

Energiedarstellung: $U = U(S, V, N_1, \dots, N_r)$

$$\rightarrow dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i \quad (2.5)$$

Übergemeinung:

$$\begin{aligned} U(S, V, N_1, \dots, N_r) &\rightarrow U(S, X_1, X_2, \dots, X_t) \\ \rightarrow dU &= TdS + \sum_{j=1}^t F_j dX_j \end{aligned} \quad (2.18)$$

2.4 Entropiedarstellung

mit $U = X_0$

$$\begin{aligned} S(U, V, N_1, \dots, N_r) &\rightarrow S(X_0, X_1, \dots, X_t) \\ &\quad \text{entropische extensive Parameter} \\ \rightarrow dS &= \sum_{j=0}^t F_j dX_j \quad \text{mit } F_j := \left(\frac{\partial S}{\partial X_j} \right)_{X_{k \neq j}} \end{aligned} \quad (2.22)$$

mit $F_0 = \frac{1}{T}(U, X_1, \dots, X_t)$
 $F_1 = \frac{P}{T}(\dots, \dots)$ (für $X_1 = V$)
 $F_k = -\frac{\mu_k}{T}(\dots, \dots)$ } entropische intensive Parameter

Beweis: Übung

(1) $X_k = N_k \rightarrow F_k = -\frac{\mu_k}{T}$

(2) Achtz: $U = U(S, X_1, \dots, X_t)$ aber $S = S(U, X_1, \dots, X_t)$!

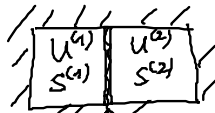
2.5 Thermisches Gleichgewicht

• Auswertung: Post II, II \rightarrow „richtige“ Definition von T

a) Temperatur

- 1

System:



fest, unelastisch, isolierend \rightarrow Wärmeleiter

- abgeschl. System: $U^{(1)} + U^{(2)} = \text{konst.}$ (2.23)
- Post. II: $U^{(1)}, U^{(2)}$ stellen sich so ein, daß S sein Maximum annimmt $\rightarrow dS = 0$ (2.24)

Post. III: $S = S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, N_k^{(1)}) + S^{(2)}(U^{(2)}, V^{(2)}, N_k^{(2)})$

$$\rightarrow dS = \frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} dU^{(2)}$$

$$\stackrel{(2.23)}{=} \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)}$$

wegen (2.23): $dU^{(1)} = -dU^{(2)}$

$$\rightarrow dS = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} \stackrel{!}{=} 0 \quad (2.25)$$

\rightarrow Im Hom. GG gilt:

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}} \Leftrightarrow T^{(1)} = T^{(2)} \quad (2.26)$$

wie Erfolg!

NB: „andere Definitionen“ von T, sind auch abstrakt

(1) 0. Hauptsatz: Transitivität der Temp.

$$\left. \begin{array}{l} T^{(1)} = T^{(2)} \\ T^{(2)} = T^{(3)} \end{array} \right\} \rightarrow T^{(1)} = T^{(3)}$$

Themen existiert

Sind in P II, III enthalten

(2) Kelvin/Carnot Skala: $\frac{1}{T} = \text{integ. Faktor}$

$$dS = \frac{1}{T} dQ$$

• Kelvin-Temp.-Skala:

$$\begin{aligned} 273.16 \text{ K} &= \text{Tripelpunkt von } H_2O \\ &= \text{Koexistenz von Eis, Wasser, Dampf} \end{aligned} \quad (2.27)$$

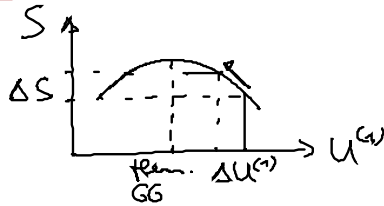
$$S \rightarrow \text{Maximum} \Leftrightarrow \text{Stabilitätsbed.: } d^2S < 0 \quad (2.28)$$

b) Wärme fließ:

- Anfangszustand: $T^{(1)} > T^{(2)}$
- Aufhaben der Zwangsbed. \rightarrow „quasistat.“ Wärme fließ

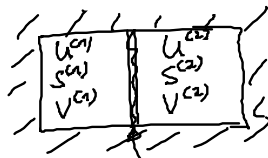
$$(2.225) \quad \Delta S = \underbrace{\left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right)}_{< 0} \Delta U^{(1)} \stackrel{\text{Post II}}{>} 0 \quad (2.29)$$

\rightarrow $\Delta U^{(1)} < 0$: Wärme fließ von höherer zu tieferen Temp. bis $T^{(1)} = T^{(2)} \hat{=} \text{Erfolg}$ (2.30)



2.6 Mechanisches Gleichgewicht

• System:



fest \rightarrow beweglich
isoliert \rightarrow wärmeleitend
material undurchlässig

- abgeschl. System: $U^{(1)} + U^{(2)} = \text{konst}$ (2.31)
- $V^{(1)} + V^{(2)} = \text{konst}$ (2.32)

• Post II/III

$$dS = \frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}} dV^{(1)} + \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} dU^{(2)} + \frac{\partial S^{(2)}}{\partial V^{(2)}} dV^{(2)}$$

$$(2.22) \quad \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right) dU^{(1)} + \left(\frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}}\right) dV^{(1)} = 0 \quad (2.33)$$

\rightarrow in mech. GG. gilt

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}} \quad , \quad \frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} = \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}} \quad (2.34)$$

... entrop. Darstellg

$$\rightarrow \boxed{T^{(1)} = T^{(2)}, \quad p^{(1)} = p^{(2)}} \quad (2.35)$$

... energet. Darstellg

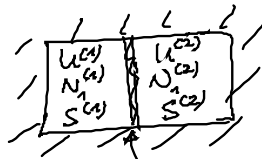
wie Erfolg!

- bewegliche Wand, aber Hem. isoliert: s. Übung

2.7 Gleichgewicht bei Materiefluß

a) chemisches Potential:

• System:



fest
isoliert \rightarrow wärmeleitend
materieundurchlässig \rightarrow durchlässig f. Materietyp 1
(semipermeabel)

• abgeschl. Syst.: $U^{(1)} + U^{(2)} = \text{konst}$
 $N_1^{(1)} + N_1^{(2)} = \text{konst}$

• Post. II/III:

$$dS \stackrel{(2.22)}{=} \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} - \frac{\mu_1^{(1)}}{T^{(1)}} dN_1^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)} - \frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}} dN_1^{(2)}$$

$$= \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} - \left(\frac{\mu_1^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}} \right) dN_1^{(1)} \stackrel{!}{=} 0 \quad (2.36)$$

\rightarrow im GG gilt:

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}} \quad , \quad \frac{\mu_1^{(1)}}{T^{(1)}} = \frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{T^{(1)} = T^{(2)} \quad , \quad \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}} \quad (2.37)$$

\rightarrow kein Teilchenfluß bei $\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}$!!

• Vergleich:

T: „Potential“ oder „verallg. Kraft“ f. Wärme fluß
P: „ „ „ „ f. Volumenänderung
 μ : „ „ „ „ f. Materiefluß!

b) Materieflß:

- Anfangszustand: $\mu_x^{(1)} > \mu_x^{(2)}, T^{(1)} = T^{(2)}$
 - Aufhebung der Zwangsbed... \rightarrow "quasi stat." Materieflß
- $$(2.36) \quad \Delta S = \underbrace{\frac{\mu_x^{(2)} - \mu_x^{(1)}}{T}}_{< 0} \Delta N_x^{(1)} \stackrel{\text{positiv}}{>} 0 \quad (2.38)$$

$\Delta N_x^{(1)} < 0$: Materieflß von Gebiet höher zu tiefer chem. Potentials bis $\mu_x^{(1)} = \mu_x^{(2)}$

- μ zentral f. Phasenumwandlg & chem. Reaktionen
 \rightarrow zentrale Rolle in theoret. Chemie physikal.

2.8 Folgerung aus der Homogenität der Fundamentalfunktion

a) Die Euler-Gleichung: (allg. Kenntnisse: Merke!)

- U ist extensiv = homog. Fkt. 1. Grades

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} U(\lambda S, \lambda X_1, \dots, \lambda X_t) = \lambda U(S, X_1, \dots, X_t) \quad (2.40)$$

$$\rightarrow \frac{\partial U}{\partial \lambda} = \underbrace{\frac{\partial U}{\partial \lambda S}(\lambda S, \lambda X_1, \dots)}_{(2.41) \ T(\lambda S, \dots)} \underbrace{\frac{\partial \lambda S}{\partial \lambda}}_S + \frac{\partial U}{\partial \lambda X_1} X_1 + \dots + \frac{\partial U}{\partial \lambda X_t} X_t = U(S, X_1, \dots, X_t)$$

$$\xrightarrow{\lambda=1} \boxed{U = TS + \sum_{j=1}^t p_j X_j} \quad (2.41)$$

... Euler-Gl. in Energiedarstellung

- einfaches System:

$$\boxed{U = TS - PV + \mu_1 N_1 + \dots + \mu_r N_r} \quad (2.42)$$

- Entropie-darstellung:

$$\boxed{S = \sum_{j=0}^t F_j X_j} \quad (2.43)$$

einfaches Syst.:
$$\boxed{S = \frac{1}{T} U + \frac{P}{T} V - \sum_{k=1}^r \frac{\mu_k}{T} N_k} \quad (2.44)$$

b) Gibbs-Duhem-Beziehung

• Grundidee:

(i) Ausgangspunkt:

$$(2.48) \rightarrow \frac{\partial U}{\partial S} = T = T(S, X_1, \dots, X_t) \quad (2.45)$$

$$\frac{\partial U}{\partial X_k} = P_k = P_k(\dots) \quad k=1, \dots, t$$

t+1 Glm. in t+1 Variable

(ii) T, P_k = intensiv, hänge vom Grade 0

$$(2.45) \xrightarrow{\lambda = X_t} \begin{cases} T = T\left(\frac{S}{X_t}, \frac{X_1}{X_t}, \dots, 1\right) \\ P_k = P_k(\dots) \end{cases} \quad k=1, \dots, t \quad (2.46)$$

t+1 Glm. in t Variable \rightarrow Beziehung zw. t+1 intensive Variable eine Zustandsgleichung ist redundant

(iii) Bsp: Ein temp. system: $X_t = N, \quad s = \frac{S}{N}, \quad v = \frac{V}{N}$

$$(2.47) \quad \left. \begin{array}{l} T = T(s, v) \\ P = P(s, v) \\ \mu = \mu(s, v) \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} s = s(T, P) \\ v = v(T, P) \\ \mu = \mu(T, P) \end{array} \right\} \quad (2.48)$$

• differenzieller Sicht: $U = TS + \sum_j P_j X_j \quad (2.49)$

$$(1) \quad dU = TdS + SdT + \sum_j P_j dx_j + \sum_j X_j dp_j \quad \text{①}$$

$$(2) \quad dU = TdS + \sum_j P_j dx_j$$

$$\rightarrow \boxed{SdT + \sum_{j=1}^t X_j dp_j = 0} \quad (2.49)$$

... Gibbs-Duhem-Gl.

Bsp: Ein temp. system: $[dp_i = -dP]$

$$SdT - VdP + N d\mu = 0 \quad | \frac{1}{N}$$

$$\rightarrow d\mu = -s dT + v dP \quad (2.50)$$

$$(2.50) \xrightarrow{\text{Integ}} \mu = \mu(T, P)$$

• Def: Zahl der unabh. intensive Parameter = " " thermodynam. Freiheitsgrade

Bsp: einfaches System, r Komp: r+1

$$(T, P, x_1 = \frac{N_1}{N}, x_2, \dots, x_{r-1})$$

• Entropie darstellung:

$$\sum_{j=0}^t x_j dF_j = 0 \quad (2.51)$$

einfaches System:

$$U d\left(\frac{1}{T}\right) + V d\left(\frac{p}{T}\right) - \sum_{k=1}^r N_k d\left(\frac{\mu_k}{T}\right) \quad (2.52)$$