7.11.2005

B2 $\Rightarrow$A: Annahme $\neg$A
Es gebe eine WKM mit Wirkungsgrad 1
$\Rightarrow$Nach (5.6) $\eta = -A/Q_1$ wird die komplette Wärme in Arbeit umgewandelt (also $Q_2 = 0$)
$\Rightarrow$Zweite WB überflüssig
$\Rightarrow$PM II. Art ($\neg$B2)

A $\Rightarrow$B2: Annahme $\neg$ B2
Es gebe PM II. Art, das Wärmereservoir sei in 2 Reservoire aufgeteilt ($T_1 = T_2$).
$\Rightarrow \eta = 1 > \eta_{TH} = (1 - T_2/T_1) = 0$
$\Rightarrow\neg$ A

5.8 Empirische Temperatur und Temperaturmessung

Dimension der Temperatur $[T]$ =Energie/$[S]$ (da $T = \frac{\partial U}{\partial S}$). Wahl: $[S] = 1$ (dimensionslos)
Maßeinheit: nicht Joule, sonder Kelvin (da T keine Mengengröße). (Also Einheit der Entropie: J/K)

Carnot Maschine zwischen zwei Wärmebädern
$\rightarrow$ Wirkungsgrad η messbar $\rightarrow$
wg. $T^+/T^- = 1 - \eta$ Temperaturverhältnisse messbar.
Wahl eines Fixpunktes: Tripelpunkt Wasser: Dampf/Wasser/Eis im Gleichgewicht: $T_{\mathrm{tr}} = 273,16$K (bei $p = 6,09$mBar)
$\rightarrow$ Temperaturen absolut messbar.

TD Celsiusskala: $t(°\mathrm{C}) = T(\mathrm{K}) - 273,15$
$\Rightarrow t_{tr} = 0.01°$C.

Mittels Carnot Maschine: Zusammenhang Gasvolumen/Temperatur messbar (z.B: $T = pV/NR$, $R = 8.3143$ J/(K mol) mit Dimension $[R] = 1$)
$\rightarrow$ Gasthermometer konstruierbar

Kapitel 6

TD Transformationstheorie

Sowohl in Entropie- als auch Energiedarstellung:
Fundamentalgleichung enthält schlecht/nicht messbare Mengengrößen
$\Rightarrow$besser in Abhängigkeit von Intensitätsgrößen (= Ableitungen der Fundamentalgleichungen)
gesucht: Transformation die Fundamentalität erhält (alles durch Ableitungen ausrechenbar)

6.1 Die Legendre Transformation

Gesucht: Fundamentalgleichung in $p_i = \frac{\partial U}{\partial X_i}$
Rückblick Mechanik: Übergang Lagrangefunktion $L(\underline{q}, \underline{\dot{q}})$ zur Hamiltonfunktion $H(\underline{q}, \underline{p}) = H(\underline{q}, \frac{\partial L}{\partial \dot{q}})$
<u>Funktion einer Variablen</u>:
Gegeben: $f : D \to W, y = f(x)$. Annahme: Ableitung: $f' : D \to V, p = f'(x)$ sei invertierbar.
Funktionalabbildung

$$g[f] = f \circ f'^{-1}$$

Diese Transformation ist nicht umkehrbar:
Bsp:

$$\begin{aligned} y = f(x) &= Ce^x \\ p = f'(x) &= Ce^x \\ f'^{-1}(p) &= \ln(p/C) \\ g[f](p) &= Ce^{\ln(p/C)} = p \quad \text{hängt nicht von } C \text{ ab} \end{aligned}$$

<u>Legendre Transformation</u> (LT)

$$\hat{g}[f] = f \circ f'^{-1} - id \cdot f'^{-1} \tag{6.1}$$

Abbildung ist eindeutig umkehrbar. Es gilt

$$\hat{g}' = \underbrace{f' \circ f'^{-1}}_{=id} \cdot (f^{-1})' - f^{-1} - id \cdot (f'^{-1})' = -f'^{-1}$$

$$\Rightarrow \hat{g}'(p) = -f'^{-1}(p) = -f'^{-1}(f'(x)) = -x \tag{6.2}$$

$$\Rightarrow \quad p = (-\hat{g}')^{-1}(x) = \hat{g}'^{-1}(-x) \tag{6.3}$$

(6.1) umgestellt:

$$f \circ f'^{-1}(p) = \hat{g}(p) + p \cdot f'^{-1}(p)$$

(6.3) bzw. $p = f'(x)$ eingesetzt:

$$f \circ \underbrace{f'^{-1}(f'(x))}_{x} = \hat{g}((-\hat{g}')^{-1}(x)) + (-\hat{g}')^{-1}(x) \cdot \underbrace{f'^{-1}(f'(x))}_{x}$$

Also

$$f = \hat{g}[f] \circ (-\hat{g}\prime[f])^{-1} + id \cdot (-\hat{g}\prime[f])^{-1}$$

Also: Ist $\hat{g}(p)$ LT von $f(x)$, so ist $f(-x)$ LT von $\hat{g}(p)$.

Bsp: $f(x) = Ce^x$

$$\hat{g}(p) = p - p\ln(p/C) = p(1 - \ln(p/C))$$

enthält C
Umkehrung:

$$\begin{aligned}
\hat{g}'(p) &= 1 - \ln(p/C) - p\frac{1}{p} = -\ln p/C \\
(-\hat{g}')^{-1}(x) &= Ce^x \\
\Rightarrow \quad \hat{g}((-\hat{g}\prime[f])^{-1})(x) + x(-\hat{g}\prime[f])^{-1})(x) &= \hat{g}(Ce^x) + xCe^x \\
&= Ce^x(1 - \ln(Ce^x/C)) + xCe^x \\
&= Ce^x(1 - x) + xCe^x \\
&= Ce^x = f(x)
\end{aligned}$$

<u>LT mehrerer Variablen</u> (laxere Schreibweise):
Sei $y = f(x_1, \ldots, x_n), p_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}$ $(i = 1 \ldots n)$
Übergang zu neuem Satz unabhängiger Variablen $(p_1, \ldots, p_m, x_{m+1}, \ldots, x_n)$ (Reihenfolge beliebig): LT

$$\begin{aligned}
&\hat{f}(p_1, \ldots, p_m, x_{m+1}, \ldots, x_n) := \\
&\quad f(x_1(p_1, \ldots, p_m, x_{m+1}, \ldots, x_n), \ldots, x_m(p_1, \ldots, p_m, x_{m+1}, \ldots, x_n), x_{m+1}, \ldots, x_n) \\
&\quad - \sum_{i=1}^{m} p_i x_i(p_1, \ldots, p_m, x_{m+1}, \ldots, x_n)
\end{aligned} \tag{6.4}$$

Anmerkung: $x_i(p_1, \ldots, p_m, x_{m+1}, \ldots, x_n)$ entspricht f'^{-1} oben.

Voraussetzung: $p_i = p_i(x_1, \ldots, x_n)$ nach $x_i = x_i(p_1, \ldots, p_m, x_{m+1}, \ldots, x_n)$ auflösbar.

[AKTIVATOR]: Berchnen Sie die totalen Differentiale df und $d\hat{f}$ zeigen Sie so:

$$-\frac{\partial \hat{f}}{\partial p_i} = x_i(p_1, \ldots, p_m, x_{m+1}, \ldots, x_n) \quad (i = 1 \ldots m) \tag{6.5}$$

$$\frac{\partial \hat{f}}{\partial x_i} = p_i(p_1, \ldots, p_m, x_{m+1}, \ldots, x_n) \quad (i = m+1, \ldots, n) \tag{6.6}$$

Umkehrung:

$$\begin{aligned}
&f(x_1(p_1, \ldots, p_m, x_{m+1}, \ldots, x_n), \ldots, x_m(p_1, \ldots, p_m, x_{m+1}, \ldots, x_n), x_{m+1}, \ldots, x_n) = \\
&\quad \hat{f}(p_1, \ldots, p_m, x_{m+1}, \ldots, x_n) \\
&\quad - \sum_{i=1}^{m} p_i \frac{\partial \hat{f}}{\partial p_i}(p_1, \ldots, p_m, x_{m+1}, \ldots, x_n)
\end{aligned} \tag{6.7}$$

und Auflösung der Gl'en (6.5) nach p_i + Einsetzung
$\Rightarrow f(x_1, \ldots x_n)$

Man kann für jede Variable x_i einzeln entscheiden, ob man transformiert oder nicht
$\Rightarrow 2^n - 1$ LT bildbar.
Man kann die LT sukzessiv und in beliebiger Riehenfolgen bilden.

6.2 Die TD Potentiale

Fundamentalgleichung = Fkt von L+2 Variablen $\to 2^{L+2} - 1$ LTs möglich, also 7 bei $L = 1$-komponentigen Systemen.
Werden alle (incl. $U(S, V, N_l)$) als TD Potentiale bezeichnet.

Freie Energie:

$$\boxed{F(T, V, N_l) = U - TS \qquad (6.8)}$$

(Vor.: $T(S, V, N_l)$ nach $S(T, V, N_l)$ auflösbar)

Wegen (Def. tot. Diff.)

$$dF = \frac{\partial F}{\partial T} dT + \frac{\partial F}{\partial V} dV + \sum_l \frac{\partial F}{\partial N_l} dN_l$$

und aus (6.8)

$$\begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT \\ &\overset{(3.4)}{=} TdS - pdV + \sum_l \mu_l dN_l - TdS - SdT \\ &= -SdT - pdV + \sum_l \mu_l dN_l \end{aligned}$$

folgt

$$\begin{aligned} S(T, V, N_l) &= -\frac{\partial F}{\partial T} \\ p(T, V, N_l) &= -\frac{\partial F}{\partial V} \\ \mu_l(T, V, N_l) &= \frac{\partial F}{\partial N_l} \end{aligned} \qquad (6.9)$$

(folgen auch aus (6.5) und (6.6))

Aus (3.13) ($U = TS - pV + \sum_l \mu_l N_l$) folgt

$$F = U - TS = -p(T, V, N_L)V + \sum_l \mu_l(T, V, N_l) N_l\,, \qquad (6.10)$$

die Eulersche Darstellung.

Es ist

$$F(T, \lambda V, \lambda N_l) = \lambda F(t, V, N_l)$$

F ist homogen vom Grad 1 bezüglich der extensiven Variablen
Gilt allgemein für alle TD Potentiale.