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

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

Verallgemeinerung:

$$\boxed{\begin{array}{l} U(S,V,N_1,\dots,N_r) \longrightarrow U(S, X_1, X_2, \dots, X_t) \\ \longrightarrow dU = TdS + \sum_{j=1}^{t} P_j dX_j \end{array}} \quad (2.18)$$

2.4 Entropiedarstellung

mit $U = X_0$

$$\boxed{\begin{array}{l} S(U,V,N_1,\dots,N_r) \longrightarrow S\underbrace{(X_0, X_1, \dots, X_t)}_{\text{entropische extensive Parameter}} \\ \longrightarrow dS = \sum_{j=0}^{t} F_j dX_j \quad \text{mit } F_j := \left(\frac{\partial S}{\partial X_j}\right)_{\dots X_{k \neq j}} \\ \left.\begin{array}{l} \text{mit } F_0 = \frac{1}{T}(U, X_1, \dots, X_t) \\ \quad F_1 = \frac{P}{T}(\;\text{"}\quad\text{"}\;) \quad (\text{für } X_1 = V) \\ \quad F_k = -\frac{P_k}{T}(\;\text{"}\quad\text{"}\;) \end{array}\right\} \text{entropische intensive Parameter} \end{array}} \quad (2.22)$$

Beweis: Übung

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

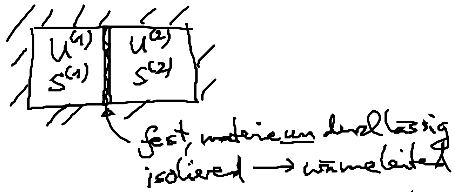
(2) Achtung: $U = U(S, X_1, \dots, X_t)$ aber $S = S(U, X_1, \dots, X_t)$!

2.5 Thermisches Gleichgewicht

- Auswertung: Post II, III $\longrightarrow$ „richtiges" Verhalten von T

a) Temperatur

· System:



· abgeschl. System: $U^{(1)} + U^{(2)} =$ konst. (2.23)

· Post. II: $U^{(1)}, U^{(2)}$ stellen sich so ein, daß S ein Maximum annimmt → $dS = 0$ (2.24)

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

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

$$\overset{(2.22)}{=} \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)}$$

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

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

→ Im therm. GG gilt:

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

wie Erfahrung!

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

(1) 0. Hauptsatz: Transitivität der Temp.

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

Thermometer existiert

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

$$dS = \frac{1}{T}\, đQ$$

Sind in P II, III enthalten

· Kelvin-Temp.-Skala:

$$\boxed{\begin{array}{l} 273.16\,K = \text{Triplepunkt von } H_2O \\ \quad = \text{Koexistenz von Eis, Wasser, Dampf} \end{array}} \quad (2.27)$$

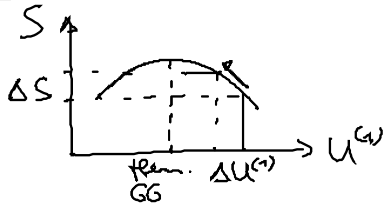
· $\boxed{S \longrightarrow \text{Maximum} \longleftrightarrow \text{Stabilitätsbed.: } d^2S < 0}$ (2.28)

b) Wärmefluß:

- Anfangszustand: $T^{(1)} > T^{(2)}$
- Aufheben der Zwangsbed. $\longrightarrow$ „quasistat." Wärmefluß

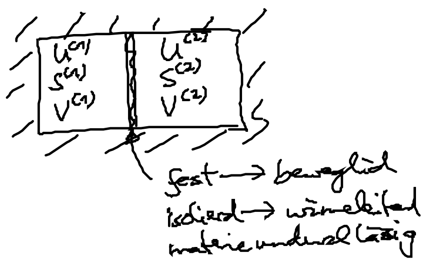
(2.225) $$\Delta S = \underbrace{\left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right)}_{<0} \Delta U^{(1)} \overset{\text{Post II}}{>} 0 \quad (2.29)$$

$$\longrightarrow \boxed{\Delta U^{(1)} < 0 : \text{Wärmefluß von höherer zu tieferen Temp. bis } T^{(1)} = T^{(2)} \mathrel{\hat{=}} \text{Erfahrung}} \quad (2.30)$$



2.6 Mechanisches Gleichgewicht

- System:



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

- Post II/III

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

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

$\longrightarrow$ in mechan. GG. gilt

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

... entrop. Darstellung

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

... energet. Darstellung

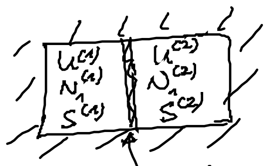
wie Erfahrung!

- bewegliche Wand, aber therm. isoliert: s. Übungen

2.7 Gleichgewicht bei Materiefluß

a) chemisches Potential:

· System:



fest
isoliert $\longrightarrow$ wärmeleitend
materieundurchlässig $\longrightarrow$ durchlässig für Molekültyp 1
(semipermeabel)

· abgeschl. System: $\quad U^{(1)} + U^{(2)} = \text{konst}$
$\quad N_1^{(1)} + N_1^{(2)} = \text{konst}$

· Post. II/III:

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

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

$\longrightarrow$ im GG gilt:

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

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

„<u>kein</u> Teilchenfluß bei $\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}$“!

· Vergleiche:

T: „Potential“ oder „verallg. Kraft“ für Wärmefluß
p: „ “ für Volumenänderung
μ: „ “ für Materiefluß!

b) Materiefluß:

- Anfangszustand: $\mu_1^{(1)} > \mu_1^{(2)}$, $T^{(1)} = T^{(2)}$
- Aufheben der Zwangsbed.: $\longrightarrow$ „quasistat." Materiefluß

(2.36) $$\Delta S = \underbrace{\frac{\mu_1^{(2)} - \mu_1^{(1)}}{T}}_{<0} \Delta N_1^{(1)} \overset{\text{Post. II}}{>} 0 \quad (2.38)$$

$$\boxed{\Delta N_1^{(1)} < 0 : \text{ Materiefluß von Gebieten hohen zu tiefen chem. Potentials bis } \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}}$$

- μ zentral für Phasenumwandlung & chem. Reaktionen
  $\longrightarrow$ führende Rolle in theoret. | Chemie
  physikal. |

2.8 Folgerungen aus der Homogenität der Fundamentalbeziehungen

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

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

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

$$\longrightarrow \frac{\partial U}{\partial \lambda} = \underbrace{\frac{\partial U}{\partial \lambda S}(\lambda S, \lambda X_1 \dots)}_{(2.18)\ T(\lambda S, \dots)} \underbrace{\frac{\partial \lambda S}{\partial \lambda}}_{S} + \underbrace{\frac{\partial U}{\partial \lambda X_1}}_{P_1} X_1 + \dots + \underbrace{\frac{\partial U}{\partial \lambda X_t}}_{P_t} X_t = U(S, X_1, \dots, X_t)$$

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

... Euler-Gl. in Energiedarstellung

- einfaches System:

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

- Entropiedarstellung:

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

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

b) Gibbs-Duhem-Beziehung

- Grundidee:

(i) Ausgangspunkt:

$$(2.18) \to \frac{\partial U}{\partial S} = T = T(S, X_1, \ldots, X_t) \qquad (2.45)$$

$$\underbrace{\frac{\partial U}{\partial X_k} = P_k = P_k(\;"\;\;\;\;")}_{t+1 \text{ Gln. in } t+1 \text{ Variablen}} \qquad k = 1, \ldots, t$$

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

$$(2.45) \xrightarrow{\lambda = X_t} \underbrace{\boxed{\begin{aligned} T &= T\left(\frac{S}{X_t}, \frac{X_1}{X_t}, \ldots, 1\right) \\ P_k &= P_k(\;"\;\;\;\;") \end{aligned}}}_{t+1 \text{ Gln. in } t \text{ Variablen}} \qquad \begin{aligned} &(2.46) \\ &k = 1, \ldots t \end{aligned}$$

$\longrightarrow$ Beziehung zw. $t+1$ intensiven Variablen
<u>eine</u> Zustandsgleichung ist redundant

(iii) <u>Bsp:</u> Einkomp. system: $X_t = N$, $\quad s = \frac{S}{N}$, $v = \frac{V}{N}$

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

$$\mu = \mu(s,v) \; \} \; \boxed{\mu = \mu(T,P)}$$

- differentieller Sicht: $\quad U = TS + \sum_j P_j X_j \quad (2.41)$

$$\left.\begin{aligned} &(1) \quad dU = TdS + SdT + \sum_j P_j dX_j + \sum_j X_j dP_j \\ &(2) \quad dU \overset{(2.18)}{=} TdS + \sum_j P_j dX_j \end{aligned}\right\} \ominus$$

$$\longrightarrow \quad \boxed{SdT + \sum_{j=1}^{t} X_j \, dP_j = 0} \quad (2.49)$$

... Gibbs-Duhem-Gl.

Bsp: Einkomp. system: $[dP_1 = -dP]$

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

$$\longrightarrow \quad d\mu = -s\,dT + v\,dP \qquad (2.50)$$

$$(2.48) \xrightarrow[\text{Integ}]{\&} \quad \mu = \mu(T,P)$$

- <u>Def:</u> Zahl der unabh. intensiven Parameter
= " " thermodynam. Freiheitsgrade

<u>Bsp:</u> einfaches System, r Komp: $r+1$

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

• Entropiedarstellung:

$$\boxed{\sum_{j=0}^{t} X_j \, dF_j = 0} \quad (2.51)$$

einfaches System:

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