} = b^{1/4} U^{-1/4} V^{1/4} \Leftrightarrow \frac{1}{T} = \left(b \frac{V}{U} \right)^{1/4} \\ \frac{U}{V} &= b T^4 \quad \text{Stefan-Boltzmann-Gesetz} \\ \frac{\partial S}{\partial V} &= \frac{p}{T} \Leftrightarrow p = \frac{1}{3} \left(b \frac{U^3}{V^3} \right)^{1/4} \underbrace{T}_{\left(\frac{U}{V} \frac{1}{b} \right)^{1/4}} = \frac{1}{3} \frac{U}{V} \end{aligned} \quad (25)$$

1.2 Thermische Gleichgewichtsbedingungen

1.2.1 Thermisches Gleichgewicht und Temperatur

Problem: Bild

Vorlesung 4 - 25.04.2013

Frage: Was passiert, wenn adiabatische Wand entfernt wird? $d(U_1 + U_2) = 0$

$$d(V_1 + V_2) = 0$$

$$d(N_1 + N_2) = 0$$

$$X = ((U_1, V_1, N_1), (U_2, V_2, N_2)) < Y \quad (26)$$

$S \rightarrow \max. dS = 0, d^2 S < 0$ lokales thermodynamisches Gleichgewicht

$S(X_1, X_2) = S_1(X_1) + S_2(X_2)$ Additivität

$$dS = \underbrace{\frac{\partial S_1}{\partial U_1}}_{:= \frac{1}{T_1(X_1)}} dU_1 + \underbrace{\frac{\partial S_2}{\partial U_2}}_{:= \frac{1}{T_2(X_2)}} \underbrace{dU_2}_{=-dU_1} = \left(\frac{1}{T_1(X_1)} - \frac{1}{T_2(X_2)} \right) dU_1 \stackrel{!}{=} 0 \quad (27)$$

- neuer thermodynamischer Gleichgewichtszustand

$$T_1(X_1) = T_2(X_2); \quad X_1 = (U_1, V_1, N_1); \quad X_2 = (U - U_1, V_2, N_2) \quad \text{mit} \quad U = U_1 + U_2 \quad (28)$$

- Betrachtung eines quasistatischen Prozesses:

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 \geq 0 \quad \text{für } X < Y \quad (29)$$

$$T_1 > T_2 \Rightarrow dU_1 < 0$$

1.2.2 Mechanisches Gleichgewicht

Frage:

adiabate Wand \rightarrow diabate Wand

feste Wand \rightarrow feste Wand

$$dS = \underbrace{\frac{\partial S_1}{\partial U_1}}_{:= \frac{1}{T_1}} dU_1 + \underbrace{\frac{\partial S_2}{\partial U_2}}_{:= \frac{1}{T_2}} \underbrace{dU_2}_{=-dU_1} + \underbrace{\frac{\partial S_1}{\partial V_1}}_{:= \frac{p_1}{T_1}} dV_1 + \underbrace{\frac{\partial S_2}{\partial V_2}}_{:= \frac{p_2}{T_2}} \underbrace{dV_2}_{=-dV_1} \stackrel{!}{=} 0 \quad (30)$$

$$0 \leq dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 \quad (31)$$

$$\text{sei } T_1 = T_2 \wedge p_1 > p_2 \Rightarrow dV_1 > 0 \quad (32)$$

1.2.3 Chemisches Gleichgewicht

adiabate Wand \rightarrow diabate Wand

impermeable Wand \rightarrow permeable Wand

$$U_1 + U_2 = U$$

$$N_1 + N_2 = N$$

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \underbrace{\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)}_{\substack{=:-\frac{\mu_1}{T_1} \\ =:-\frac{\mu_2}{T_2}}} dN_1 \stackrel{!}{=} 0 \quad (33)$$

$$\left. \begin{aligned} T_1(X_1) &= T_2(X_2) \\ \mu_1(X_1) &= \mu_2(X_2) \end{aligned} \right\} \rightarrow (U_1, N_1) \quad (34)$$

$$0 \leq dS = - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dN_1$$

$$\text{Sei } T_1 = T_2 \wedge \mu_1 > \mu_2 \Rightarrow dN_1 < 0$$

1.2.4 Adiabatische Erreichbarkeit thermodynamischer Prozesse

2. Hauptsatz der Thermodynamik:

Konsequenz von: $S(X)$ konkav und $T := \frac{\partial U}{\partial S} \geq 0$

- Clausius:

Es gibt keine Zustandsänderung mit dem einzigen Resultat, dass Wärme³ von einer Substanz niedrigerer Temperatur auf eine Substanz höherer Temperatur übergeht. (BILD konkaves S über U)

- Kelvin-Planck:

Es gibt keine Zustandsänderung mit dem einzigen Resultat, dass sich eine Substanz abkühlt und ein

³Nur U ändert sich, V und N konstant

Körper angehoben wird.

Vorlesung 5 - 30.04.2013

1.2.5 Thermodynamische Maschinen

- Wärmekraftmaschine
 $\Delta W_b > 0$, maximal bei gegebener $-\Delta U_a > 0$
- Kühltisch
 $-\Delta Q_c > 0$, maximal bei gegebener $-\Delta W_b > 0$
- Wärmepumpe
 $\Delta U_a \equiv \Delta Q_C > 0$, maximal bei gegebener $-\Delta W_b > 0$

Energie:

$$-\Delta U_a = \Delta W_b + \Delta Q_C \quad (35)$$

Entropie:

$$\Delta S_a + \underbrace{S_b}_{=0} + \Delta S_C \geq 0 \quad (36)$$

Aber: Keine Aussage, wie die Prozesse genau ablaufen
Doch wegen Eigenschaften der Entropiefunktion gilt

$$\Delta S_i \leq \frac{1}{T_i} \Delta U_i \quad (37)$$

System ohne Arbeitskoordinaten

$$\Rightarrow \Delta U_i = \Delta Q_i \quad (38)$$

$$\Delta Q_i \geq T_i \Delta S_i \quad (39)$$

$$-\Delta Q_a \equiv -\Delta U_a \leq -T_a \Delta S_a \quad (40)$$

Wärmekraftmaschine

$$\begin{aligned} \Delta W_b &= \\ -\Delta U_a - \underbrace{\Delta Q_C}_{\geq T_C \Delta S_C} &\leq -\Delta U_a - T_C \Delta S_C \leq -T_a \Delta S_a - T_C \Delta S_C \leq -T_a \Delta S_a + T_C \Delta S_a = (T_C - T_a) \Delta S_a \end{aligned} \quad (41)$$

$$\eta := \frac{\Delta W_b}{-\Delta U_a} \leq \frac{-\Delta U_a + T_C \Delta S_a}{-U_a} = 1 + \frac{T_C \Delta S_a}{T_a} \leq 1 + \frac{T_C \Delta S_a}{-T_a \Delta S_a} = 1 - \frac{T_C}{T_a} := \eta_c \quad (42)$$

Kühltisch

$$\eta_K := \left(\frac{-\Delta Q_c}{-\Delta W_b} \right) \leq \frac{T_c}{T_a - T_c} \quad (43)$$

Wärmepumpe

$$\eta_W := \left(\frac{\Delta Q_A}{-\Delta W_b} \right) \leq \frac{T_a}{T_a - T_c} \quad (44)$$

1.3 Extremalprinzipien und thermodynamische Potentiale

1.3.1 Prinzip minimaler Energie

Prinzip maximaler Entropie

$S(U, V, N, X_\alpha) \rightarrow \max.$ bei gegebenen Werten von U, V, N

notwendig: $dS = 0$ für $dU = dV = dN = 0$

lokal hinreichend: $d^2S < 0$ stabil

S monoton in $U \rightarrow U(S, V, N, X_\alpha)$ kann bestimmt werden.

Es gilt im thermodynamischen Gleichgewichtszustand:

$U(S, V, N, X_\alpha) \rightarrow \min$ für S, V, N konstant.

Analogon aus der Geometrie: Kreis

$U \rightarrow$ Umfang

$S \rightarrow$ Fläche

Kreis hat

- bei gegebenem Umfang die größte Fläche
- bei gegebener Fläche den kleinsten Umfang

zu zeigen:

- $dU = 0$ für $dS = dV = dN = 0$

- $dU^2 > 0$ für $dS = dV = dN = 0$

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\partial S}{\partial U} dU + \frac{\partial S}{\partial V} dV + \frac{\partial S}{\partial N} dN + \sum_{\alpha} \frac{\partial S}{\partial X_{\alpha}} \bigg|_U dX_{\alpha} \\ dU &= \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV + \frac{\partial U}{\partial N} dN + \sum_{\alpha} \frac{\partial U}{\partial X_{\alpha}} \bigg|_S dX_{\alpha} \end{aligned} \quad (45)$$

für beide obigen Gleichungen gilt: $dV = dN = 0$ für $dU = 0$ gilt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial S} dS + \sum_{\alpha} \frac{\partial U}{\partial X_{\alpha}} \bigg|_S dX_{\alpha} &= 0 \\ \Rightarrow dS &= -\frac{1}{T} \sum_{\alpha} \frac{\partial U}{\partial X_{\alpha}} \bigg|_S dX_{\alpha} \\ \Rightarrow dS = 0 &\Leftrightarrow -\frac{1}{T} \sum_{\alpha} \frac{\partial U}{\partial X_{\alpha}} \bigg|_S dX_{\alpha} = 0 \Leftrightarrow U_{\text{extremal}} \text{ für } S = \text{const.} \end{aligned} \quad (46)$$

$$T(S, V, N) := \frac{\partial U}{\partial S}(S, V, N) \rightarrow S(T, V, N)$$